

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 484**

51 Int. Cl.:

**A61Q 5/06** (2006.01)

**C09B 62/78** (2006.01)

**C09B 49/12** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2008 E 08804413 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2193172**

54 Título: **Colorante de tiol/disulfuro derivado de fenilpirido[1,2-a]indolio, composición colorante que comprende este colorante, procedimiento para aclarar materiales queratínicos usando este colorante**

30 Prioridad:

**21.09.2007 FR 0757781**  
**09.10.2007 US 960631 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.08.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GREAVES, ANDREW y**  
**DAUBRESSE, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 420 484 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Colorante de tiol/disulfuro derivado de fenilpirido[1,2-a]indolio, composición colorante que comprende este colorante, procedimiento para aclarar materiales queratínicos usando este colorante

5 La invención se refiere a la coloración de materiales queratínicos usando colorantes fluorescentes de tiol y disulfuro derivados de fenilpirido[1,2-a]indolio.

Se sabe cómo teñir las fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas, mediante una coloración directa. El procedimiento utilizado clásicamente en la coloración directa consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas unos colorantes directos que son moléculas coloreadas o que dan coloración que tienen una afinidad por las fibras, dejar que se difundan, y después aclarar las fibras.

10 Los colorantes directos utilizados clásicamente son, por ejemplo, colorantes del tipo nitrobenzénicos, colorantes antraquinónicos, colorantes nitropiridínicos, o colorantes del tipo azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetánico. Estos colorantes también se pueden mezclar para obtener colores variados. Por ejemplo, se sabe cómo usar colorantes derivados de fenilpirido[1,2-a]indolio combinados con colorantes directos rojos o azules para obtener un cabello brillante oscuro o incluso negro (documento EP 1133975).

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

20 Clásicamente, a fin de obtener una coloración más clara, se utiliza un procedimiento de decoloración química. Este procedimiento comprende tratar las fibras queratínicas, tales como el cabello, mediante un sistema oxidante fuerte, compuesto generalmente por peróxido de hidrógeno, posiblemente en combinación con persales, generalmente en un medio alcalino.

25 Este sistema de decoloración tiene el inconveniente de dañar las fibras queratínicas y de afectar perjudicialmente 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 para modificar la forma de dichas fibras, particularmente en los tratamientos de alisado del cabello.

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

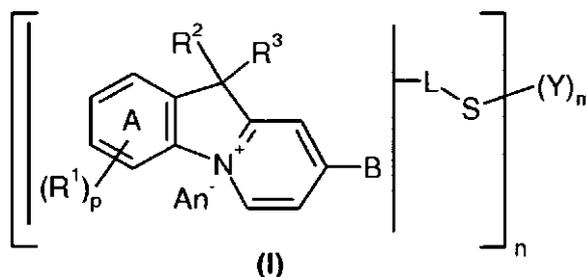
30 A fin de aumentar la solidez de las coloraciones directas, es conocido utilizar unos colorantes de disulfuro, en particular colorantes con cromóforos de azo-imidazolio en las solicitudes de patente WO 2005/097051 o EP 1647580, y colorantes con cromóforos estirilícos de piridinio/indolinio en las solicitudes de patente WO 2006/134043 y WO 2006/136617. Ninguno de estos documentos menciona el problema de aclarar fibras queratínicas sin el uso de agentes de oxidación química.

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

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

Otro objetivo de la invención es colorear cromática, no selectiva y homogéneamente las materias queratínicas, y de una manera que sea persistente frente a las agresiones exteriores, con colorantes que son estables en composiciones colorantes.

45 Estos objetivos se alcanzan con la presente invención, que tiene por objeto un procedimiento de coloración de materias queratínicas, en particular fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, más particularmente el cabello oscuro, que comprende aplicar, a las materias queratínicas, una composición colorante que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente de disulfuro o tiol derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio, seleccionado de los colorantes de fórmula (I) siguiente:



las sales de ácidos orgánicos o minerales, sus isómeros ópticos e isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos:

en cuya fórmula (I):

- 5 - m representa 0 ó 1;
- n representa 1 ó 2;
- p representa un número entero entre 0 y 4 inclusive, en particular p es 0 ó 1;
- 10 - R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) opcionalmente sustituido, o un grupo alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tio, (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino, polihaloalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), hidroxilo, polihidroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), polihidroxi-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), ciano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)<sub>2</sub>-N(R)- o RR'N-S(O)<sub>2</sub>-, representando G o G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR', y representando R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
- R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), en particular R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) tal como metilo;
- 15 - B representa un grupo arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo opcionalmente sustituido, naftilo o indolilo;
- L representa una cadena a base de hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> divalente que está opcionalmente sustituida, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o en el otro de sus extremos i) con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos seleccionados de: -N(R<sub>a</sub>)-; -N<sup>+</sup>(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)<sup>-</sup>, An<sup>-</sup>; -O-; -S-; -CO- y -SO<sub>2</sub>-, con R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados de un hidrógeno, y un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), hidroxil-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), y representando An<sup>-</sup> un contraión aniónico, o ii) con un heterociclo catiónico o un heteroarilo catiónico Het<sup>+</sup>, An<sup>-</sup>, con An<sup>-</sup> como se define anteriormente, y representando Het<sup>+</sup> un heterociclo saturado o insaturado que comprende de 5 a 10 miembros, o un heteroarilo que comprende de 5 a 10 miembros, tal como imidazolio, piperazinio, piperidinio o benzoimidazolio; en particular, L representa una cadena de alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) enlazada al resto de la molécula vía un enlace NR, -NRC(O)- o -C(O)NR-;
- 20 - Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalino-térreo; iv) un grupo amonio: NR<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, An<sup>'''</sup>, o un grupo fosfonio: P<sup>+</sup>P<sup>α</sup>P<sup>β</sup>P<sup>γ</sup>P<sup>δ</sup>, An<sup>'''</sup>, representando R<sup>α</sup>, R<sup>β</sup>, R<sup>γ</sup> y R<sup>δ</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y An<sup>'''</sup> un contraión aniónico; o v) un grupo protector de la función tiol;
- 25 - un An<sup>-</sup> representa un contraión aniónico;

entendiéndose que:

- cuando n es 2, entonces m es cero, y cuando n es 1, entonces m es 1,
- cuando p está entre 2 y 4, los grupos R<sup>1</sup> son idénticos o diferentes,
- 35 - la cadena -L-S-(Y)<sub>m</sub> está enlazada al cromóforo derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio, particularmente mediante A o B.

Otro objeto de la invención es una composición colorante para teñir fibras de queratina con un efecto aclarador, que comprende, en un medio cosmético, al menos un colorante fluorescente de disulfuro, tiol o tiol protegido derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) como se define anteriormente, y opcionalmente un agente reductor.

- 40 La invención tiene también por objeto nuevos colorantes fluorescentes de disulfuro o tiol derivados de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) como se define anteriormente.

- El procedimiento de coloración según la invención permite colorear de manera visible materias queratínicas oscuras, en particular fibras queratínicas humanas oscuras, en particular cabello oscuro. Además, el procedimiento de la invención permite obtener una coloración del cabello, sin dañarlo, que es persistente frente a los lavados con champú, a las agresiones habituales (luz solar, 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 el cabello oscuro.
- Además, estos colorantes extienden la gama de colores a los amarillos y naranjas. Este procedimiento también hace posible decolorar con tintes las fibras queratínicas de manera fuerte y cromática.
- Para los fines de la presente invención, se entiende por "materia queratínica oscura" la que presenta una luminiscencia  $L^*$ , medida en el sistema C.I.E  $L^*a^*b^*$ , menor o igual que 45, y preferiblemente menor o igual que 40, sabiendo que, además,  $L^*=0$  equivale al negro y  $L^*=100$  al blanco.
- Para los fines de la presente invención, se entiende por "cabello natural o artificialmente oscuro" aquellos cabellos cuya altura de tono es menor o igual que 6 (rubio oscuro) y preferiblemente menor o igual que 4 (castaño).
- El aclaramiento del cabello se evalúa mediante la variación de la "altura de tono" antes y después de la aplicación del compuesto de fórmula (I). La noción de "tono" se basa en la clasificación de los matices naturales, separando un tono cada matiz del inmediatamente siguiente o del 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 libro "Science des traitements capillaires" [Ciencia del Tratamiento Capilar] de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, p. 215 y 278.
- Las alturas de tono oscilan 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 colorantes directos o colorantes de oxidación.
- Para los fines de la presente invención, se entiende por "cabello decolorado" el cabello cuya altura de tono es mayor que 6 y preferiblemente mayor que 7.
- Un medio para medir el efecto aclarador aportado al cabello después de la aplicación de los colorantes fluorescentes de la invención es utilizar el fenómeno de reflectancia del cabello.
- Preferiblemente, la composición debe conducir, después de la aplicación sobre los cabellos oscuros, a los resultados siguientes.
- El interés se centra en los comportamientos reflectantes de los cabellos cuando son irradiados con luz visible en el intervalo de longitudes de onda comprendido 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.
  - La curva que corresponde a los cabellos tratados debe mostrar una reflectancia en el intervalo de las longitudes de onda comprendido entre 500 y 700 nanómetros, que es mayor que la curva que corresponde a los cabellos no tratados.
  - Esto significa que, en el intervalo de longitudes de onda comprendido 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% en la reflectancia, y preferiblemente de al menos 0,1%. Esto no impide que pueda existir, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 540 y 700 nanómetros, al menos un intervalo en el que la curva de reflectancia que corresponde a los cabellos tratados sea superponible a 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 el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 500 y 650 nanómetros, y preferiblemente en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 550 y 620 nanómetros.
- Para los fines de la presente invención, y salvo que se indique lo contrario:
- los radicales "arilo" o "heteroarilo", o la parte arílica o heteroarílica de un radical, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente seleccionado de:
    - un radical alquilo de  $C_1$ - $C_{16}$ , preferiblemente  $C_1$ - $C_8$ , opcionalmente sustituido con uno o más radicales seleccionados de los radicales: hidroxilo, alcoxi de  $C_1$ - $C_2$ , (poli)hidroxialcoxi de  $C_2$ - $C_4$ , acilamino y amino sustituido con dos radicales alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , que pueden ser idénticos o diferentes, que tienen opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, o formando los dos radicales posiblemente, con el átomo de nitrógeno al que están

unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, preferiblemente 5 ó 6 miembros, que está saturado o insaturado, que está opcionalmente sustituido, y que comprende opcionalmente otro heteroátomo que puede ser idéntico o diferente del nitrógeno;

- un átomo de halógeno tal como cloro, flúor o bromo;
- 5
- un grupo hidroxilo;
  - un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
  - un radical alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
  - un radical (poli)hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;
  - un radical amino;
- 10
- un radical heterocicloalquilo de 5 ó 6 miembros;
  - un radical heteroarilo de 5 ó 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente metilo;
  - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, que poseen opcionalmente al menos:
- 15
- i) un grupo hidroxilo,
  - ii) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> opcionalmente sustituidos, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que está saturado o insaturado, que está opcionalmente sustituido, y que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo que puede ser diferente o no del nitrógeno,
- 20
- -N(R)-C(O)R', en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
  - (R)<sub>2</sub>N-C(O)-, en el que el radical R, que puede ser idéntico o no, representa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
- 25
- R'S(O)<sub>2</sub>-N(R)-, en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical fenilo;
  - (R)<sub>2</sub>N-S(O)<sub>2</sub>-, en el que el radical R, que puede ser idéntico o no, representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo,
- 30
- un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio, que está sustituido o no sustituido);
  - un grupo ciano;
  - un grupo polihaloalquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de halógeno, que pueden ser idénticos o diferentes; el grupo polihaloalquilo es, por ejemplo, trifluorometilo;
- 35
- la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituida con al menos un sustituyente, seleccionado de los grupos:
- hidroxilo;
  - alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - (poli)hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;
- 40
- un radical alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
  - RC(O)-N(R')-, en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o un radical amino sustituido con dos grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;

- RC(O)-O-, en el que el radical R es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical amino sustituido con uno o dos grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, formando posiblemente dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que está saturado o insaturado, que está opcionalmente sustituido, y que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo que puede ser diferente del nitrógeno o no;
  - RO-C(O)-, en el que el radical R es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que posee opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
- 5
- un radical cíclico o heterocíclico, o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, puede estar sustituido también con uno o más grupos oxo o tioxo;
  - un radical "arilo" representa un grupo a base de carbonos, condensado o no condensado, monocíclico o policíclico, que contiene de 6 a 22 átomos de carbono, y al menos un anillo de los cuales es aromático; preferiblemente, el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
  - un radical "diarilalquilo" representa un grupo que comprende, en el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo, dos grupos arilo, que pueden ser idénticos o diferentes, tales como difenilmetilo o 1,1-difeniletilo;
  - un "radical heteroarilo" representa un grupo opcionalmente catiónico, condensado o no condensado, monocíclico o policíclico, que comprende de 5 a 22 miembros y de 1 a 6 heteroátomos seleccionados de un átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, y al menos un anillo de los cuales es aromático; preferiblemente, un radical heteroarilo se selecciona de acridinilo, bencimidazolilo, benzobistiazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y sus sales de amonio;
  - un radical "diheteroarilalquilo" representa un grupo que comprende, en el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo, dos grupos heteroarilo, que pueden ser idénticos o diferentes, tales como difurilmetilo, 1,1-difuriletilo, dipirrolilmetilo o ditienilmetilo;
  - un "radical cíclico" es un radical cicloalquilo no aromático, condensado o no condensado, monocíclico o policíclico, que contiene de 5 a 22 átomos de carbono, que comprende posiblemente una o más insaturaciones; en particular, el radical cíclico es un ciclohexilo;
  - un radical "cíclico estéricamente impedido" es un radical cíclico, aromático o no, sustituido o no, impedido mediante efecto o restricción estérica, que comprende de 6 a 14 miembros, que pueden estar puenteados; a título de radicales estéricamente impedidos, se pueden citar el biciclo[1.1.0]butano, mesitilos tales como 1,3,5-trimetilfenilo, 1,3,5-tritercibutilfenilo, 1,3,5-isobutilfenilo, 1,3,5-trimetilsililfenilo y adamantilo;
  - un "radical heterocíclico o heterociclo" es un radical no aromático, mono- o policíclico, condensado o no, que contiene de 5 a 22 miembros, que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio;
  - un "radical alquilo" es un radical hidrocarbonado de C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, lineal o ramificado;
  - la expresión "opcionalmente sustituido" asignada al radical alquilo implica que dicho radical alquilo puede ser sustituido con uno o varios radicales seleccionados de los radicales i) hidroxilo, ii) alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, iii) acilamino, iv) amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, pudiendo dichos radicales alquilo formar, con el átomo de nitrógeno que los soporta, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que comprende opcionalmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario -N<sup>+</sup>R'R''R''', M<sup>-</sup> para el cual R', R'', R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o también -N<sup>+</sup>R'R''R''' forma un heteroarilo tal como imidazolilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y M<sup>-</sup> representa el contraión del ácido orgánico, ácido mineral o halogenuro correspondiente;
  - 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<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>;
  - un "radical alquiltio" es un radical alquil-S- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, de C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferiblemente de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; cuando el grupo alquiltio está opcionalmente sustituido, se sobreentiende que el grupo alquilo está opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente;
  - una "cadena alquilénica" representa una cadena de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> divalente; en particular, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, más particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, cuando la cadena es lineal; opcionalmente sustituida con uno o más átomos de halógeno o grupos, idénticos o diferentes, escogidos de hidroxilo, alcoxi, (di)(alquil)amino y R<sup>a</sup>-Z<sup>a</sup>-C(Z<sup>b</sup>)-, representando Z<sup>a</sup>, Z<sup>b</sup>, que pueden ser
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50

idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo  $\text{NR}^{\text{a}}$ , y representando  $\text{R}^{\text{a}}$  un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y representando  $\text{R}^{\text{a}}$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;

5 - una “cadena a base de hidrocarburo de  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  opcionalmente sustituida, saturada o insaturada” representa una cadena a base de hidrocarburo, en particular  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , que comprende opcionalmente uno o más dobles enlaces  $\pi$ , que pueden estar o no conjugados, en particular la cadena a base de hidrocarburos está saturada; dicha cadena está sustituida opcionalmente con uno o más átomos de halógeno o grupos, idénticos o diferentes, escogidos de hidroxilo, alcoxi, (di)(alquil)amino y  $\text{R}^{\text{b}}\text{-Z}^{\text{b}}\text{-C}(\text{Z}^{\text{c}})$ , representando  $\text{Z}^{\text{b}}$ ,  $\text{Z}^{\text{c}}$ , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre, o un grupo  $\text{NR}^{\text{b}}$ , y representando  $\text{R}^{\text{b}}$  un metal alcalino, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y representando  $\text{R}^{\text{b}}$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;

10 - los límites que delimitan la extensión del intervalo de valores están comprendidos en este intervalo de valores;

15 - una “sal de ácido orgánico o mineral” se selecciona más particularmente de una sal derivada: i) de ácido clorhídrico  $\text{HCl}$ , ii) de ácido bromhídrico  $\text{HBr}$ , iii) de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , iv) de ácidos alquilsulfónicos:  $\text{Alk-S}(\text{O})_2\text{OH}$ , tal como de ácido metilsulfónico y de ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos:  $\text{Ar-S}(\text{O})_2\text{OH}$ , 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:  $\text{Alk-O-S}(\text{O})\text{OH}$ , tales como de ácido metoxisulfínico y de ácido etoxisulfínico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos, tal como de ácido toluenoxisulfínico y de ácido fenoxisulfínico; xii) de ácido fosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; xiii) de ácido acético  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ; xiv) de ácido tríflico  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , y xv) de ácido tetrafluorobórico  $\text{HBF}_4$ ;

20 - un “contraión aniónico” es un anión o un grupo aniónico asociado a la carga catiónica del colorante; más particularmente, el contraión aniónico se selecciona de: i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, entre los cuales están alquil  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -sulfonatos:  $\text{Alk-S}(\text{O})_2\text{O}^-$ , tales como metilsulfonato o mesilato y etilsulfonato; iv) arilsulfonatos:  $\text{Ar-S}(\text{O})_2\text{O}^-$ , tal como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos:  $\text{Alk-O-S}(\text{O})\text{O}^-$ , tales como metilsulfato y etilsulfato; x) arilsulfatos:  $\text{Ar-O-S}(\text{O})\text{O}^-$ , tales como bencenosulfato y toluenosulfato; xi) alcoxisulfatos:  $\text{Alk-O-S}(\text{O})\text{O}^-$ , tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos:  $\text{Ar-O-S}(\text{O})_2\text{O}^-$ , xiii) fosfato; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos, tales como tetrafluoroborato;

25 - los “solvatos” representan los hidratos así como la asociación con alcoholes lineales o ramificados de  $\text{C}_1\text{-C}_4$  tales como etanol, isopropanol, o n-propanol.

30 Los colorantes fluorescentes de disulfuro o de tiol derivados de fenilpirido[1,2-*a*]indolinio de fórmula (I) como se definen anteriormente son colorante fluorescentes, es decir, son capaces de absorber en el intervalo de la radiación UV o del visible a una longitud de onda  $\gamma_{\text{abs}}$  comprendida entre 250 y 800 nm, y capaces de reemitir en el intervalo visible a una longitud de onda de emisión  $\gamma_{\text{em}}$  comprendida entre 400 y 800 nm.

35 Preferiblemente, los compuestos fluorescentes de fórmula (I) de la invención son colorantes capaces de absorber en el intervalo visible  $\gamma_{\text{abs}}$  comprendido entre 400 y 800 nm y de reemitir en el intervalo visible  $\gamma_{\text{em}}$  comprendido entre 400 y 800 nm. Más preferiblemente, los colorantes de fórmula (I) son colorantes capaces de absorber a una  $\gamma_{\text{abs}}$  comprendida entre 420 nm y 550 nm y de reemitir en el intervalo visible a una  $\gamma_{\text{em}}$  comprendida entre 470 y 600 nm.

Los compuestos de la invención de fórmula (I), cuando n y m son 1, contienen una función SY que puede encontrarse en la forma covalente  $\text{-S-Y}$  o iónica  $\text{-SY}^+$ , según la naturaleza de Y y del pH del medio.

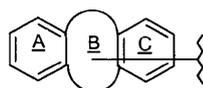
40 Una realización particular se refiere a colorantes fluorescentes de disulfuro o de tiol derivados de fenilpirido[1,2-*a*]indolinio de fórmula (I) en la que n y m son 1 e Y representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino. Ventajosamente, Y representa un átomo de hidrógeno.

45 De acuerdo con otra realización particular de la invención, en la fórmula (I), Y es un grupo protector conocido por el experto en la técnica, 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, 3<sup>a</sup> ed., 2005, cap. 5. Entendiéndose que Y como grupo protector no puede constituir con el átomo de azufre en el que está enlazado un colorante de disulfuro, es decir, no puede constituir un compuesto de fórmula (I) en la que  $n=m=1$ . Y, como grupo protector, no puede representar un grupo directamente enlazado al átomo de azufre de fórmula (I) a través de otro átomo de azufre no oxidado.

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

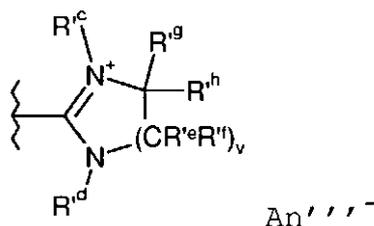
- alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )carbonilo;
- alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )tiocarbonilo;
- alcoxi ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )carbonilo;

- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tiocarbonilo;
- alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tíotiocarbonilo;
- (di)-(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo;
- (di)-(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminotiocarbonilo;
- 5 ■ arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo, tal como dimetilaminocarbonilo;
- (alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)arilaminocarbonilo;
- 10 ■ SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M<sup>+</sup> representando M<sup>+</sup> un metal alcalino tal como sodio o potasio, o también An<sup>-</sup> o An<sup>+</sup> de fórmula (I) y M<sup>+</sup> están ausente;
- arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo, dibenzosuberilo, o 1,3,5-cicloheptatrienilo;
- heteroarilo opcionalmente sustituido; incluyendo en particular el heteroarilo catiónico o no catiónico, que comprende de 1 a 4 heteroátomos siguientes:
- 15 i) monocíclico que comprende 5, 6 ó 7 miembros, tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tienfenilo 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, azepina, azepinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo, imidazolio;
- 20 ii) bicíclico que comprende 8 a 11 miembros, tales como indolilo, indolinio, benzoimidazolilo, benzoimidazolio, benzoxazolilo, benzoxazolio, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolio, piridoimidazolilo, piridoimidazolio, tienocicloheptadienilo, estando estos grupos mono- o bicíclicos opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos tales como alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), por ejemplo metilo, o polihalo-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), por ejemplo trifluorometilo;
- 25 iii) o tricíclico ABC siguiente:



30 en el que los dos anillos A, C comprenden opcionalmente un heteroátomo, y el anillo B es un anillo de 5, 6 ó 7 miembros, particularmente de 6 miembros, y contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo piperidilo o piranilo;

- heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, opcionalmente catiónico; el grupo heterocicloalquilo representa en particular un grupo monocíclico saturado o parcialmente saturado, de 5, 6 ó 7 miembros, que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre y nitrógeno, tal como di/tetrahidrofuranilo, di/tetrahidrotiofenilo, di/tetrahidropirrolilo, di/tetrahidropiranilo, di/tetra/hexahidrotiopiranilo, dihidropiridilo, piperazinilo, piperidinilo, tetrametilpiperidinilo, morfolinilo, di/tetra/hexahidroazepinilo, di/tetrahidropirimidinilo, estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos tales como alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), oxo o tioxo; o el heterociclo representa el grupo siguiente:



40 en el que R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup>, R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup> y R<sup>h</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o también dos grupos R<sup>g</sup> con R<sup>h</sup>, y/o R<sup>e</sup> con R<sup>f</sup>, forman un grupo

oxo o tioxo, o también  $R^g$  con  $R^e$  forman juntos un cicloalquilo; y  $v$  representa un número entero entre 1 y 3 inclusive; preferiblemente,  $R^c$  a  $R^h$  representan un átomo de hidrógeno; y  $An'''$  representa un contraión;

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

■  $-C(NR^cR^d)=NR^e$ ; con  $R^c$ ,  $R^d$  y  $R^e$  como se definen anteriormente;

■ (di)aril-alquilo ( $C_1-C_4$ ) opcionalmente sustituido, tal como que 9-antracencilmetilo, fenilmetilo o difenilmetilo opcionalmente sustituido con uno o varios grupos seleccionados en particular de alquilo ( $C_1-C_4$ ), alcoxi ( $C_1-C_4$ ) tal como metoxi, hidroxilo, alquilcarbonilo, (di)(alquil)( $C_1-C_4$ )-amino tal como dimetilamino;

■ (di)heteroaril-alquilo ( $C_1-C_4$ ) opcionalmente sustituido; el grupo heteroarilo es en particular catiónico o no catiónico, y monocíclico, que comprende 5 ó 6 miembros y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, tales como los grupos pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, N-óxido de piridilo, tales como N-óxido de 4-piridilo o de 2-piridilo, pirilio, piridinio o triazinilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos tal como alquilo, particularmente metilo; ventajosamente, el (di)heteroaril-alquilo ( $C_1-C_4$ ) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;

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

- alquilo ( $C_1-C_4$ );

- alcoxi ( $C_1-C_4$ );

- arilo opcionalmente sustituido, tal como fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos tal como alquilo ( $C_1-C_4$ ), alcoxi ( $C_1-C_4$ ) o hidroxilo;

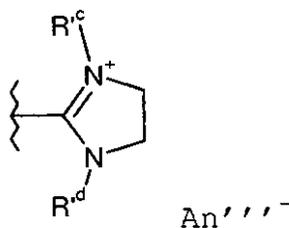
- heteroarilo opcionalmente sustituido, tal como tiofenilo, furanilo, pirrolilo, piranilo o piridilo, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ );

-  $P(Z^1)R^1R^2R^3$ , representando  $R^1$  y  $R^2$ , que pueden ser idénticos o diferentes, un grupo hidroxilo, alcoxi ( $C_1-C_4$ ) o alquilo, representando  $R^3$  un hidroxilo o grupo alcoxi ( $C_1-C_4$ ), y representando  $Z^1$  un átomo de oxígeno o de azufre;

■ un cíclico estéricamente impedido; y

■ alcoxilquilo opcionalmente sustituido, tal como metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) o isobutoximetilo.

Según una realización particular, los colorantes de tiol protegidos de fórmula (I) para los cuales  $m$  y  $n$  son 1 comprenden un grupo  $Y$  i) que es un grupo heteroarilo monocíclico de 5 ó 6 miembros aromático, catiónico, que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre y nitrógeno, tal como oxazolío, isoxazolío, tiazolío, isotiazolío, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolío, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinilo, pirazinio, piridazinio, triazinio, tetrazinio, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, o imidazolío; ii) un grupo heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros catiónico, tal como indolinio, benzoimidazolío, benzoxazolío, o benzotiazolío, estando estos grupos heteroarilo mono- o bicíclico opcionalmente sustituidos con uno o más grupos tales como alquilo, por ejemplo metilo, o polihalo-alquilo ( $C_1-C_4$ ), por ejemplo trifluorometilo; iii) o grupo heterocíclico siguiente:

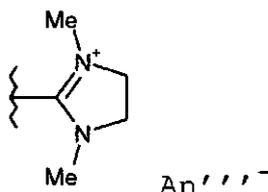


en la que  $R^c$  y  $R^d$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ); preferiblemente  $R^c$  a  $R^d$  representan un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ ) tal como metilo; y  $An'''$  representa un contraión aniónico.

Particularmente,  $Y$  representa un grupo seleccionado de oxazolío, isoxazolío, tiazolío, isotiazolío, 1,2,4-triazolío, 1,2,3-triazolío, 1,2,4-oxazolío, 1,2,4-tiadiazolío, pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio e imidazolío, benzoimidazolío, benzoxazolío, benzotiazolío, estando estos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo ( $C_1-C_4$ ), en particular metilo.

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

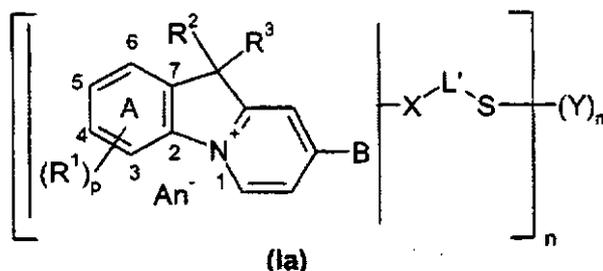
- alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo, tal como metilcarbonilo o etilcarbonilo;
- arilcarbonilo, tal como fenilcarbonilo;
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
- 5 - ariloxicarbonilo;
- aril-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
- (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminocarbonilo,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



- isotiouronio -C(NH<sub>2</sub>)=N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>; An<sup>m-</sup>;
- isotiourea -C(NH<sub>2</sub>)=NH;
- 20 - SO<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, representando M<sup>+</sup> un contraión catiónico, tal como un metal alcalino tal como sodio o potasio, o también An<sup>-</sup> o An<sup>m-</sup> de fórmula (I) y M<sup>+</sup> están ausentes.

Según una realización particular de la invención, los colorantes fluorescentes de fórmula (I) son colorantes de disulfuro con n = 2 y m = 0.

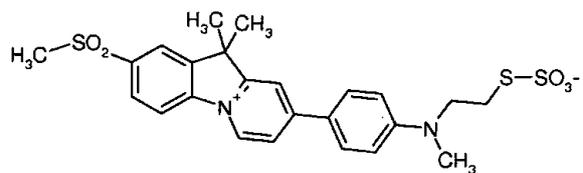
En particular, los colorantes fluorescentes de la invención son de fórmula (Ia):



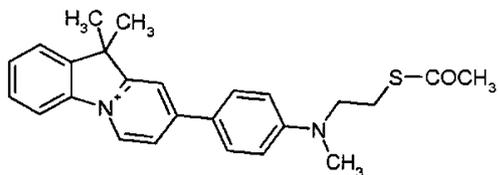
25 fórmula (Ia) en la que:

- m, n, p, R<sup>1</sup>, B y Y son como se definen anteriormente;
- X representa un radical seleccionado de: -G-, -G'-C(G)- y -C(G)-G'-, representando G y G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre, o NR, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), ventajosamente X representa un grupo -NR-, -NR-CO- o -C(O)-NR-; X está enlazado al resto de la molécula mediante A o B; preferiblemente en la posición 5 en A, o en la posición para con respecto a
- 30

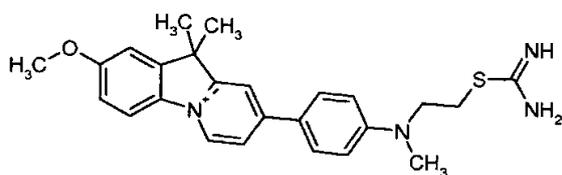




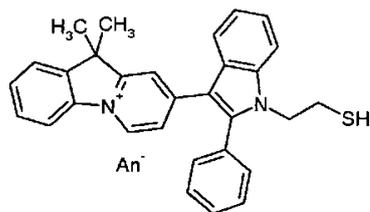
8



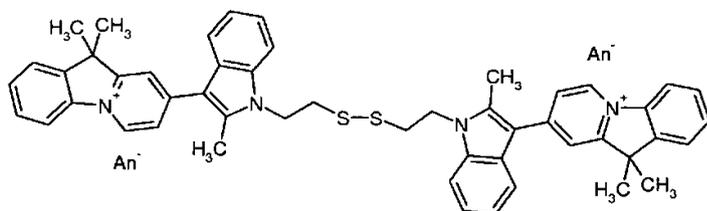
9



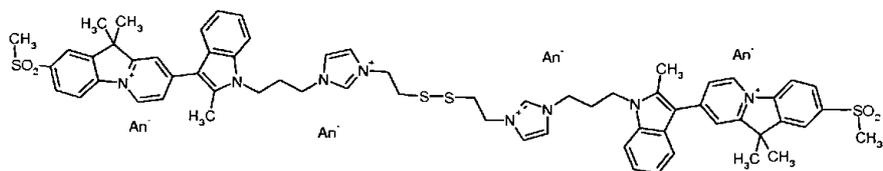
10



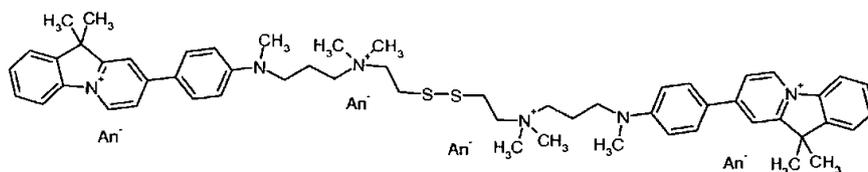
11



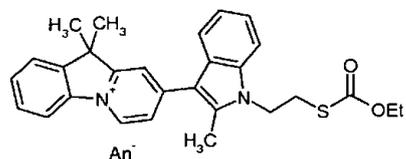
12



13

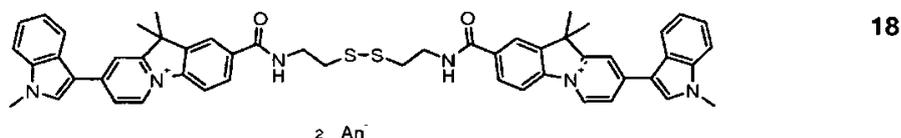
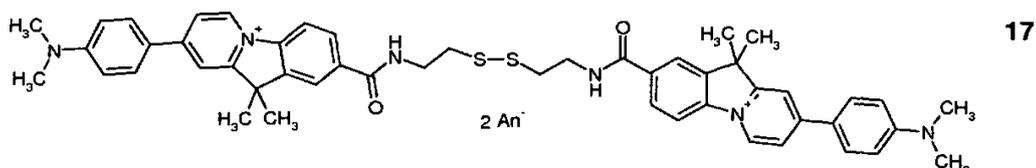
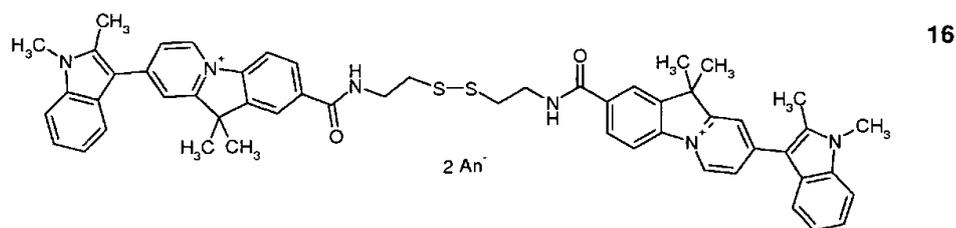


14



15

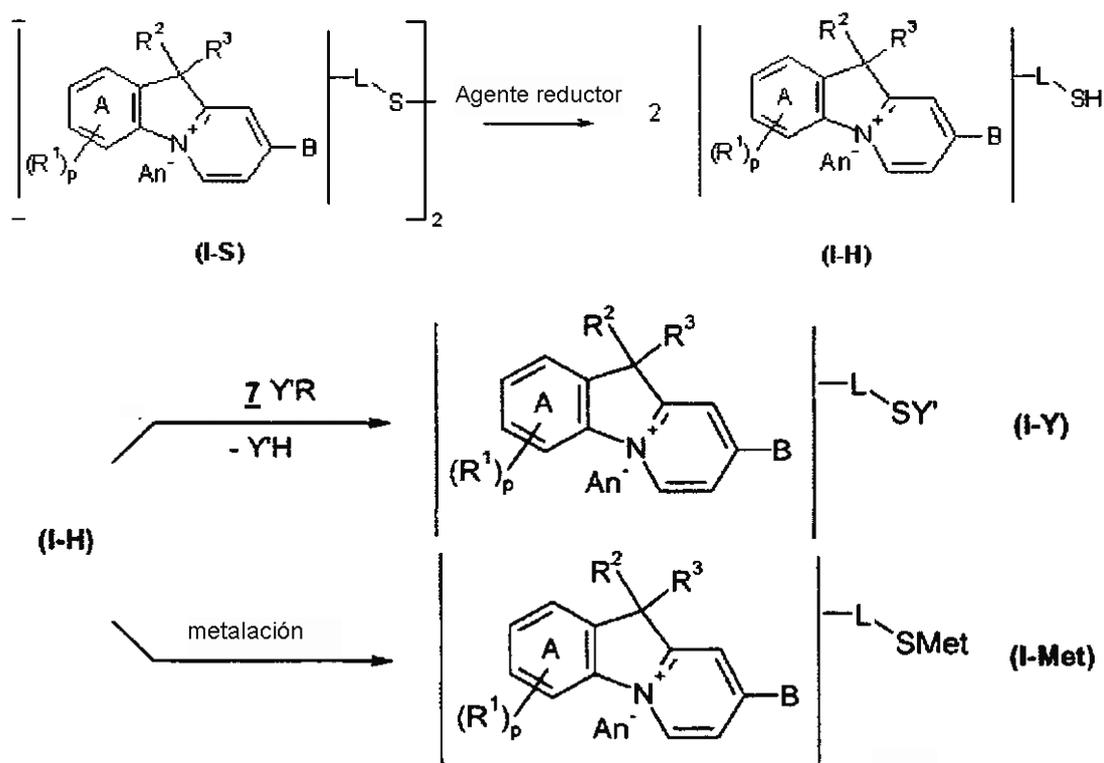
5



representando  $An^-$ , que pueden ser idénticos o diferentes, un contraión aniónico.

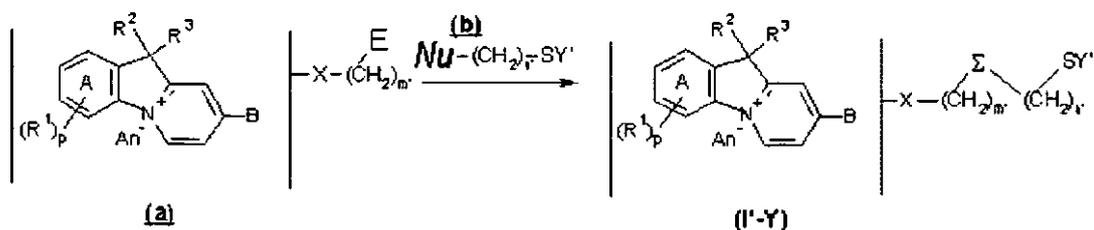
- 5 Para todas las realizaciones ejemplares siguientes de preparación de los nuevos colorantes fluorescentes de disulfuro o tiol derivados de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I), los expertos en la técnica saben cómo proteger previamente las funciones reactivas, tales como las funciones cetónicas del cromóforo, y después desprotegerlas para las necesidades de la reacción de síntesis, mediante métodos convencionales conocidos de protección/desprotección tales como los descritos en los libros mencionados anteriormente por T.W Greene John  
 10 Willey & Sons ed., NY, 1981, o P. Kocienski "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005.

Los colorantes fluorescentes de tiol protegidos de fórmula (I-Y) para los que m y n son 1 se pueden sintetizar en dos etapas. La primera etapa que consiste en preparar el colorante de tiol no protegido (I-H) según los métodos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo "Tiols and organic sulfides", "Thiocyanates and Isotiocyanates, organic", Ullmann's Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Además, la segunda etapa consiste en proteger la  
 15 función tiol según los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica a fin de producir los colorantes de tiol protegidos de fórmula (I-Y). A título de ejemplo, para proteger la función tiol -SH del colorante de tiol, se pueden utilizar los métodos de los libros "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Willey & Sons ed., NY, 1981, p.193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005, cap. 5. Este método se puede ilustrar mediante el método que consiste i) en generar colorantes fluorescentes de tiol derivados de  
 20 fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I-H) mediante reducción de un colorante fluorescente derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio con dos cromóforos que posee una función disulfuro -S-S-, tal como (I-S), y ii) en proteger según los métodos convencionales dicha función tiol de (I-H) con el reactivo Z'Y'R a fin de obtener los colorantes fluorescentes de tiol protegidos de fórmula (I-Y). El compuesto de tiol (I-H) puede también ser metalado con un metal alcalino o alcalino-térreo  $Met^+$  para producir al colorante fluorescente de tiolato de fórmula (I-Met) o (II-Met).



5 representando Y' un grupo protector de la función tiol; representando Met\* un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, particularmente sodio o potasio, entendiéndose que, cuando el metal es un metal alcalino-térreo, se pueden asociar 2 cromóforos con función tiolato -S<sup>-</sup> con 1 Metal<sup>2+</sup>; y siendo p, q, R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>, B, An<sup>-</sup> y L como se definen anteriormente; Y' representa un grupo protector de la función tiol; y R representa un grupo saliente nucleófilo, por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro.

10 Según otra posibilidad, se puede hacer reaccionar un compuesto de tiol protegido (b), protegido mediante un grupo protector Y' como se define anteriormente, preparado según uno de los procedimientos descritos en los libros descritos anteriormente, comprendiendo dicho compuesto de tiol protegido al menos una función nucleófila, con una cantidad suficiente, preferiblemente equimolar, de un cromóforo derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio (a) y que comprende una función electrófila para formar un enlace covalente Σ como se puede esquematizar a continuación en la preparación de colorantes de fórmula (I'-Y):



15 con p, R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>, B, An<sup>-</sup> y X como se definen anteriormente; m' y n' son números enteros entre 1 y 6, siendo m' + n' un número entero entre 2 y 6; representando Nu un grupo nucleófilo; representando E un grupo electrófilo; y Σ el grupo enlazante generado después del ataque del nucleófilo sobre el electrófilo.

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

Electrófilos $\mathcal{E}$	Nucleófilos $\mathcal{Nu}$	Enlaces covalentes $\Sigma$
Ésteres activados *	Aminas	Carboxamidas
Azidas de acilos **	Aminas	Carboxamidas
Haluros de acilos	Aminas	Carboxamidas

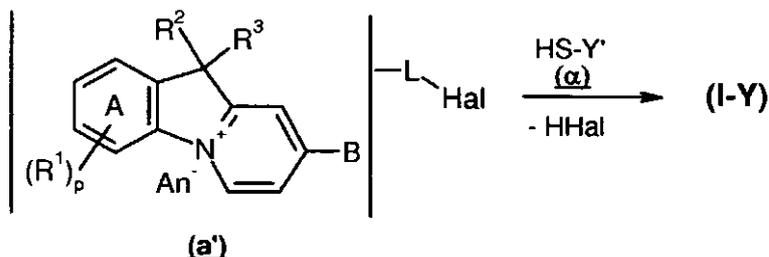
Electrófilos $\mathcal{E}$	Nucleófilos $\mathcal{Nu}$	Enlaces covalentes $\Sigma$
Haluros de acilos	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilos	Alcoholes	Ésteres
Cianuros de acilos	Aminas	Carboxamidas
Haluros de alquilo	Aminas	Alquilaminas
Haluros de alquilo	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Haluros de alquilo	Tioles	Tioésteres
Haluros de alquilo	Alcoholes	Éteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Tioles	Tioéteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Ácidos carboxílicos	Ésteres
Ácidos sulfónicos y sus sales	Alcoholes	Éteres
Anhídridos	Alcoholes	Ésteres
Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
Haluros de arilo	Tioles	Tioéteres
Haluros de arilo	Aminas	Arilaminas
Aziridinas	Tioles	Tioéteres
Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas
Ácidos carboxílicos	Alcoholes	Ésteres
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
Haluros de sulfonilo	Aminas	Sulfonamidas

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

\*\* los nitruros de acilo pueden reordenarse para proporcionar isocianatos.

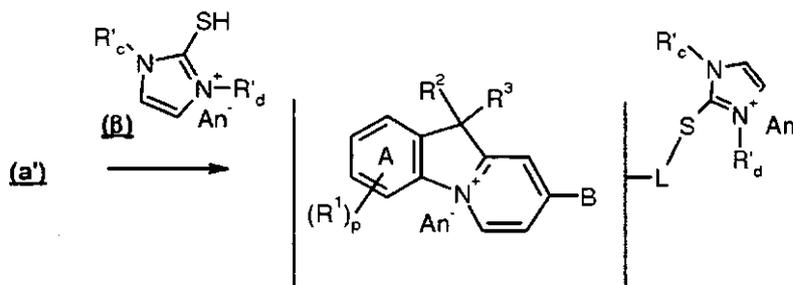
Una variante de este procedimiento consiste en utilizar un cromóforo de fenilpirido[1,2-a]indolinio que posee una función acrilato electrófila (-OCO-C=C-) en la que se lleva a cabo una reacción de adición que generará un enlace  $\Sigma$ .

- 5 Se podrá utilizar asimismo un agente reaccionante tiólico ( $\alpha$ ): comprendiendo Y'-SH un grupo Y' como se define anteriormente, cuya función nucleófila SH puede reaccionar con el átomo de carbono del radical en la posición  $\alpha$  con respecto al átomo de halógeno soportado por un cromóforo derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de ( $a'$ ), para dar el colorante de tiol protegido de fórmula (I-Y) como se define anteriormente:



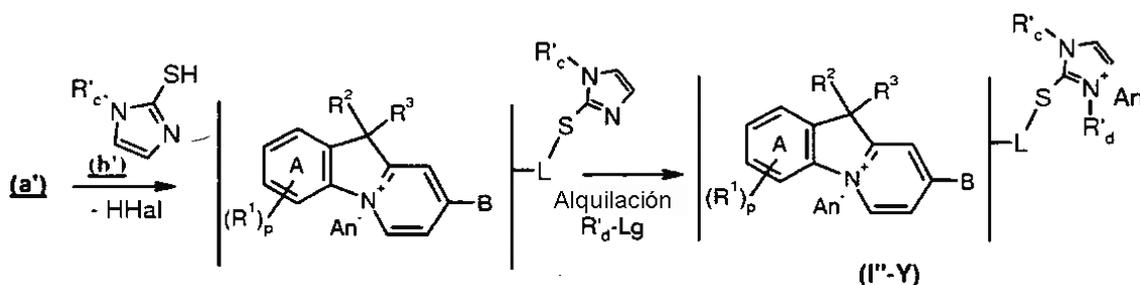
- 10 con p, R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>, B, An<sup>-</sup> y (I-Y) como se definen anteriormente, y representando Hal un átomo de halógeno nucleófilo tal como bromo, yodo o cloro.

Más particularmente, un grupo saliente nucleófilo se podrá sustituir por un derivado de una tiourea ( $S=C(NRR)NRR$ ) para generar isotiourosios. Por ejemplo, basado en cromóforos (a') como se definen anteriormente, si el derivado de tiourea es un tioimidazolínio ( $\beta$ ), para dar el colorante que está protegido en S con un grupo imidazolío ( $I''-Y$ ):



con  $p$ ,  $R^1$  a  $R^3$ ,  $B$ ,  $An^-$ , (a'),  $R'_c$  y  $R'_d$  como se definen anteriormente.

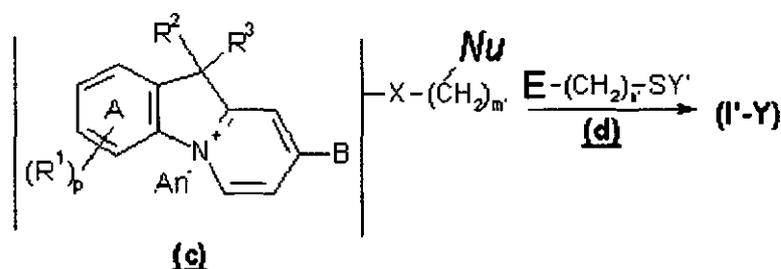
Otra variante puede permitir obtener el compuesto ( $I''-Y$ ) utilizando la tiourea cíclica de tipo imidazol ( $b'$ ), seguido de la alquilación de dicho imidazol con la ayuda de  $R'_d-Lg$ , siendo  $Lg$  un grupo saliente tal como cloruro, bromuro, tosilato, mesilato:



con  $p$ ,  $R^1$  a  $R^3$ ,  $B$ ,  $An^-$ , (a'),  $R'_c$ ,  $R'_d$  y  $Lg$  como se definen anteriormente.

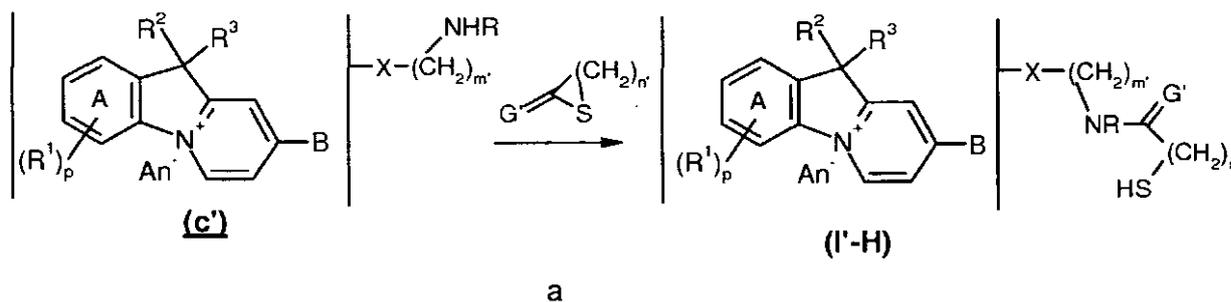
Una variante consiste en utilizar, en lugar del haluro que comprende el cromóforo fluorescente (a'), un cromóforo que comprende otro tipo de nucleófilo, tal como tosilato o mesilato.

15 De acuerdo con otra posibilidad, ciertos colorantes de tiol protegidos ( $I'-Y$ ) se pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto de tiol protegido con un compuesto que soporta dos funciones ácido carboxílico que están activadas según métodos convencionales (por ejemplo, reacción con una carbodiimida o con cloruro de tionilo). El producto resultante (d) se pone a reaccionar a continuación con un cromóforo derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio (c) que porta una función nucleófila, por ejemplo de tipo amina primaria o secundaria, o de tipo alcohol alifático.



con  $p$ ,  $R^1$  a  $R^3$ ,  $B$ ,  $An^-$ ,  $X$ ,  $E$ ,  $Nu$ , ( $I'-Y$ ) como se definen anteriormente.

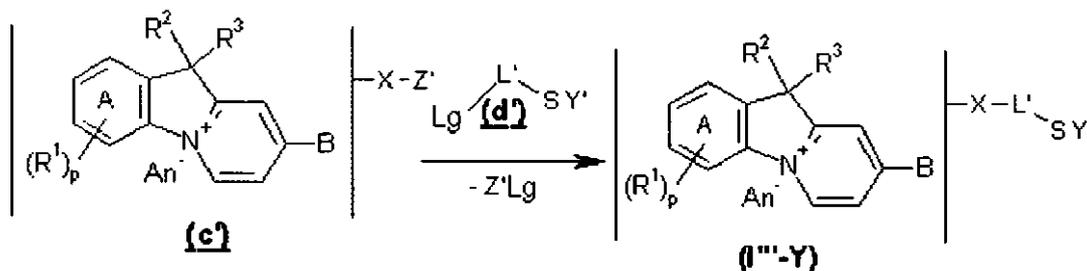
Otra variante consiste en utilizar un derivado de tiolactona basado en cromóforos nucleófilos específicos (c') para dar los derivados ( $I'-H$ ) que comprenden un ligador  $L'$  interrumpido con una función amida, como se representa mediante el esquema a continuación:



5 con p, R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>, B, An<sup>-</sup>, X, m' y n' como se definen anteriormente, representando G' un átomo de oxígeno o 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<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un aril-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). El derivado de tiolactona se selecciona preferiblemente con n'=3, y G' representa un átomo de oxígeno.

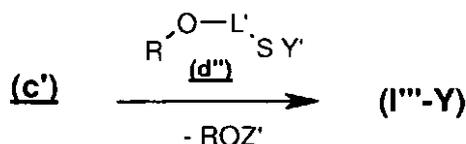
Los derivados (I'-H) que comprenden una función SH libre se pueden proteger o metalar entonces como se observa anteriormente.

10 De acuerdo con otra posibilidad, los colorantes de tiol protegidos de fórmula (I''-Y) se pueden obtener mediante la reacción de un compuesto (d') que comprende un grupo tiol protegido con un grupo Y', y un grupo saliente nucleófilo Lg, por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o haluro, con un cromóforo derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio (c').



con p, R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>, B, An<sup>-</sup>, X, L' e Y' como se definen anteriormente, y Z' representa un átomo de hidrógeno o un grupo que activa la nucleofilia de X.

15 A título de ejemplo, un compuesto que contiene un grupo tiol protegido (I'''-Y) contiene un grupo saliente nucleófilo R, por ejemplo mesilato, tosilato o triflato, que puede sufrir el ataque nucleófilo de la amina soportada por el cromóforo estirílico de hemicianina (c') según lo siguiente:



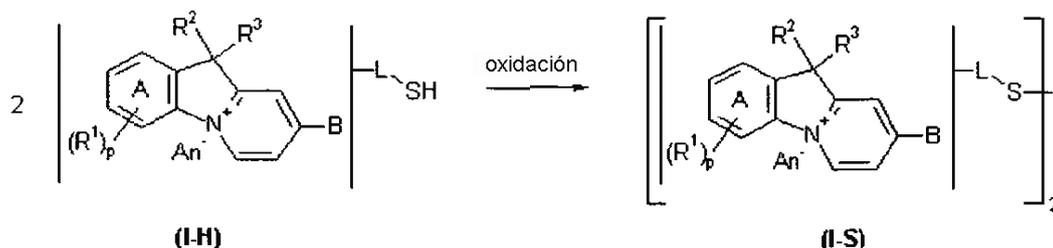
20 Se puede hacer referencia al libro Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 4<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, 1992 o T. W. Greene "Protective Groups in Organic Synthesis", para más detalles sobre las condiciones de operación utilizadas para los procedimientos mencionados anteriormente.

25 Los colorantes fluorescentes de tiol derivados de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) con n = 1 y m = 1 formados se pueden convertir en colorantes fluorescentes de tiol protegidos -S Y' mediante la protección del tiol -SH utilizando los grupos protectores convencionales. Los colorantes de tiol se metalan utilizando también los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como los descritos en Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 4<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, NY, 1992.

Los colorantes fluorescentes de tiol protegidos derivados de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) se pueden desproteger por vías convencionales, tales como las descritas en los libros "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981; "Protecting Groups", P. Kocienski, Thieme, 3<sup>a</sup> ed., 2005.

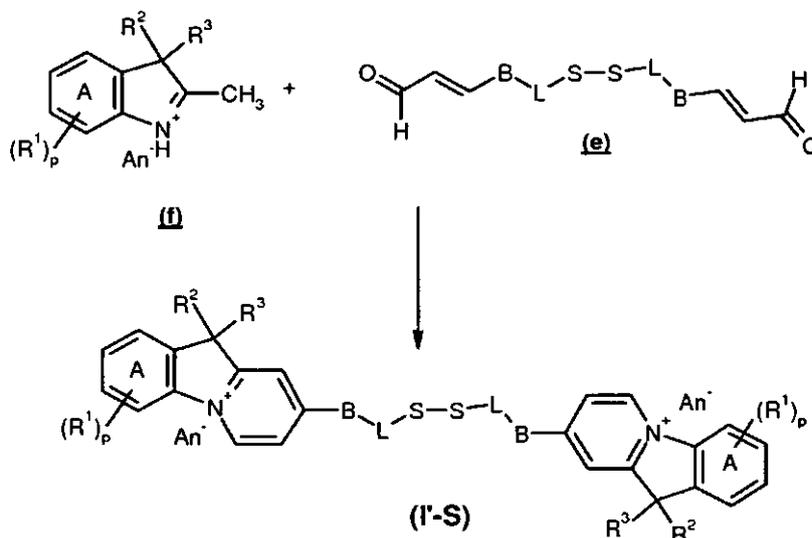
30 Los agentes reaccionantes están comercialmente disponibles o son accesibles mediante los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

- 5 Los colorantes fluorescentes de disulfuro de fórmula (I-S) se pueden sintetizar en dos etapas. La primera etapa consiste en preparar el colorante de tiol no protegido (I-H) según los métodos conocidos por los expertos en la técnica y descritos anteriormente. Además, la segunda etapa consiste en oxidar la función tiol según los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, para dar los colorantes de disulfuro (I-S). A título de ejemplo para oxidar la función tiol -SH del colorante de tiol, se puede hacer uso de los métodos en los libros "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.



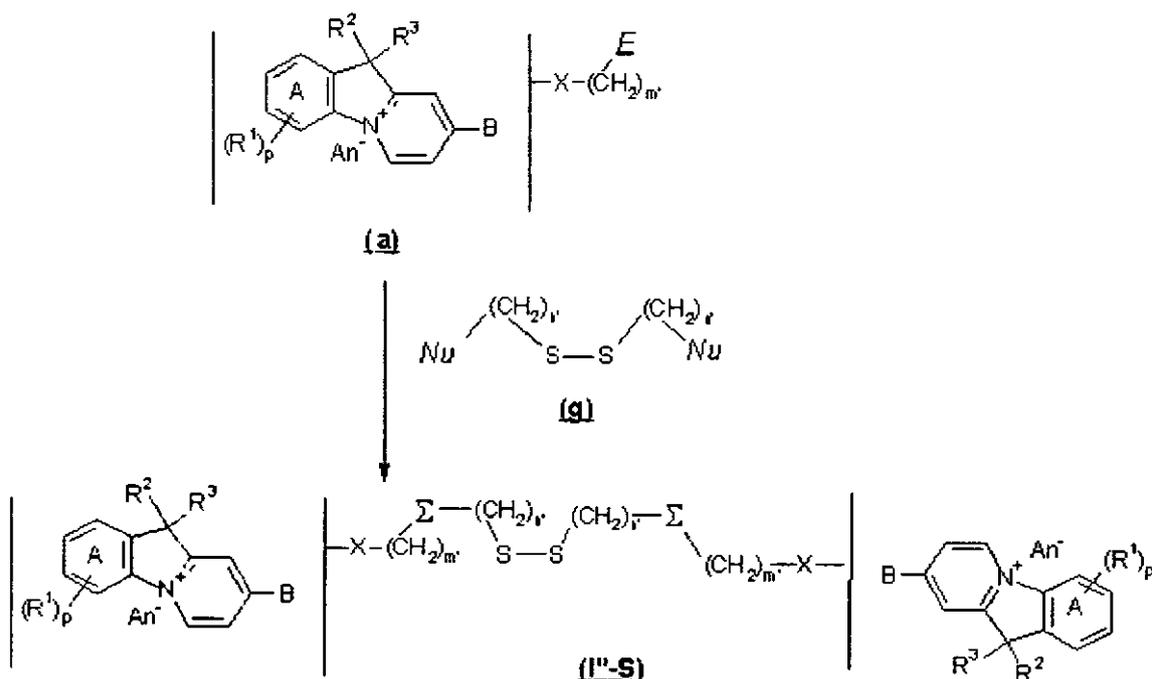
- 10 El agente oxidante se escoge de una oxidasa, entre las cuales se pueden mencionar peroxidasas, oxidorreductasas con 2 electrones tales como uricasas, y oxigenasas con 4 electrones tales como laccasas, O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, MnO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O, AgO, NiO<sub>2</sub>, NaBO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>H, CuX (X = Br, Cl), CuSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, PbO<sub>2</sub>, Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, SeO<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>.2C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N y NaOCl. Los oxidantes preferidos se escogerán de KMnO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, MnO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CuX (X = Br, Cl), CuSO<sub>4</sub>, Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y NaOCl. Además, preferiblemente, los agentes oxidantes preferentes se escogerán de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, MnO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CuBr y NaOCl. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura entre 0°C y 40°C en un disolvente que es preferiblemente polar, escogido de agua, que es en particular alifático que comprende hasta 4 átomos de carbono, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-oxohexahidro-pirimidina (DMPU) a un pH entre 5 y 9,5.
- 15

Según otra posibilidad, los colorantes de disulfuro de fórmula (I'-S) se pueden obtener mediante reacción de un compuesto de disulfuro (e) que comprende un grupo cinamaldehído y un compuesto de 2,3,3-trimetil-3H-indolinio (f).



- 20 en el que p, R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>, B, An<sup>-</sup> y L son como se definen anteriormente. Se puede hacer mención de las publicaciones Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii (1987), 4, 481-3 y Youji Huaxue (1991), 11(2), 214-218 para las condiciones de reacción.

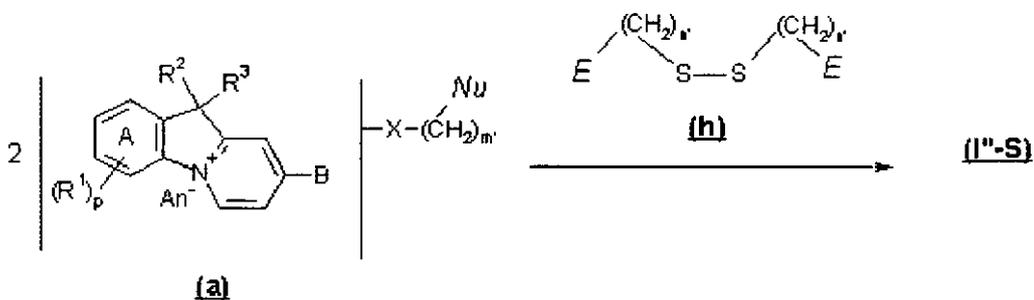
- 25 Según otra posibilidad, un compuesto de disulfuro que comprende dos funciones nucleófilas (g) como se define anteriormente, preparado según uno de los procedimientos descritos en los libros citados anteriormente, se puede hacer reaccionar con una cantidad suficiente de un cromóforo derivado de fenilpirrido[1,2-a]indolinio (a), y que comprende una función electrófila, para formar un enlace covalente Σ; véase a continuación la preparación de colorantes de la fórmula (I''-S):



con p, R a R<sup>3</sup>, B, An<sup>-</sup>, m', n', Nu, Σ, E y X como se definen anteriormente.

Según otra posibilidad, algunos colorantes de disulfuro (I''-S) se pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto de disulfuro (h) que posee dos funciones electrófilas con un cromóforo derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio (a) que posee una función nucleófila, por ejemplo de tipo amina primaria o secundaria, o de tipo alcohol alifático.

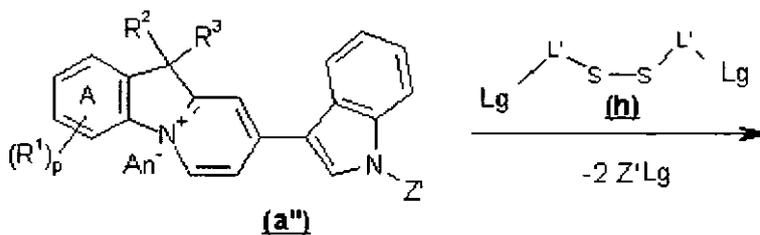
5

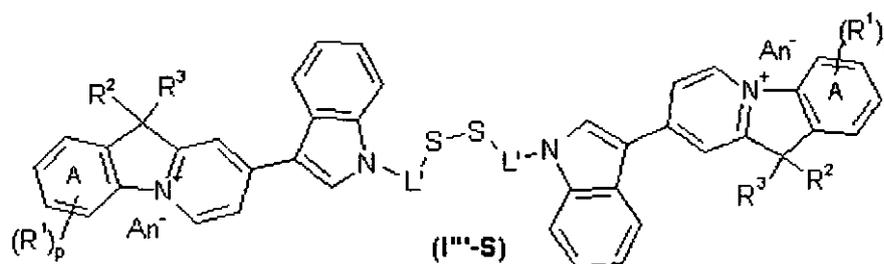


con p, R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>, B, An<sup>-</sup>, X, E, Nu y (I''-S) como se definen anteriormente.

Según una alternativa, los colorantes de disulfuro (I''-S) que comprenden una unidad indólica (B es un grupo indolilo) se pueden obtener mediante reacción de un compuesto (a'') que comprende un grupo Z' con un compuesto de disulfuro (h) que posee dos funciones electrófilas.

10





con  $p$ ,  $R^1$  a  $R^3$ ,  $An^-$ ,  $Lg$ ,  $Z'$ ,  $L'$  e  $Y'$  como se definen anteriormente.

Se puede hacer referencia al libro *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 detalles adicionales sobre las condiciones de operación utilizadas para los procedimientos mencionados anteriormente.

Los colorantes fluorescentes de tiol derivados de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) con  $n = 1$  y  $m = 1$  formados se pueden convertir en colorantes de tiol protegidos -S Y' mediante la protección del tiol -SH utilizando los grupos protectores convencionales. Los colorantes de tiol se metalan utilizando también los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como los descritos en *Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures"*, J. March, 4ª ed., John Wiley & Sons, NY, 1992.

Los colorantes de tiol protegidos derivados de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) se pueden desproteger por vías convencionales, tales como las descritas en los libros "*Protective Groups in Organic Synthesis*", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981; "*Protecting Groups*", P. Kocienski, Thieme, 3ª ed., 2005.

Los agentes reaccionantes están comercialmente disponibles o son accesibles mediante los métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

Otro objeto de la invención es una composición que contiene al menos un colorante fluorescente de disulfuro, de tiol o de tiol protegido derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I). Además de la presencia de al menos un colorante fluorescente de fórmula (I), la composición de la invención puede contener asimismo un agente reductor.

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

La composición colorante que se puede utilizar en la invención contiene en general una cantidad de colorante de fórmula (I) 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 colorante puede contener además unos colorantes directos adicionales. Estos colorantes directos se seleccionan, por ejemplo, de colorantes directos nitrobenzénicos neutros, ácidos o catiónicos, colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, colorantes tetraazapentaméticos, colorantes quinónicos y en particular antraquinónicos neutros, ácidos o catiónicos, colorantes directos azínicos, colorantes directos triarilmetánicos, colorantes directos indoamínicos y 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, y 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 colorante puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores utilizados convencionalmente para teñir 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 colorante, preferiblemente entre 0,005% y 6%.

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

5 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 de sales de adición con un ácido, tales como los hidroclouros, los hidrobromuros, 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 tales como sodio, potasio, amoniaco acuoso, aminas o alcanolaminas.

10 El medio cosmético apropiado para teñir, denominado también soporte del colorante, es un medio cosmético constituido generalmente por agua o por una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico. A título de disolvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcanoles inferiores de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como el etanol y el isopropanol; los polioles y éteres de polioles, tales 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.

15 Los disolventes, cuando están presentes, están presentes preferiblemente en unas proporciones preferiblemente comprendidas entre 1% y 40% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición colorante, y aún más preferiblemente entre 5% y 30% en peso aproximadamente. Los disolventes, incluyendo el agua, están presentes preferiblemente en unas proporciones preferiblemente comprendidas entre 1% y 99% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición colorante, y aún más preferiblemente entre 5% y 20 95% en peso aproximadamente.

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

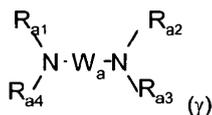
30 Los adyuvantes anteriores están presentes en general en una cantidad comprendida, para cada uno de ellos, entre 0,01% y 20% en peso con respecto al peso de la composición.

Evidentemente, los expertos en la materia procurarán seleccionar este o estos compuestos complementarios eventuales de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente unidas a la composición colorante de acuerdo con la invención no estén, o no estén sustancialmente, alteradas por la o las adiciones previstas.

35 El pH de la composición colorante 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 para teñir fibras queratínicas, o también con la ayuda de sistemas tamponantes convencionales.

40 Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a título de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos, tales como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos, por ejemplo el ácido acético, el ácido tártrico, el ácido cítrico o el ácido láctico, o los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes, se pueden citar, a título de ejemplo, el amoniaco acuoso, 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:



45 en la que W<sub>a</sub> es un resto de propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>a1</sub>, R<sub>a2</sub>, R<sub>a3</sub> y R<sub>a4</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

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

50 Otro objeto de la invención es un procedimiento para teñir materias queratínicas, en particular fibras queratínicas tales como los cabellos oscuros, que consiste en aplicar a las materias queratínicas una composición colorante que

comprende, en un medio cosmético, al menos un colorante fluorescente de disulfuro o de tiol derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) como se define anteriormente.

5 Según una realización particular, en el procedimiento de la invención, el agente reductor se puede aplicar como un pre-tratamiento antes de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I).

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

10 Según otro procedimiento, la composición que comprende al menos un colorante fluorescente derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) contiene asimismo al menos un agente reductor como se define anteriormente. Esta composición se aplica entonces sobre los cabellos.

Cuando el colorante fluorescente de tiol derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) para la que m y n son 1 comprende un grupo protector Y de la función tiol, el procedimiento de la invención puede estar precedido por una etapa de desprotección dirigida a restituir *in situ* la función SH.

15 A título de ejemplo, es posible desproteger la función S-Y de los colorantes de la invención con un grupo protector Y 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 fenilo	pH>9
heteroarilo monocíclico de 5, 6 ó 7 miembros, tal como oxazolio	pH>9
heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros, tal como benzoimidazolio o benzoxazolio	pH>9

La etapa de desprotección se puede lleva a cabo también durante una etapa de pre-tratamiento de los cabellos, por ejemplo el pre-tratamiento reductor de los cabellos.

20 Según una variante, el agente reductor se añade a la composición colorante que contiene al menos un colorante fluorescente derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) en el momento del uso.

Según otro procedimiento, la composición que comprende al menos un agente colorante fluorescente derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) contiene también al menos un agente reductor como se define anteriormente. Esta composición se aplica entonces sobre los cabellos.

25 Según otra variante, el agente reductor se aplica como un post-tratamiento, después de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I). 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 como se describe anteriormente. Según una realización particular, el agente reductor es un agente de tipo tiol o borohidruro como se describe anteriormente.

30 Una realización particular de la invención se refiere a un procedimiento en el que el colorante fluorescente derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) se puede aplicar directamente a los cabellos sin agentes reductores, libre de pre- o post-tratamientos reductores.

35 Se puede combinar opcionalmente un tratamiento con un agente oxidante. Según una realización de la invención, el procedimiento según la invención comprende una etapa adicional que consiste en aplicar un agente oxidante sobre las fibras queratínicas. Se puede utilizar cualquier tipo de agente oxidante convencional en el campo. Así, se puede seleccionar de peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como los perboratos y los persulfatos, así como enzimas, entre las cuales se pueden citar las peroxidasas, 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.

La duración del post-tratamiento posible con un agente oxidante está entre 1 segundo y 10 minutos.

40 La aplicación de la composición colorante según la invención se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, se puede realizar a temperaturas que varían de 20 a 180°C.

5 La invención tiene asimismo por objeto un dispositivo o "kit" colorante con varios compartimentos, en el que un primer compartimento contiene una composición colorante que comprende al menos un colorante fluorescente derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I), y un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir las funciones disulfuro de las materias queratínicas y/o del colorante fluorescente de disulfuro derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I).

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

10 La invención se refiere asimismo a un dispositivo con varios compartimentos en el que un primer compartimento contiene una composición colorante que comprende al menos un colorante fluorescente derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I); un segundo compartimento contiene un agente reductor capaz de reducir el enlace de disulfuro de las materias queratínicas y/o del colorante fluorescente de disulfuro derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I); y un tercer compartimento contiene un agente oxidante.

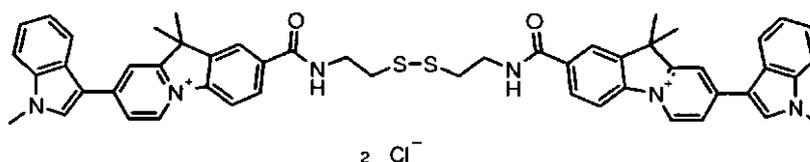
15 Alternativamente, el dispositivo colorante contiene un primer compartimento que contiene una composición colorante que comprende al menos un colorante fluorescente de tiol protegido derivado de fenilpirido[1,2-a]indolinio de fórmula (I) siendo m y n 1, un segundo compartimento que contiene un agente capaz de desproteger el tiol protegido para liberar el tiol, y opcionalmente un tercer compartimento que comprende un agente oxidante.

Cada uno de los dispositivos mencionados anteriormente puede estar equipado con un medio que permite suministrar a los cabellos la mezcla deseada, por ejemplo los dispositivos descritos en la patente FR 2586913.

20 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin presentar por ello un carácter limitativo. Los colorantes de los ejemplos siguientes se han caracterizado completamente por los métodos espectroscópicos y espectrométricos convencionales.

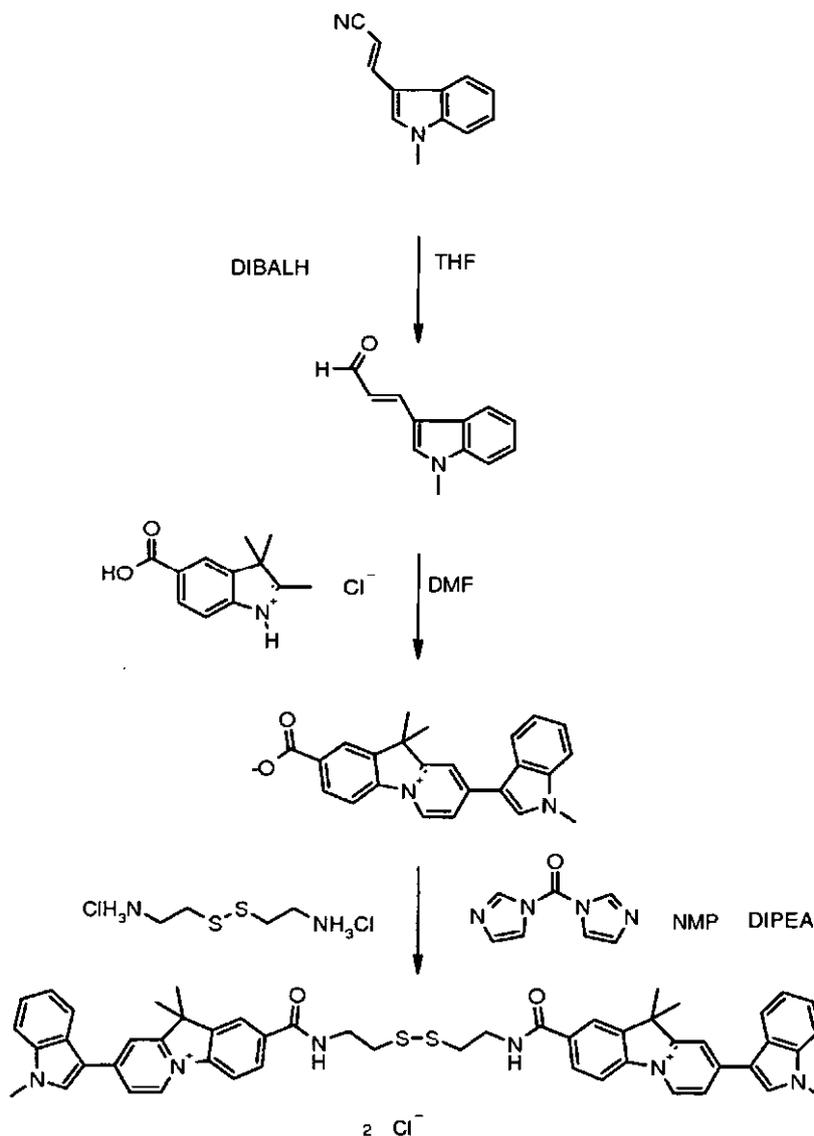
### EJEMPLOS

**Ejemplo 1: Síntesis de dicloruro de 2,2'-[disulfanodiilbis(etano-2,1-diilcarbamoil)]bis[10,10-dimetil-8-(1-metil-1H-indol-3-il)-10H-pirido[1,2-a]indolio]**



25

Esquema de Reacción



Etapa 1: Síntesis de 3-(1-metil-1*H*-indol-3-il)prop-2-enal

A una disolución de 3-(1-metil-1*H*-indol-3-il)prop-2-enonitrilo (2,883 g, 15,8 mmoles) en THF seco a 0°C se añadieron 19 ml (19 mmoles) de DIBALH 1N en ciclohexano en una atmósfera de argón. La mezcla se calentó hasta la temperatura ambiente, y se dejó agitar durante 6 h. La reacción se paralizó cuidadosamente con tartrato de sodio y potasio tetrahidratado saturado, y después se extrajo con acetato de etilo tres veces. Los extractos orgánicos combinados se evaporaron hasta sequedad. El residuo resultante se sometió a cromatografía en gel de sílice (eluyente: hexano/acetato de etilo = 4/1 hasta 1/1) para producir 2,37 g de compuesto. Los análisis estuvieron en concordancia con la estructura esperada.

10 Etapa 2: Síntesis de 10,10-dimetil-8-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-10*H*-pirido[1,2-*a*]indolio-2-carboxilato

Una mezcla de 3-(1-metil-1*H*-indol-3-il)prop-2-enal (2,37 g, 12,8 mmoles) y cloruro de 5-carboxi-2,3,3-trimetil-3*H*-indolio (3,06 g, 12,8 mmoles) en 20 ml de DMF se calentó a 120°C durante 17 h. Después de enfriar, se añadió éter, y los sólidos precipitaron. Los sólidos resultantes se recogieron, y se purificaron adicionalmente mediante cromatografía en gel de sílice (eluyente: diclorometano/metanol = 10/1 hasta 2/1) para producir 0,83 g de un polvo amarillo.

15

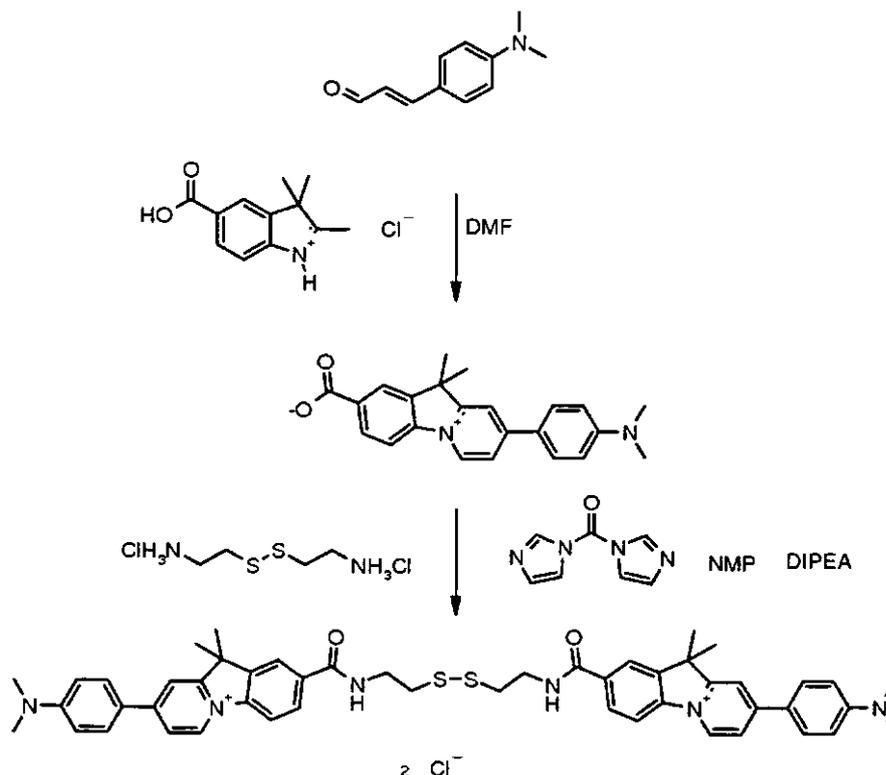
Los análisis estuvieron en concordancia con la estructura esperada.

Etapa 3: Síntesis de dicloruro de 2,2'-[disulfanodiilbis(etano-2,1-diilcarbamoil)]bis[10,10-dimetil-8-(1-metil-1*H*-indol-3-il)-10*H*-pirido[1,2-*a*]indolio]

Se solubilizaron 0,37 g de 10,10-dimetil-8-(1-metil-1H-indol-3-il)-10H-pirido[1,2-a]indolio-2-carboxilato en 5 ml de N-metilpirrolidinona (NMP), se añadió una disolución de HCl en dioxano seco y éter dietílico (1 ml; 1N; 1:3), y se añadió progresivamente 1,1'-carbonildiimidazol (320 mg). Después de 3 h, se añadieron a la mezcla 200 mg de dihidrocloruro de cistamina en 1 ml de diisopropiletamina (DIPEA). Después de 24 h, la mezcla de reacción se vertió en 100 ml de acetona. El sólido resultante se filtró, se lavó con acetona y se secó a vacío (340 mg, polvo amarillo). Los análisis estuvieron en concordancia con la estructura esperada.

LCMS m/z = 427,5 (dicación)  $\lambda_{\max}$ : 424 nm.

**Ejemplo 2: Síntesis de dicloruro de 2,2'-[disulfanodiil-bis(etano-2,1-diilcarbamoil)]bis{8-[4-(dimetilamino)-fenil]-10,10-dimetil-10H-pirido[1,2-a]indolio}**



10

**Etapas 1:** Síntesis de 8-[4-(dimetilamino)fenil]-10,10-dimetil-10H-pirido[1,2-a]indolio-2-carboxilato

Una suspensión de cloruro de 5-carboxi-2,3,3-trimetil-3H-indolio (14,5 g, 60,5 mmoles) y 4-dimetilamino cinamaldehído (10,6 g, 60,5 mmoles) en 200 ml de acetonitrilo se calentó hasta 60°C durante 24 h. El disolvente se eliminó a vacío, y el residuo resultante se sometió a cromatografía en gel de sílice dos veces. Después, la recristalización en metanol y éter produjo 10 g de compuesto diana.

15

Los análisis estuvieron en concordancia con la estructura esperada.

**Etapas 2:** Síntesis de dicloruro de 2,2'-[disulfanodiilbis(etano-2,1-diilcarbamoil)]bis[10,10-dimetil-8-(1-metil-1H-indol-3-il)-10H-pirido[1,2-a]indolio]

Se solubilizó 1 g de 8-[4-(dimetilamino)fenil]-10,10-dimetil-10H-pirido[1,2-a]indolio-2-carboxilato en 15 ml de N-metilpirrolidinona (NMP), se añadió una disolución de HCl en éter dietílico seco (3 ml; 1N), y se añadió progresivamente 1,1'-carbonildiimidazol (1 g). Después de 3 h, se añadieron a la mezcla 285 mg de dihidrocloruro de cistamina en 1 g de diisopropiletamina (DIPEA). Después de 24 h, la mezcla de reacción se vertió en 100 ml de acetona. El sólido resultante se filtró, se lavó con acetona y se secó a vacío (912 mg, polvo amarillo pálido). Los análisis estuvieron en concordancia con la estructura esperada.

20

LCMS m/z = 417,5 (dicación)  $\lambda_{\max}$ : 470 nm.

25

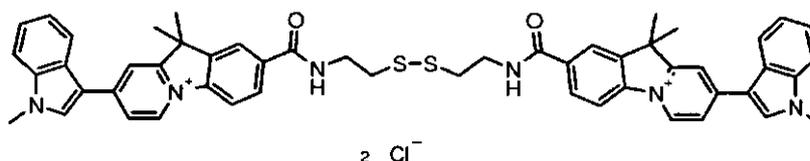
**Procedimiento de coloración - compuestos [1] y [2]**

Preparación de una composición A

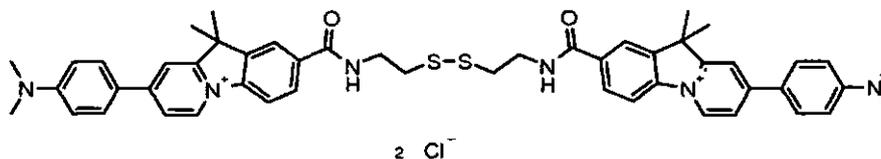
Colorante de disulfuro de [1] o [2]	5x10 <sup>-4</sup> % en moles
-------------------------------------	-------------------------------

Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 6 EO	6 g
Hidroxietilcelulosa	0,7 g
Alquilpoliglucósido en disolución acuosa AM al 65%	4,5 g
Agua desmineralizada	cs 100 g

Colorante de disulfuro [1]



Colorante de disulfuro [2]



5

Preparación de una composición B

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

10

En el momento del uso, las composiciones A (9 ml) y B (1 ml) se mezclan, y después se aplican las fórmulas sobre mechadas de cabellos canosos naturales que contienen 90% de cabellos blancos (NW), blancos permanentados (PW) o castaños que tienen una altura de tono 4 (TH4). El tiempo de permanencia es de 20 minutos a temperatura ambiente (AT).

15

Después del aclarado con agua corriente, se aplica un fijador (Duclia Vital II®), diluido 10 veces con agua, durante 5 minutos a AT. Después del aclarado con agua corriente y del lavado con champú, las mechadas se secan al aire. Durante las operaciones de lavado con champú, no hay corrimiento visible del color; la espuma de champú y el agua del aclarado no están coloreadas.

(i) Coloración

Aclaramiento de las fibras queratínicas TH4.

Se observa un aclaramiento de los cabellos así tratados con los colorantes 1 ó 2: las mechadas de la altura de tono 4 se ha vuelto visualmente más claras que las mechadas de control no tratadas.

20

Coloración de fibras queratínicas NW y PW:

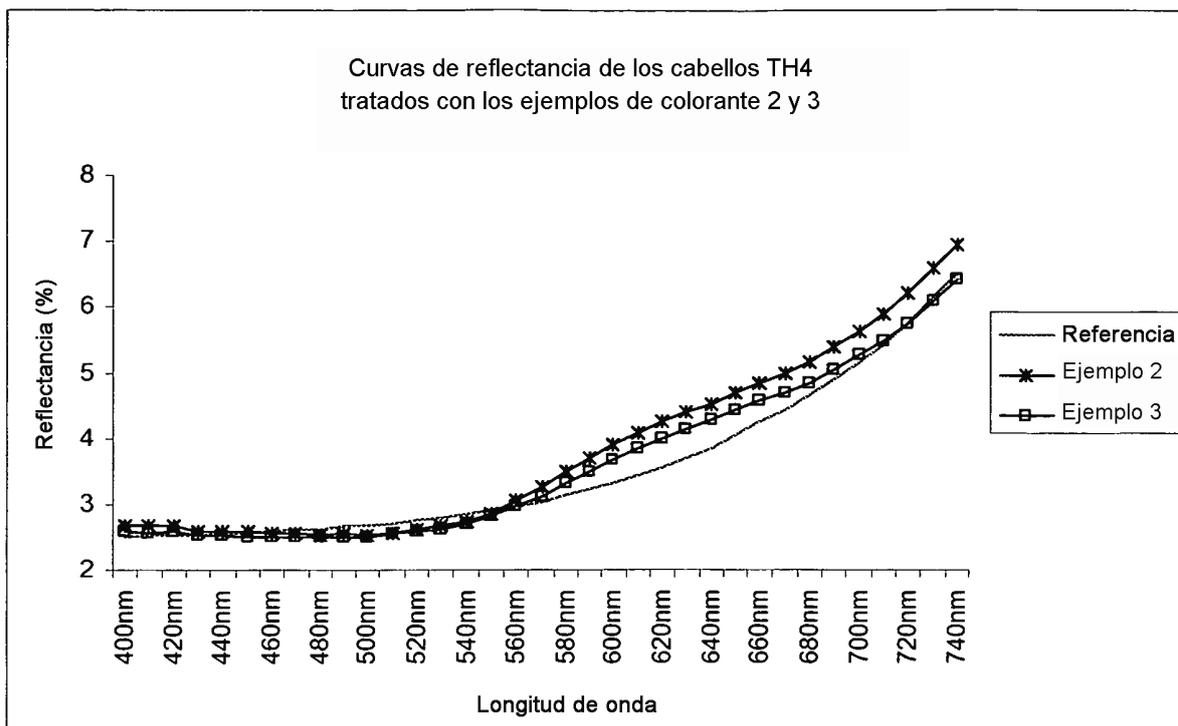
El cabello blanco natural y el cabello blanco permanentado están coloreados de color naranja brillante.

Resultados de reflectancia:

25

La eficacia del aclaramiento de las composiciones de acuerdo con la invención se expresó en función de la reflectancia de los cabellos. Estas reflectancias se comparan con la reflectancia de una mechada de cabellos no tratados de altura de tono TH4 (referencia).

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



En el que el ejemplo 3 en el espectro corresponde al ejemplo 1 sintetizado.

- 5 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 (referencia). Muy particularmente, la reflectancia de las mechas tratadas con los colorantes [1] (ejemplo 3 en el espectro) y [2] (ejemplo 2 en el espectro) es claramente superior a la de la mecha de referencia en el intervalo de longitudes de ondas por encima de 460 nm en adelante. Las mechas tratadas con estos dos compuestos parecen por lo tanto más claras.

ii) Solidez frente a lavados sucesivos con champú:

- 10 Las mechas tratadas se dividen en dos, una mitad se somete a 5 lavados sucesivos con champú según un ciclo que comprende la humectación de las mechas con agua, el lavado con un champú convencional, el aclarado con agua, seguido del secado.

Durante los lavados con champú, no hay corrimiento visible del color, la espuma de los champús y el agua de aclarado no están coloreadas.

- 15 El color observado y el efecto de aclaramiento permanecen visibles sobre los cabellos de altura de tono 4 así tratados.

iii) Solidez frente a la luz:

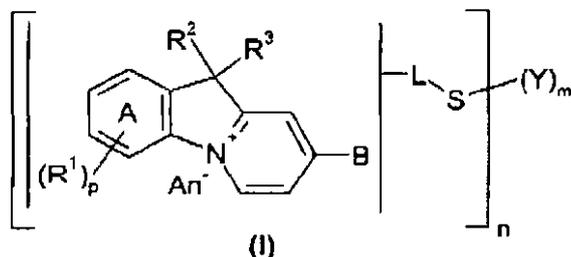
Se llevó a cabo un estudio de solidez frente a la luz, mediante exposición al Xenotest, sobre las mechas de cabellos canosos naturales NW y canosos permanentados PW tratados con el procedimiento de coloración durante 3 horas. Las condiciones de exposición son  $90 \text{ W/m}^2$ , 60% de humedad relativa y con una temperatura de la cámara de  $35^\circ\text{C}$ .

- 20 Después de 3 horas de exposición a la luz, los cabellos canosos naturales coloreados y los canosos permanentados coloreados teñidos con los colorantes 1 y 2 de la invención casi no han cambiado.

Los colorantes de la invención son más particularmente fotoestables.

## REIVINDICACIONES

1. Un colorante fluorescente de fórmula (I):



las sales de ácidos orgánicos o minerales, sus isómeros ópticos e isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos:

en cuya fórmula (I):

- m representa 0 ó 1;
- n representa 1 ó 2;
- p representa un número entero entre 0 y 4 inclusive;

- R<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) opcionalmente sustituido, o un grupo alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tio, (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-amino, polihaloalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), hidroxilo, polihidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), polihidroxialcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), ciano, R-G-C(G')-, R-C(G')-G-, R'S(O)<sub>2</sub>-N(R)- o RR'N-S(O)<sub>2</sub>-, representando G o G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR', y representando R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);

- R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) opcionalmente sustituido;

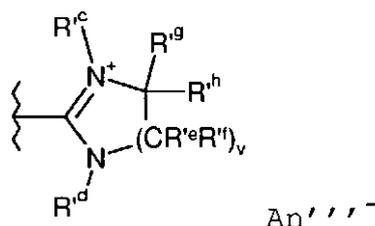
- B representa un grupo arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido;

- L representa una cadena a base de hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> divalente que está opcionalmente sustituida, opcionalmente interrumpida y/u opcionalmente terminada en uno o en el otro de sus extremos i) con uno o más grupos divalentes o combinaciones de los mismos seleccionados de: -N(R<sub>a</sub>)-; -N<sup>+</sup>(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>), An<sup>-</sup>; -O-; -S-; -CO- y -SO<sub>2</sub>-, con R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, seleccionados de un hidrógeno, y un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), y representando An<sup>-</sup> un contraión aniónico, o ii) con un heterociclo catiónico o un heteroarilo catiónico Het<sup>+</sup>, An<sup>-</sup>, con An<sup>-</sup> como se define anteriormente, y representando Het<sup>+</sup> un heterociclo saturado o insaturado que comprende de 5 a 10 miembros, o un heteroarilo que comprende de 5 a 10 miembros;

- Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalino-térreo; iv) un grupo amonio: NR<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, An<sup>+</sup>, o un grupo fosfonio: P<sup>+</sup>P<sup>α</sup>P<sup>β</sup>P<sup>γ</sup>P<sup>δ</sup>, An<sup>+</sup>, representando R<sup>α</sup>, R<sup>β</sup>, R<sup>γ</sup> y R<sup>δ</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y An<sup>+</sup> un contraión aniónico; o v) un grupo protector de la función tiol seleccionado de los siguientes radicales:

- alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tiocarbonilo;
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;
- alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tiocarbonilo;
- alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tioticarbonilo;
- (di)-(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo;
- (di)-(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminotiocarbonilo;
- arilcarbonilo;
- ariloxicarbonilo;
- aril-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo;

- (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminocarbonilo;
- (alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)arilaminocarbonilo;
- carboxilo;
- SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M<sup>+</sup> representando M<sup>+</sup> un metal alcalino, o también An<sup>-</sup> o An<sup>+</sup> de fórmula (I) y M<sup>+</sup> están ausente;
- 5 ■ arilo opcionalmente sustituido;
- heteroarilo opcionalmente sustituido;
- opcionalmente catiónico, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido
- el siguiente grupo:



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

■ isotiuronio;

15 ■ -C(NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)=N<sup>+</sup>R<sup>e</sup>R<sup>f</sup>; An''''', representando R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> y R<sup>f</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y siendo An'''' como se define antes;

■ isotiurea;

■ -C(NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)=NR<sup>e</sup>; con R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> y R<sup>e</sup> como se definen anteriormente;

■ (di)aril-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) opcionalmente sustituido;

20 ■ (di)heteroaril-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) opcionalmente sustituido;

■ -CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, representando R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de halógeno o un grupo seleccionado de:

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

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

25 - arilo opcionalmente sustituido;

- heteroarilo opcionalmente sustituido;

- P(Z<sup>1</sup>)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, representando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, un grupo hidroxilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o alquilo, representando R<sup>3</sup> un hidroxilo o grupo alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y representando Z<sup>1</sup> un átomo de oxígeno o de azufre;

30 ■ un grupo cíclico estéricamente impedido; y

■ alcoxialquilo opcionalmente sustituido.

- un An<sup>-</sup> representa un contraión aniónico;

entendiéndose que:

- cuando n es 2, entonces m es cero, y cuando n es 1, entonces m es 1,

35 - cuando p está entre 2 y 4, los grupos R<sup>1</sup> son idénticos o diferentes.

2. El colorante fluorescente de fórmula (I) según la reivindicación anterior, en el que m y n son 1, e Y representa un átomo de hidrógeno o un metal alcalino.

3. El colorante fluorescente de fórmula (I) según la reivindicación 1, en el que m y n son 1, e Y representa un grupo protector.

5 4. El colorante fluorescente de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Y representa un metal alcalino o un grupo protector seleccionado de:

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

- arilcarbonilo;

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

10 - ariloxicarbonilo;

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

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

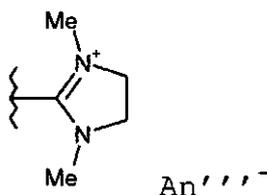
- (alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-arilaminocarbonilo;

- arilo opcionalmente sustituido;

15 - heteroarilo monocíclico catiónico de 5 ó 6 miembros, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), que pueden ser idénticos o diferentes;

- heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), que pueden ser idénticos o diferentes;

- heterociclo catiónico de la fórmula siguiente:



20

- isotiuronio -C(NH<sub>2</sub>)=N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>; An<sup>'''</sup>-; representando An<sup>'''</sup>- un contraión aniónico;

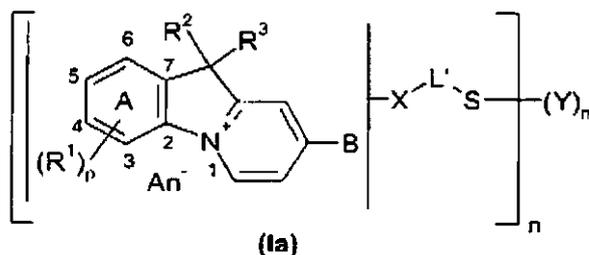
- isotiourea -C(NH<sub>2</sub>)=NH; y

- SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; M<sup>+</sup>, representando M<sup>+</sup> un metal alcalino, o también An<sup>-</sup> o An<sup>'</sup>- de fórmula (I) y M<sup>+</sup> están ausentes.

5. El colorante fluorescente de disulfuro de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que n=2 y m=0.

25

6. El colorante de fórmula (Ia) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores



fórmula (Ia) en la que:

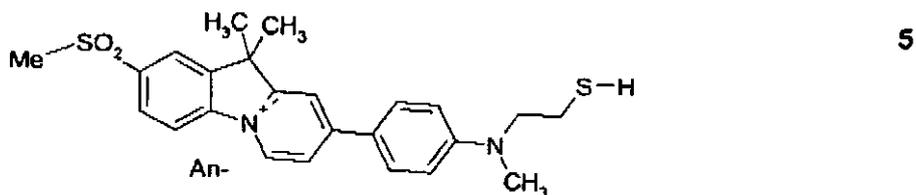
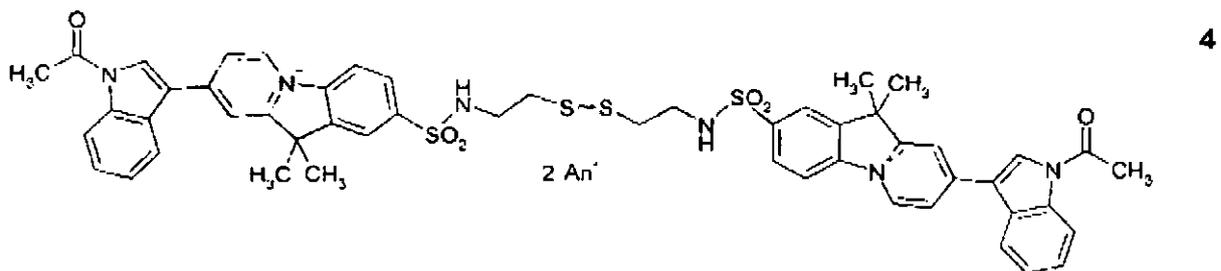
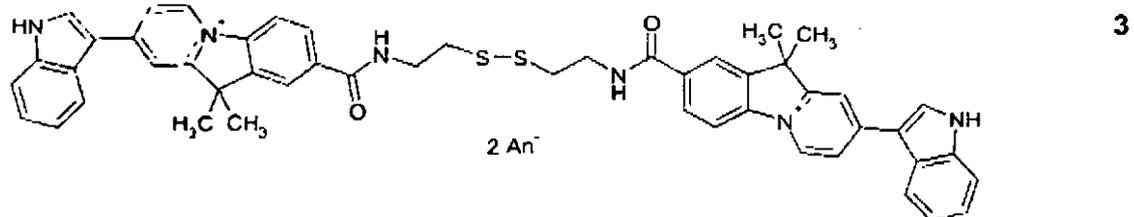
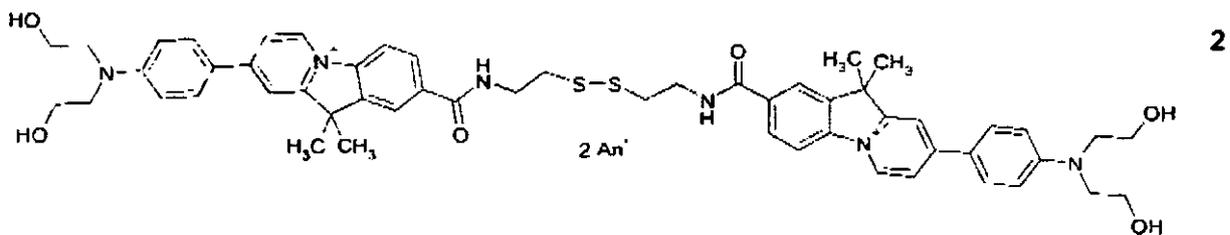
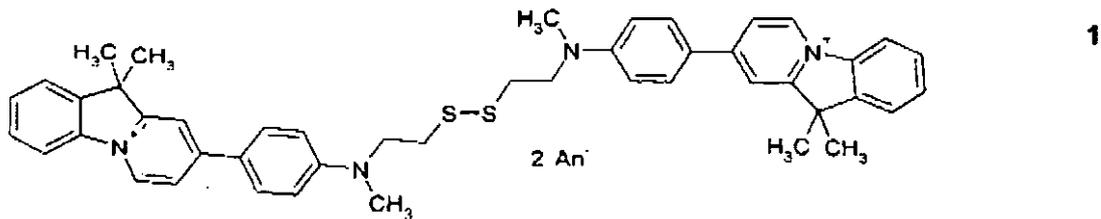
- m, n, p, R<sup>1</sup>, B y Y son como se definen en cualquiera de las reivindicaciones anteriores;

- X representa un radical seleccionado de:  $-G-$ ,  $-G'-C(G)-$  y  $-C(G)-G'-$ , representando G y G', que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de oxígeno o de azufre, o NR, representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ), X está enlazado al resto de la molécula mediante A o B;

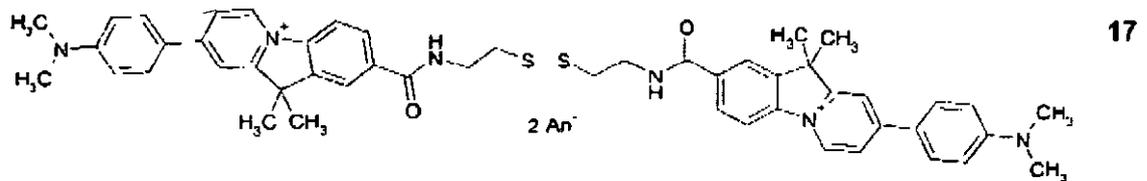
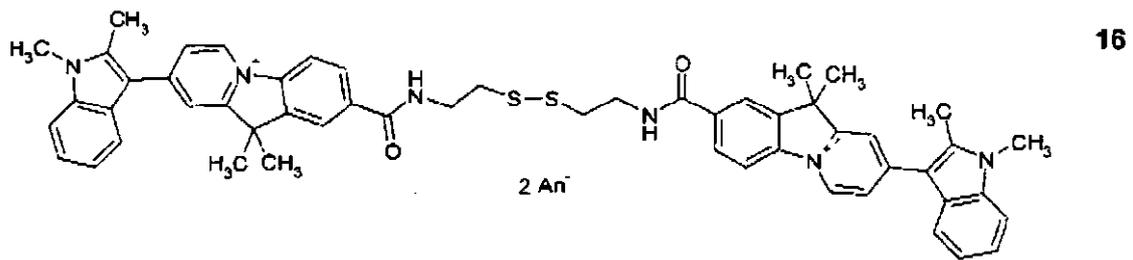
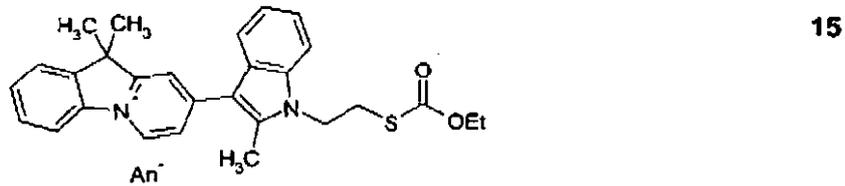
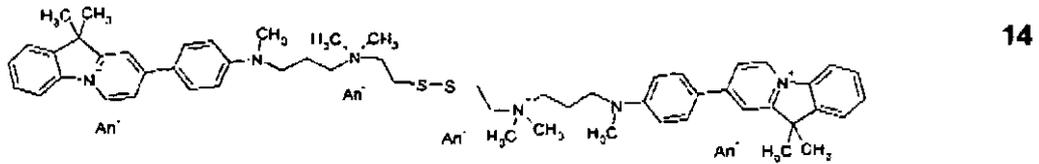
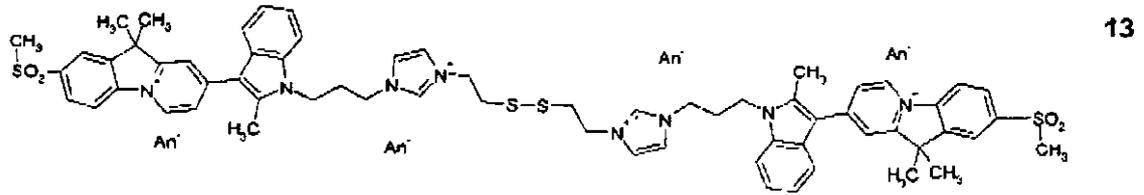
5 - L' representa una cadena de alqueno de  $C_2-C_8$  hidrocarbonado saturada, opcionalmente interrumpida con un grupo seleccionado de  $-N(R'_a)-$ ;  $-N^+(R'_a)(R'_b)-$ ,  $An^-$ ;  $-C(O)-N(R'_a)-$  y  $-N(R'_a)-C(O)-$ , o un heteroarilo catiónico divalente que comprende de 5 a 7 miembros, representando  $R'_a$ ,  $R'_b$ , que pueden ser idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), y representando  $An^-$  un contraión aniónico;

-  $R^2$  y  $R^3$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de  $C_1-C_3$ .

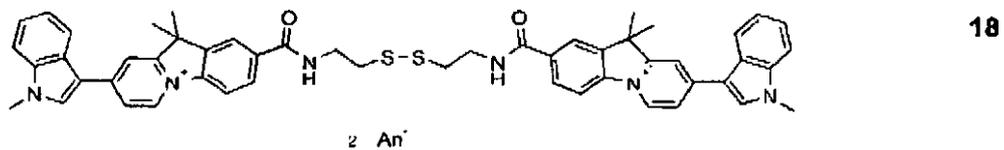
10 7. El colorante fluorescente de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, seleccionado de los colorantes siguientes:







5



representando An<sup>-</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, un contraión aniónico.

8. Una composición colorante que comprende, en un medio cosmético adecuado, un colorante fluorescente de fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

10 9. La composición colorante según la reivindicación anterior, que comprende, en un medio cosmético adecuado:

- al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8;
- y al menos un agente reductor.

10. Un procedimiento para teñir materias queratínicas, en el que se aplica a las materias una composición colorante adecuada que comprende al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) como se define en las reivindicaciones 8 ó 9.
- 5 11. El procedimiento para teñir materias queratínicas según la reivindicación anterior, en el que las materias queratínicas son fibras queratínicas oscuras que tienen una altura de tono menor o igual a 6.
12. Un dispositivo de múltiples compartimentos en el que un primer compartimento contiene una composición colorante que comprende un colorante fluorescente de fórmula (I) como se define en las reivindicaciones 1 a 7, y un segundo compartimento contiene un agente reductor.
- 10 13. El uso de un colorante fluorescente de fórmula (I) como se define en las reivindicaciones 1 a 7, para teñir fibras queratínicas humanas oscuras que tienen especialmente una altura de tono menor que 6.
14. El uso según la reivindicación anterior, para aclarar fibras queratínicas oscuras que tienen especialmente una altura de tono menor que 6.