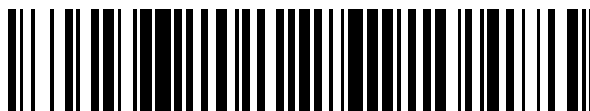


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 278**

51 Int. Cl.:

**C09B 23/14** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

**A61Q 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2008 E 08164737 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2070988**

54 Título: **Compuesto de estirilo con unidad hidroxí(ciclo)alquilamino tiol/disulfuro, procedimiento de aclarado de las materias queratínicas a partir de este colorante**

30 Prioridad:

**21.09.2007 FR 0757755**

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

**25.03.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 532 278 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Compuesto de estirilo con unidad hidroxí(ciclo)alquilamino tiol/disulfuro, procedimiento de aclarado de las materias queratínicas a partir de este colorante.

5 La invención se refiere a la coloración de materias queratínicas con la ayuda de colorantes fluorescentes estirilo hidroxí(ciclo)alquilamino tioles/disulfuros.

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

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

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

El aclarado del color de fibras queratínicas oscuras hacia matices más claros, modificando eventualmente el matiz de estas, constituye una demanda importante.

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

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

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

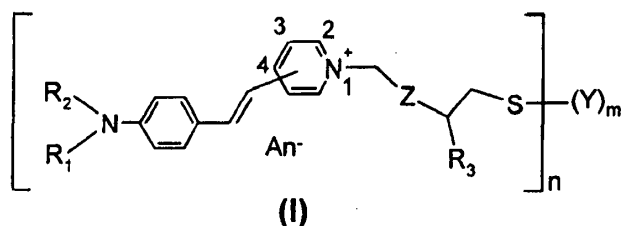
40 Para aumentar la tenacidad de las coloraciones directas, se conoce utilizar unos colorantes disulfuros, en particular unos colorantes con cromóforo aza-imidazolios, en las solicitudes de patente WO 2005/097051 o EP 1647580, y unos colorantes con cromóforos piridinio/indolinio-estirilos en las solicitudes de patente WO 2006/134043, WO 2006/136617 y WO 2007/025889.

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

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

55 Otro objetivo de la invención es teñir de forma cromática y remanente frente a agresiones exteriores las materias queratínicas. La invención pretende igualmente proporcionar unos compuestos que tiñen las fibras queratínicas tales como el cabello con una baja selectividad de coloración entre la raíz y la punta, ya sea sobre fibras naturales o con permanentadas.

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



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

5 fórmula (I) en la que:

\* R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido con uno o más grupos hidroxilo o -C(O)OR', con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bien un grupo -C(O)-O<sup>-</sup>, en este último caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente, particularmente, R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido con uno o más grupos hidroxilo y más específicamente por un solo grupo hidroxilo;

\* R<sub>2</sub> representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

\* o bien los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman, junto con el átomo de nitrógeno que los porta, un radical heterociclo saturado sustituido al menos con un grupo hidroxilo, (poli)hidroxi-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y/o -C(O)OR', con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bien un grupo -C(O)-O<sup>-</sup>, y en este caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente; tal como pirrolidinilo y piperidilo;

\* R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo -C(O)OR'', con R'' representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o bien R<sub>3</sub> representa un grupo -C(O)-O<sup>-</sup>, y en este caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente;

\* Z representa un grupo divalente amido -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, o un grupo divalente alquileno de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> interrumpido con un grupo amido -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)- tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C(O)-N(R)-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(R)-C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, con n' representando un número entero comprendido entre 0 y 3 de forma inclusiva, preferiblemente n' tiene el valor de 0, 2, 3; representando p un número entero comprendido de forma inclusiva entre 0 y 4, representando n'' un número entero comprendido de forma inclusiva entre 0 y 3 y en particular n''=n''=p=0, y representando R un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

\* n vale 1 ó 2;

\* m vale 0 ó 1;

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

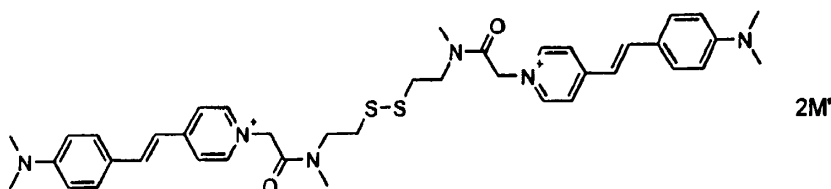
\* Y representa: i) un átomo de hidrógeno, ii) un metal alcalino, iii) un metal alcalinotérreo, iv) un grupo amonio: N<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, un grupo fosfonio: P<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup> con R<sup>α</sup>, R<sup>β</sup>, R<sup>γ</sup> y R<sup>δ</sup>, idénticos o diferentes, que representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o v) un grupo protector de función tiol;

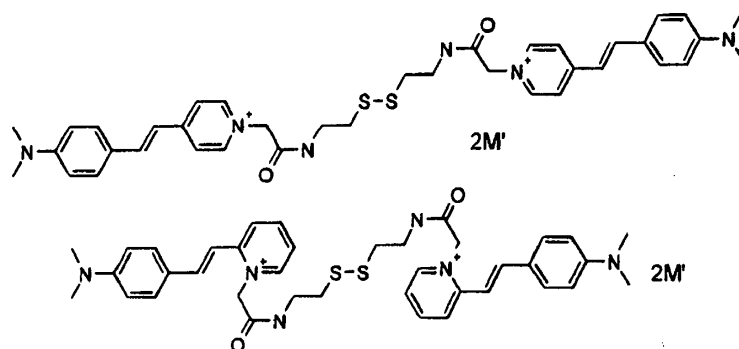
entendiéndose que:

- el enlace entre el anillo piridinio y el doble enlace del grupo estirilo está posicionado en la posición 2 o 4 del piridinio;

- cuando n=1, m=1 entonces Y representa i) a v) tal como se ha definido anteriormente, y cuando n=2 entonces m=0,

- cuando el compuesto de fórmula (I) contiene otras partes catiónicas, este se encuentra asociado a uno o más contraiones aniónicos que permiten alcanzar la electroneutralidad de la fórmula (I); y se entiende que el compuesto de fórmula (I) es diferente de los compuestos siguientes:





con M' un contraión aniónico.

5 Otro objeto de la invención es una composición tintórea que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante fluorescente tiol/disulfuro (I) tal como se ha definido anteriormente, y eventualmente un agente reductor.

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

El procedimiento de coloración según la invención permite teñir de forma visible las materias queratínicas oscuras, en particular las fibras queratínicas humanas oscuras, en particular el cabello oscuro.

15 Además, el procedimiento de la invención permite obtener una coloración de las materias queratínicas, en particular las fibras queratínicas humanas, en particular del cabello, sin degradar dicha materia, remanente frente a lavados con champú, agresiones habituales (el sol, la transpiración), y otros tratamientos capilares. El procedimiento de la invención permite también obtener un aclarado de las materias queratínicas tales como las fibras queratínicas, particularmente las fibras queratínicas oscuras, y más particularmente el cabello oscuro.

20 Los nuevos colorantes según la invención presentan una fotoestabilidad y una estabilidad química muy satisfactorias. Estos colorantes son solubles en los medios cosméticos apropiados a los tintes capilares y muy particularmente en las mezclas agua/etanol. Permiten ampliar la gama de colores accesible (colorantes amarillos, naranjos, rojos) manteniendo al mismo tiempo la posibilidad de decapar las coloraciones obtenidas.

25 Los colorantes de la fórmula (I) tiñen, después de la aplicación sobre las fibras queratínicas de forma cromática y remanente frente a las agresiones exteriores, las materias queratínicas con una baja selectividad de coloración entre la raíz y la punta, y sobre diferentes tipos de fibras.

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

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

40 El aclarado de los cabellos se evalúa mediante la variación de "altura de tono" antes y después de la aplicación del compuesto de la fórmula (I). La noción "tono" se basa en la clasificación de matices naturales, separando un tono cada matiz del que le sigue o le precede inmediatamente. Esta definición y la clasificación de los matices naturales está bien conocida por profesionales de peluquería y está publicada en la obra "Science des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, p. 215 y 278.

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

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

50 En el sentido de la invención, se entiende por cabello descolorado, el cabello cuya altura de tono es superior a 6 y preferentemente superior a 7.

55 En el sentido de la invención, se entiende por "decapado" de la coloración de las fibras queratínicas, un procedimiento que hace intervenir la aplicación de un estímulo químico o físico adecuado para devolver el cabello a su color original. A título de ejemplo, el decapado se puede obtener mediante la aplicación de una composición oxidante a base de peróxido de hidrógeno, de persulfato de sodio, de potasio o de amonio, a un pH moderadamente

alcalino, es decir, comprendido entre 7 y 12, preferiblemente entre 8 y 10,5.

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

5 Preferentemente, la composición debe, después de la aplicación sobre cabello oscuro, llevar a los resultados siguientes.

10 - se interesa por los rendimientos de reflectancia del cabello cuando se le irradia con luz visible en la gama de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros.

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

15 - la curva que corresponde al cabello tratado debe mostrar una reflectancia en la gama de longitudes de onda que va de 500 a 700 nanómetros superior a la curva que corresponde al cabello no tratado.

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

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

En el sentido de la presente invención, y salvo que se de una indicación diferente:

30 - los radicales "arilo" o "heteroarilo" o la parte arilo o heteroarilo de un radical pueden estar sustituidos por al menos un sustituyente llevado por un átomo de carbono, seleccionado entre:

35 \* un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferentemente de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, eventualmente sustituido por uno o más radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> (poli)-hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acilamino, amino sustituido por dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o, pudiendo los dos radicales formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, preferentemente de 5 ó 6 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;

40 \* un átomo de halógeno tal como cloro, flúor o bromo;

\* un grupo hidroxilo;

45 \* un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

\* un radical alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

50 \* un radical (poli)-hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

\* un radical amino;

\* un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;

55 \* un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferentemente imidazolio, y eventualmente sustituido con un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferentemente metilo;

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

60 i) un grupo hidroxilo,

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

- \* -NR-COR' en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- 5 \* (R)<sub>2</sub>N-CO- en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo;
- \* R'SO<sub>2</sub>-NR- en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical fenilo;
- 10 \* (R)<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>- en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo,
- \* un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);
- 15 \* un grupo ciano;
- \* un grupo polihalogenoalquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de halógeno, idénticos o diferentes, el grupo polihalogenoalquilo es, por ejemplo, el trifluorometilo;
- 20 - la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituida con al menos un sustituyente llevado por un átomo de carbono seleccionado entre los grupos:
- 25 \* hidroxilo,
- \* alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- \* (poli)hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,
- 30 \* un radical alquiltio en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- \* RCO-NR'- en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino sustituido con dos grupos alquilo idénticos o diferentes de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo;
- 35 \* RCO-O- en el que el radical R es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino sustituido con uno o dos grupos alquilo idénticos o diferentes de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 40 \* RO-CO- en el que el radical R es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo;
- 45 - un radical cíclico, heterocíclico, o una parte aromática de un radical arilo o heteroarilo, puede también ser sustituido con uno o más grupos oxo o tioxo;
- un radical "arilo" representa un grupo carbonado mono o policíclico, condensado o no, que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, y donde al menos un anillo es aromático; preferiblemente, el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo;
- 50 - un radical "diarilalquilo" representa un grupo que comprende en el mismo átomo de carbono de un grupo alquilo dos grupos arilo, idénticos o diferentes, tal como difenilmetilo o 1,1-difeniletilo;
- 55 - un "radical heteroarilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, eventualmente catiónico que comprende de 5 a 22 miembros, de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de selenio, y donde al menos un anillo es aromático; preferiblemente un radical heteroarilo se selecciona entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridacinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenacinilo, fenooxazolilo, piracinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolotriacilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
- 60 - un radical "diheteroarilalquilo" representa un grupo que comprende en el mismo átomo de carbono un grupo alquilo de dos grupos heteroarilo, idénticos o diferentes, tal como el difurilmetilo, 1,1-difuriletilo, dipirrolilmetilo,
- 65

ditienilmetilo;

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

- un radical "cíclico estéricamente bloqueado" es un radical cíclico, aromático o no, sustituido o no, bloqueado por efecto o restricción estérica, que comprende de 6 a 14 miembros, que puede llevar puentes, a título de radicales estéricamente bloqueados se puede citar el biciclo[1-1-0]butano, los mesitilos, tales como el 1,3,5-trimetilfenilo, el 1,3,5-triterbutilfenilo, el 1,3,5-isobutilfenilo, el 1,3,5-trimetilsililfenilo y el adamantilo;

- un "radical heterocíclico o heterociclo" es un radical no aromático mono o policíclico, condensado o no, que contiene de 5 a 22 miembros, que comprende de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de selenio, particularmente el radical monocíclico contiene de 5 a 7 miembros y 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre el nitrógeno, el oxígeno y el azufre, de los cuales al menos uno de los heteroátomos es un átomo de nitrógeno; más particularmente, el radical heterocíclico se selecciona entre pirrolidinilo y piperidilo;

- un "radical alquilo" es un radical hidrocarbonado de  $C_1$ - $C_{16}$ , lineal o ramificado, preferentemente de  $C_1$ - $C_8$ ;

- la expresión "eventualmente sustituido" atribuida al radical alquilo da a entender que dicho radical alquilo puede estar sustituido con uno o más radicales seleccionados entre los radicales i) hidroxilo, ii) alcoxi de  $C_1$ - $C_4$ , iii) acilamino, iv) amino eventualmente sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de  $C_1$ - $C_4$ , pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno que los lleva un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que comprende eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario  $-N^+R'R''R'''$ , M' para el cual R', R'', R''', idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , o bien  $-N^+R'R''R'''$  forma un heteroarilo tal como imidazolio eventualmente sustituido con un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , y M' representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente,

- un "radical alcoxi" es un radical alquilo-oxi o alquil-O- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, de  $C_1$ - $C_{16}$  preferiblemente de  $C_1$ - $C_8$ ;

- un "radical alquiltio" es un radical alquil-S- para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, de  $C_1$ - $C_{16}$ , preferiblemente de  $C_1$ - $C_8$ ; cuando el grupo alquiltio está eventualmente sustituido, esto sobreentiende que el grupo alquilo está eventualmente sustituido tal como se ha definido anteriormente;

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

- una "sal de ácido orgánico o mineral" se selecciona más particularmente entre una sal derivada i) de ácido clorhídrico HCl, ii) de ácido bromhídrico HBr, iii) de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ , iv) de ácidos alquilsulfónicos:  $Alk-S(O)_2OH$  tales como de ácido metilsulfónico y de ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos:  $Ar-S(O)_2OH$  tal como de ácido benenosulfónico y de ácido toluenosulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tártrico; ix) de ácido láctico; x) de ácidos alcoxisulfónicos:  $Alk-O-S(O)OH$  tales como de ácido metoxisulfónico y de ácido etoxisulfónico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos tales como de ácido toluenoxisulfónico y de ácido fenoxisulfónico; xii) de ácido fosfórico  $H_3PO_4$ ; xiii) de ácido acético  $CH_3COOH$ ; xiv) de ácido triflico  $CF_3SO_3H$  y xv) de ácido tetrafluorobórico  $HF_4$ ;

- un "contraión aniónico" es un anión o un grupo aniónico asociado a la carga catiónica del colorante; más particularmente, el contraión aniónico se selecciona entre i) los halogenuros tales como el cloruro, el bromuro; ii) los nitratos; iii) los sulfonatos, entre los cuales los alquil  $C_1$ - $C_8$ -sulfonatos;  $Alk-S(O)_2^-$  tales como el metilsulfonato o mesilato y el etilsulfonato; iv) los arilsulfonatos:  $Ar-S(O)_2^-$  tal como el benenosulfonato y el toluenosulfonato o tosilato; v) el citrato; vi) el succinato; vii) el tartrato; viii) el lactato; ix) los alquilsulfatos:  $Alk-O-S(O)O^-$  tales como el metilsulfato y el etilsulfato; x) los arilsulfatos:  $Ar-O-S(O)O^-$  tales como el benenosulfato y el toluenosulfato; xi) los alcoxisulfatos:  $Alk-O-S(O)_2^-$  tal como el metoxisulfato y el etoxisulfato; xii) los ariloxisulfatos:  $Ar-O-S(O)_2^-$ , xiii) el fosfato; xiv) el acetato; xv) el triflato; y xvi) los boratos tales como el tetrafluoroborato;

- los "solvatos" representan los hidratos así como la asociación con alcoholes lineales o ramificados de  $C_1$ - $C_4$  lineal o ramificado tales como el etanol, el isopropanol, el n-propanol.

Unos de los objetos de la invención se refiere a colorantes fluorescentes tiol/disulfuro de fórmula (I).

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

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

5 Los compuestos fluorescentes tiol de la invención de la fórmula (I) para los cuales m y n valen 1, contienen una función SY que puede encontrarse en forma covalente -S-Y- o iónica -SY<sup>+</sup> según la naturaleza de Y y del pH del medio.

10 Cuando los compuestos de la invención contienen varios contraiones aniónicos An<sup>-</sup>, dichos contraiones pueden ser idénticos o diferentes.

15 Un modo particular se refiere a los colorantes fluorescentes tioles de la fórmula (II), para los cuales m y n valen 1, con función SY en la que Y representa un átomo de hidrógeno, o un metal alcalino. Ventajosamente, Y representa un átomo de hidrógeno.

20 Conforme a otro modo de realización particular de la invención, en la fórmula (I) antes citada, Y es un grupo protector conocido por el experto en la materia como, por ejemplo, los descritos en las obras "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Wiley & son sed., 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 al que está unido, un colorante disulfuro, es decir que no puede constituir una fórmula (I) en la que m=2 y n=0. Y como grupo protector no puede representar un grupo directamente enlazado al átomo de azufre de la fórmula (I) por medio de otro átomo de azufre no oxidado.

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

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

30 ■ alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tiocarbonilo;

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

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

■ alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tio-tiocarbonilo;

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

40 ■ (di)alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminotiocarbonilo;

■ arilcarbonilo como fenilcarbonilo;

■ ariloxicarbonilo;

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

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

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

■ carboxi;

55 ■ SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; M<sup>+</sup>, con M<sup>+</sup> representando un metal alcalino, tal como el sodio o el potasio, o también An<sup>-</sup> de la fórmula (I) y M<sup>+</sup> están ausentes;

■ arilo eventualmente sustituido, tal como el fenilo, dibenzosuberilo, o 1,3,5-cicloheptatrienilo,

60 ■ heteroarilo eventualmente sustituido; incluyendo en particular el heteroarilo catiónico o no, que comprende de 1 a 4 heteroátomos siguientes:

v) monocíclicos de 5, 6 o 7 miembros. Tales como furanilo o furilo, pirrolilo o pirrilo, tiofenilo o tienilo, pirazolilo, oxazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-oxazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, pirililo, tiopiridilo, piridinilo, pirimidinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirazinilo, piridazinilo, piridazinilo,

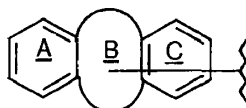
65



triazinilo, triazinio, tetrazinilo, tetrazinio, azepina, azepinio, oxazepinilo, oxazepinio, tiepinilo, tiepinio, imidazolilo, imidazolio;

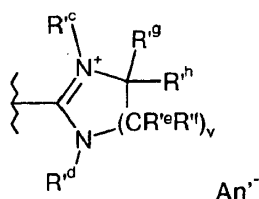
5 ii) bicíclicos de 8 a 11 miembros, tales como indolilo, indolinio, benzoimidazolilo, benzoimidazolio, benzoxazolilo, benzoxazolilo, dihidrobenzoxazolinilo, benzotiazolilo, benzotiazolio, piridoimidazolilo, piridoimidazolio, tienocicloheptadienilo, estando estos grupos mono o bicíclicos eventualmente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

10 iii) o tricíclico ABC siguiente:



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

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



25 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>, 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 comprendido de forma inclusiva entre 1 y 3; preferiblemente R<sup>c</sup> a R<sup>h</sup> representan un átomo de hidrógeno; y An<sup>-</sup> representa un contraión aniónico;

30 • isotiouronio;

35 • -C(NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)=N<sup>+</sup>R<sup>e</sup>R<sup>f</sup>; An<sup>-</sup> con R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> y R<sup>f</sup>, idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); preferiblemente R<sup>c</sup> a R<sup>f</sup> representan un átomo de hidrógeno; y An<sup>-</sup> representa un contraión aniónico;

40 • isotiourea;

40 • -C(NR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)=NR<sup>e</sup>; An<sup>-</sup> con R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>e</sup> y An<sup>-</sup> tales como se han definido anteriormente;

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

50 • (di)heteroaril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) eventualmente sustituido, el grupo heteroarilo es en particular catiónico o no, monocíclico, que comprende 5 o 6 miembros y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre el nitrógeno, el oxígeno y el azufre, tales como los grupos pirrolilo, furanilo, tiofenilo, piridilo, N-óxido de piridilo, tales como el N-óxido de 4-piridilo o de 2-piridilo, pirilio, piridinio, triazinilo, eventualmente sustituido por uno o más grupos, tales como alquilo particularmente metilo, ventajosamente el (di)heteroaril-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) es (di)heteroarilmetilo o (di)heteroariletilo;

55 • -CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> con R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> idénticos o diferentes, que representan un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:

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

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

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

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

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

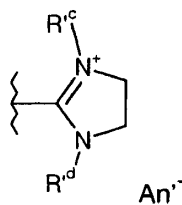
10

▪ cíclico estéricamente bloqueado; y

▪ alcoxi alquilo eventualmente sustituido, tal como el metoximetilo (MOM), etoxietilo (EOM) y el isobutoximetilo.

15 Según un modo de realización particular, los colorantes fluorescentes tioles protegidos de la fórmula (I) para los cuales m y n valen 1, comprenden un grupo Y i) heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros aromáticos, catiónicos que comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre el oxígeno, el azufre y el nitrógeno, tales 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, imidazolío; ii) heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros catiónico tales como indolinio, benzoimidazolío, benzoxazolío, benzotiazolío, estando estos grupos heteroarilo mono o bicíclicos eventualmente sustituidos por uno o más grupos tales como alquilo, como metilo, o polihalógeno-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), como trifluorometilo; iii) o el heterocíclico siguiente:

20



25

en la que R<sup>c</sup> y R<sup>d</sup>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); preferiblemente R<sup>c</sup> a R<sup>d</sup> representan un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) tal como metilo; y An<sup>+</sup> representa un contraión aniónico.

30 Particularmente Y representa un grupo seleccionado entre 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 y imidazolío, benzoimidazolío, benzoxazolío, benzotiazolío, estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más grupos alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), en particular metilo. Particularmente, Y representa un metal alcalino o un grupo protector tal como:

35 ➤ alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, como metilcarbonilo o etilcarbonilo;

➤ arilcarbonilo, como fenilcarbonilo;

40

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

➤ ariloxycarbonilo;

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

45

➤ (di)(alquil)(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-aminocarbonilo, como dimetilaminocarbonilo;

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

50

➤ arilo eventualmente sustituido, tal como el fenilo;

➤ heteroarilo monocíclico de 5 o 6 miembros, tales como imidazolilo o piridilo;

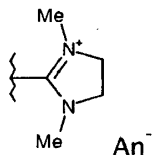
➤ heteroarilo monocíclico catiónico de 5, 6 miembros, tales como pirilio, piridinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, triazinio, imidazolío; estando estos grupos eventualmente sustituidos por uno o más, idénticos o diferentes, grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) tal como metilo;

55

➤ heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros, tales como benzoimidazolio, o el benzoxazolio; estando estos grupos eventualmente sustituidos con uno o varios grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), idénticos o diferentes, tales como metilo;

➤ heterociclo catiónico de la fórmula siguiente:

5



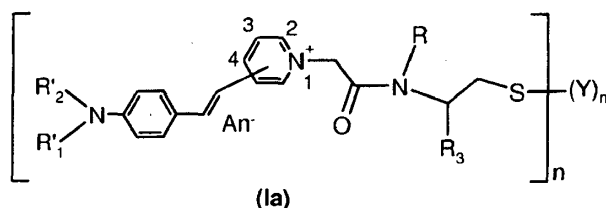
➤ isotiouronio -C(NH<sub>2</sub>)=N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>; An<sup>-</sup>;

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

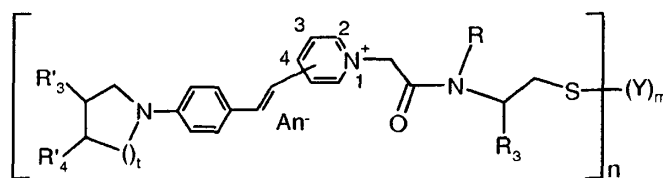
➤ SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, con M<sup>+</sup> representando un metal alcalino, tal como el sodio o el potasio, o también An<sup>-</sup> de la fórmula (I) y M<sup>+</sup> están ausentes.

15 Conforme a un modo de realización particular de la invención, los colorantes fluorescentes disulfuros de la fórmula (I), cuando n vale 2 y m vale 0 presentan un eje de simetría C<sub>2</sub> entre los dos átomos de azufre del radical central disulfuro.

20 Según un modo particular de la invención, los colorantes de la invención pertenecen a una de las dos fórmulas (Ia) o (Ib) siguientes:



(Ia)



(Ib)

25 sus sales de ácido orgánico o mineral, isómeros geométricos, y los solvatos tales como hidratos; fórmulas (Ia) y (Ib) con:

30 ▪ R<sub>1</sub>, representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sustituido con uno o más grupos hidroxilo, particularmente con un solo grupo hidroxilo o -C(O)OR', con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o también un grupo -C(O)-O<sup>-</sup> y en este último caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente;

35 ▪ R<sub>2</sub>, representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo; particularmente por un solo grupo hidroxilo; más particularmente R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son idénticos;

40 ▪ R<sub>3</sub>, y R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o -C(O)OR', con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o también un grupo -C(O)-O<sup>-</sup> y en este caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente, entendiéndose que uno sólo de estos radicales R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> puede representar un átomo de hidrógeno;

45 ▪ R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo -C(O)OR'', con R'' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o también R<sub>3</sub> representa un grupo -C(O)-O<sup>-</sup> y en este caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente;

▪ n vale 1 o 2;

• m vale 0 o 1;

• t vale 1 o 2;

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

10 • Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: N<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, An<sup>-</sup> o un grupo fosonio: P<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, An<sup>-</sup> con R<sup>α</sup>, R<sup>β</sup>, R<sup>γ</sup> y R<sup>δ</sup>, idénticos o diferentes, que representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y An<sup>-</sup> es tal como se ha definido anteriormente; o v) un grupo protector de función tiol; entendiéndose que:

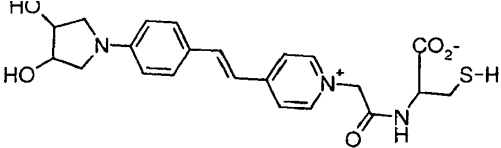
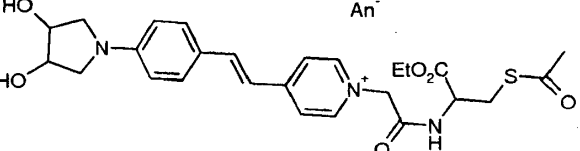
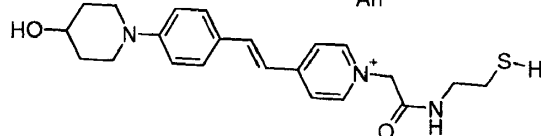
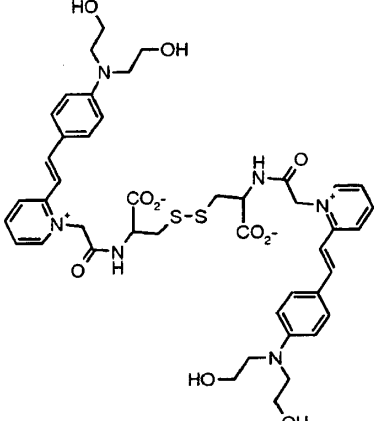
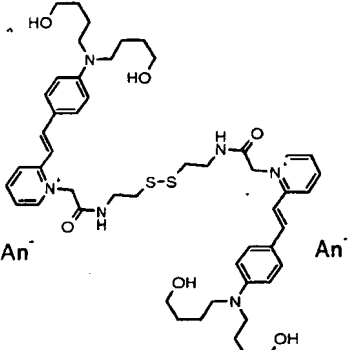
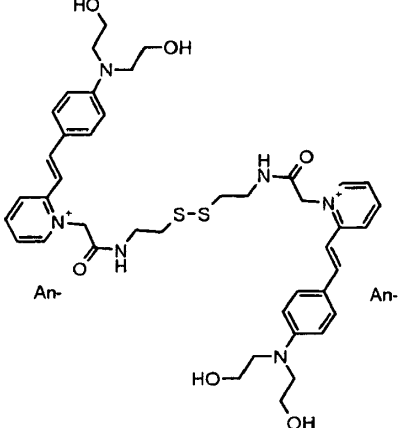
el enlace entre el anillo piridinio y el doble enlace del grupo estirilo está posicionado en la posición 2 o 4 del piridinio;

15 cuando n=1, m=1 entonces Y = H o grupo protector de la función tiol, y cuando n=2, entonces m=0.

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

	1
	2
	3
	4
	5
	6
	7

	8
	9
	10
	11
	12
	13
	14
	15
	16
	17

	<p>18</p>
 <p>An<sup>-</sup></p>	<p>19</p>
 <p>An<sup>-</sup></p>	<p>20</p>
	<p>21</p>
 <p>An<sup>-</sup></p> <p>An<sup>-</sup></p>	<p>22</p>
 <p>An<sup>-</sup></p> <p>An<sup>-</sup></p>	<p>23</p>

	24
	25
	26
	27
	28
	29
	30

	31
	32
	33
	34
	35
	36

con  $An^-$  representando un contraión aniónico.

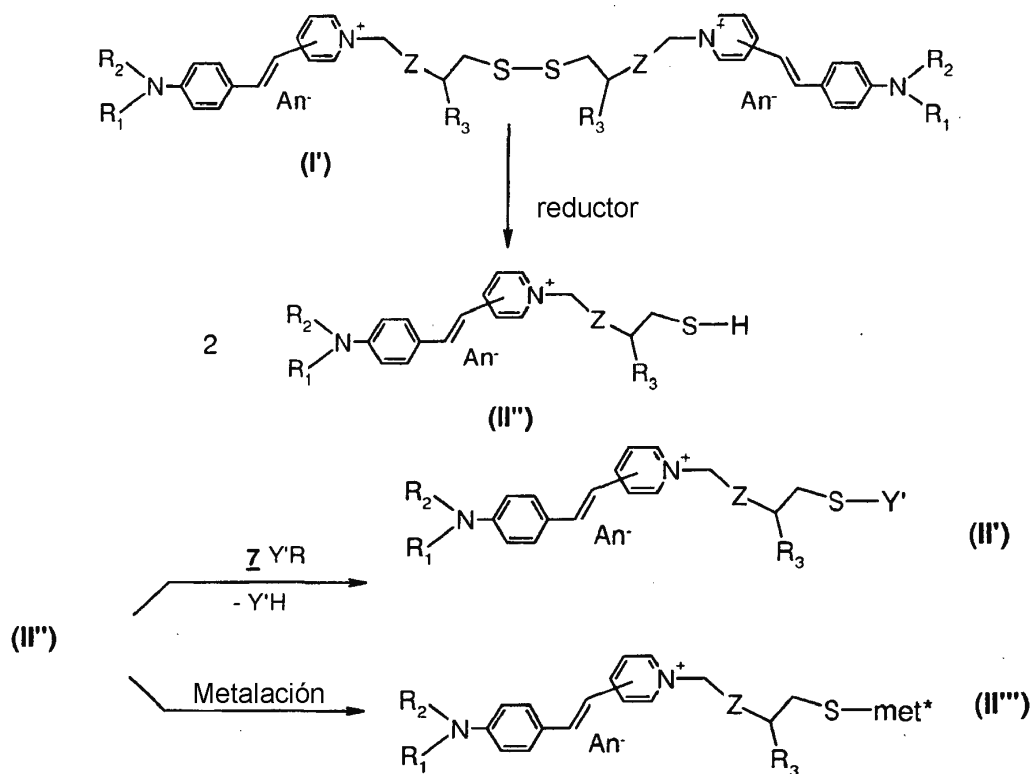
5 Para preparar los colorantes fluorescentes tiol/disulfuro según la invención, se pueden citar las vías generales siguientes.

10 Los colorantes tioles protegidos de la fórmula (II') pueden ser sintetizados en dos etapas. La primera etapa consiste en preparar el colorante tiol no protegido (II'') según los métodos conocidos por el experto en la técnica, como por ejemplo "Tioles and organic Sulfides", "Tiocyanates and Isotiocyanates, organic", Ullmann's Enciclopedia, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. Y la segunda etapa consiste en proteger la función tiol según los métodos clásicos conocidos por el experto en la materia para llevar a los colorantes tioles protegidos de la fórmula (II'). A título de ejemplo, para



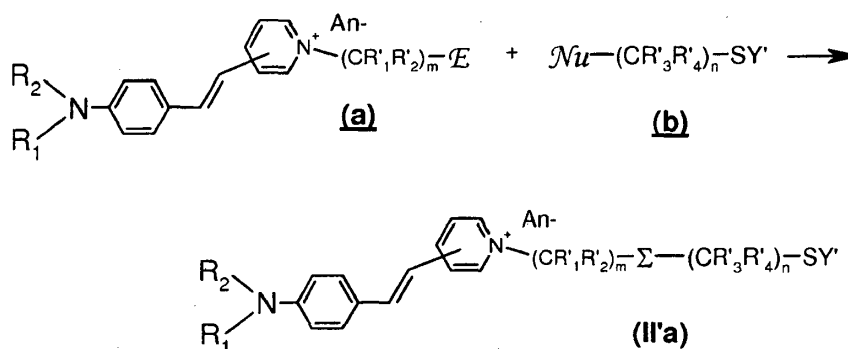
proteger la función tiol -SH del colorante tiol se pueden utilizar los métodos de las obras "Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981, pp.193-217; "Protecting Groups", P. Kocienski, Tieme, 3ª ed., 2005, cap. 5.

- 5 Se puede ilustrar este método mediante el método que consiste i) en generar unos colorantes fluorescentes tioles de la fórmula (II') por reducción de un colorante fluorescente de dos cromóforos, heterocíclico, portador de una función disulfuro -S-S- tales como (I') y ii) en proteger según los métodos clásicos dicha función tiol de (II') con el reactivo Z Y'R para acceder a los colorantes fluorescentes tioles protegidos de la fórmula (II''). El compuesto tiol (II') puede también ser metalado con un metal alcalino o alcalinotérreo Met\* para llevar al colorante fluorescente tiolato de fórmula (II''').
- 10



- 15 con Y' representando un grupo protector de función tiol; representando Met\* un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, particularmente el sodio o el potasio, entendiéndose que cuando el metal es un metal alcalinotérreo, 2 cromóforos con función tiolato-S<sup>-</sup> pueden ser asociados a 1 Metal<sup>2+</sup>, con R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, m, n, G y An<sup>-</sup> tales como se han definido anteriormente; Y' representa un grupo protector de función tiol; y R representa un grupo saliente nucleófilo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o halogenuro.
- 20

- Según otra posibilidad, se puede hacer reaccionar un compuesto tiol protegido (b) por un grupo protector Y' tal como se ha definido anteriormente, preparado según uno de los procedimientos descritos en las obras citadas anteriormente, comprendiendo dicho compuesto tiol protegido al menos una función nucleófila con una cantidad suficiente, preferiblemente equimolar, de un "cromóforo fluorescente reactivo" o de un compuesto que comprende tal "cromóforo fluorescente reactivo" (a). En otras palabras (a) comprende una función electrófila para formar una unión covalente Σ como se puede esquematizar a continuación en la preparación de colorantes fluorescentes de la fórmula (II'a), subconjunto de los colorantes fluorescentes (II'):
- 25



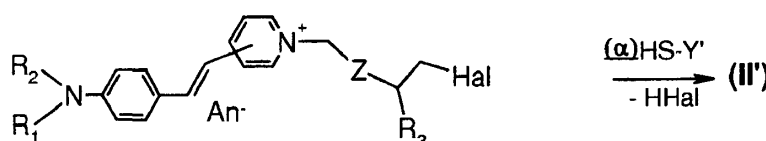
5 con R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Y' y An<sup>-</sup> tales como se han definido anteriormente; R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> representan unas cadenas alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituidos con un grupo ácido carboxílico, una sal de ácido carboxílico, una función éster, o un grupo hidrógeno, m y n son unos números enteros comprendidos entre 1 y 4, representando Nu un grupo nucleófilo de tipo amina; representando E un grupo electrófilo; y Σ el grupo de unión generado después del ataque del nucleófilo sobre el electrófilo.

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

Electrófilos E	Nucleófilos Nu	Enlaces covalentes Σ
Ésteres activados *	Aminas	Carboxamidas
Azoturos de acilos	Aminas	Carboxamidas
Halogenuros de acilos	Aminas	Carboxamidas
Cianuros de acilos	Aminas	Carboxamidas
Anhídridos	Aminas	Carboxamidas
Ácidos carboxílicos	Aminas	Carboxamidas

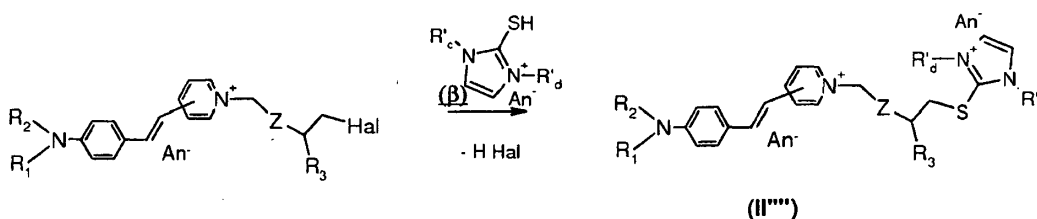
*\*los ésteres activados de fórmula general -CO-Par, con Part representando un grupo saliente tal como oxisuccinimidilo, oxibenzotriazolilo o ariloxi eventualmente sustituido;*

15 Se podrá igualmente utilizar un reactivo tiol (α): comprendiendo Y'-SH un grupo Y' tal como se ha definido anteriormente, cuya función nucleófila SH pueda reaccionar sobre el átomo de carbono en alfa del átomo de halógeno llevado por un cromóforo fluorescente para obtener el colorante fluorescente tiol protegido de la fórmula (II')



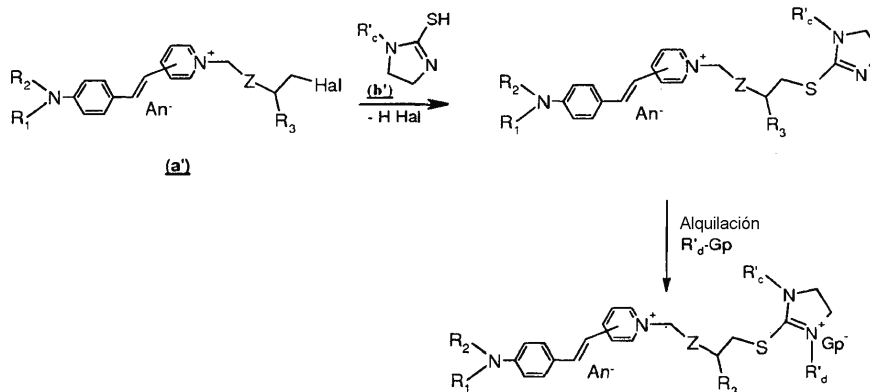
20 con R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, Z, Y', (II') y An<sup>-</sup> tales como se han definido anteriormente, y representando Hal un átomo de halógeno nucleófilo tal como el bromo, el yodo o el cloro.

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



con  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $Z$ ,  $\text{Hal}$  y  $\text{An}$  tales como se han definido anteriormente, representando  $R'_c$  y  $R'_d$  unos grupos alquilo de  $C_1$ - $C_4$ ; representando (II''') un colorante bajo el conjunto de la fórmula (II').

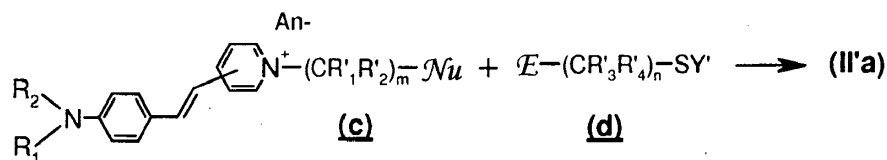
- 5 Otra variante puede permitir acceder a ciertos compuestos (II') a partir de la tiourea cíclica de tipo imidazolina (b'), seguido de la alquilación de dicha imidazolina con la ayuda de  $R'_d$ -Gp, siendo Gp un grupo saliente tal como cloruro, bromuro, tosilato, mesilato:



- 10 con  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $Z$ ,  $R'_c$ ,  $R'_d$ , (II'),  $\text{Hal}$  y  $\text{An}$ , tales como se han definido anteriormente.

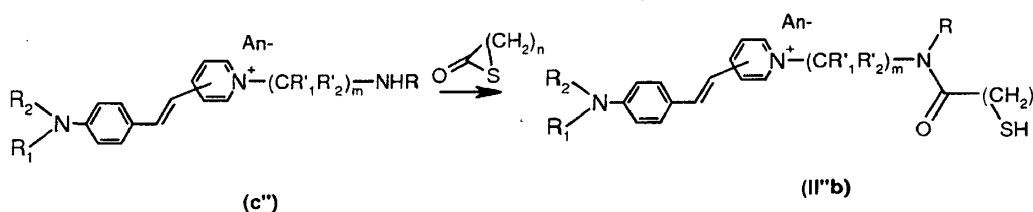
Una variante es utilizar en lugar del halogenuro, que comprende el cromóforo fluorescente (a'), un cromóforo que comprende otro tipo de nucleóforo, tal como el tosilato, mesilato.

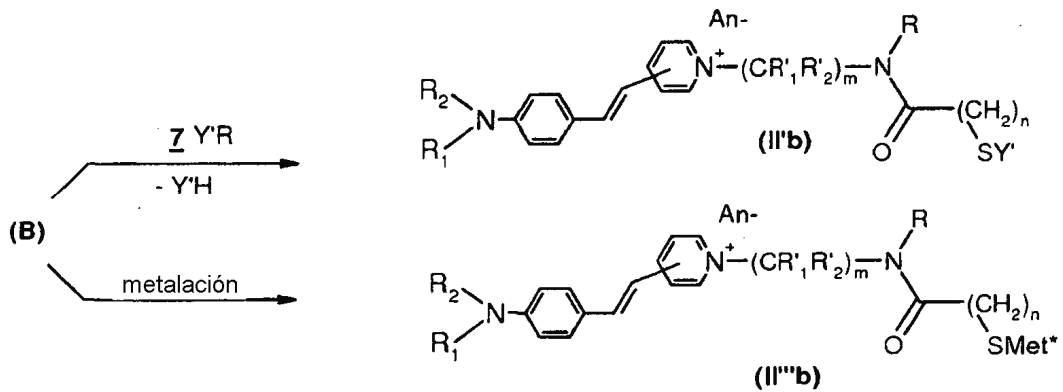
- 15 Conforme a otra posibilidad, se pueden obtener determinados colorantes fluorescentes tioles protegidos (II'a) haciendo reaccionar un compuesto tiol protegido con un compuesto que tiene una función ácido carboxílico activada según los métodos clásicos (por ejemplo reacción con una carbodiimida o con el cloruro de tionilo). Se hace reaccionar entonces el producto resultante (d) con un cromóforo fluorescente que tiene una función nucleófila (c), de tipo amina primaria o secundaria.



- 25 con  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_c$ ,  $R'_d$ ,  $\text{An}$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $Y'$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $E$ ,  $Nu$  y (II'a) tales como se han definido anteriormente.

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



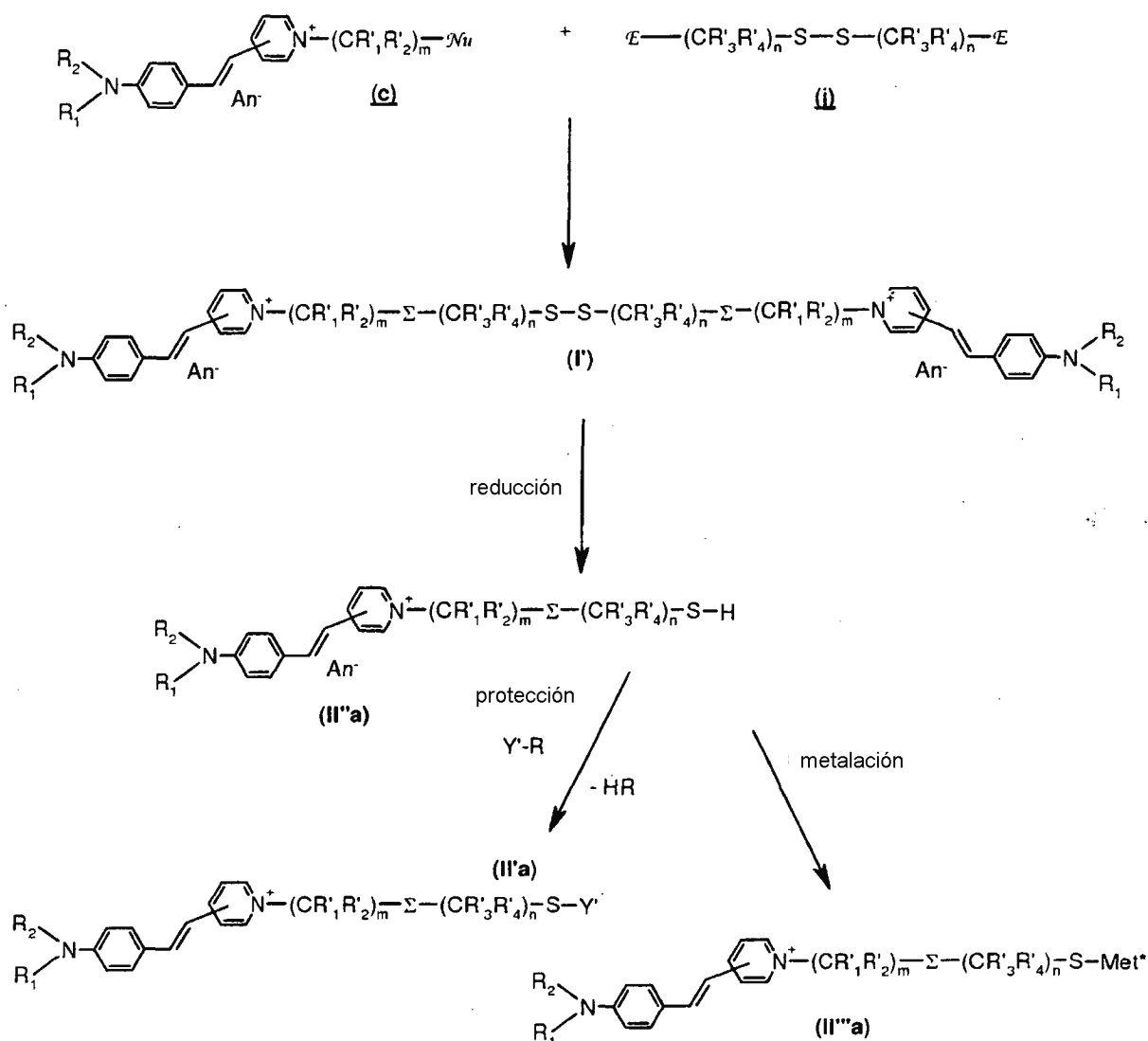


Con  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $Y'$ ,  $Met^*$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $An^-$ , tales como se han definido anteriormente. El derivado tiolactona se selecciona preferiblemente con  $n=3$ .

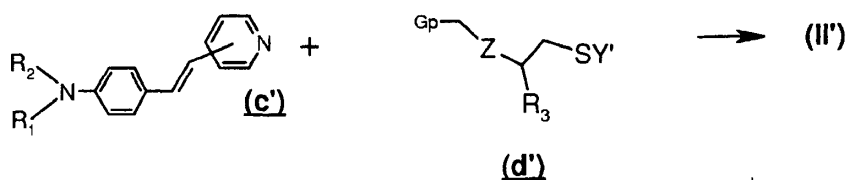
5

Una variante de síntesis es combinar con la primera vía la vía anterior, es decir a partir de dos equivalentes del reactivo nucleófilo (c) con un reactivo dielectrófilo disulfuro (i) es posible generar después de la condensación el producto dicromofórico disulfuro (I), pudiendo este último sufrir una reducción para formar el colorante tiol fluorescente heterocíclico (II'a) que a su vez puede o bien ser protegido para formar el colorante fluorescente tiol protegido (II'a) o bien ser metalado por un metal alcalino para conducir al colorante fluorescente tiol heterocíclico metalado (II'''a):

10

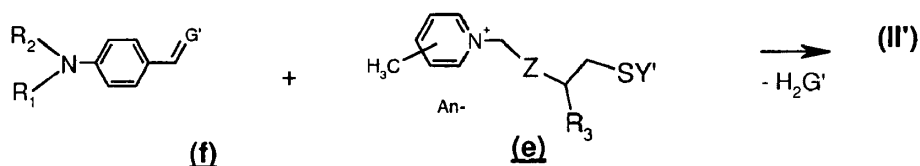


5 Conforme a otra posibilidad, los colorantes fluorescentes tioles protegidos de fórmula (II') se pueden obtener por reacción de un compuesto d' que comprende un grupo tiol protegido por un grupo Y', y un grupo saliente Gp, tal como un grupo halógeno (cloro, bromo) o un grupo hidroxilo activado previamente en grupo saliente nucleófilo como por ejemplo, mesilato, tosilato, triflato o halogenuro con un cromóforo estirilpiridina (c').



10 Con R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, Z, Y', (II') tales como se han definido anteriormente.

15 Conforme a otra posibilidad, los colorantes fluorescentes tioles de fórmula (I) según la invención pueden obtenerse por reacción de un compuesto que comprende un grupo tiol protegido por un grupo Y tal como se ha definido anteriormente, y un grupo electrófilo (f) con un compuesto piridinio que comprende un grupo nucleófilo. A título de ejemplo, se podrá condensar un aldehído o un tioaldehído cuando G' represente un átomo de oxígeno o un azufre con un "metileno activado" tal como el alquilpiridinio (e) para generar un enlace etileno >C=C<. Esta reacción se denomina comúnmente condensación de "Knoevenagel". Por "metilenos activados se subentiende aquellos que comprenden, en la posición 2 o 4 del grupo piridinio, un grupo metileno CH<sub>3</sub>-:



siendo  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $Z$ ,  $Y'$   $An^-$  tales como se han definido anteriormente, y representando  $G'$  un átomo de oxígeno o de azufre.

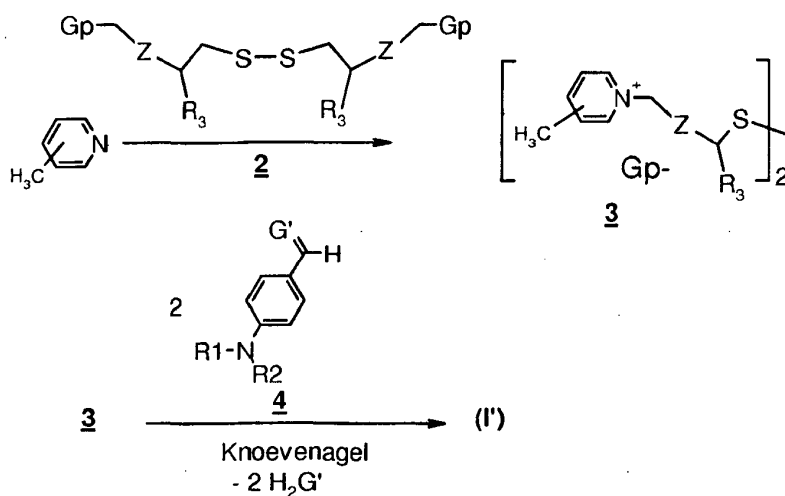
5 Se podrá hacer referencia a la obra *Advanced Organic Chemistry, "Reactions, Mechanisms and Structures"*, J. March, 4ª ed., John Willey & Sons, 1992 o T. W. Greene *"Protective Groups in Organic Synthesis"*, para tener más detalles sobre las condiciones de realización utilizadas para los procedimientos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

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

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

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

25



30 con  $Gp$  representando un grupo saliente nucléfugo, como por ejemplo mesilato, tosilato, triflato o halogenuro. Los contraciones  $Gp^-$  de los compuestos (I'), anteriores pueden ser sustituidos con unos contraciones  $An^-$  de otras naturalezas a partir de los métodos conocidos por el experto en la materia, en particular por resina intercambiadora de ión.

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

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

Los colorantes tioles protegidos pueden ser desprotegidos por vías clásicas, tales como las descritas en las obras

"Protective Groups in Organic Synthesis", T. W. Greene, John Wiley & Sons ed., NY, 1981; "Protecting Groups", P. Kocienski, Tieme, 3ª ed., 2005.

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

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

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

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

25 Entre los colorantes directos naturales, se puede citar la lawsona, la juglona la alizarina, la purpurina, el ácido carmínico, el ácido kermésico, la purpurogalina, el protocatecaldehído, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina, la apigenidina. Se pueden utilizar asimismo los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales, y en particular las cataplasmas o extractos a base de henna.

30 La composición tintórea puede contener una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores convencionalmente utilizados para el teñido de las fibras queratínicas.

35 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 las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos y sus sales de adición.

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

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

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

55 El medio apropiado para el teñido, denominado también soporte del tinte, es un medio cosmético generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y de al menos un disolvente orgánico. A título de disolvente orgánico, se pueden citar por ejemplo los alcanoles inferiores de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tales como el etanol y el isopropanol; los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monoetiléter y el monometiléter de dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

60 Los disolventes diferentes del agua, cuando están presentes están, preferentemente, presentes en unas proporciones preferentemente comprendidas entre el 1 y el 40% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso aproximadamente. Los disolventes, incluido el agua, están presentes, preferentemente, en proporciones preferentemente comprendidas entre el 1 y el 99% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 95% en peso aproximadamente.

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

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

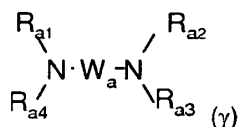
15 Los adyuvantes anteriores están en general presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

Por supuesto, el experto en la técnica se preocupará de seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente relacionadas con la composición de  
20 teñido conforme a la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

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

Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a título de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos, como el ácido acético, el ácido tártrico, el ácido cítrico, el ácido láctico, los ácidos sulfónicos.  
30

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



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

40 La composición tintórea puede presentarse en formas diversas, tales como en forma de líquido, de crema, de gel, o en cualquier otra forma apropiada para realizar un teñido de las fibras queratínicas, y en particular del cabello.

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

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

Este pre-tratamiento puede ser de corta duración, en particular de 1 segundo a 30 minutos, preferentemente de 1 minuto a 15 minutos con un agente reductor, tal como se ha citado anteriormente.

60 Según otro procedimiento, la composición comprende al menos un colorante fluorescente de la fórmula (I) y contiene también al menos un agente reductor tal como se ha definido anteriormente. Esta composición se aplica entonces al



cabello.

5 Cuando el colorante fluorescente tiol de fórmula (I) con  $n=m=1$  comprende un grupo Y protector de la función tiol, el procedimiento de la invención puede estar precedido de una etapa de desprotección que pretende restituir *in situ* la función SH.

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

Y: grupo protector	desprotección
alquilcarbonilo,	pH>9
arilcarbonilo,	pH>9
alcoxicarbonilo,	pH>9
ariloxicarbonilo,	pH>9
arilalcoxicarbonilo	pH>9
(di)(alquil)aminocarbonilo,	pH>9
(alquil)arilaminocarbonilo	pH>9
Arilo eventualmente sustituido, tal como el fenilo,	pH>9
heteroarilo monocíclico de 5, 6 o 7 miembros, tal como el oxazolío;	pH>9
heteroarilo bicíclico de 8 a 11 miembros, tales como el benzoimidazolío, o el benzoxazolío	pH>9

10 La etapa de desprotección puede igualmente ser realizada durante una etapa de pre-tratamiento del cabello como, por ejemplo, el pre-tratamiento reductor del cabello.

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

20 Según otro procedimiento, la composición que comprende al menos un colorante fluorescente de la fórmula (I) contiene también al menos un agente reductor tal como se ha definido anteriormente. Esta composición se aplica entonces sobre el cabello.

25 Según otra variante, el agente reductor se aplica en post-tratamiento, después de la aplicación de la composición que contiene al menos un colorante fluorescente de la fórmula (I). La duración del post-tratamiento con el agente reductor puede ser corta, por ejemplo de 1 segundo a 30 minutos, preferentemente de 1 minuto a 15 minutos, con un agente reductor tal como se ha descrito anteriormente. Según un modo de realización particular, el agente reductor es un agente de tipo tiol o borohidruro tal como se ha descrito anteriormente.

Un modo de realización particular de la invención se refiere a un procedimiento en el que el colorante fluorescente de fórmula (I) se puede aplicar directamente al cabello sin reductores, libre de pre- o post-tratamiento reductores.

30 Se puede asociar eventualmente un tratamiento con un agente oxidante. Se podrá utilizar cualquier tipo de agente oxidante clásico en el campo. Así, se puede seleccionar entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, los persales tales como los perboratos y los persulfatos, así como las enzimas entre las cuales se pueden citar las peroxidasas, las oxido-reductasas de 2 electrones, tales como las uricasas y las oxigenasas de 4 electrones, como las lacasas. La utilización del peróxido de hidrógeno es particularmente preferida.

35 Este agente oxidante se puede aplicar sobre las fibras antes o después de la aplicación de la composición que contiene por lo menos un colorante fluorescente de la fórmula (I). Un modo particular de la invención se refiere al procedimiento de la invención que comprende una etapa suplementaria que consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas un agente oxidante.

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

45 La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimientos, o "kit" de teñido en el que un primer compartimiento contiene una composición tintórea que comprende al menos un colorante fluorescente de la fórmula (I) y un segundo compartimiento contiene un agente reductor capaz de reducir las funciones disulfuros de las

materias queratínicas y/o del colorante fluorescente disulfuro de la fórmula (I), cuando n vale 2 y m vale 0.

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

5 Se refiere igualmente a un dispositivo de varios compartimientos en el que un primer compartimiento contiene una composición tintórea que comprende al menos un colorante fluorescente de la fórmula (I); un segundo compartimiento contiene un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro de las materias queratínicas y/o del colorante fluorescente disulfuro de la fórmula (I) cuando n vale 2 y m vale 0; y un tercer compartimiento contiene un agente oxidante.

10 Alternativamente, el dispositivo de teñido contiene un primer compartimiento que contiene una composición tintórea que comprende al menos un colorante fluorescente tiol protegido de fórmula (I) cuando n=m=1 y un segundo compartimiento que contiene un agente capaz de desproteger el tiol protegido para liberar el tiol.

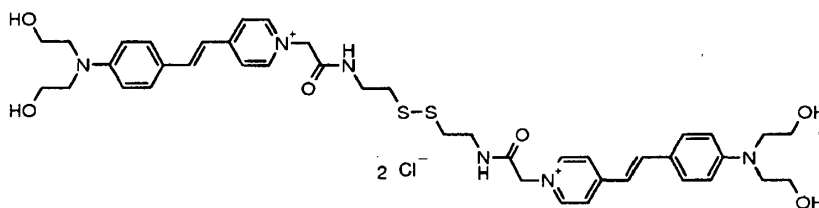
15 Cada uno de los dispositivos mencionados antes puede estar equipado de un medio que permita administrar sobre el cabello la mezcla deseada, por ejemplo tal como los dispositivos descritos en la patente FR2 586 913.

20 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin, no obstante, presentar un carácter limitativo. Los colorantes fluorescentes tioles de los ejemplos siguientes se caracterizaron por completo mediante los métodos espectroscópicos y espectrométricos clásicos.

EJEMPLOS

25 Ejemplos de síntesis

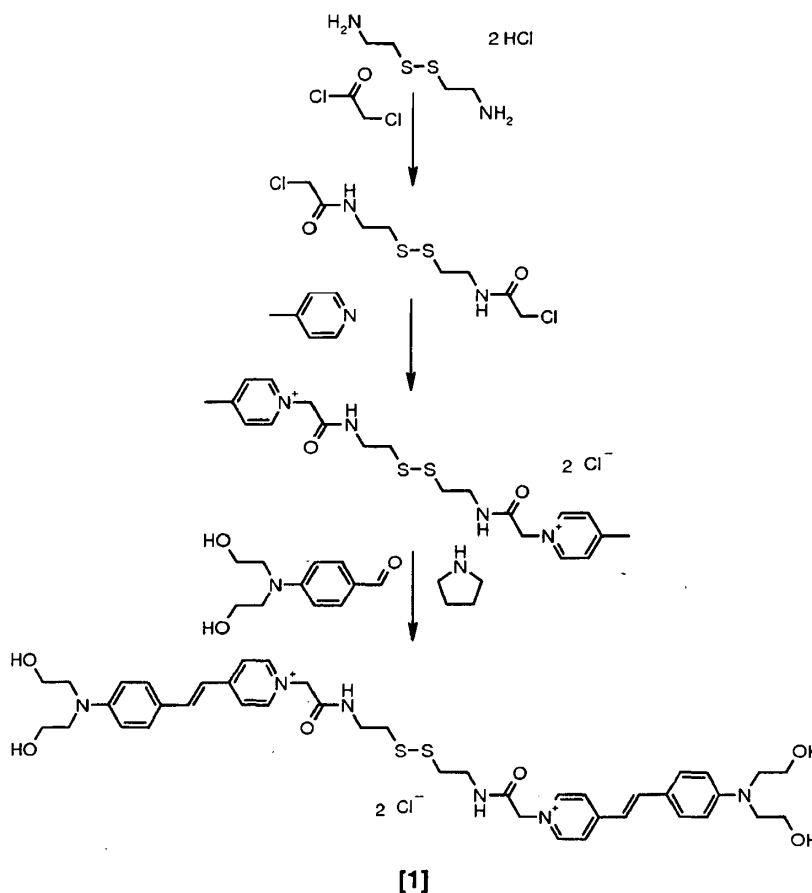
Ejemplo 1: síntesis del dicloruro de 1,1'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]]bis[4-(-2-[bis(2-hidroxi-etil)amino]fenil)vinil]piridinio]



**[1]**

Esquema de síntesis

30



Etapa 1: Síntesis del N,N'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-cloroacetamida)

- 5 Se disuelven 40,3 g de diclorhidrato de cistamina en 100 ml de agua, se añaden 32 ml de sosa al 35% (pH 9,7) y se disminuye la temperatura a 5°C. Se introducen 33,5 ml de cloruro de cloroacetilo gota a gota, manteniendo la temperatura inferior a 10°C y manteniendo el pH entre 7,9 y 9,3 mediante adición de sosa. El medio se mantiene agitado a temperatura ambiente durante 2h. El precipitado se filtra, se lava mediante 5 x 150 ml de agua y después se seca al vacío en presencia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Se recogen 35,3 g de polvo blanco. Los análisis indican que el producto es conforme.
- 10

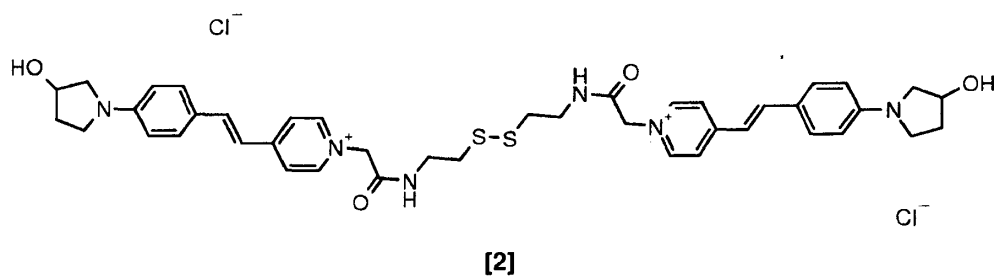
Etapa 2: Síntesis del dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis(4-metilpiridinio)

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

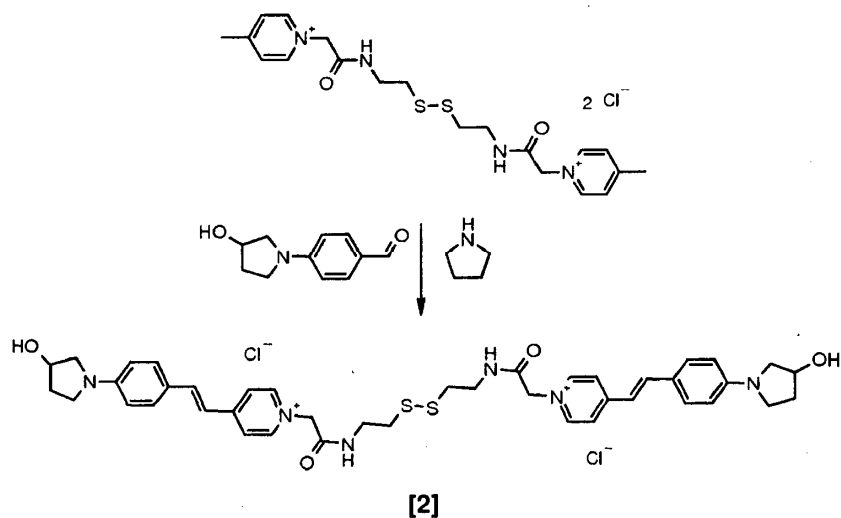
- 20 Etapa 3: Síntesis del dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis[4-(2-{4-[bis(2-hidroxietyl)amino]fenil}vinil)piridinio] [1]

- 25 Se ponen en solución 837 mg de 4-[bis(2-hidroxi-etyl)-amino]-benzaldehído, 328 µl de pirrolidina, 232 µl de ácido acético y 490 mg de dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis(4-metilpiridinio) en 10 ml de isopropanol y se mantienen agitados a temperatura ambiente durante 3h30 min. La mezcla se vierte sobre 50 ml de solución de diclorometano/acetona 1:1. Un aceite se decanta y se seca al vacío. Se recogen 442 mg de polvo negro. Los análisis muestran que el producto es conforme.

- 30 Ejemplo 2: dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis(4-{2-[4-(3-hidroxi-pirrolidin-1-il)fenil]vinil}piridinio)

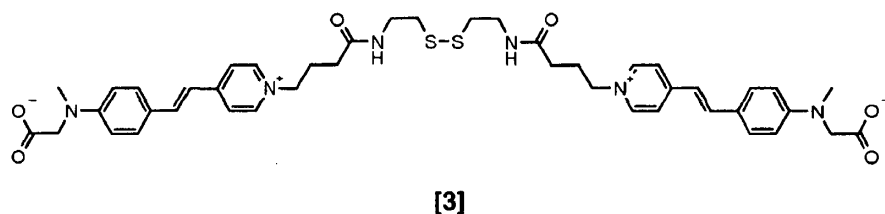


Esquema de síntesis

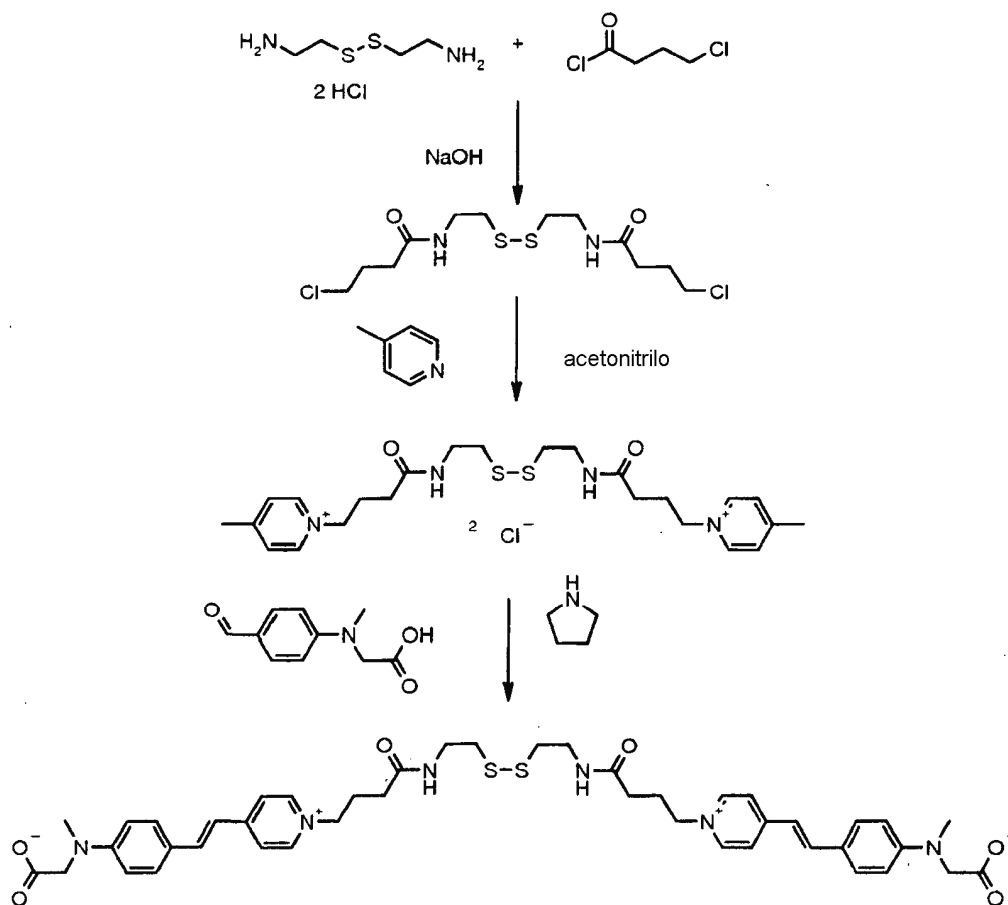


5 Se ponen en solución 19,88 g de 4-(3-hidroxipirrolidin-1-il)benzaldehído, 7,17 g de pirrolidina, 6,05 g de ácido acético y 24,8 g de dicloruro de 1,1'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]]bis(4-metilpiridinio) en 200 ml de etanol y se mantienen agitados a temperatura ambiente durante 48h. La mezcla se filtra, se lava con 3 veces 100 ml de isopropanol. Se recogen 43,19 g de polvo negro y después se recristalizan en una mezcla de 200 ml de etanol, 10 50 ml de metanol y 25 ml de agua. Después de la filtración y del secado al vacío, se obtienen 35,8 g de polvo rojo ladrillo. Los análisis muestran que el producto es conforme.

15 Ejemplo 3: síntesis del diacetato de 2,2'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)piridinio-1,4-diil]eten-2,1-diil]benzen-4,1-diil(metilimino)]



Esquema de síntesis



**Etapas 1:** síntesis del *N,N'*-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-clorobutanamida)

- 5 Se solubilizan 60 g de hidrocloreto de cistamina en 500 ml y se enfrían a 5°C. El pH de 10 se alcanza mediante adición de NaOH (30% aq.). A una solución de cloruro 4-clorobutanóilo (105 g) en THF anhidro (500 ml), se añade gota a gota NaOH aq. (30%) a fin de mantener el pH a aproximadamente 7. Después de que la reacción sea estabilizada a un pH de 7, la mezcla se deja durante 3 días a temperatura ambiente. La fase acuosa se extrae mediante 3 x 500 ml de diclorometano asociado a la fase de THF y después se seca sobre sulfato de sodio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- 10 Después de la filtración y del secado, se recogen 41 g de polvo blanco. Los análisis son conformes con el producto esperado.

**Etapas 2:** Síntesis del dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]}bis(4-metil-piridinio)

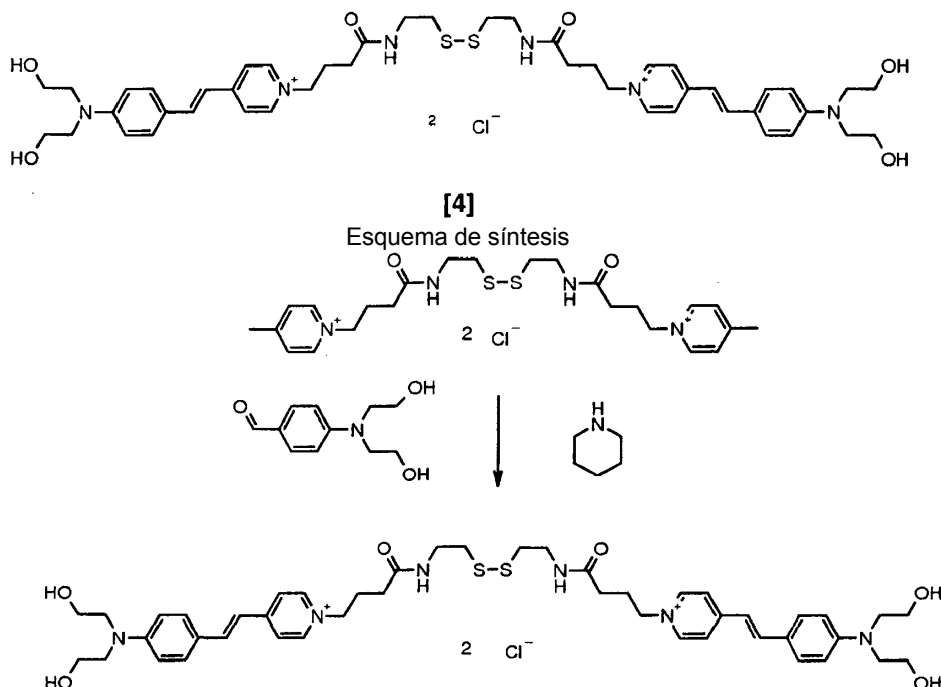
- 15 Se dispersan 30 g de *N,N'*-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-clorobutanamida) en 100 ml de acetonitrilo, se añaden 20,2 ml de 4-pirolina en la mezcla de reacción bajo agitación a 80°C durante 2 días. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el disolvente se evapora y el aceite resultante se lava varias veces con acetato de etilo. Se obtienen 44,2 g de sólido marrón claro. Los análisis son conformes con la estructura del compuesto esperado.

- 20 **Etapas 3:** Síntesis del diacetato de 2,2'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]piridinio-1,4-diil}eten-2,1-diilbencen-4,1-diil(metilimino)}

- Se mezclan 16,7 g de ácido [(4-formilfenil)(metil)amino]acético y 6,3 g de pirrolidina en 50 ml de isopropanol a 80°C. Después de 15 min. de agitación, se añaden 1,46 g de pirrolidina seguido de la adición de una solución de 22,5 g de dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]}bis(4-metilpiridinio) en 100 ml de isopropanol. La mezcla de reacción se calienta durante 2h, después la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente, y después se vierte en 1,4 l de acetona. Se forma entonces un precipitado. Este último se filtra bajo argón, se lava 3 veces con 170 ml de acetona y después se seca. El sólido resultante se dispersa en 400 ml de isopropanol y 400 ml de agua y después se añaden 1,2 l de acetona. El aceite residual se disuelve en 50 ml de metanol y se añaden 750 ml de acetona. Se tritura un aceite marrón claro pegajoso con la ayuda de 500 ml de acetona, se filtra y se seca. Se recogen 20,5 g de polvo negro. Los análisis son conformes con la estructura del producto esperado. RMN <sup>1</sup>H CD<sub>3</sub>OD
- 25
- 30

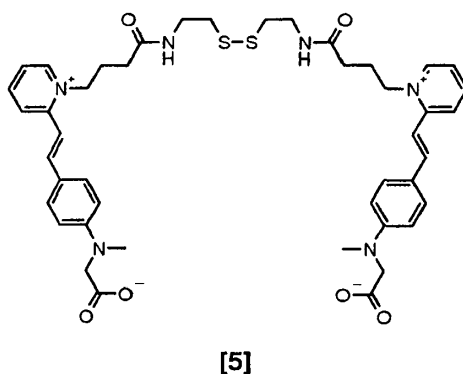
ppm: 2,33 (m, 4H), 2,48 (t, 4H), 2,98 (t, 4H), 3,31 (s, 6H), 3,59 (t, 4H), 4,54 (t, 4H), 6,83 (d, 4H), 6,99 (d, 2H), 7,59 (d, 4H) 7,75 (d, 2H), 7,86 (d, 4H), 8,56 (d, 4H).

5 Ejemplo 4: síntesis del dicloruro de 1,1'-[disulfanodilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]]bis{4-[2-{4-[bis-(2-hidroxi-etil)amino]fenil}etenil]piridinio}dicloruro



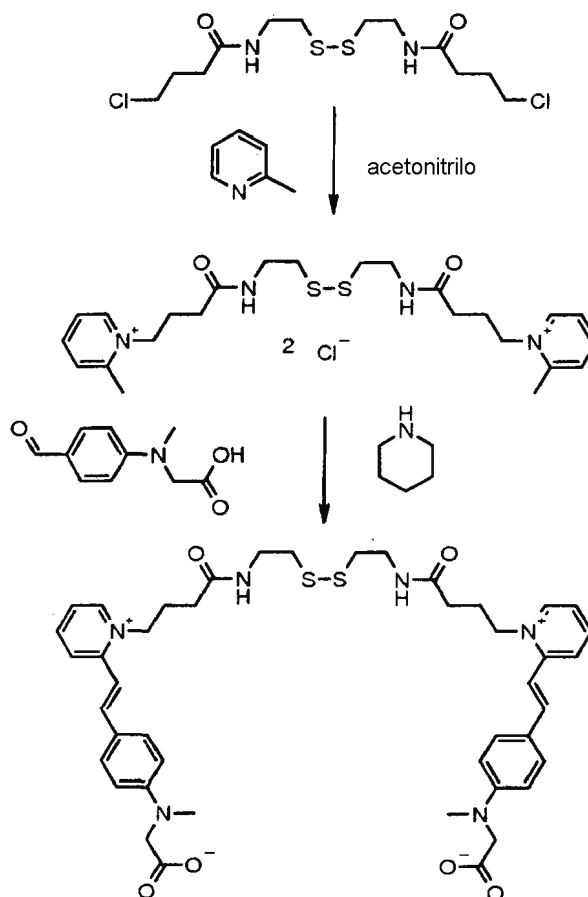
10 Se mezclan juntos 20 g de 1,1'-[disulfanodilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]]bis(4-metilpiridinio)dicloruro, 1,8 ml de piperidina y 16 g de 4-[bis-(2-hidroxi-etil)amino]-benzaldehído en 60 ml de isopropanol a 70°C durante 18h bajo agitación. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el sobrenadante se retira, el aceite resultante se lava 3 veces en isopropanol caliente (100 ml, 2h a 80°C). El aceite se diluye en 500 ml de agua, helada y liofilizada. Se recogen 24 g de polvo rojo "escamoso". Los análisis son conformes con la estructura del producto esperado. RMN <sup>1</sup>H CD<sub>3</sub>OD ppm: 2,25 (m, 4H), 2,36 (t, 4H), 2,81 (t, 4H), 3,45 (t, 4H), 3,64 (t, 8H), 3,76 (t, 8H), 4,46 (t, 4H), 6,83 (d, 4H), 7,07 (d, 2H), 7,59 (d, 4H), 7,82 (d, 2H), 7,96 (d, 4H), 8,57 (d, 4H), LC/MS gradiente ACONH<sub>4</sub> 20mM->CH<sub>3</sub>CN 10 min. ESI+ m/z=429

20 Ejemplo 5: síntesis del diacetato de 2,2'-[disulfanodilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)piridinio-1,2-diiletén-2,1-diilbencen-4,1-diil(metilimino)]]



Esquema de síntesis

25



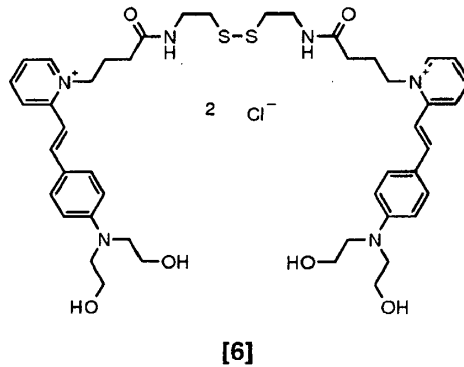
Etapa 1: Síntesis del dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]}bis(2-metil-piridinio)

- 5 Se dispersan 1,13 g de *N,N'*-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-clorobutanamida) en 0,5 ml de *N*-metilpirrolidiona y 2,5 ml de acetonitrilo, después se calientan a 50°C. Se añaden entonces 0,71 ml de picolina y se agita la mezcla de reacción durante 5 días a 50°C. Se añaden algunos miligramos de carbonato de cesio y 0,35 ml de 2-picolina. Después de 1 día a 65°C, la mezcla de reacción se vierte en 50 ml de acetonitrilo. La goma resultante se lava varias veces con acetato de etilo, se solubiliza en etanol, se filtra y se seca al vacío. Se recogen 0,95 g de sólido beige. Los análisis son conformes con la estructura del compuesto esperado. LC/MS gradiente ACONH<sub>4</sub>20mM->CH<sub>3</sub>CN 10 min. ESI+ m/z= 238 (dicatión)

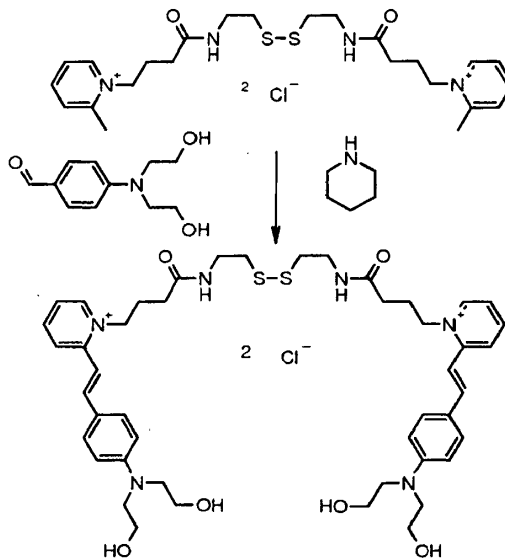
Etapa 2: Síntesis del diacetato de 2,2'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)piridinio-1,2-diiletén-2,1-diilbencen-4,1-diil(metilimino)]}

- 15 Se mezclan 0,35 g de ácido [(4-formilfenil)(metil)amino]acético, 0,47 g de dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis-[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]}bis(4-metilpiridinio) y 42 µl de piperidina en 3 ml de metanol a 70°C durante 2h. La mezcla de reacción se vierte en 25 ml de acetato de etilo y después el precipitado se filtra y se seca. Se obtiene un polvo negro. Los análisis son conformes con la estructura del producto esperado. LC/MS gradiente ACONH<sub>4</sub> 20mM->CH<sub>3</sub>CN 10 min. ESI+ m/z=413

Ejemplo 6: síntesis del dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]}bis{2-[2-{4-[bis(2-hidroxietil)amino]fenil]etenil]piridinio}



Esquema de síntesis



5

Se añaden 0,37 g de 4-[bis-(2-hidroxi-etil)-amino]-benzaldehído, 0,47 g de dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(4-oxobutano-4,1-diil)]}bis(4-metilpiridinio) y 42  $\mu$ l de piperidina en 3 ml de metanol a 70°C durante 2h. La mezcla de reacción se vierte en 25 ml de acetato de etilo y el precipitado se filtra y después se seca. Se obtiene un polvo negro. Los análisis son conformes con la estructura del producto esperado. LC/MS gradiente ACONH<sub>4</sub> 20mM->CH<sub>3</sub>CN 10 min. ESI+ m/z=429

10

EJEMPLO DE COLORACIÓN

15 Ejemplo 1: Procedimiento de coloración - compuesto [1]

Preparación de una composición A

Compuesto [1]	5x10 <sup>-4</sup> mol%
Alcohol bencílico	4 g
Polietilenglicol 60E	6 g
Hidroxietilcelulosa	0,7 g
Alquilpoliglucósido en solución acuosa al 65% de MA	4,5 g
Agua desmineralizada	csp 100g

20 Preparación de una composición B

Ácido tioglicólico	1M
--------------------	----



Hidróxido de sodio	csp pH 8,5
Agua desmineralizada	csp 100g

En el momento de su empleo, se mezclan las composiciones A (9 ml) y B (1 ml), después se aplican las fórmulas sobre mechones de cabello blanco natural con el 90% blanco (BN), blanco permanentado (BP) o cabello oscuro de altura de tono 4 (HT4). El tiempo de reposo es de 20 minutos a temperatura ambiente TA.

Después del aclarado con agua corriente se aplica un fijador (Dulcia Vital II®) diluido por 10 con el agua durante 5 minutos a TA. Después del aclarado con agua corriente y del lavado con champú, los mechones se secan al aire libre y se observa un aclaramiento del cabello oscuro así tratado: el mechón HT4 se ha vuelto visualmente más claro que unos mechones control no tratados. Los mechones de cabello blanco se tiñen con unos matices intensos.

*Observaciones visuales*

Durante el aclarado y de los lavados con champú del ejemplo [1] no aparece ningún desteñido visible, la espuma de los lavados con champú y las aguas del aclarado son prácticamente incoloras.

El color observado se conserva sobre los colores BN y BP y el efecto de aclaramiento permanece visible en el cabello HT4 lavado con champú.

*Ensayo de resistencia a los lavados con champú*

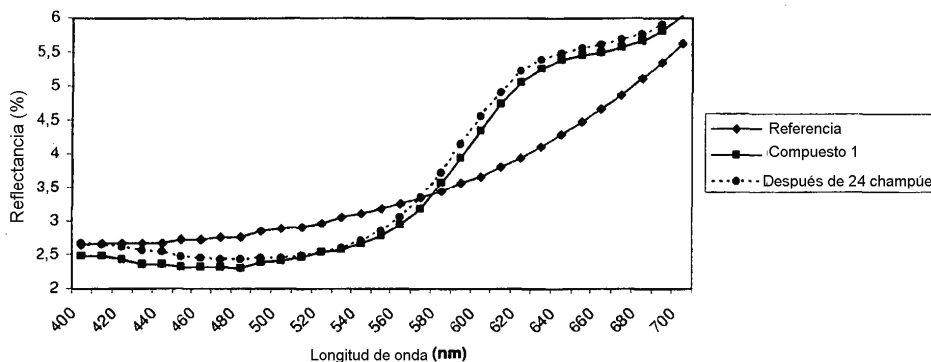
Los mechones tratados se lavan mediante una serie de 24 lavados con champú. Se observa que la espuma de los lavados con champú no está coloreada o muy poco coloreada, y que el color no se desvanece con el tiempo en los mechones BN y BP. El efecto de aclaramiento permanece también intacto.

*Resultados de reflectancia para evaluar el aclaramiento óptico:*

Los resultados del aclaramiento de las composiciones conformes a la invención se expresaron en función de la reflectancia del cabello. Estas reflectancias se comparan con la reflectancia de un mechón de cabellos no tratados de altura de tono HT4.

La reflectancia se mide mediante un aparato de espectrofotocolorimetría KONIKA-MINOLTA®, CM 3600d y después de la irradiación del cabello con una luz visible en la gama de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros.

Reflectancia de los mechones HT4 tratados con el colorante 1 en la aplicación y después de 24 lavados con champú.



Se observa en primer lugar que la reflectancia de un mechón de cabellos tratado con una composición según la invención es superior a la del cabello no tratado. Muy particularmente, la reflectancia de los mechones tratados con el colorante [1] es claramente superior a la del mechón de referencia en el intervalo de longitud de ondas superior a 580nm. Los mechones tratados mediante este compuesto aparecen por lo tanto más claros. Se constata igualmente que el efecto se conserva perfectamente después de 24 lavados con champú.

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

El color de los mechones se evaluó en el sistema L\*a\*b\* mediante un espectrocolorímetro CM 3600D MINOLTA®, (Illuminant D65).

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

5 La variación de la coloración entre los mechones de cabellos HT4, teñidos y lavados, se mide mediante ( $\Delta E$ ) según la ecuación siguiente:

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

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

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

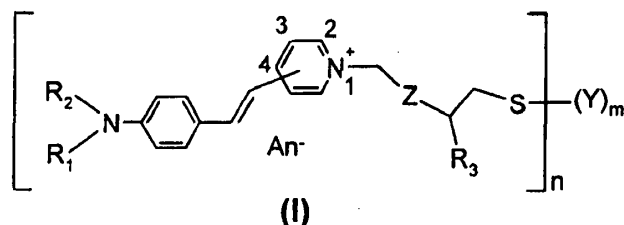
	L*	a*	b*	dE*
Referencia BN	59,9	1,1	11,5	-----
Compuesto 1	36,3	38,1	23,8	45,6
Después de 24 lavados con champú	39,0	37,7	21,9	43,4
Referencia BP	58,6	0,7	12,2	-----
Compuesto 1	32,4	40,8	26,1	49,9
Después de 24 lavados con champú	31,8	40,2	23,6	49,1

Los cabellos blancos naturales y blancos permanentados se tiñen de rojo naranja brillante. Los valores evolucionan muy poco después de los lavados con champú, teniendo en cuenta el número de los sucesivos lavados con champú.

20

## REIVINDICACIONES

1. Colorante fluorescente de fórmula (I):



5

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

fórmula (I) en la que:

10

\* R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sustituido por uno o más grupos hidroxilo o -C(O)OR', con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o también un grupo -C(O)-O<sup>-</sup>, y en este último caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente;

15

\* R<sub>2</sub> representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> eventualmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo;

20

\* o bien los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman, junto con el átomo de nitrógeno que lo porta, un radical heterociclo saturado sustituido al menos con un grupo hidroxilo, (poli)hidroxi-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y/o -C(O)OR', con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o también un grupo -C(O)-O<sup>-</sup>, y en este caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente;

25

\* R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo -C(O)OR'', con R'' representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o también R<sub>3</sub> representa un grupo -C(O)-O<sup>-</sup>, y en este caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente;

30

\* n vale 1 ó 2;

\* m vale 0 ó 1;

35

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

\* Y representa: i) un átomo de hidrógeno, ii) un metal alcalino, iii) un metal alcalinotérreo, iv) un grupo amonio: N<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, un grupo fosfonio: P<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup> con R<sup>α</sup>, R<sup>β</sup>, R<sup>γ</sup> y R<sup>δ</sup>, idénticos o diferentes, que representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), o v) un grupo protector de función tiol;

40

entendiéndose que:

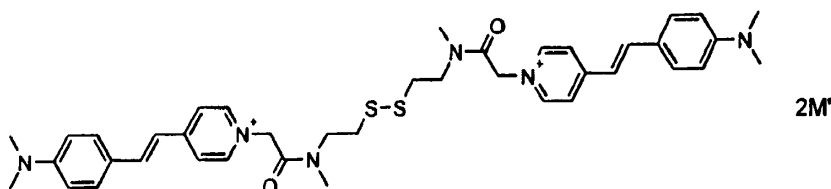
- el enlace entre el anillo piridinio y el doble enlace del grupo estirilo está posicionado en la posición 2 o 4 del piridinio;

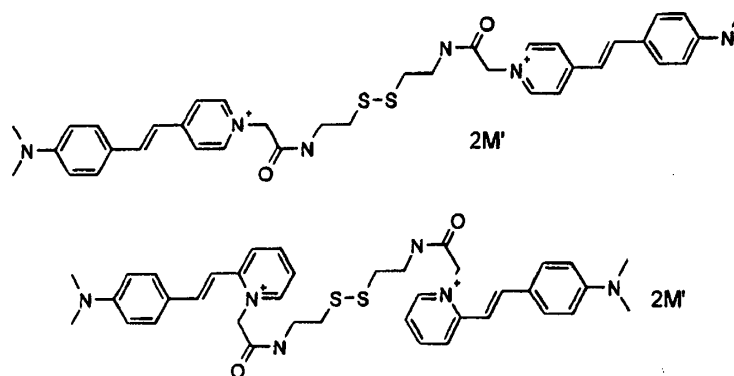
45

- cuando n=1, m=1 entonces Y representa de i) a v) tal como se ha definido anteriormente, y cuando n=2 entonces m=0,

- cuando el compuesto de la fórmula (I) contiene otras partes catiónicas, este se encuentra asociado con uno o más contraiones aniónicos que permiten alcanzar la electroneutralidad de la fórmula (I); y entendiéndose que el compuesto de la fórmula (I) es diferente de los compuestos siguientes:

50





- 5 con M' un contraión aniónico.
2. Colorante fluorescente tiol de fórmula (I) según la reivindicación anterior, en el que Y representa un átomo de hidrógeno, o un metal alcalino.
- 10 3. Colorante fluorescente tiol de fórmula (I) según la reivindicación 1 en el que Y representa un grupo protector.
4. Colorante fluorescente tiol de fórmula (I) según la reivindicación anterior, en el que Y representa un grupo protector seleccionado entre los radicales siguientes:
- 15
- alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonilo;
  - alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-tiocarbonilo;

20

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

25

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

30

  - arilcarbonilo;
  - ariloxicarbonilo;

35

  - 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;

40

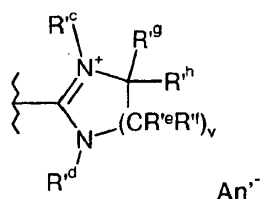
  - carboxi;
  - SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; M<sup>+</sup>, con M<sup>+</sup> representando un metal alcalino o bien An<sup>-</sup> de la fórmula (I) y M<sup>+</sup> están ausentes;

45

  - arilo eventualmente sustituido;
  - heteroarilo eventualmente sustituido;
  - heterocicloalquilo eventualmente sustituido, eventualmente catiónico,

50

  - el grupo siguiente:



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

▪ isotiuronio;

10 ▪  $-C(NR^cR^d)=N^+R^eR^f$ ;  $An^-$  con  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$  y  $R^f$ , idénticos o diferentes que representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo( $C_1$ - $C_4$ ) y  $An^-$  es tal como se ha definido anteriormente;

▪ isotiourea;

15 ▪  $-C(NR^cR^d)=NR^e$ ;  $An^-$  con  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$  y  $An^-$  tales como se han definido anteriormente;

▪ (di)aril-alquilo( $C_1$ - $C_4$ ) eventualmente sustituido;

▪ (di)heteroaril-alquilo( $C_1$ - $C_4$ ) eventualmente sustituido;

20 ▪  $-CR^1R^2R^3$  con  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  idénticos o diferentes, que representan un átomo de halógeno o un grupo seleccionado entre:

25 i) alquilo( $C_1$ - $C_4$ );

ii) alcoxi( $C_1$ - $C_4$ );

iii) arilo eventualmente sustituido;

30 iv) heteroarilo eventualmente sustituido;

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

35 ▪ cíclico estéricamente bloqueado; y

▪ alcoxialquilo eventualmente sustituido.

40 5. Colorante fluorescente tiol de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $Y$  representa un metal alcalino o un grupo protector seleccionado entre:

➤ alquil( $C_1$ - $C_4$ )carbonilo;

➤ arilcarbonilo;

45 ➤ alcoxi( $C_1$ - $C_4$ )-carbonilo;

➤ ariloxycarbonilo;

50 ➤ aril-alcoxi( $C_1$ - $C_4$ )-carbonilo;

➤ (di)(alquil)( $C_1$ - $C_4$ )-aminocarbonilo;

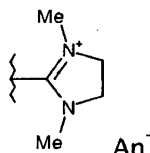
➤ (alquil)( $C_1$ - $C_4$ )-arilaminocarbonilo;

55 ➤ arilo eventualmente sustituido;

➤ heteroarilo monocíclico catiónico de 5 o 6 miembros eventualmente sustituido por uno o más, idénticos o diferentes, grupos alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

5 ➤ heteroarilo bicíclico catiónico de 8 a 11 miembros eventualmente sustituido por uno o más, idénticos o diferentes, grupos alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

➤ heterociclo catiónico de la fórmula siguiente:



10 ➤ isotiouronio;

➤ -C(NH<sub>2</sub>)=N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>; An<sup>-</sup>;

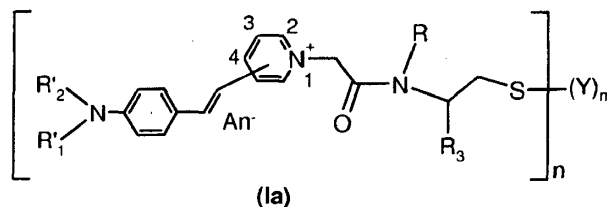
15 ➤ isotiourea

➤ -C(NH<sub>2</sub>)=NH; y

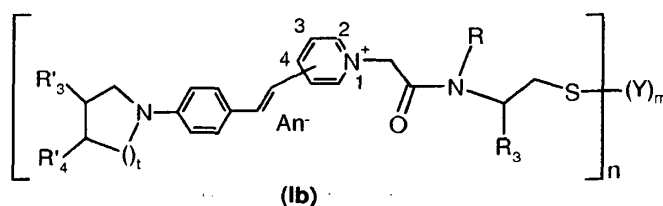
20 ➤ SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, M<sup>+</sup>, con M<sup>+</sup> representando un metal alcalino o bien An<sup>-</sup> de la fórmula (I) y M<sup>+</sup> están ausentes.

6. Colorante fluorescente disulfuro según la reivindicación 1, de fórmula (I) que presenta un eje de simetría C<sub>2</sub> entre los dos átomos de azufre del radical central disulfuro.

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



(Ia)



(Ib)

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

fórmulas (Ia) y (Ib) con:

35 \* R'<sub>1</sub>, representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por uno o más grupos hidroxilo, o un grupo -C(O)-O<sup>-</sup>;

\* R'<sub>2</sub>, representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo;

40 \* R'<sub>3</sub>, y R'<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo hidroxi-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o -C(O)OR', con R' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bien un grupo -C(O)-O<sup>-</sup> y en este caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente, entendiéndose que uno solo de estos dos radicales R'<sub>3</sub> o R'<sub>4</sub> puede representar un átomo de hidrógeno;

45 \* R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo -C(O)OR'', con R'' representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bien R<sub>3</sub> representa un grupo -C(O)-O<sup>-</sup> y en este caso un contraión aniónico An<sup>-</sup> está ausente;

\* n vale 1 o 2;

\* m vale 0 o 1;

\* t vale 1 o 2;

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

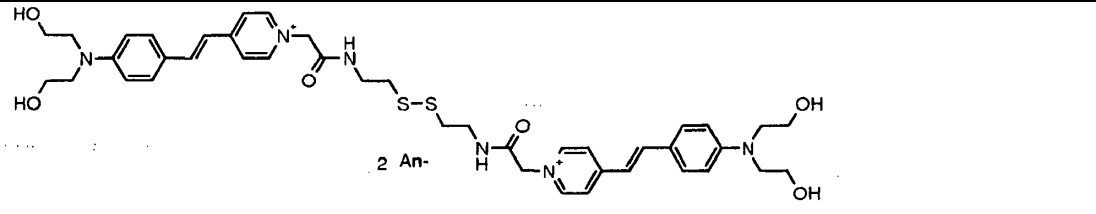
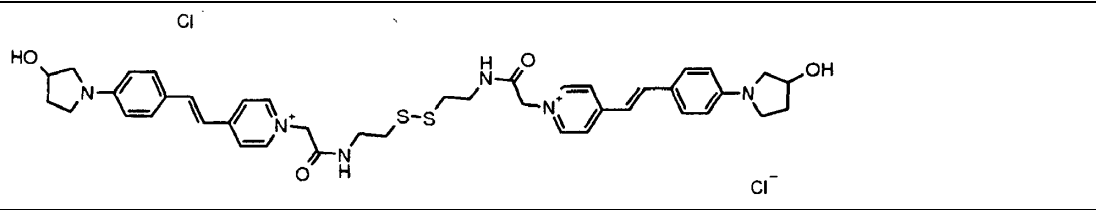
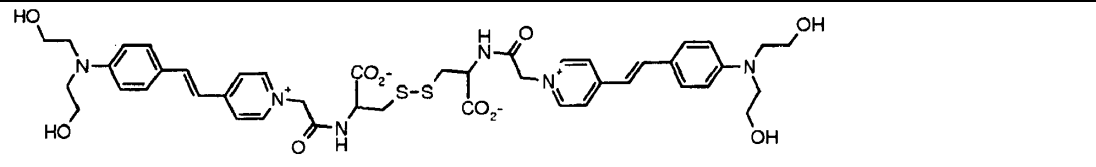
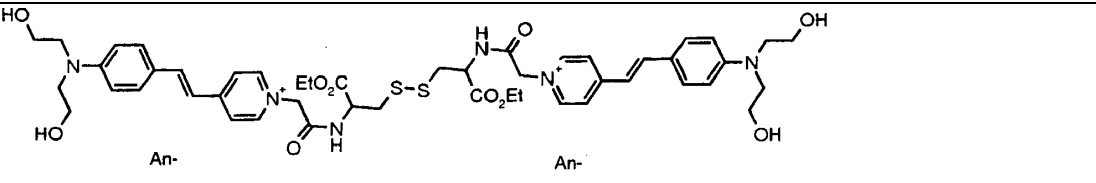
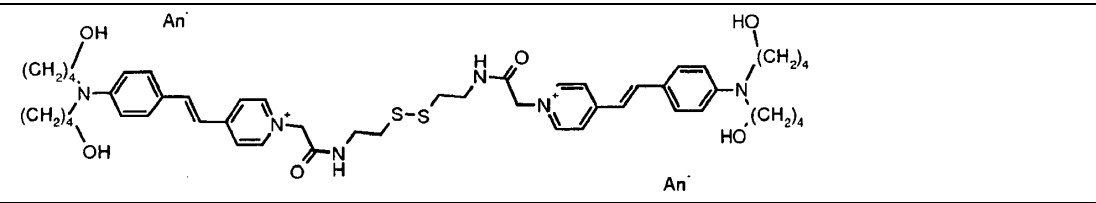
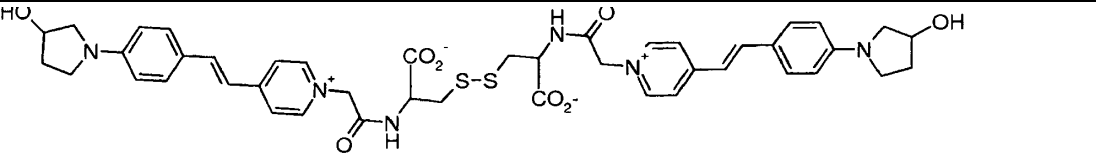
\* Y representa: i) un átomo de hidrógeno; ii) un metal alcalino; iii) un metal alcalinotérreo; iv) un grupo amonio: N<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, An<sup>-</sup> o un grupo fosfonio : P<sup>+</sup>R<sup>α</sup>R<sup>β</sup>R<sup>γ</sup>R<sup>δ</sup>, An<sup>-</sup> con R<sup>α</sup>, R<sup>β</sup>, R<sup>γ</sup> y R<sup>δ</sup>, idénticos o diferentes, que representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y An<sup>-</sup> es tal como se ha definido anteriormente; o v) un grupo protector de función tiol;

entendiéndose que:

- el enlace entre el anillo piridinio y el doble enlace del grupo estirilo está posicionado en la posición 2 o 4 del piridinio;

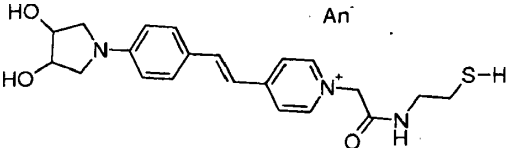
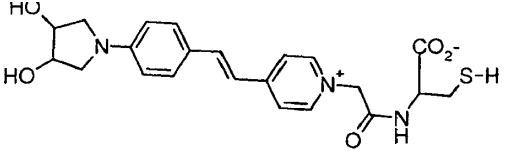
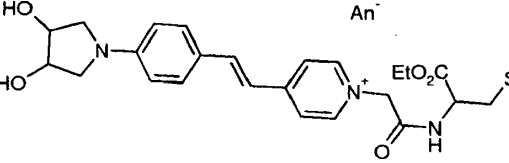
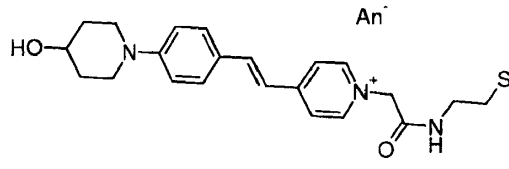
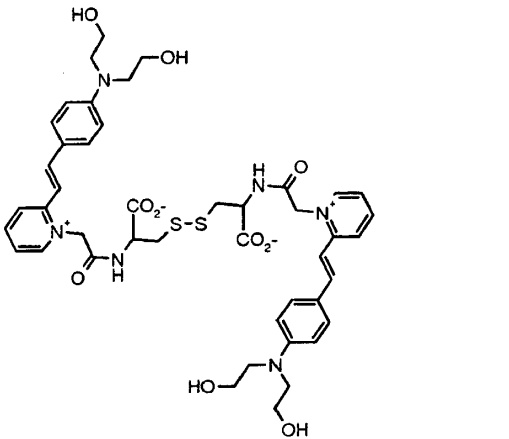
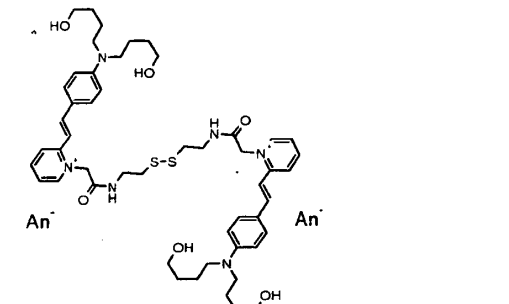
- cuando n=1, m=1 entonces Y = H o grupo protector de la función tiol, y cuando n=2, entonces m=0.

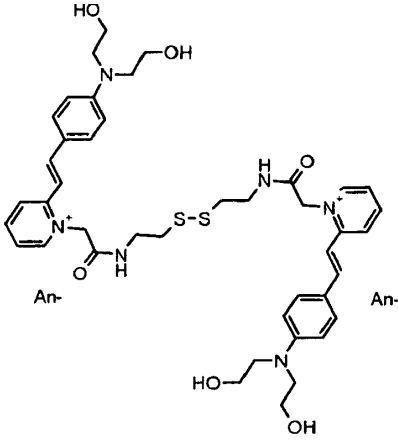
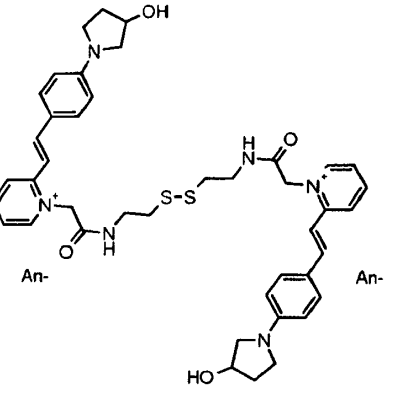
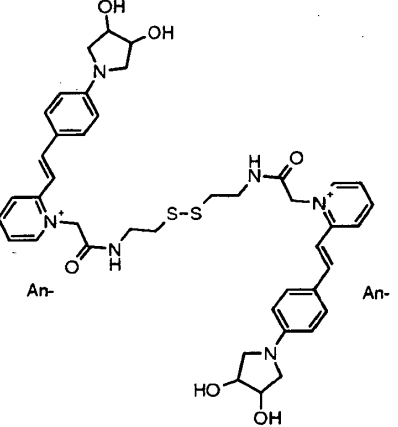
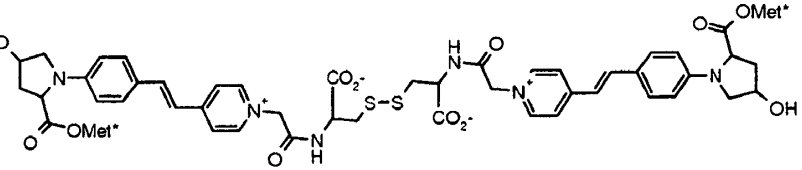
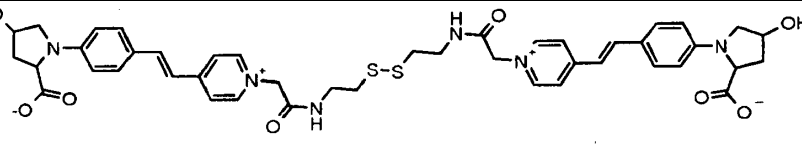
8. Colorante fluorescente según cualquiera de las reivindicaciones 1, 6 y 7 de fórmula siguiente:

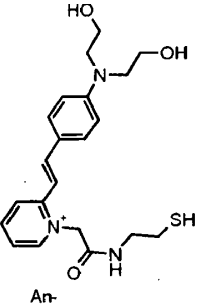
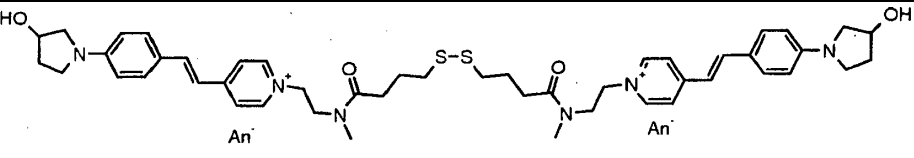
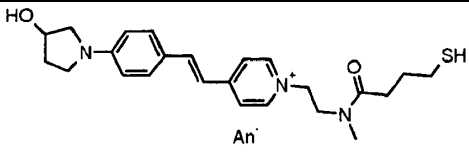
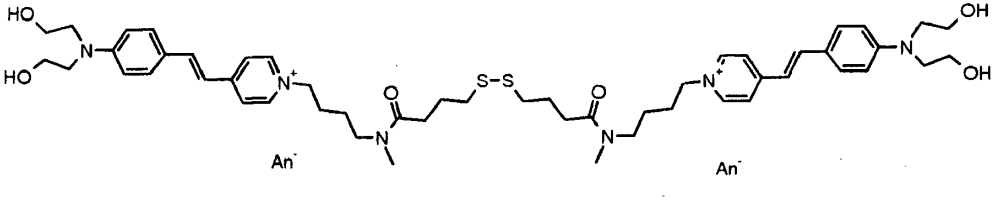
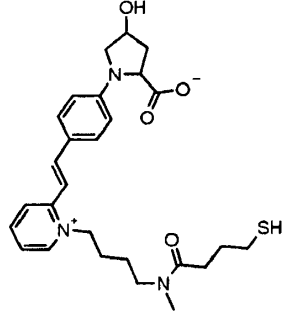
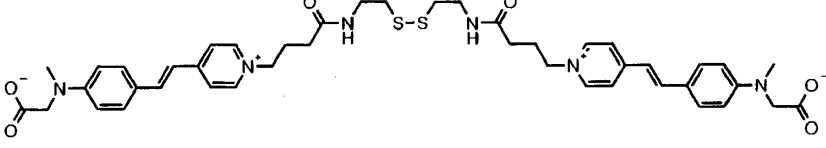
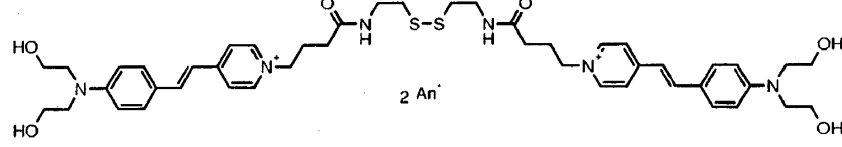
	1
	2
	3
	4
	5
	6

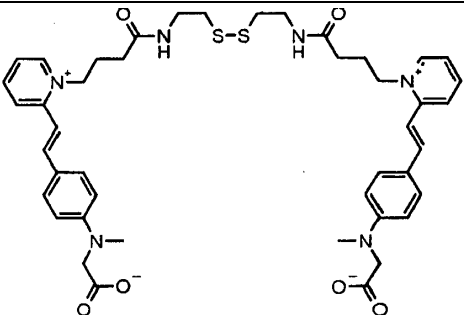
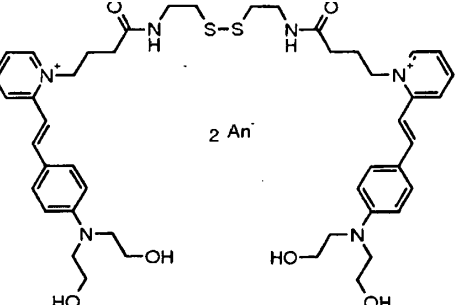
	7
	8
	9
	10
	11
	12
	13
	14
	15
	16



 <p>Chemical structure 17: A pyridinium cation with a 4-(2-hydroxyethyl)phenyl substituent, connected via a trans-vinyl bridge to a 4-(2-hydroxyethyl)phenyl group. This is further connected to a 2-hydroxyethylpyrrolidine ring. The pyridinium nitrogen is labeled An<sup>-</sup>.</p>	17
 <p>Chemical structure 18: Similar to structure 17, but the pyrrolidine ring is substituted with a carboxylate group (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and a thiol group (S-H).</p>	18
 <p>Chemical structure 19: Similar to structure 17, but the pyrrolidine ring is substituted with an ethyl ester group (EtO<sub>2</sub>C) and a thiol group (S-H).</p>	19
 <p>Chemical structure 20: A piperidine ring substituted with a hydroxyl group (HO) and a 4-(2-hydroxyethyl)phenyl group, connected via a trans-vinyl bridge to a 4-(2-hydroxyethyl)phenyl group. The pyridinium nitrogen is labeled An<sup>-</sup>.</p>	20
 <p>Chemical structure 21: A complex dicationic structure featuring two pyridinium cations linked by a disulfide bridge (S-S). Each pyridinium is substituted with a 4-(2-hydroxyethyl)phenyl group. The structure also includes a central amide group and two hydroxymethyl groups.</p>	21
 <p>Chemical structure 22: A complex dicationic structure similar to 21, but with different substituents on the pyridinium rings, including hydroxymethyl groups and a 4-(2-hydroxyethyl)phenyl group. The pyridinium nitrogens are labeled An<sup>-</sup>.</p>	22

	<p>23</p>
	<p>24</p>
	<p>25</p>
	<p>26</p>
	<p>27</p>

	<p>28</p>
	<p>29</p>
	<p>30</p>
	<p>31</p>
	<p>32</p>
	<p>33</p>
	<p>34</p>

	35
	36

con  $An^-$  representando un contraión aniónico.

- 5 9. Composición tintórea que comprende, en un medio cosmético apropiado, un colorante fluorescente de fórmula (I) tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Composición tintórea según la reivindicación anterior, que contiene además al menos un agente reductor.
- 10 11. Procedimiento de coloración de las materias queratínicas, en el que se aplica sobre las materias una composición tintórea apropiada que comprende al menos un colorante fluorescente de fórmula (I) tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, eventualmente en presencia de un agente reductor.
- 15 12. Procedimiento de coloración de las materias queratínicas según la reivindicación anterior, caracterizado por que las materias queratínicas son unas fibras queratínicas oscuras que poseen una altura de tono inferior o igual a 6.
- 20 13. Dispositivo de varios compartimientos, en el que un primer compartimiento contiene una composición tintórea que comprende un colorante fluorescente de fórmula (I) tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 8, y un segundo compartimiento contiene un agente reductor.
- 25 14. Utilización de los colorantes fluorescentes de fórmula (I) tales como se han definido en las reivindicaciones 1 a 8, para el teñido de las fibras queratínicas humanas, en particular oscuras, que poseen particularmente una altura de tono inferior a 6.
15. Utilización según la reivindicación anterior, para el aclaramiento de las fibras queratínicas oscuras, que poseen particularmente una altura de tono inferior a 6.