

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 239**

51 Int. Cl.:

C09B 23/14 (2006.01)

C09B 49/12 (2006.01)

A61Q 5/08 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2007** **E 07731820 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016** **EP 2004759**

54 Título: **Procedimiento de coloración y de aclarado de las materias queratínicas en presencia de un agente reductor que comprende un colorante disulfuro fluorescente**

30 Prioridad:

24.03.2006 FR 0651035
19.04.2006 US 792941 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DAUBRESSE, NICOLAS;
GREAVES, ANDREW y
SAMAIN, HENRI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 586 239 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

Procedimiento de coloración y de aclarado de las materias queratínicas en presencia de un agente reductor que comprende un colorante disulfuro fluorescente

La invención tiene por objeto un procedimiento de coloración y de aclarado de las materias queratínicas en presencia de un agente reductor.

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.

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

Las coloraciones que resultan de la utilización de colorantes directos son unas coloraciones temporales o semipermanentes, ya que la naturaleza de las interacciones que unen los colorantes directos a la fibra queratínica, y su desorción de la superficie y/o del núcleo de la fibra son responsables de su bajo poder tintóreo y de su mala persistencia a los lavados o a la transpiración.

Por otro lado, la coloración de las fibras queratínicas a partir de colorantes directos clásicos no permite aclarar de manera notable las fibras queratínicas.

El aclarado del color de fibras queratínicas, más particularmente oscuras, hacia tonalidades más claras, modificando eventualmente la tonalidad de éstas, constituye una demanda importante.

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

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

Otra técnica de aclarado consiste en aplicar sobre el cabello oscuro colorantes directos fluorescentes. Esta técnica, descrita en particular en el documento FR 2830189, permite respetar la calidad de la fibra queratínicas durante el tratamiento, pero los colorantes fluorescentes empleados no presentan una resistencia satisfactoria a los champús.

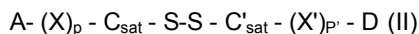
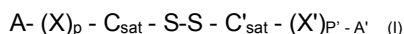
Para aumentar la tenacidad de las coloraciones directas, se conoce fijar unos colorantes directos por enlace covalente al cabello. Por ejemplo, se conoce hacer reaccionar colorantes que tienen grupos reactivos con los residuos de cistina o de cisteína muy numerosos en las fibras queratínicas. Así, se describen ciertos colorantes que tienen unas funciones de sales de Bunte e isotiuronios, u otros grupos protectores de tioles. Sin embargo, la obtención de la forma reactiva del colorante necesita, en general, la utilización de medios altamente básicos. Además, las funciones tioles son generalmente generadas en exceso, lo que hace necesaria una etapa de post-neutralización tras la coloración.

Otros colorantes disulfuros conocidos para la coloración de las fibras queratínicas son derivados disulfuros de derivados de aminotiofenol. Tales colorantes están descritos, por ejemplo, en la patente FR 1156407. Estos colorantes pueden ser utilizados en condiciones relativamente suaves, en presencia de un medio ligeramente reductor o después de un pre-tratamiento reductor del cabello. Sin embargo, estos colorantes pueden ocasionar unos cambios de color durante la aplicación. Por otro lado, el documento WO 03/028685 divulga unos colorantes fluorescentes directos utilizados para aclarar las fibras queratínicas oscuras.

Finalmente, el documento WO 2005/097051 describe unos colorantes disulfuros azaimidazólicos para la coloración directa de fibras queratínicas.

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

Este objetivo se alcanza con la presente invención, que tiene por objeto un procedimiento de coloración de materias queratínicas oscuras, que consiste en aplicar sobre las materias queratínicas una composición tintórea, que comprende, en un medio cosméticamente apropiado, al menos un colorante disulfuro fluorescente, por ejemplo



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

- A, y A', idénticos o diferentes, representan un radical que contiene al menos un cromóforo fluorescente catiónico o no;
- X y X', idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada en C₁-C₃₀, lineal o ramificada, saturada o insaturada, eventualmente interrumpida y/o eventualmente terminada en uno o dos de sus extremos por uno o varios grupos divalentes o sus combinaciones, seleccionadas entre:
 - -N(R)-, -N⁺(R)(R')-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂- con R, R', idénticos o diferentes, seleccionados entre un hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, hidroxialquilo y aminoalquilo
 - un radical (hetero)cíclico aromático o no, saturado o no saturado, condensado o no, que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos idénticos o no, eventualmente sustituido;
- el coeficiente p, y p', idéntico o diferente representa un número entero igual a 0 o 1;
- C_{sat}, C'_{sat}, idénticos o diferentes representan una cadena alquilo de C₁-C₁₈, lineal o ramificada, eventualmente sustituida, eventualmente cíclica;
- D corresponde a un radical seleccionado entre los radicales hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, carboxílicos, carboxilatos, amino, alquilamino, o dialquilamino,

esta aplicación se realiza en presencia de un agente reductor.

Este agente reductor se puede seleccionar entre los tioles, por ejemplo, la cisteína, la homocisteína, el ácido tioláctico, las sales de estos tioles, las fosfinas, el bisulfito, los sulfitos, el ácido tioglicólico, así como sus ésteres, en particular el monotioglicolato de glicerol y el tioglicerol.

Este agente reductor se puede seleccionar también entre los borohidruros y sus derivados, como por ejemplo las sales del borohidruro, del cianoborohidruro, del triacetoxiborohidruro, o del trimetoxiborohidruro: sales de sodio, litio, potasio, calcio, amonios cuaternarios (tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetra n-butilamonio, benciltrietilamonio); el catecolborano.

El procedimiento de la invención permite obtener un aclarado de las materias queratínicas oscuras. En particular, el procedimiento de la invención permite obtener un aclarado de las fibras queratínicas tales como el cabello, muy persistente a los lavados con champú, a las agresiones corrientes (sol, transpiración) y a los demás tratamientos capilares sin degradar la fibra queratínica.

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 otro lado, que L*=0 equivale al negro y L*=100 al blanco.

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

El aclarado del cabello se evalúa por la "altura de tono", que caracteriza el grado o el nivel de aclarado. El concepto de "tono" se basa en la clasificación de las tonalidades naturales, separando un tono cada tonalidad de la que la sigue o la precede inmediatamente. Esta definición y la clasificación de las tonalidades naturales son bien conocidas por los profesionales de la peluquería y están publicadas en la obra "Science des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, p. 215 y 278.

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

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

Preferentemente, la composición debe conducir, después de la aplicación sobre uno cabello, por ejemplo, castaño, a los resultados siguientes.

- interesan los rendimientos de reflectancia del cabello cuando se irradia con luz visible en el intervalo de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros.
- se comparan entonces las curvas de reflectancia en función de la longitud de onda del cabello tratado con la composición de la invención y del cabello no tratado.
- la curva que corresponde al cabello tratado debe mostrar una reflectancia en el intervalo de longitudes de onda que va de 450 a 700 nanómetros superior a la curva que corresponde al cabello no tratado.
- esto significa que, en el intervalo de longitud de onda que va de 450 a 700 nanómetros, existe al menos un intervalo en el 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 un 0,05% de reflectancia, y preferentemente de al menos un 0,1%. Esto no impide que pueda existir en el intervalo de longitud de onda que va de 450 a 700 nanómetros, al menos un intervalo en el 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.

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 el intervalo de longitud de onda que va de 450 a 650 nanómetros, y preferentemente en el intervalo de longitud de onda que va de 450 a 650 nanómetros.

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

- un colorante disulfuro fluorescente es un compuesto fluorescente que comprende al menos un cromóforo fluorescente tal como se define a continuación, y que comprende uno o varios enlaces disulfuros S-S entre dos átomos de carbono, directa o indirectamente unidos al o a los cromóforos fluorescentes del compuesto, preferiblemente el enlace es susceptible de ser reducido en un medio cosméticamente aceptable;
- 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:
 - un radical alquilo de C₁-C₁₆, preferentemente de C₁-C₈, eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄, acilamino, amino sustituido por dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₄, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o, pudiendo los dos radicales formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, preferentemente de 5 o 6 miembros, saturado o no saturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;
 - un átomo de halógeno tal como cloro, flúor o bromo;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi de C₁-C₂; un radical (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄;
 - un radical amino;
 - un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
 - un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
 - un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₆ eventualmente portadores de al menos:
 - i) un grupo hidroxilo,
 - ii) un grupo amino eventualmente sustituido con uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃ eventualmente sustituidos, 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 no saturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,
 - iii) 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 C₁-C₄; y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente,
 - iv) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
 - un radical acilamino (-NR-COR') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C₁-C₂; un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino ((R)₂N-SO₂-) en el que el radical R

- representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo de C₁-C₄, un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂- en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo,
- 5
- un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);
 - un grupo ciano (CN);
 - un grupo polihalógenoalquilo, preferiblemente el trifluorometilo (CF₃);
- 10
- la parte cíclica o heterocíclica de un radical no aromático puede estar sustituida por al menos un sustituyente llevado por un átomo de carbono seleccionado entre los grupos:
- hidroxilo,
 - alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄,

15

 - alquilcarbonilamino ((RCO-NR'-) en el que el radical R' es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R es un radical alquilo de C₁-C₂, amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes de C₁-C₄ eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, 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 no saturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

20

 - alquilcarboniloxi ((RCO-O-) en el que el radical R es un radical alquilo de C₁-C₄, amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes de C₁-C₄ eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o no saturado, eventualmente sustituido, que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

25

 - alcocicarbonilo ((RO-CO-) en el que el radical R es un radical alquilo de C₁-C₄, amino sustituido por dos grupos alquilo idénticos o diferentes de C₁-C₄ eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o no saturado, eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;

30

- un radical cíclico, heterocíclico, o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, puede también estar sustituido con uno o varios grupos oxo;

- una cadena hidrocarbonada está insaturada cuando comprende uno o varios dobles enlaces y/o uno o

35

- un radical "arilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, y del cual al menos un anillo es aromático; preferiblemente el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antracenilo, o tetrahidronaftilo;

- 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

40

oxígeno, de azufre y de selenio, y del cual al menos un anillo es aromático; preferiblemente un radical heteroarilo se selecciona entre acridinilo, bencimidazolilo, benzobistriazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridinilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridinilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenooxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirililo, pirazolimidazilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;

45

- 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;

50

- un "radical heterocíclico" 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;

- un "radical alquilo" es un radical hidrocarbonado de C₁-C₁₆, lineal o ramificado, preferentemente de C₁-C₈,

55

- la expresión "eventualmente sustituido" atribuida al radical alquilo, implica que dicho radical alquilo puede estar sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre los radicales i) hidroxilo, ii) alcoxi de C₁-C₄, iii) acilamino, iv) amino eventualmente sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₄, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno que les 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 C₁-C₄, o también -N⁺R'R''R''' forma un heteroarilo tal como imidazolilo eventualmente sustituido por un grupo alquilo de C₁-C₄, y M⁻ representa el contra-ión del ácido orgánico, mineral o del halógeno correspondiente,

60

- un "radical alcoxi" es un radical alquil-oxi 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 alcoxi está eventualmente sustituido, se entiende que el grupo alquilo está eventualmente sustituido tal como se ha definido anteriormente.

5 Además, salvo que se indique lo contrario, los límites que delimitan la extensión de un intervalo de valores están comprendidos en este intervalo de valores.

Según la presente invención, se entiende por "cromóforo fluorescente" un radical que procede de un compuesto fluorescente. Un compuesto fluorescente es un compuesto capaz de absorber en la radiación UV o visible a una longitud de onda λ_{abs} comprendida entre 250 y 800 nm y capaz de reemitir en el campo de lo visible a una longitud de onda de emisión λ_{em} comprendida entre 400 y 800 nm.

Preferentemente, los compuestos fluorescentes son unos colorantes capaces de absorber en lo visible λ_{abs} , comprendido entre 400 y 800 nm, y reemitir en lo visible λ_{em} , comprendido entre 400 y 800 nm. Más preferiblemente, los colorantes fluorescentes son unos colorantes capaces de absorber a una λ_{abs} comprendida entre 420 nm y 550 nm y reemitir en lo visible a una λ_{em} comprendida entre 470 y 600 nm.

I. Colorantes de fórmulas (I) y (II)

20 Los radicales A y A' de las fórmulas (I) y (II) pueden contener uno o varios cromóforos fluorescentes, idénticos o diferentes.

I.1. Cromóforos

25 En el sentido de la presente invención, los cromóforos son denominados diferentes cuando difieren en su estructura química. Tales cromóforos pueden ser unos cromóforos procedentes de familias diferentes o de una misma familia con la condición de presentar unas estructuras químicas diferentes. Por ejemplo, los cromóforos se pueden seleccionar de la familia de los colorantes (poli)metinas pero diferir en la estructura química de los radicales que lo constituyen o por la posición respectiva de estos radicales.

30 A título de cromóforos fluorescentes útiles en la presente invención, se pueden citar los radicales procedentes de colorantes acridinas, acridonas, benzantronas, bencimidazoles, bencimidazonas, benzindoles, benzoxazoles, benzopiranos, benzotiazoles, cumarinas, difluoro{2-[(2H-pirrol-2-iliden-kN)metil]-1H-pirrolato-kN}boros (BODIPY®), dipirrinonas, dicetopirrololpirroles, fluorindinas, (poli)metinas (en particular cianinas y estililos/hemicianinas), naftalimidias, naftanilidas, naftilamina (como los dansilos), oxadiazoles, oxazinas, perilonas, perinonas, perilenos, polienos/carotenoides, escuaranos, estilbenos, xantenos.

35 Se pueden citar también los colorantes fluorescentes descritos en los documentos EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954 y los citados en la enciclopedia "The chemistry of synthetic dye" de K. VENKATARAMAN, 1952, Academic press vol 1 a 7, en la enciclopedia "Kirk Othmer" "Chemical technology", capítulo "dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley y sons, y en diversos capítulos de la enciclopedia "ULLMANN's ENCILOPEDIA of Industrial chemistry" 7ª edición, Wiley y sons, en The Handbook - A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10ª Ed Molecular Probes/Invitrogen - Oregon 2005 difundido por Internet o en las ediciones anteriores impresas.

45 Preferentemente, los cromóforos se seleccionan entre los procedentes de colorantes de tipo cumarinas, (poli)metinos (en particular cianinas y estililos/hemicianinas) y naftalimidias.

Según una variante, los radicales A, y A' de las fórmulas (I) o (II) contienen al menos un radical catiónico llevado por o incluido en al menos uno de los cromóforos.

Preferentemente, el radical catiónico es un amonio cuaternario.

55 Estos radicales catiónicos son, por ejemplo, un radical alquilamonio, acridinio, bencimidazolio, benzobistriazolio, benzopirazolio, benzopiridazinio, benzoquinolio, benzotiazolio, benzotriazolio, benzoxazolio, bi-piridinio, bis-tetrazolio, dihidrotiazolio, imidazopiridinio, imidazolio, indolio, isoquinolio, naftoimidazolio, naftooxazolio, naftopirazolio, oxadiazolio, oxazolio, oxazolopiridinio, oxonio, fenazinio, fenooxazolio, pirazinio, pirazolio, pirazolotriazolio, piridinio, piridinoimidazolio, pirrololio, pirilolio, quinolio, tetrazolio, tiadiazolio, tiazolio, tiazolopiridinio, tiazolimidazolio, tiopirilium, triazolio o xantilio.

I.1 C_{sat} y C'_{sat}

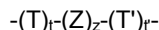
60 Como se ha indicado anteriormente, en las fórmulas (I) o (II), C_{sat} y C'_{sat} , independientemente entre sí, representan una cadena alquileo de C_1 - C_{18} , lineal o ramificada, eventualmente sustituida, eventualmente cíclica. A título de sustituyente, se pueden citar los grupos amino, alquil (C_1 - C_4)-amino, dialquil (C_1 - C_4)-amino, o el grupo R^a - Z^a - $C(Z^b)$ - (en el que Z^a , Z^b , idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno, de azufre, o un grupo $NR^{a'}$, y R^a

representa un metal alcalino, un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄ y R^{a'} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄) representa preferentemente en el carbono en posición beta o gamma unos átomos de azufre.

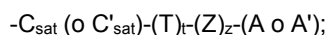
- 5 Preferentemente, en el caso de las fórmulas (I) o (II), C_{sat} y C'_{sat}, representan una cadena -(CH₂)_k- con k un número entero, comprendido entre 1 y 8, ambos inclusive.

1. 3. X y X':

- 10 Según un modo de realización particular de la invención, en las fórmulas (I) o (II), antes citadas, cuando p es igual a 1, X y X', idénticos o diferentes, representan la secuencia siguiente:



- 15 estando dicha secuencia unida en las fórmulas (I) o (II) de manera simétrica del siguiente modo:



en la que

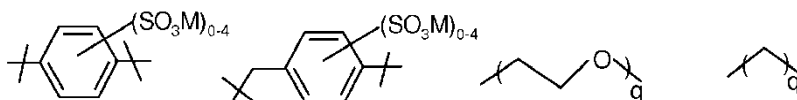
- 20 T y T', idénticos o diferentes, representan uno o varios radicales o sus combinaciones seleccionados entre: -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-; -N⁺(R)(R^o)-; -CO-; con R, R^o, idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, hidroxialquilo de C₁-C₄ o un aril-alquilo (C₁-C₄); y un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no, preferiblemente monocíclico, que contiene preferiblemente dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y que comprende preferiblemente de 5 a 25 7 miembros, más preferiblemente imidazolio;

los índices t y t', idénticos o diferentes, valen 0 o 1;

- 30 Z representa:

- (CH₂)_m- con m un número entero comprendido entre 1 y 8
 - (CH₂CH₂O)_q- o -(OCH₂CH₂)_q- en los que q es un número entero comprendido entre 1 y 15
 - un radical arilo, alquilarilo o arilalquilo cuyo radical alquilo es de C₁-C₄ y el radical arilo es preferentemente de C₆, estando eventualmente sustituido por al menos un grupo SO₃M, con M representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un grupo amonio sustituido por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, de C₁-C₁₈ eventualmente portadores de al menos un hidroxilo
- z vale 0 o 1.

- 40 Por otro lado, según un modo de realización particular de la invención, Z representa:



1.4. Colorantes fluorescentes disulfuros:

- 45 Según una variante preferida de la invención, el colorante disulfuro es un colorante fluorescente catiónico que comprende al menos un radical amonio cuaternario y tal que, en la fórmula (I) con p igual a 1:

- 50 A y A', idénticos o diferentes, más preferiblemente idénticos, representan W-C(R^c)=C(R^d)-Ar- o -W-C(R^c)=C(R^d)-Ar, con W representando un heterociclo o un heteroarilo, que comprende un amonio cuaternario; Ar representa un radical (hetero)arilo de 5 o 6 miembros de tipo fenilo o piridio, o un biciclo (hetero)aromático de tipo naftilo, benzopiridinilo, indolinilo, o benzoindolinilo, eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógeno, preferentemente cloro, flúor; por uno o varios grupos alquilo, preferentemente de C₁-C₄; por uno o varios grupos hidroxilo; por uno o varios grupos alcoxi, por uno o 55 varios grupos hidroxialquilo, por uno o varios grupos amino o (di)alquilamino, preferentemente con la parte alquilo de C₁-C₄, por uno o varios grupos acilamino; por uno o varios grupos heterocicloalquilo o heteroarilo a 5 o 6 miembros preferiblemente seleccionados entre pirrolidinilo, piperazinilo, piperidinilo e imidazolinilo; R^c, R^d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄.

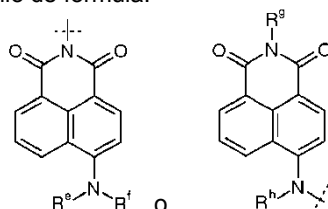
- 60 Según una variante preferida p, p'=1; z=0; t'=0 y t=1 y T representa -N(R)-, preferentemente en la posición para en el Ar con respecto a la función olefina -C(R^c)=C(R^d)-.

Según otra variante preferida $p, p'=1; z=0; t, t'=1$; T representa $-N(R)-$, preferentemente en la posición para sobre el Ar con respecto a la función olefina $-C(R^c)=C(R^d)-$ y T' representa un grupo $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$ o un imidazolio.

Preferentemente, W es un imidazolio, piridinio, benzopiridinio, bencimidazolio, quinolinio, y pirazolio, eventualmente sustituidos por uno o varios radicales alquilo, idénticos o no, de C_1-C_4 .

Según otra variante preferida, el colorante disulfuro es un colorante fluorescente catiónico que comprende al menos un radical amonio cuaternario y tal que, en la fórmula (I) con p igual a 1:

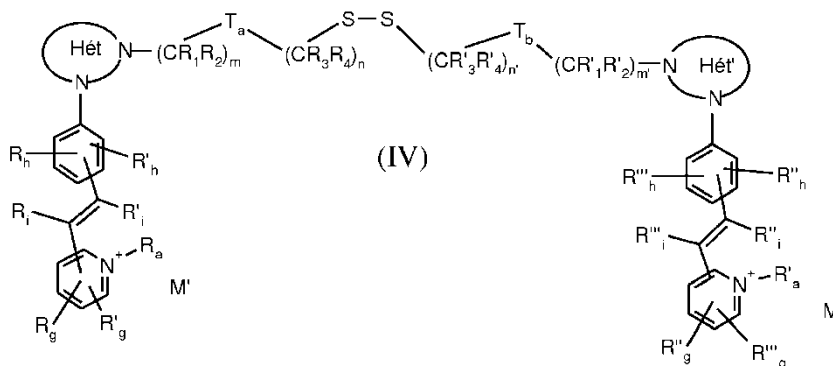
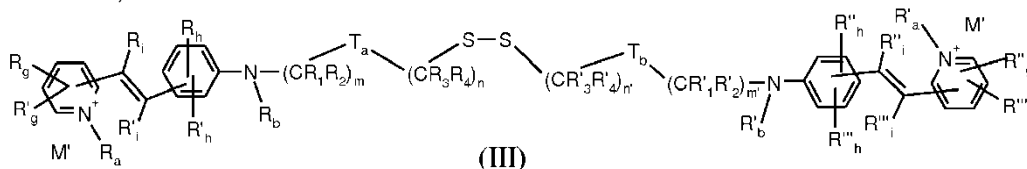
10 A representa un radical naftalimidilo de fórmula:



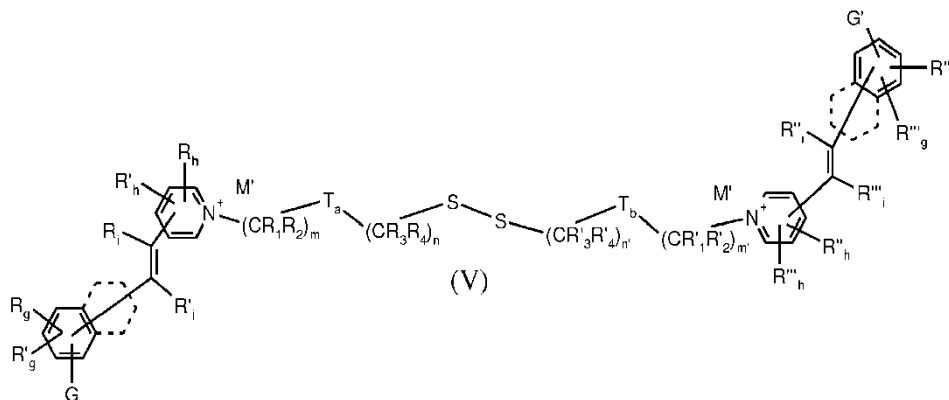
con $\cdot$ representando la unión con el grupo X o X', C_{sat} o C'_{sat} en la que R^e, R^f, R^g , y R^h , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 eventualmente sustituido.

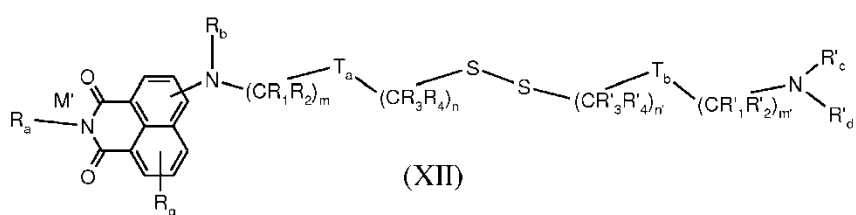
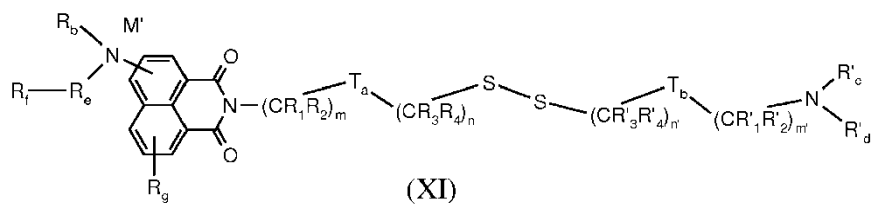
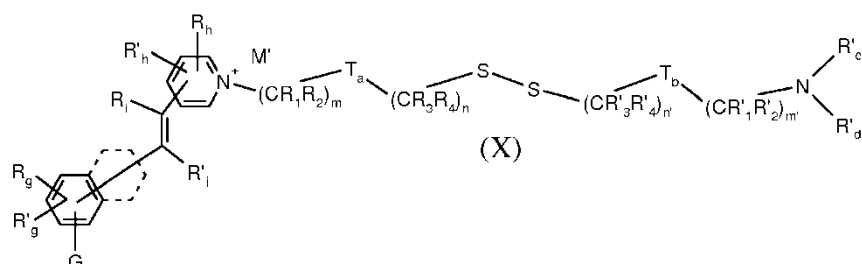
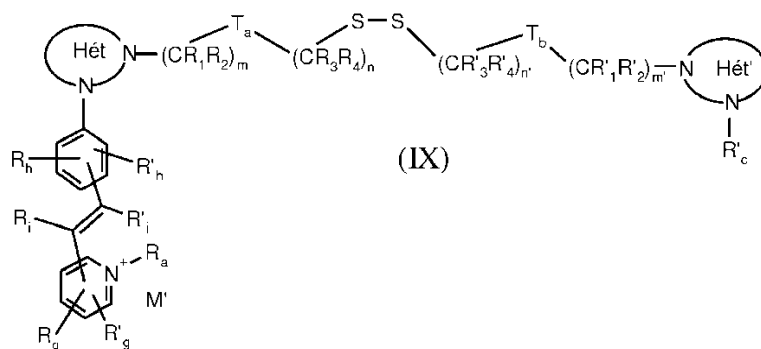
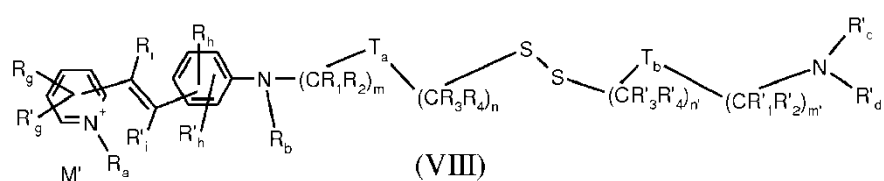
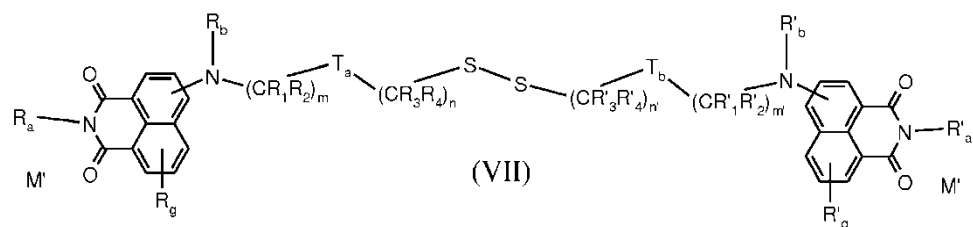
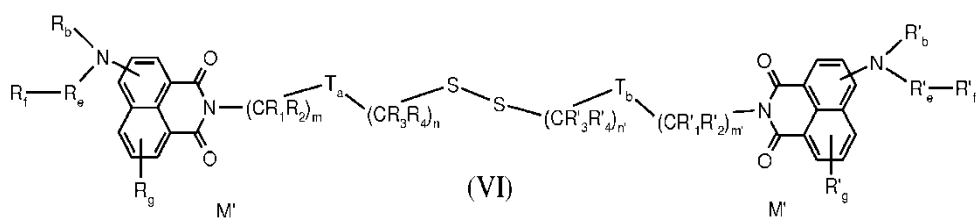
15

Mas preferiblemente, el colorante disulfuro es un colorante fluorescente seleccionado entre:



20

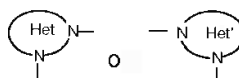




en las que

- G y G', idénticos o diferentes, representan un grupo $-NR_cR_d$, $-NR'_cR'_d$, o alcoxi de C₁-C₆ eventualmente sustituido, preferiblemente no sustituido; preferiblemente G y G' representan un grupo $-NR_cR_d$ y $-NR'_cR'_d$ respectivamente;
- R_a y R'_a, idénticos o diferentes, un grupo aril-alquilo (C₁-C₄) o un grupo alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, 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; preferiblemente R_a y R'_a representan un grupo alquilo de C₁-C₃ eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo, o un grupo bencilo;
- R_b, R'_b, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo (C₁-C₄) o un grupo alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido; preferiblemente R_b, R'_b representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₃ o bencilo;
- R_c, R'_c, R_d y R'_d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo (C₁-C₄), alcoxi de C₁-C₆ o un grupo alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido; R_c, R'_c, R_d y R'_d representan preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, alcoxi de C₁-C₃, amino, (di)alquil C₁-C₃-amino, o un grupo alquilo de C₁-C₃ eventualmente sustituido por i) un grupo hidroxilo, ii) amino, iii) (di)alquil C₁-C₃-amino, o iv) amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N)⁺; o también dos radicales adyacentes R_c y R_d, R'_c y R'_d llevados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo; preferiblemente el heterociclo o el heteroarilo es monocíclico y comprende entre 5 y 7 miembros; más preferiblemente los grupos se seleccionan entre imidazolidilo y pirrolidinilo;
- R_e y R'_e, idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada de alquilen-C₁-C₆-ilo divalente, lineal o ramificada, eventualmente insaturada;
- R_f y R'_f, idénticos o diferentes, representan un grupo amonio cuaternario (R'')(R''')(R''''N)⁺ - en el que R'', R''' y R'''' idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄ o también (R'')(R''')(R''''N)⁺ representa un grupo heteroarilo catiónico eventualmente sustituido, preferiblemente un grupo imidazolinio eventualmente sustituido por un grupo alquilo de C₁-C₃;
- R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, y R'''_h, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₁₆ eventualmente sustituido por un grupo seleccionado entre alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil C₁-C₄-amino y dialquil C₁-C₄-amino, o bien los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros y que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno; preferiblemente R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, y R'''_h representan un átomo de hidrógeno, de halógeno o un grupo alquilo de C₁-C₃;
- o bien dos grupos R_g y R'_g; R''_g y R'''_g; R_h, y R'_h; R''_h y R'''_h llevados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un ciclobenzo, indeno, un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado; estando el ciclobenzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, nitro, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, alquilcarboniloxi, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₁₆ eventualmente sustituido por: un grupo seleccionado de alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, o bien los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros y que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno; preferiblemente R_g y R'_g; R''_g y R'''_g forman juntos un grupo benzo;
- o bien cuando G representa $-NR_cR_d$ y G' representa $-NR'_cR'_d$ dos grupos R_c y R'_c; R'_c y R''_c; R_d y R'_d; R'_d y R''_d forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, eventualmente sustituido por uno o varios grupo alquilo de C₁-C₆, preferiblemente un heterociclo que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados entre el nitrógeno y el oxígeno y que comprende entre 5 y 7 miembros; más preferiblemente el heterociclo se selecciona entre los grupos morfolinilo, piperazinilo, piperidinilo y pirrolidinilo;
- R_i, R'_i, R''_i, y R'''_i, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄;
- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, y R'₄, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, pudiendo formar dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que comprende eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; preferiblemente R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, y R'₄ son unos átomos de hidrógeno o un grupo amino; más preferiblemente R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, y R'₄ representan un átomo de hidrógeno;
- T_a, T_b, idénticos o diferentes, representan i) o bien un enlace covalente σ, ii) o bien uno o varios radicales o sus combinaciones seleccionados entre $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$, $-N(R)-$, $-N^+(R)(R^o)-$, $-CO-$, con R, R^o, idénticos o

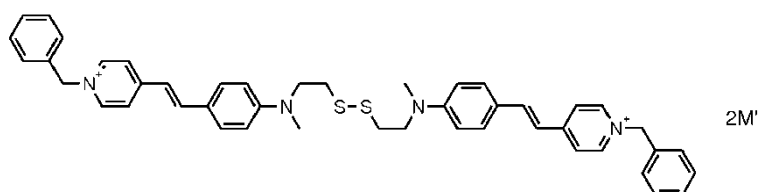
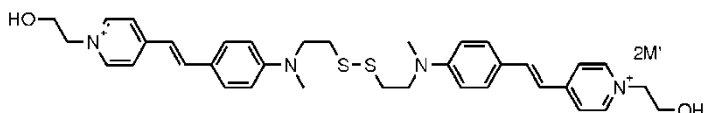
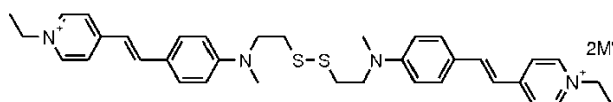
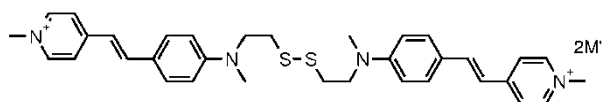
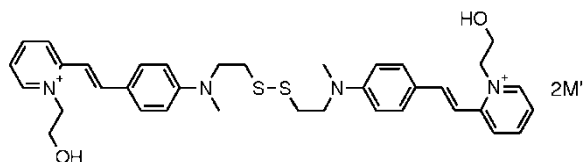
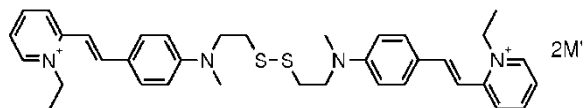
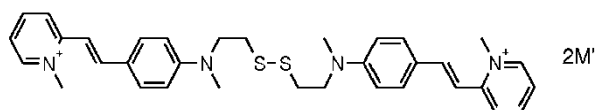
diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, hidroxialquilo de C₁-C₄; o un aril-alquilo (C₁-C₄), preferiblemente T_a es idéntico a T_b y representan un enlace covalente σ o un grupo seleccionado entre -N(R)-, -C(O)-N(R)-, -N(R)-C(O)-, -O-C(O)-, -C(O)-O- y -N⁺(R)(R°)-, con R, R°, idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄; más preferiblemente T_a y T_b representan un enlace σ ; iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no, preferiblemente monocíclicos, preferiblemente idénticos, que contienen preferiblemente dos heteroátomos (más preferiblemente dos átomos de nitrógeno) y que comprenden preferiblemente de 5 a 7 miembros tal como el imidazolio;

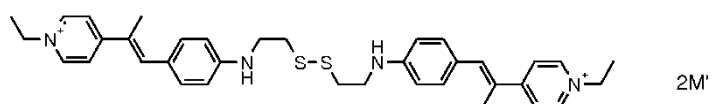
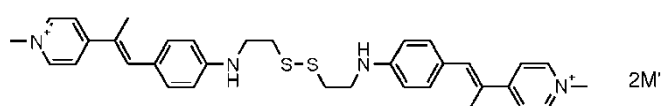
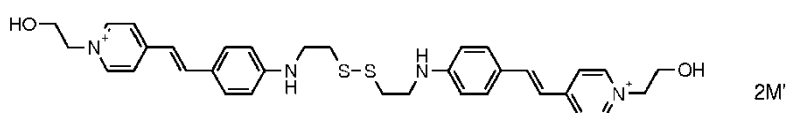
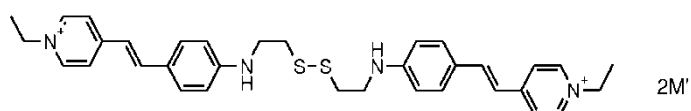
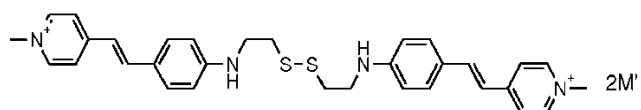
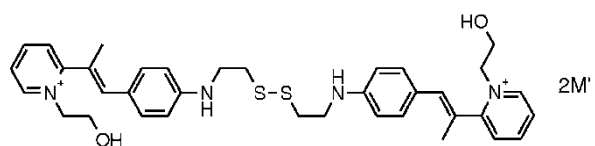
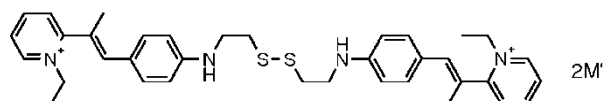
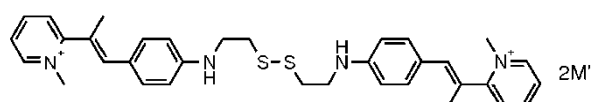
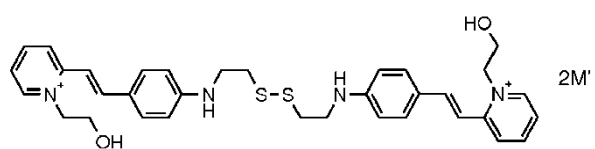
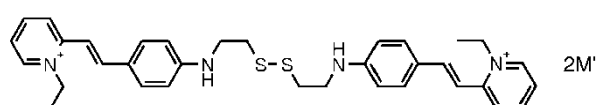
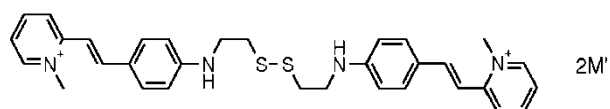
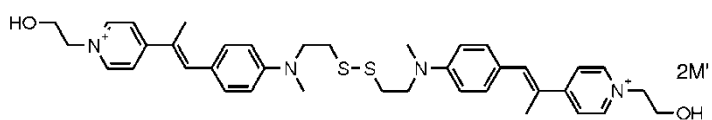
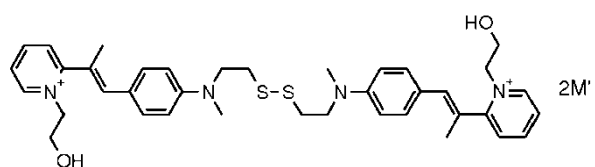
- , idénticos o diferentes, representan un grupo heterocíclico eventualmente sustituido; preferiblemente los heterociclos son idénticos, monocíclicos, saturados, y comprenden en total dos átomos de nitrógeno y de 5 a 8 miembros;

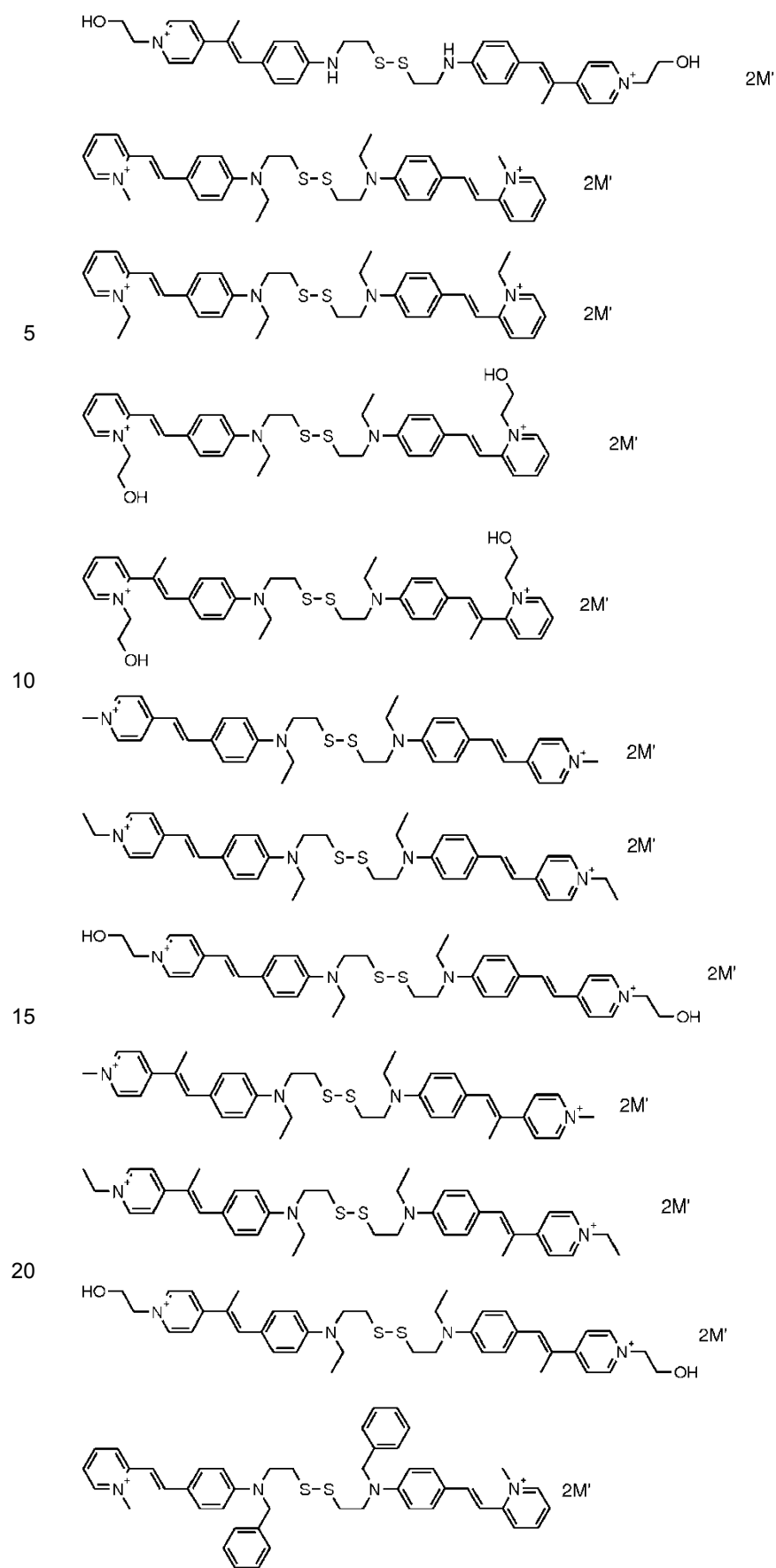
-  representa un grupo arilo o heteroarilo fusionado al anillo fenilo; o bien está ausente del anillo fenilo; preferiblemente cuando el anillo está presente, dicho anillo es un benzo;
- m, m', n y n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 0 y 6, ambos inclusive, con m+n, m'+n', idénticos o diferentes, representando un número entero comprendido entre 1 y 10, ambos inclusive; preferiblemente m+n=m'+n'=un número entero comprendido entre 2 y 4, ambos inclusive; más preferiblemente m+n=m'+n'= un número entero igual a 2;

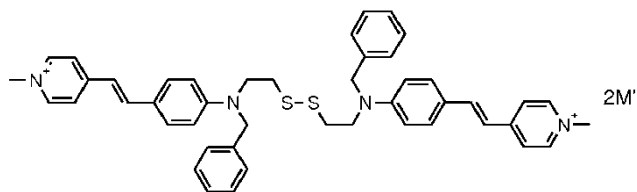
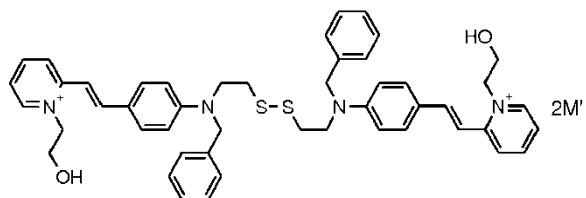
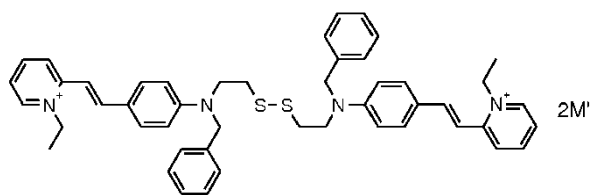
M' representa un contre-ión o una sal de ácido orgánico o mineral.

A título de ejemplo de colorantes disulfuros fluorescentes, se pueden citar en particular los compuestos siguientes:

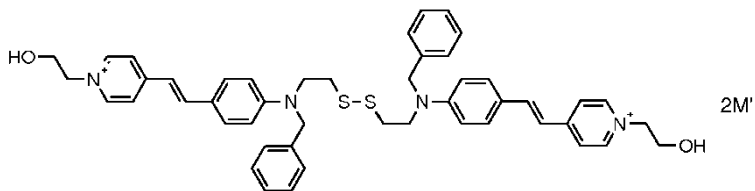
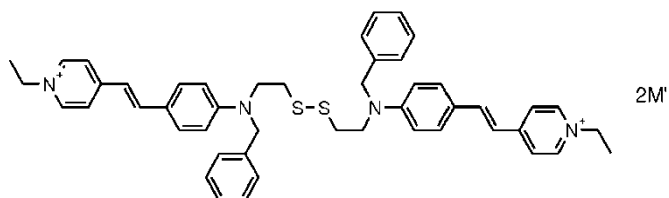




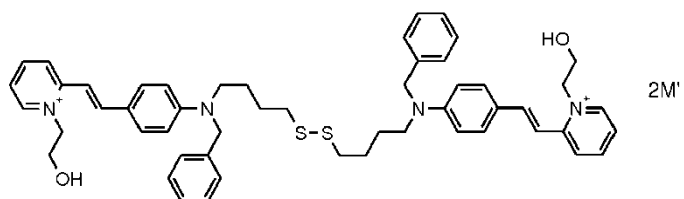
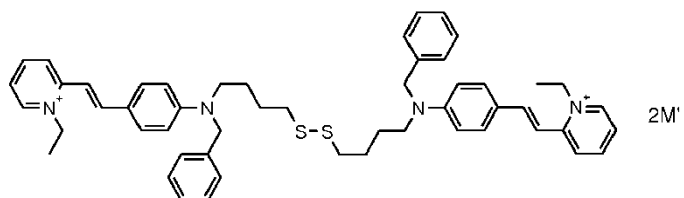
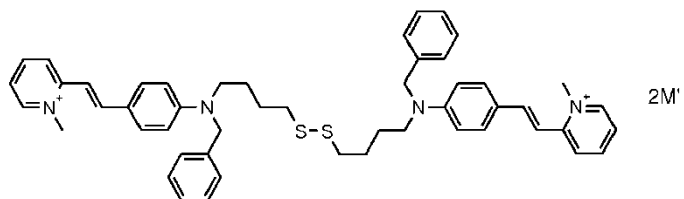




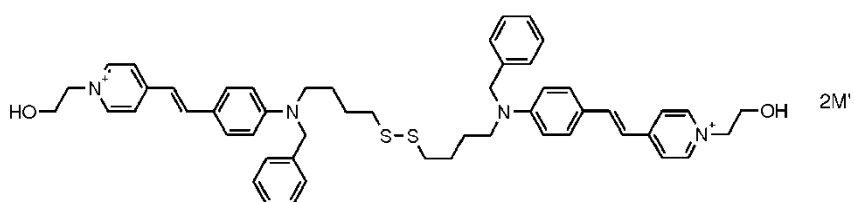
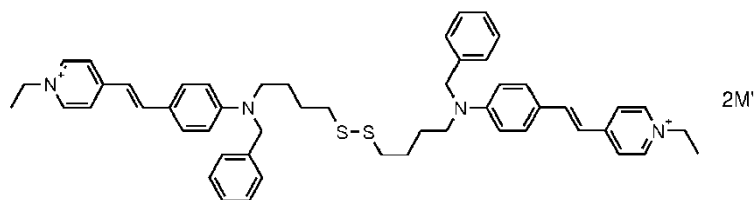
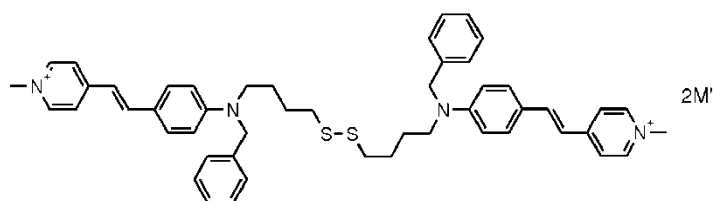
5



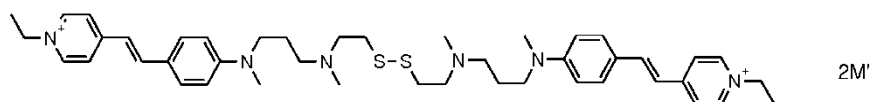
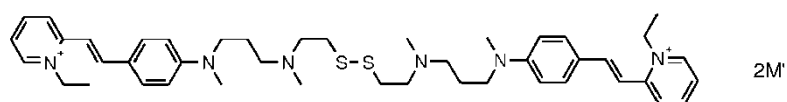
10



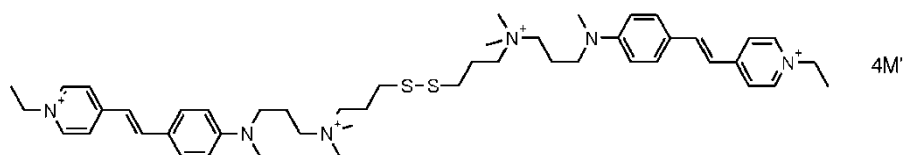
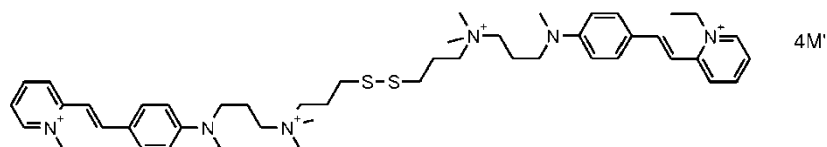
15



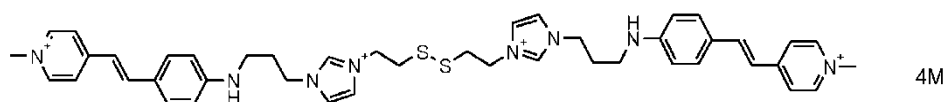
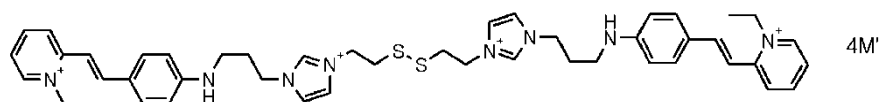
5



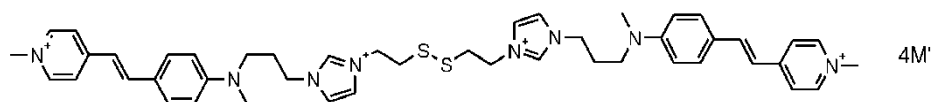
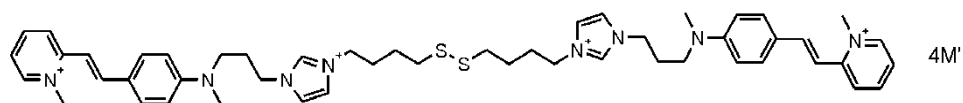
10

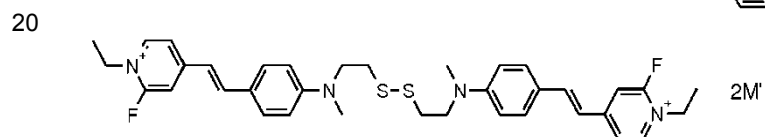
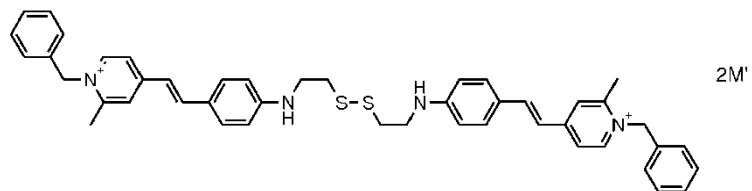
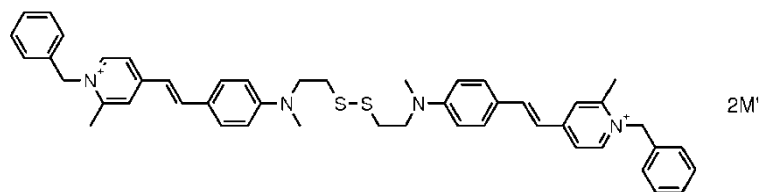
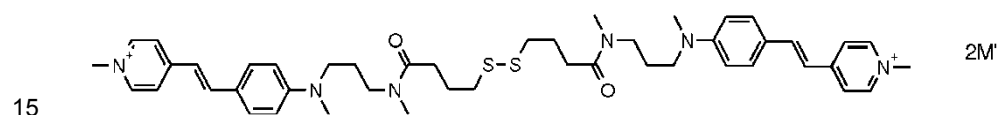
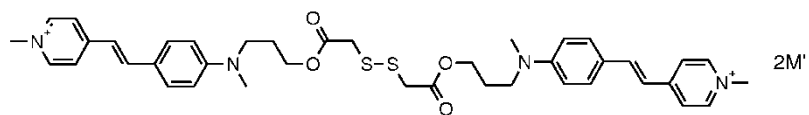
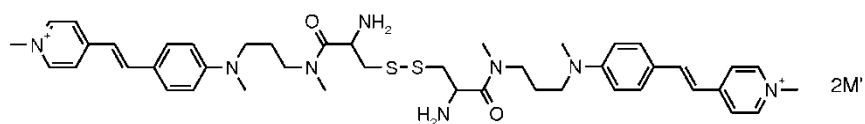
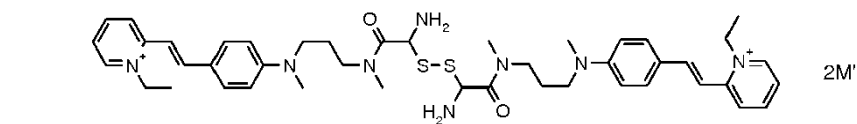
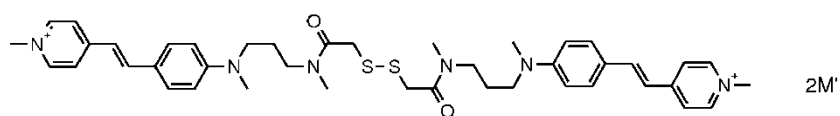
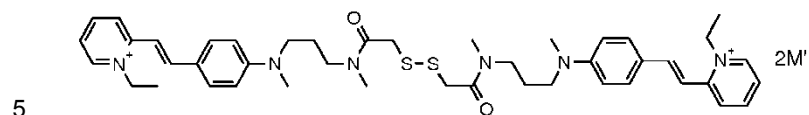
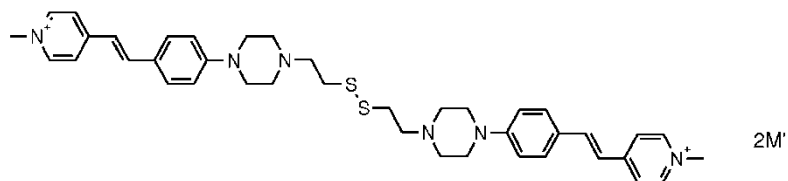
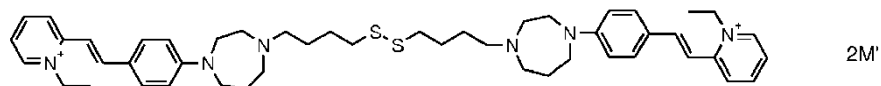


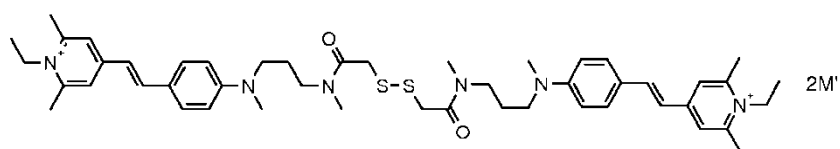
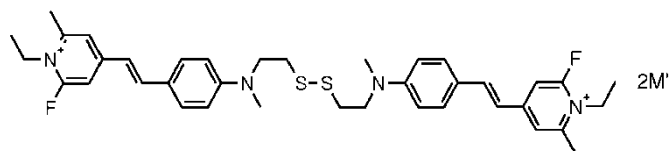
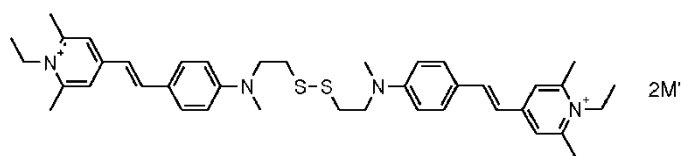
15



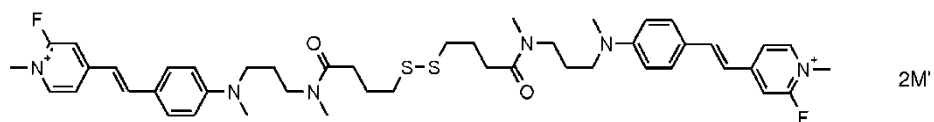
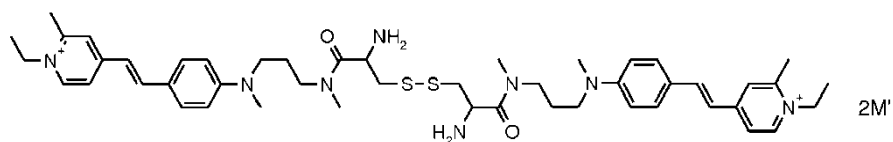
20



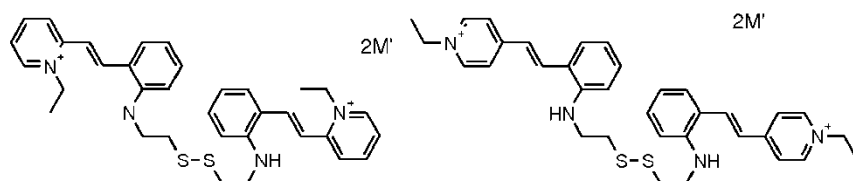
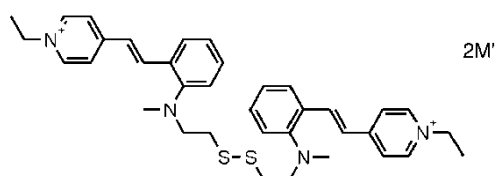
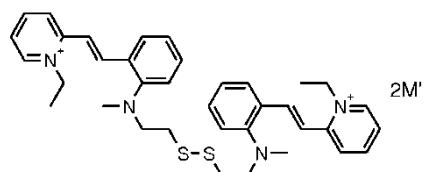




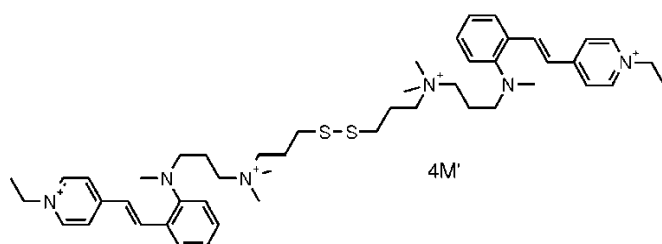
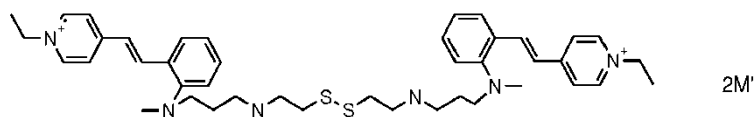
5

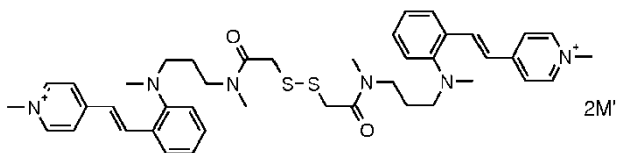
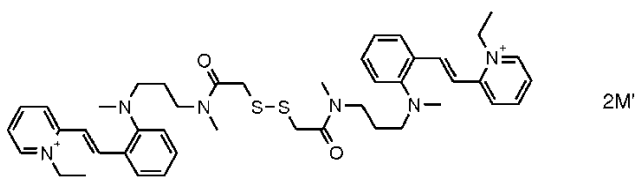


10

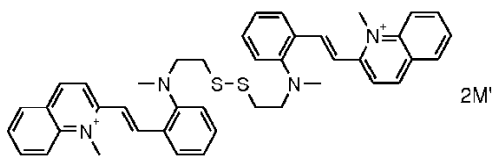
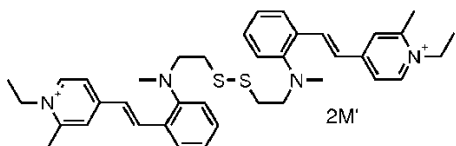
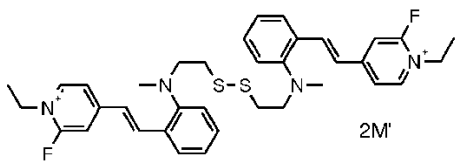


15

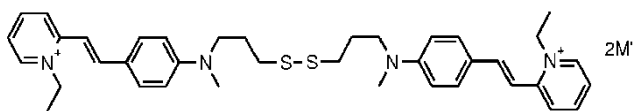
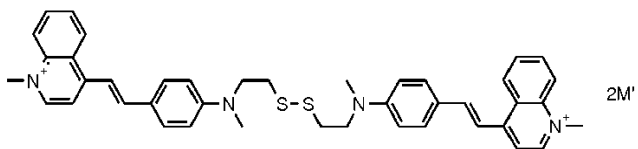




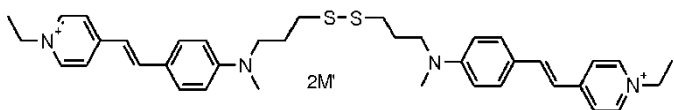
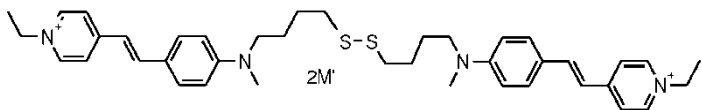
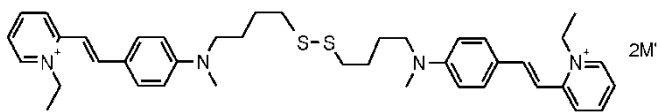
5



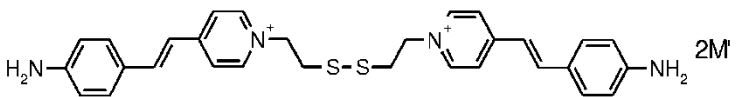
10



15



20





5



10

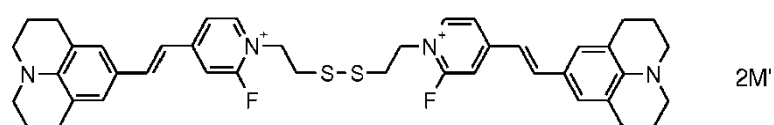
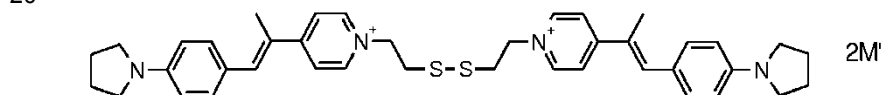
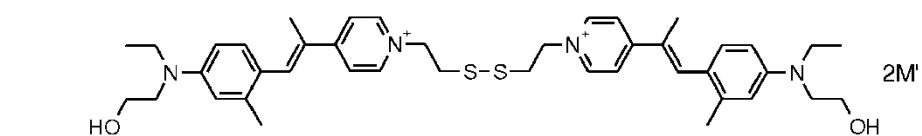
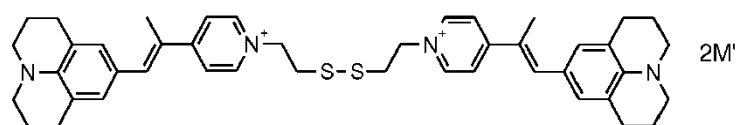
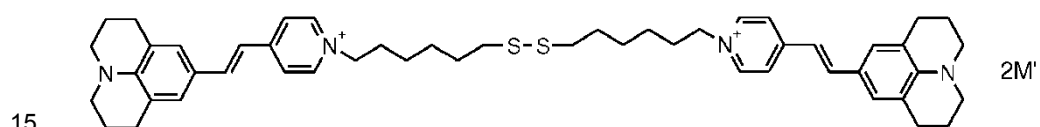
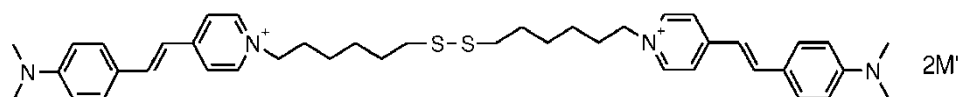
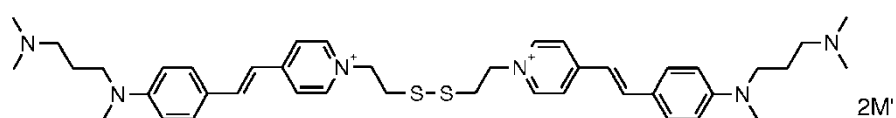
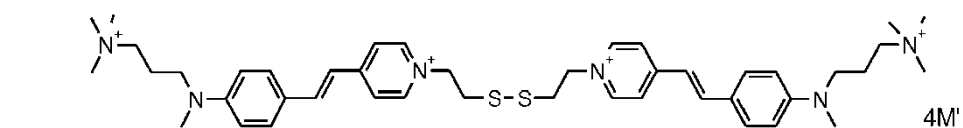
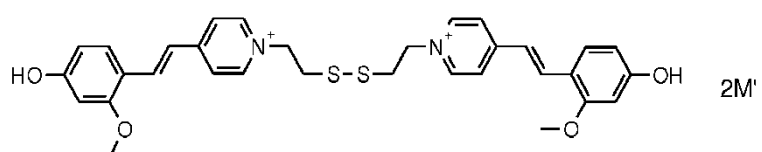
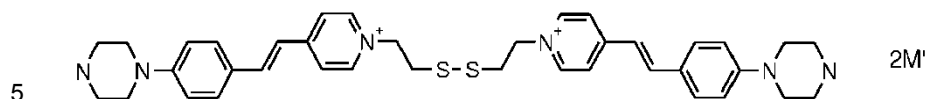
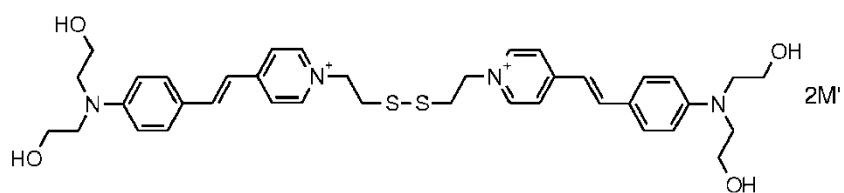
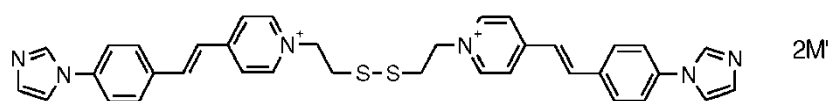


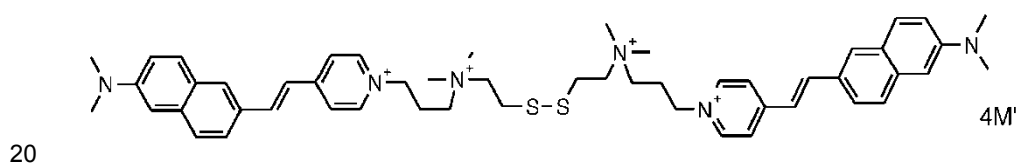
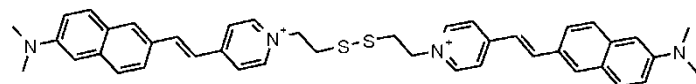
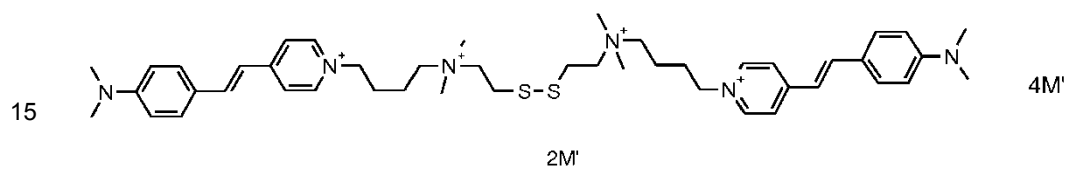
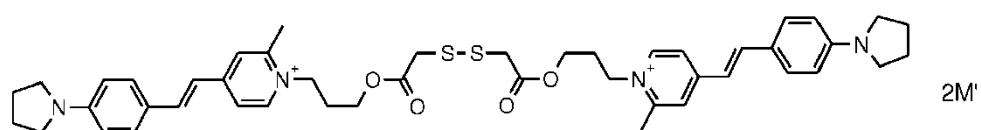
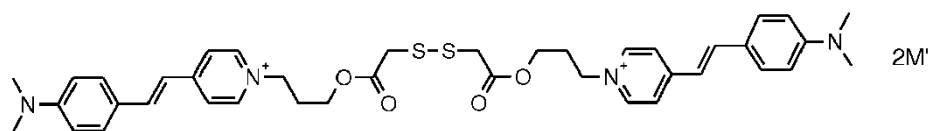
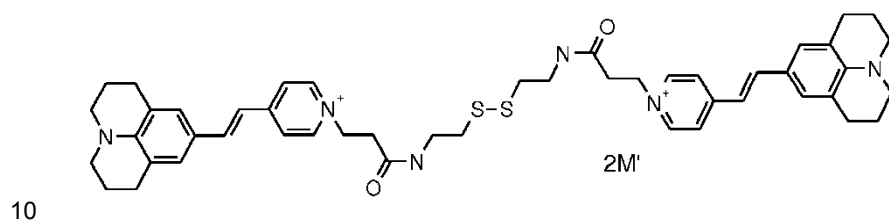
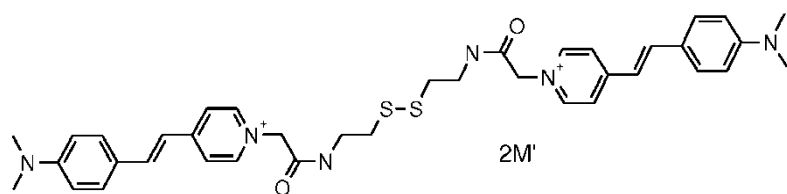
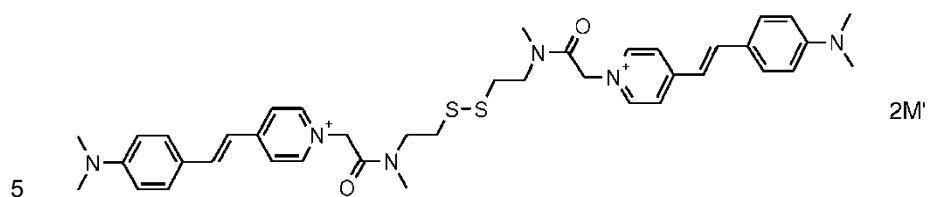
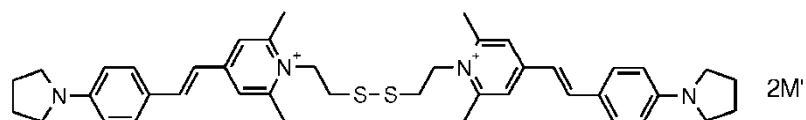
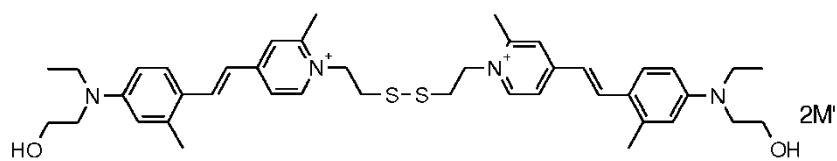
15

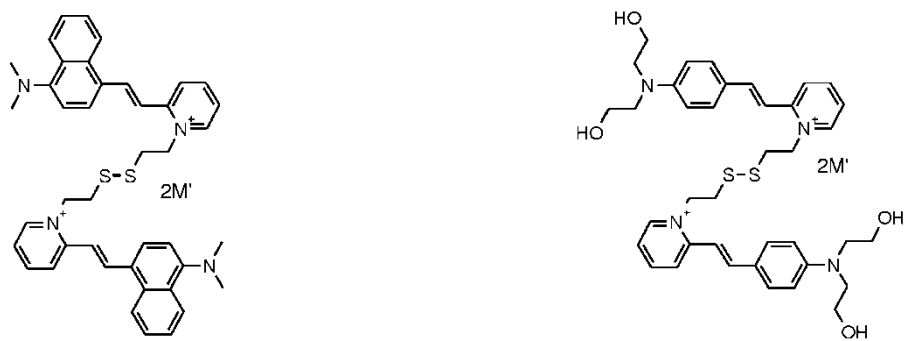
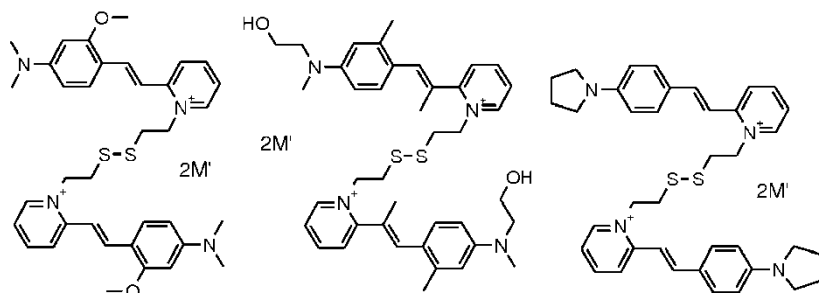
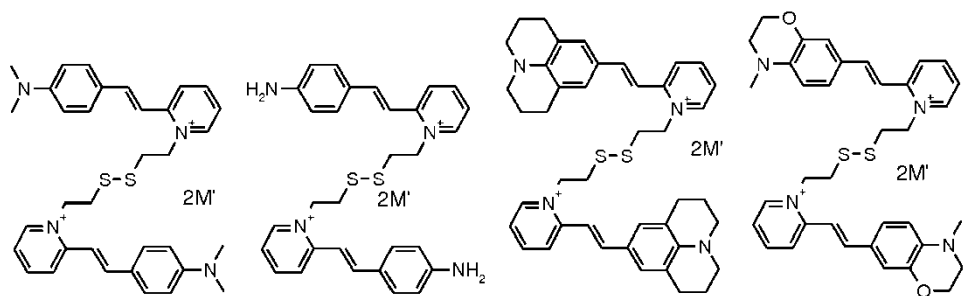


20

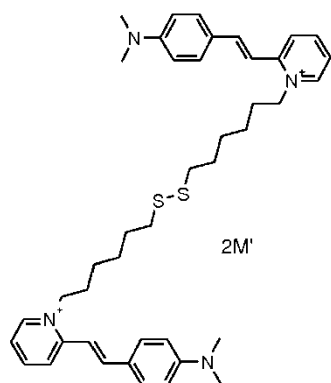
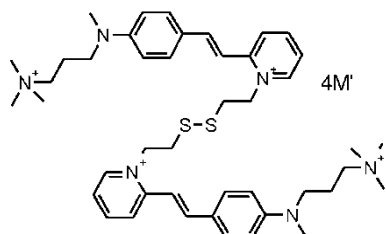




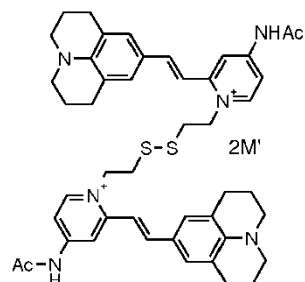


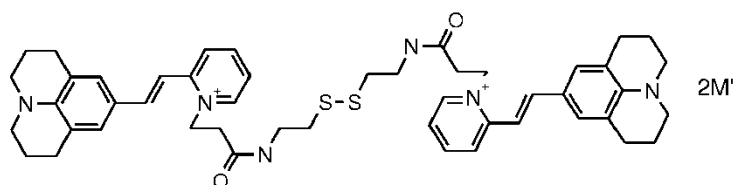
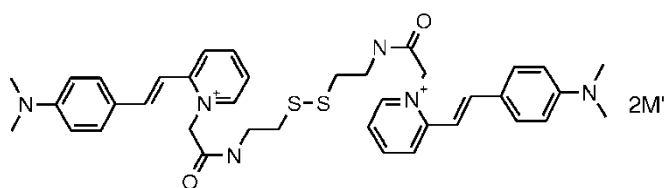


5

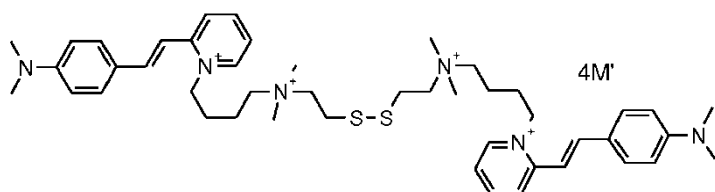
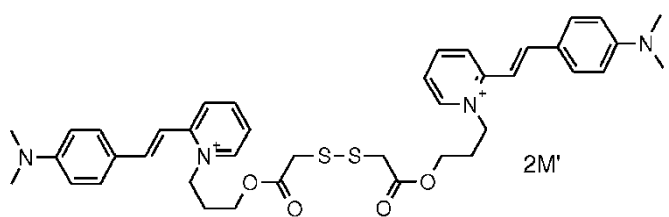


10

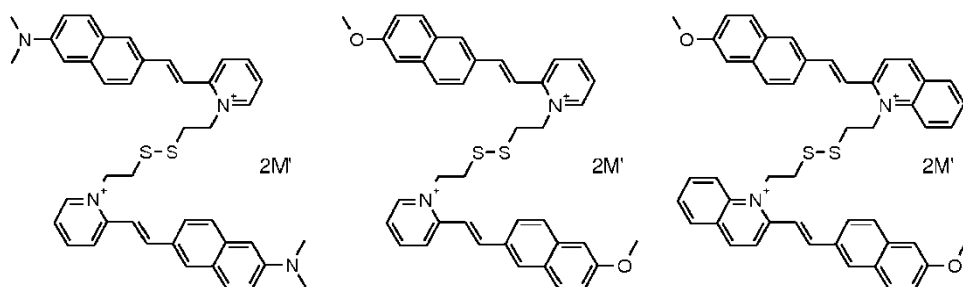
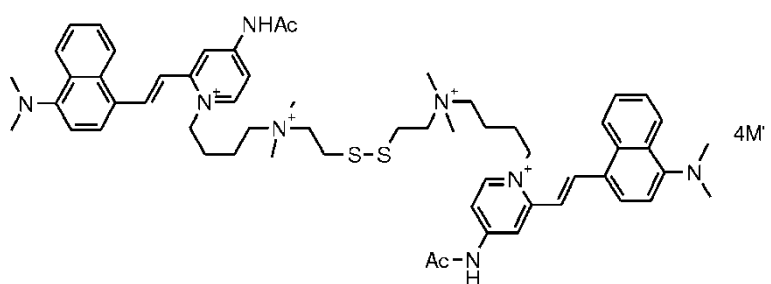
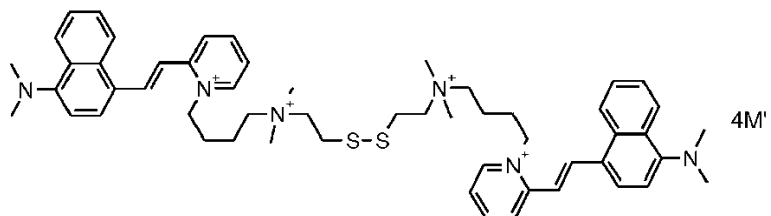


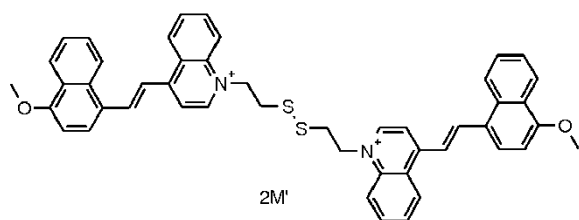
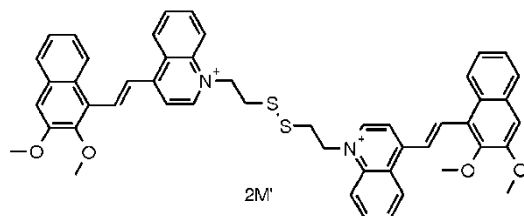
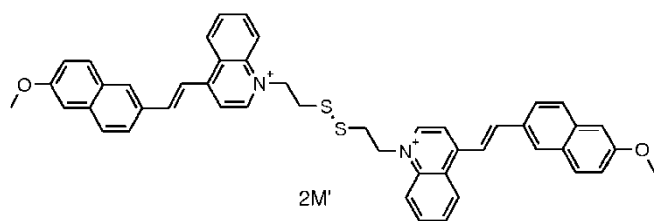


5

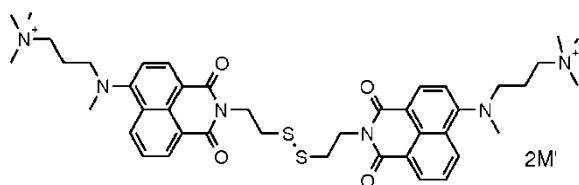
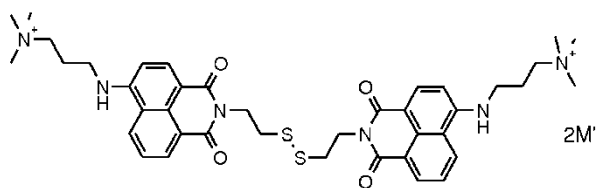


10

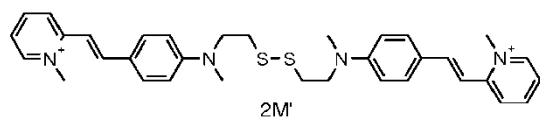
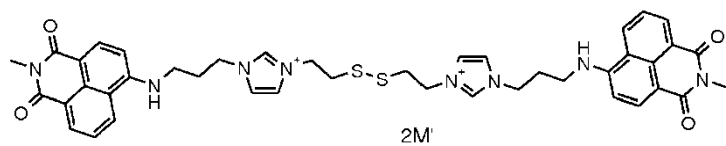
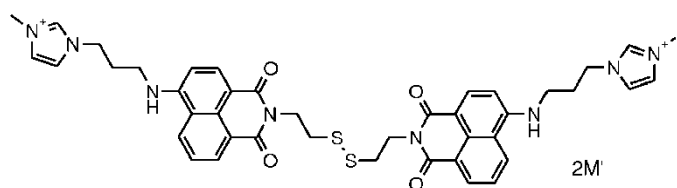




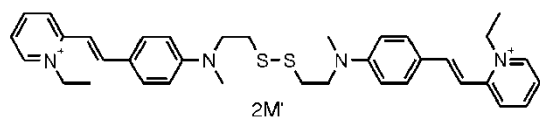
5

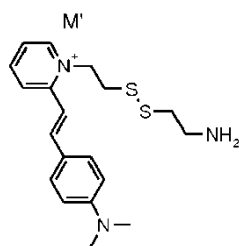
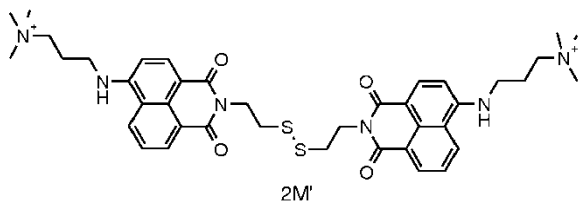
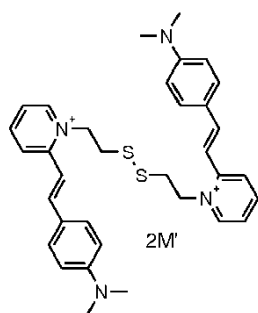


10

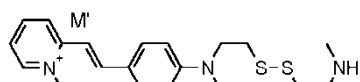
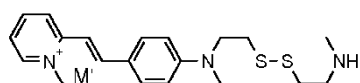


15

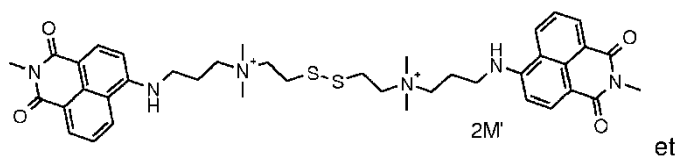
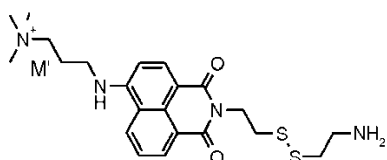




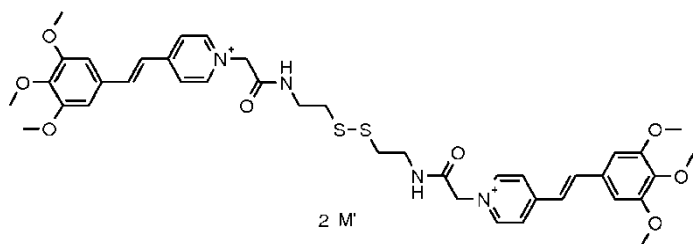
5



10



et



15

con M' un contra-ión aniónico.

1.5. La sal orgánica y contra-ión:

20 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 H₂SO₄, iv) de ácidos alquilsulfónicos: Alk-S(O)₂OH

tales como el ácido metilsulfónico y ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos: $\text{Ar-S(O)}_2\text{OH}$ tal como de ácido benceno-sulfónico y de ácido tolueno-sulfónico; 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 metoxisulfínico y de ácido etoxisulfínico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos tales como de ácido tolueno-oxisulfínico y de ácido fenoxisulfínico; xii) de ácido fosfórico H_3PO_4 ; xiii) de ácido acético CH_3COOH ; xiv) de ácido triflico $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ y xv) de ácido tetrafluorobórico HBF_4 .

Un "contra-ión aniónico" es un anión o un grupo aniónico asociado a la carga catiónica del colorante; más particularmente el contra-ión aniónico se selecciona entre i) los halogenuros tales como el cloruro, el bromuro; ii) los nitratos; iii) los sulfonatos, incluyendo los alquil $\text{C}_1\text{-C}_6$ -sulfonatos: $\text{Alk-S(O)}_2\text{O}^-$ tales como el metilsulfonato o mesilato y el etilsulfonato; iv) los arilsulfonatos: $\text{ArS(O)}_2\text{O}^-$ tal como el bencenosulfonato y el toluenosulfonato o tosilato; v) el citrato; vi) el succinato; vii) el tartrato; viii) el lactato; ix) los alquilsulfitos: Alk-O-S(O)O^- tales como el metilsulfito y el etilsulfito; x) los arilsulfitos: Ar-O-S(O)O^- tales como el bencenosulfito y el toluenosulfito; xi) los alquilsulfatos: $\text{Alk-O-S(O)}_2\text{O}^-$ tal como el metilsulfato y el etilsulfato; xii) los arilsulfatos: $\text{Ar-O-S(O)}_2\text{O}^-$, xiii) el fosfato; xiv) el acetato; xv) el triflato; y xvi) los boratos tales como el tetrafluoroborato.

1.6. Preparación de los colorantes disulfuros fluorescentes:

Los colorantes disulfuros fluorescentes se pueden preparar según unos métodos conocidos por el experto en la técnica.

Según una primera posibilidad, se puede hacer reaccionar un compuesto disulfuro que comprende dos funcionames amina, preferentemente primaria o secundaria con una cantidad suficiente de un "cromóforo fluorescente reactivo" o de un compuesto que comprende tal "cromóforo fluorescente reactivo", en otras palabras que comprende una función electrófila.

Entre los "cromóforos fluorescente reactivos", se pueden citar los colorantes reactivos que comprenden en particular una función vinilsulfona, sulfatoetilsulfona, mono- o di-clorotriazina, mono- o di-cloropirimidina, difluorocloropirimidina, dicloroquinoxalina, bromo-vinilsulfona.

Son también convenientes, como cromóforos reactivos, los compuestos cromóforos fluorescentes que comprenden al menos un grupo susceptible de reaccionar con una función amina para dar un grupo sulfamida ($-\text{SO}_2\text{-NR-}$) amida ($-\text{CO-NR-}$). Por ejemplo, se pueden mencionar los grupos $-\text{SO}_3\text{W'}$, $-\text{COOW'}$ (con W' representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, como el sodio, el potasio, un grupo amonio, un grupo amonio sustituido por uno o varios grupo alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo), que se pueden activar previamente, según unos métodos conocidos, respectivamente en grupos $-\text{SO}_2\text{Cl}$ o $-\text{COCl}$.

Así, se puede considerar la utilización, a título de cromóforo fluorescente reactivo, de los colorantes ácidos del Colour Index catalogados como tales.

Se podrá hacer referencia en particular a la obra Advanced Organic Chemistry, marzo, 4ª Ed., para obtener más detalles sobre las condiciones de realización utilizadas.

Siempre en el ámbito de esta primera posibilidad, se pueden utilizar unos cromóforos fluorescentes que comprenden un grupo lábil directamente unido o no al cromóforo fluorescente y susceptible de estar sustituido por un grupo amina, tal como Cl, Br, F, O-alquilo (por ejemplo O-Me), O-arilo, O-alquilarilo (por ejemplo O-bencilo).

Los colorantes fluorescentes disulfuros también se pueden obtener, en el ámbito de esta posibilidad, utilizando unos cromóforos que poseen una función acrilato ($-\text{OCO-C=C-}$) en la que se efectúa una reacción de adición.

Según otra posibilidad, los colorantes fluorescentes disulfuros se pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto disulfuro con un compuesto portador de dos funciones ácido carboxílico activadas según los métodos clásicos (por ejemplo reacción con una carbodiimida o con el cloruro de tionilo). El producto resultante se pone después a reaccionar con un cromóforo fluorescente portador de una función nucleófila, por ejemplo de tipo amina primaria o secundaria, o de tipo alcohol alifático o aromático, como el fenol.

Una vez más, se podrá hacer referencia a la obra Advanced Organic Chemistry, marzo, 4ª Ed., para obtener más detalles sobre las condiciones de realizaciones utilizadas.

Según una tercera posibilidad, los colorantes fluorescentes disulfuros se pueden obtener por reacción de un compuesto que comprende un grupo disulfuro y dos grupos hidroxilo activados previamente en grupos salientes (por ejemplo mesilato, tosilato) con un cromóforo fluorescente portador de una función nucleófila, ventajosamente de tipo amina primaria, secundaria o terciaria, heteroaromática o no, por ejemplo de tipo piridina, imidazol, bencimidazol.

Según una cuarta posibilidad, los colorantes fluorescentes disulfuros se pueden obtener por oxidación controlada de colorantes que tienen una función SH.

Según una quinta posibilidad, y en particular para la preparación de los compuestos que responden a la fórmula (II), los colorantes fluorescentes disulfuros se pueden obtener por una variante de las posibilidades una, dos o tres descritas anteriormente, utilizando una cantidad molar de reactivo disulfuro superior o igual a la cantidad molar de reactivo que contiene el grupo cromóforo.

La preparación de los colorantes fluorescentes disulfuros que responden a la fórmula (I), para los cuales A y A' son idénticos, se ve en cambio facilitada por el empleo de una cantidad molar de reactivo que contiene el grupo fluorescente cromóforo preferentemente superior o igual a dos veces la cantidad de reactivos disulfuros.

Según una sexta posibilidad, y en particular para la preparación de los compuestos que responden a la fórmula (I) y cuyos dos grupos A, A' por un lado y X y X' por otro lado, son diferentes, los compuestos disulfuros pueden ser obtenidos a partir de compuestos fluorescentes disulfuros que responden a la fórmula (II).

II. Composición tintórea:

II.1. Colorantes:

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

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

Entre los colorantes directos naturales, se 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 citar también los extractos o decocciones que contengan estos colorantes naturales, y en particular los cataplasmas o extractos a base de henna.

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

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

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

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

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

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 amoníaco, las aminas o las alcanolaminas.

El medio apropiado para la tinción, denominado también soporte de tinción, 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 alcoholes inferiores de C₁-C₄, tales como el etanol y el isopropanol; los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monoetiléter y el monometiléter de dietilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol, y sus mezclas.

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

- 5 Según una variante, la invención contiene un agente reductor capaz de reducir los enlaces disulfuros. Este agente reductor es tal como se ha definido anteriormente.

11.2. Adyuvantes:

- 10 La composición tintórea puede también contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para la tinción 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 polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, unos agentes antioxidantes, unos agentes de penetración, unos agente 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.

20 Cantidad de adyuvantes:

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.

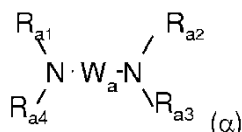
- 25 Por supuesto, el experto en la técnica se encargará de seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente relacionadas con la composición de tinción conforme a la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por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

El pH:

- 30 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 tinte de las fibras queratínicas o también con la ayuda de sistemas de tampones clásicos.

- 35 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.

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



- 45 en la que W_a es un resto de propileno eventualmente sustituido por 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 .

50 II.3. Formas de la composición:

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

55 III. Procedimiento de coloración:

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

- 60 En un procedimiento particular de coloración de la invención, la aplicación del colorante fluorescente disulfuro sobre las materias queratínicas se realiza al mismo tiempo que un agente reductor. El agente reductor es tal como se ha definido anteriormente.

Según otra variante, el agente reductor se añade a la composición tintórea que contiene los colorantes fluorescentes disulfuros (I) y (II) en el momento de su empleo.

- 5 Según otra variante, el procedimiento de la invención se puede realizar en presencia de un agente de oxidación en post-tratamiento cuando la composición contiene ya un agente reductor.

El agente oxidante puede ser cualquier agente oxidante utilizado de manera clásica 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. Se prefiere particularmente la utilización del peróxido de hidrógeno.

15 Este agente oxidante se puede aplicar sobre las fibras antes o después de la aplicación de la composición que contiene los colorantes fluorescentes disulfuros de las fórmulas (I) y (II).

III. Dispositivo o "kit" de tinte:

20 La invención tiene también por objeto un dispositivo de varios compartimientos o "kit" de tinte, en el que un primer compartimiento contiene una composición tintórea que comprende al menos un colorante fluorescente disulfuro de las fórmulas (I) o (II), y un segundo compartimiento contiene un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro del colorante y/o las funciones disulfuros de las materias queratínicas.

25 Uno de los compartimientos puede además contener uno o varios otros colorantes de tipo colorante directo o colorante de oxidación.

Se refiere también a un dispositivo de varios compartimientos en el que un primer compartimiento contiene una composición tintórea que comprende al menos un colorante fluorescente disulfuro de las fórmulas (I) o (II); un segundo compartimiento que contiene un agente reductor capaz de reducir el enlace disulfuro del colorante; un tercer compartimiento que contiene un agente oxidante.

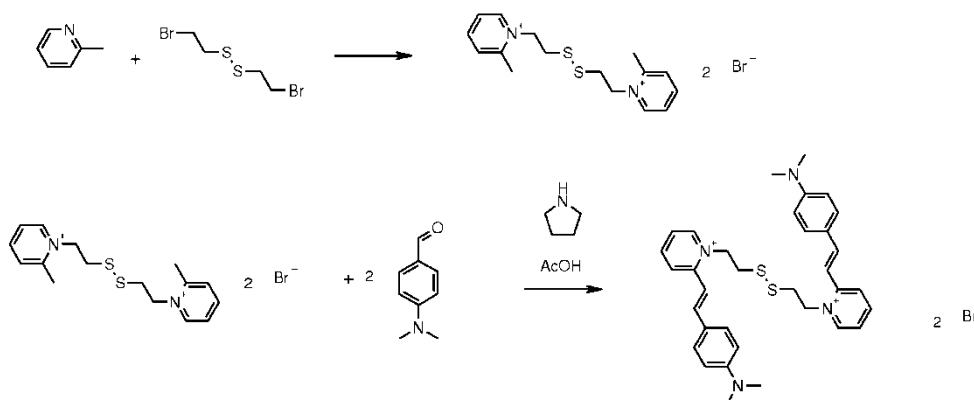
Cada uno de los dispositivos mencionados anteriormente puede estar equipado de un medio que permite suministrar sobre el cabello la mezcla deseada, por ejemplo tal como los dispositivos descritos en la patente FR2 586 913.

35 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención sin por ello presentar un carácter limitativo. Los colorantes fluorescentes disulfuros de los ejemplos siguientes se han caracterizado totalmente mediante los métodos espectroscópicos y espectrométricos clásicos.

EJEMPLOS

EJEMPLOS DE SÍNTESIS

Ejemplo 1



45 Etapa 1: dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-metil-piridinio)

Se vierte una mezcla de 56 g de 1-bromo-2-[(2-bromoetil)disulfanil]etano y de 15 ml de *N* Metilpirrolidona (NMP) gota a gota sobre 35 g de 2-picolina bajo agitación, a 80°C. La mezcla (suspensión blanca) se mantiene agitada durante 30 min. a 80°C, se añaden 100 ml de acetonitrilo, se mantiene la agitación a 80°C durante 90 min. Después del enfriamiento, se filtra el sólido obtenido, se lava mediante 100 ml de acetonitrilo y después se seca.

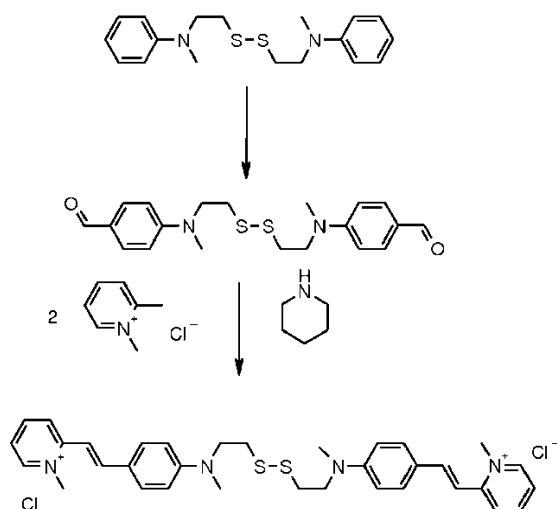
Se recogen 56,2 g de polvo marrón. 45 g de este polvo son puestos en suspensión en 300 ml de isopropanol, a reflujo. Una vez bajada la temperatura a 40°C, se filtra el sólido, se lava 3 veces con 100 ml de isopropanol y se seca al vacío. Producto beige claro, 40,56 g. Análisis conforme con la estructura esperada.

5 Etapa 2: dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-{(E)-2-[4-(dimetilamino)fenil]vinil}piridinio)

Se añaden 150 mg de pirrolidina y después 129 mg de ácido acético a una solución de 297 mg de 4-dimetilaminobenzaldehído en 2 ml de metanol.

10 Después de 18h de agitación a temperatura ambiente, se añaden 495 mg de dibromuro de 1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(2-metilpiridinio) a la mezcla y se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 7 d. Después de la filtración, del lavado por metanol y del secado al vacío, se recogen 312 mg de polvo anaranjado. Análisis conforme con la estructura esperada. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-*d*₄): 3,02 (s, 6H), 3,22 (t, 2H), 5 (t, 2H), 6,72 (m, 2H), 7,19 (d, 1H), 7,63 (m, 3H), 7,76 (d, 1H), 8,3 (m, 2H), 8,59 (m, 1H).

15 Ejemplo 2



20 Etapa 1: 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)]}dibenzaldehído

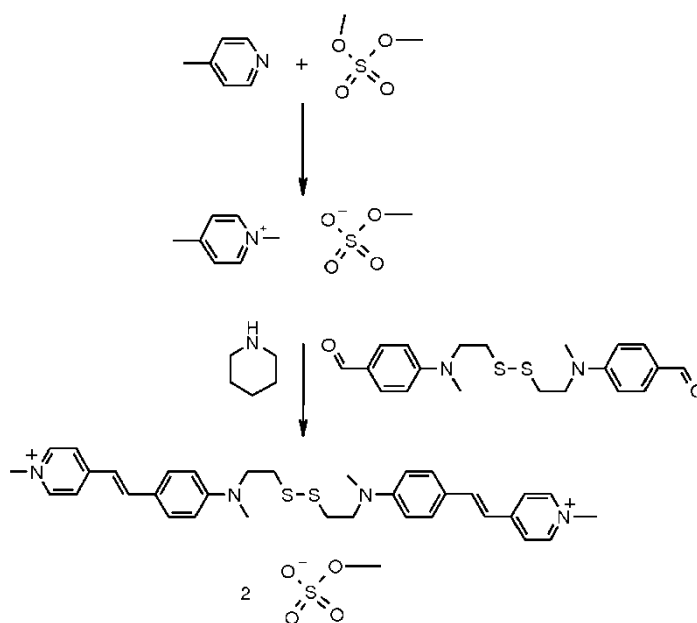
Se añaden 82,3 g de oxocloruro de fósforo a 500 ml de DMF a 0°C. Después de 30 min. de agitación a 0°C, se añade gota a gota una solución de 47g de *N,N'*-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(*N*-metilanilina). La mezcla se agita durante 90 min. a 0°C y después 75 min. a 10°C y 105 min. a 40°C. Se vierte después sobre 2,5 l de agua helada y se añaden 700 ml de sosa 5N. El precipitado amarillo obtenido se filtra sobre celite, se solubiliza en 200 ml de diclorometano y la solución obtenida se lava con 200 ml de solución acuosa saturada en cloruro de sodio. Después del secado sobre sulfato de magnesio y evaporación del diclorometano, el residuo amarillo (80g) se purifica por cromatografía sobre gel de sílice.

30 Después del secado, se recoge un polvo amarillo claro. Los análisis indican que el producto es conforme a la estructura esperada.

Etapa 2: dicloruro de 2,2'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenilen(E)eten-2,1-diil]}bis(1-metilpiridinio)

35 Se disuelven 25 g de 4,4'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)]}dibenzaldehído y 18,5 g de cloruro de *N*-metilpicolinio en 300 ml de metanol. Se añaden a la mezcla 12,7 ml de piperidina. Se calienta el conjunto bajo agitación a 55°C durante 11h. Se elimina el metanol al vacío a 40°C. El sólido se mezcla a 300 ml de isopropanol. Después de un nuevo secado por evaporación, se introducen 200 ml de isopropanol. La mezcla fragua en masa, se extiende mediante adición de 100 ml de isopropanol y se escurre sobre vidrio sinterizado. El sólido recogido se lava mediante isopropanol y después acetona, y después se seca al vacío. Después del secado, se recogen 36,7g de polvo anaranjado. Por recristalización en isopropanol, se recogen 27 g de polvo anaranjado de pureza superior. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-*d*₄) 2,99 (t, 4H), 3,81 (t, 4H), 4,31 (s, 6H), 6,86 (d, 4H), 7,22 (d, 2H), 7,63 (m, 2H), 7,69 (d, 4H), 7,83 (d, 2H), 8,29 (m, 2H), 8,36 (m, 2H), 8,61 (m, 2H).

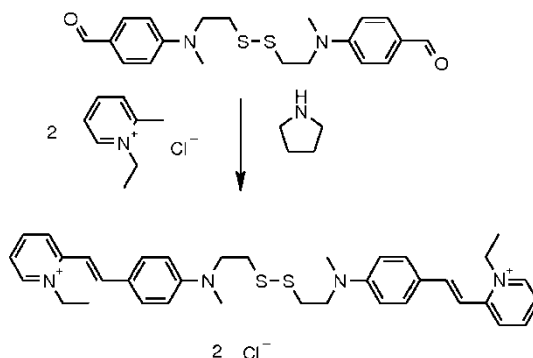
45 Ejemplo 3:



Dimetoxisulfato de 4,4'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenilen(E)eten-2,1-diil]]bis(1-metilpiridinio)

- 5 Se diluyen 2,62 g de 4-picolina en 25 ml de diclorometano, se añaden 3 ml de sulfato de dimetilo a la solución, cuya temperatura se eleva a reflujo (40°C). Después de 40 min. de agitación, se añaden 50 ml de isopropanol, y la mezcla se concentra por destilación del diclorometano (mezcla calentada a 60°C). Se introducen 1,83 g de pirrolidina en la mezcla seguido de 4,99 g de 4,4'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)]]dibenzaldehído. Después de 2h de agitación a 65°C, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se filtra el precipitado formado, se lava 3 veces con 100 ml de isopropanol. Se dispersa la pasta roja obtenida en 200 ml de isopropanol, la mezcla así obtenida se lleva a reflujo y después se enfría. El precipitado rojo formado se filtra y después se seca. Se recogen 8,94 g de polvo rojo. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) 2,96 (t, 4 H), 3,02 (s, 6 H), 3,36 (s, 6 H), 3,72 (t, 4 H), 4,16 (s, 6 H), 6,81 (d, 4 H), 7,15 (d, 2 H), 7,57 (d, 4 H), 7,87 (d, 2 H), 8,02 (d, 4 H), 8,66 (d, 4 H).

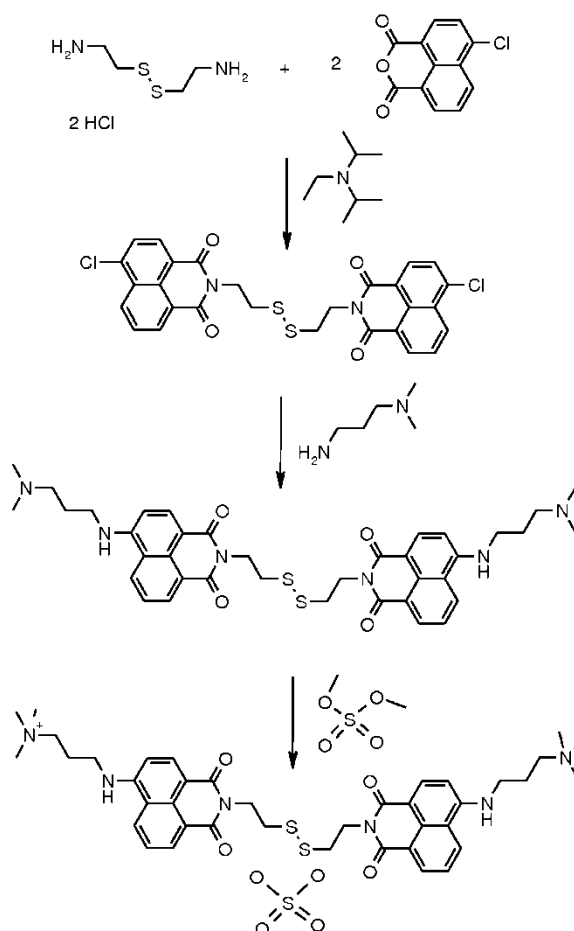
Ejemplo 4



- 20 Dichloruro de 2,2'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)-4,1-fenilen(E)eten-2,1-diil]]bis(1-etilpiridinio)

- Se disuelven 10 g de 4,4'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(metilimino)]]dibenzaldehído y 8,1 g de cloruro de N-etilpicolinio en 100 ml de isopropanol. Se añaden 1,3 g de piperidina a la mezcla. Se calienta el conjunto bajo agitación a reflujo durante 5h. El isopropanol se elimina al vacío a 50°C. La goma obtenida se tritura con acetona. Se recogen 18 g de sólido y se tratan con negro de carbón. Se recogen 7,1 g de producto y se purifican 4 g por cromatografía líquida líquida (agua/BuOH). Después del secado, se recogen 1,65 g de polvo rojo. Los análisis indican que el producto es conforme y puro. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-d₄) 1,57 (t, 6 H), 2,98 (t, 4 H), 3,11 (s, 6 H), 3,8 (t, 4 H), 4,73 (q, 4 H), 6,85 (m, 4 H), 7,23 (d, 2 H), 7,69 (m, 6 H), 7,85 (d, 2 H), 8,29 (m, 2 H), 8,38 (m, 2 H), 8,67 (m, 2 H).

Ejemplo 5



Etapa 1: 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(6-cloro-1H-benzo[de]-isoquinolin-1,3(2H)-diona)

- 5 Se ponen en suspensión 9,30 g de 6-cloro-1H,3H-benzo[de]isocromen-1,3-diona y 4,46 g de clorhidrato de cistamina clorhidratada en 50ml de N-metilpirrolidona (NMP). Se añaden 5,5 g de diisopropiltilamina y se calienta la mezcla bajo agitación a 120°C. Después de dos horas, se añaden 50 ml de NMP y la mezcla se mantiene agitada a 120°C durante 3h. Después del enfriamiento, se recoge el producto precipitado, se extiende la solución filtrada por adición de 200 ml de agua y se recoge un segundo precipitado. Se lavan los precipitados con agua y se secan. Se recogen 11,46 g de polvo blanco. Los análisis muestran que el producto es conforme a lo esperado.

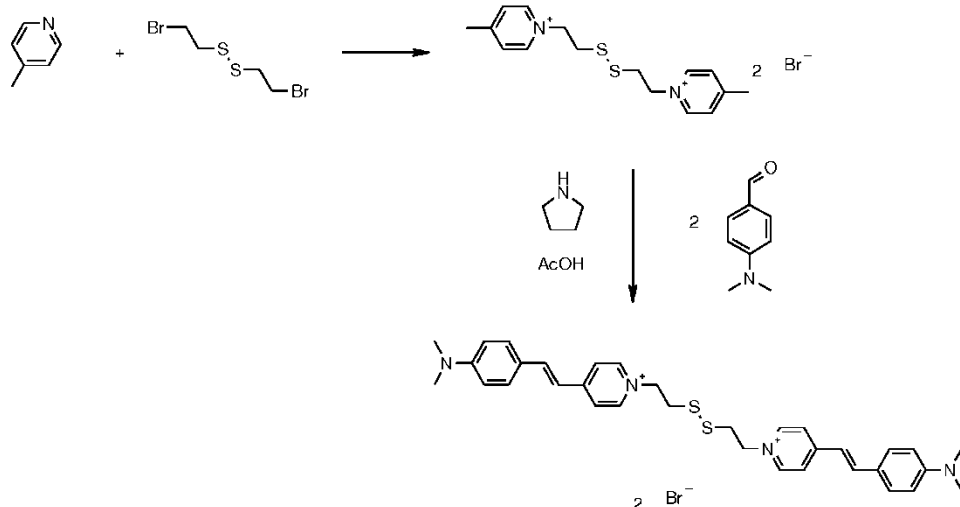
Etapa 2: 2,2'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis[6-[[3-(dimetilamino)propil]-amino]-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona]

- 15 Se ponen en suspensión 4 g de (6-cloro-2-(2-[[2-(6-cloro-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etil]-disulfanil]etil)-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona en 40 ml de N,N-dimetilpropano-1,3-diamina. La mezcla se calienta bajo agitación a 110°C durante 12h. Después del enfriamiento, se recoge un precipitado amarillo, se añaden gota a gota al filtrado 500 ml de mezcla etanol/agua: 1/1. La pasta amarilla se aísla y se tritura con 200 ml de acetona. Los sólidos obtenidos se lavan con 300 ml de agua y se secan. Se recogen 4,5 g de polvo amarillo. Los análisis muestran que el producto es conforme a lo esperado.

Etapa 3: sulfato de 3,3'-[disulfanodiilbis[etano-2,1-diil(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2,6(3H)-diil)iminol]]bis(N,N,N-trimetilpropan-1-amino)

- 25 Se ponen en suspensión 4 g de 6-[[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-[2-((2-[6-[[3-(dimetilamino)propil]-amino]-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etil]disulfanil)etil]-1H-benzo[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona en 50 ml de dimetilformamida y se añaden 4 ml de dimetilsulfato y la mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente durante 4h. La mezcla de reacción se vierte en 500 ml de acetato de etilo. Se filtra el precipitado, se lava 4 veces con 100 ml de acetato de etilo y se seca al vacío. Se recogen 5,9 g de polvo amarillo. Los análisis indican que el producto es conforme a lo esperado. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): 2,13 (m, 4 H), 3,06 (m, 4 H), 3,09 (s, 18 H), 3,46 (m, 4 H), 4,36 (m, 4 H), 6,85 (d, 2 H), 7,71 (m, 2 H), 7,82 (t, 2 H), 8,28 (d, 2 H), 8,29 (dd, 2 H), 8,45 (dd, 2 H).

Ejemplo 6



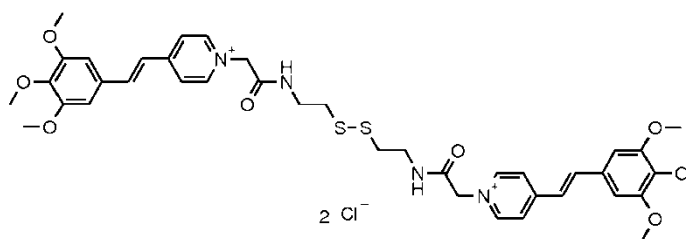
Etapa 1: dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-metil-piridinio)

Se diluyen 67 g de 4-picolina en 100 ml de acetonitrilo y la mezcla se lleva a 80°C. Se añade una mezcla de 60 g de 1-bromo-2-[(2-bromoetil)disulfanil]etano y 15 ml de N-metilpirrolidona (NMP) en 5 min. Después de 4h de agitación a 85°C, se enfría la mezcla. El sólido obtenido se filtra, se aclara con 3 x 200 ml de acetonitrilo y después se disuelve en 800 ml de isopropanol (a reflujo). Después del enfriamiento, se añade 1l de éter etílico. Se filtra el precipitado formado, se aclara con 3 x 200 ml de éter etílico y después se seca. El polvo blanco roto obtenido (73,77g) contiene muy mayoritariamente (>90%) el producto esperado que se utiliza tal cual para la etapa siguiente.

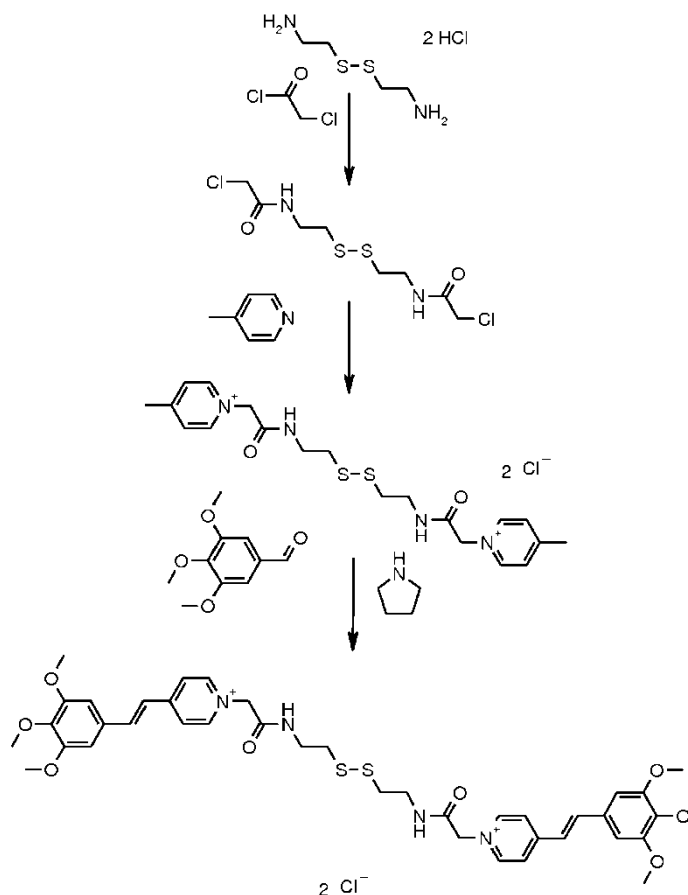
Etapa 2: dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-{(E)-2-[4-(dimetilamino)fenil]vinil}piridinio)

Se ponen en suspensión 13,2 g de 4-dimetilaminobenzaldehído en 100 ml de metanol. Se añaden 6,2 g de pirrolidina y después 5,3 g de ácido acético diluidos en 20 ml de metanol a la mezcla (pH final 5/6). Se introducen 20 g de dibromuro de 1,1'-(disulfanodiildietano-2,1-diil)bis(4-metilpiridinio) obtenidos en la etapa anterior, solubilizados en 80 ml de metanol, y después la mezcla de reacción se diluye mediante la adición de 100 ml de metanol. Después de 21h de agitación a temperatura ambiente, se recoge un primer precipitado, se lava con 3 x 100 ml de etanol y después 3 x 200 ml de acetato de etilo y se seca (polvo rojo, 7,4 g), después se recoge y se seca también un segundo precipitado formado en el filtrado (polvo rojo, 11,44 g). Los análisis indican que las dos fracciones son conformes a la estructura esperada. RMN ¹H (400 MHz, MeOH-*d*₄): 3,02 (s, 12 H), 3,42 (t, 4 H), 4,74 (t, 4 H), 6,77 (d, 4 H), 7,19 (d, 2 H), 7,6 (d, 4 H), 7,97 (d, 2 H), 8,1 (d, 4 H), 8,79 (d, 4 H).

Ejemplo 7



Esquema de síntesis



Etapa 1: Síntesis de la 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 gota a gota 33,5 ml de cloruro de cloroacétido, manteniendo la temperatura inferior a 10°C y manteniendo el pH entre 7,9 y 9,3 por 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 P₂O₅. Se recogen 35,3 g de polvo blanco. Los análisis indican que el producto es conforme.

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 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, por precipitaciones sucesivas en acetona y secado al vacío, se recogen 9,2 g de sales. Los análisis muestran que el producto es conforme. RMN ¹H (400 MHz, D₂O): 2,61 (s, 6 H), 2,82 (t, 4 H), 3,56 (t, 4 H), 5,31 (s, 4 H), 7,85 (d, 4 H), 8,51 (d, 4 H).

Etapa 3: Síntesis del dicloruro de 1,1'-{disulfanodiilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis{4-[(E)-2-(3,4,5-trimetoxifenil)vinil]piridinio} [4]

- 20 Se ponen en suspensión 785 mg de 3,4,5-trimetoxi-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. Se vierte la mezcla sobre 50 ml de solución de diclorometano/acetona 1:1. Un sólido precipita. Se filtra, se lava tres veces con 20 ml de acetona y se seca al vacío. Se recogen 509 mg de polvo negro. Los análisis muestran que el producto es conforme (LCMS: 100%; pico de masa m/z = 388, que corresponde al dicatión).

EJEMPLOS DE COLORACIÓN

30 Preparación de una composición A

Colorante disulfuro de fórmula (I) según la invención	10 ⁻³ 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

Preparación de una composición B

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

- 5 En el momento del empleo, se mezclan las composiciones A (9 volúmenes) y B (1 volumen), después se aplica la mezcla obtenida sobre un cabello oscuro (altura de tono 4) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después del aclarado con agua y del secado, se observa un aclaramiento óptico del cabello así tratado.
- 10 Los mechones así tratados se someten a 30 lavados con champú según un ciclo que comprende la humectación de los mechones con agua, el lavado con champús, un aclarado con agua seguido de un secado.
- El mechón se seca antes de la siguiente aplicación del champú.
- 15 El color de los mechones antes y después de los 30 lavados se evaluó en el sistema $L^*a^*b^*$ mediante un espectrofotómetro CM 2002 MINOLTA®, (Iluminant D65).
- 20 En el sistema $L^* a^* b^*$, los tres parámetros designan respectivamente la intensidad (L^*), el matiz (a^*) y la saturación (b^*). Según este sistema, cuanto más elevado sea el valor L^* , más claro o poco intenso será el color. A la inversa, cuanto más bajo sea el valor de L^* , más oscuro o muy intenso será el color. a^* y b^* indican dos ejes de colores, a^* indica el eje de color verde/rojo y b^* el eje de color azul/amarillo.

	L^*	a^*	b^*
Compuesto 1	24,85	8,08	7,68
Compuesto 1 después de 30 lavados con champú	24,78	7,83	7,56
Compuesto 2	26,32	6,38	10,01
Compuesto 2 después de 30 lavados con champú	25,61	5,48	9,05
Compuesto 3	25,49	10,56	9,96
Compuesto 3 después de 30 lavados con champú	25,98	11,41	9,86
Compuesto 4	25,87	6,06	9,60
Compuesto 4 después de 30 lavados con champú	24,38	5,86	9,20
Compuesto 5	25,08	1,19	7,51
Compuesto 5 después de 30 lavados con champú	25,72	1,38	6,01

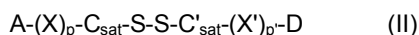
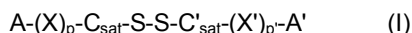
- 25 Los resultados de la tabla anterior muestran que la coloración evoluciona muy poco, incluso después de 30 lavados con champú. Así, la coloración y el efecto aclarador sobre el cabello permanecen sin cambios, lo que muestra una muy buena resistencia de los colorantes de la invención a los lavados con champú.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de coloración de materias queratínicas oscuras, caracterizado por que se aplica sobre las materias al menos un colorante fluorescente disulfuro al mismo tiempo que un agente reductor.

2. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que, se aplica una composición tintórea, que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante disulfuro fluorescente en presencia de un agente reductor.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el colorante fluorescente disulfuro se selecciona entre los colorantes de las fórmulas (I) y (II) tales como se definen a continuación:



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

fórmulas en las que:

- A, y A', idénticos o diferentes, representan un radical que contiene al menos un cromóforo fluorescente catiónico o no;
- X y X', idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada de C₁-C₃₀, lineal o ramificada, saturada o insaturada, eventualmente interrumpida y/o eventualmente terminada en uno o dos de sus extremos por uno o varios grupos divalentes o sus combinaciones seleccionados entre:

- N(R)-, -N⁺(R)(R)-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, con R, idénticos o diferentes, seleccionados entre un hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, hidroxialquilo, aminoalquilo;

- un radical (hetero)cíclico aromático o no, saturado o insaturado, condensado o no que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos idénticos o no, eventualmente sustituido;

- los índices p y p', idénticos o diferentes, son iguales a 0 o 1;

- C_{sat}, y C'_{sat}, idénticos o diferentes, representan una cadena alqueno de C₁-C₁₈, lineal o ramificada, eventualmente sustituida, eventualmente cíclica;

- D corresponde a un radical seleccionado entre los radicales hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, carboxílicos, carboxilatos, amino, alquilamino y dialquilamino.

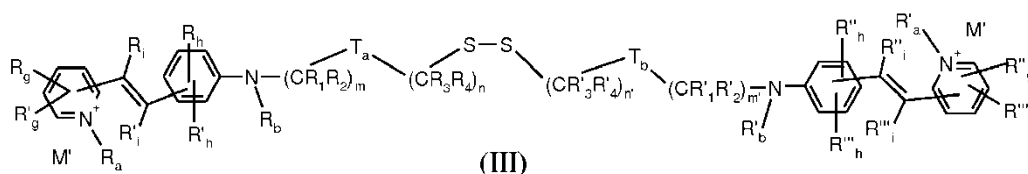
4. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que el colorante fluorescente disulfuro de la fórmula (I) o (II) comprende un radical A o A' idéntico o diferente que contiene un cromóforo estililo.

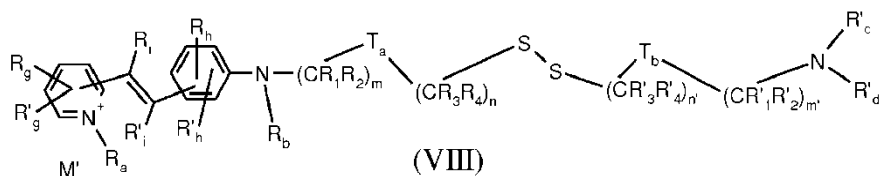
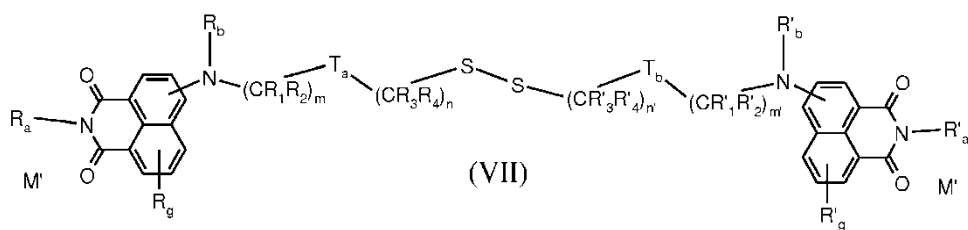
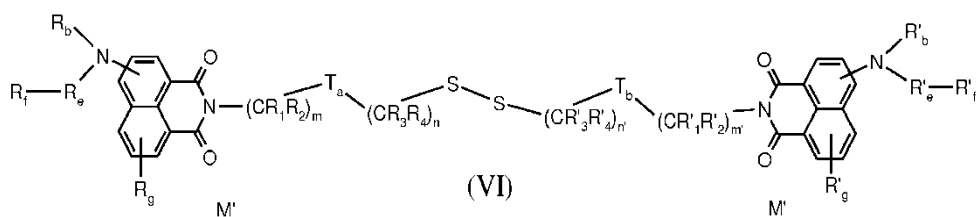
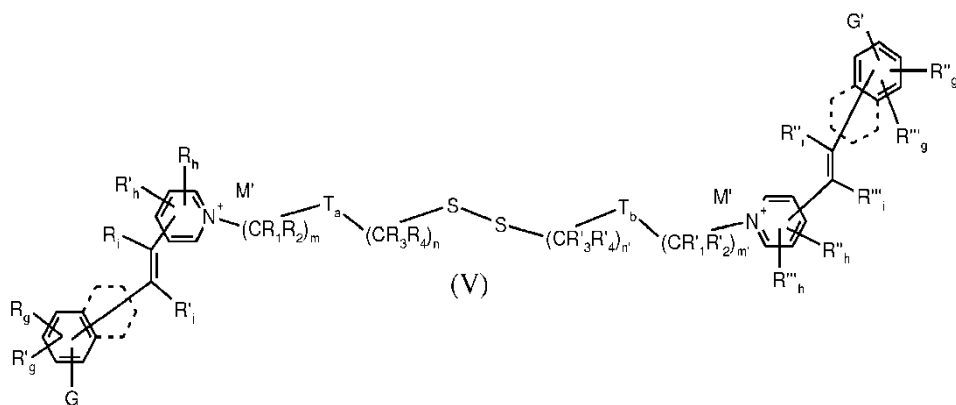
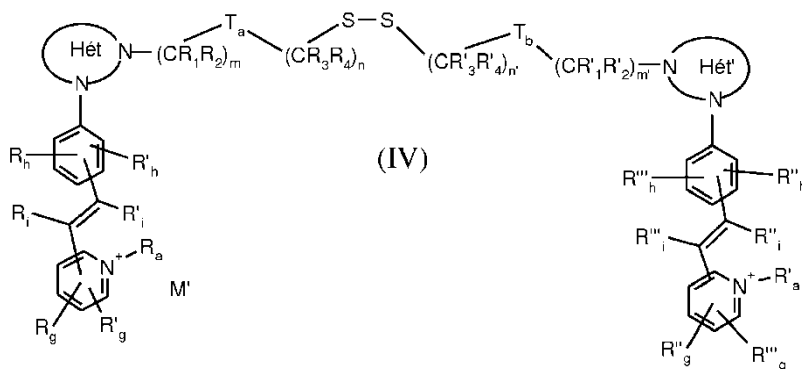
5. Procedimiento según cualquiera de las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado por que X y X', idénticos o diferentes, representan un grupo -N(R)-.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que A y A', idénticos o diferentes, más preferiblemente idénticos, representan W-C(R^c)=C(R^d)-Ar- o -W-C(R^c)=C(R^d)-Ar, con W representando un heterociclo o un heteroarilo, que comprende un amonio cuaternario; Ar representa un radical (hetero)arilo de 5 o 6 miembros de tipo fenilo o piridio, o un biciclo (hetero)aromático de tipo naftilo, benzopiridinio, indolinilo o benzoindolinilo eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halógeno; por uno o varios grupos alquilo; por uno o varios grupos hidroxilo; por uno o varios grupos alcoxi, por uno o varios grupos hidroxialquilo, por uno o varios grupos amino o (di)alquilamino, por uno o varios grupos acilamino; por uno o varios grupos heterocicloalquilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros; R^c, R^d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado por que W es un imidazolio, piridinio, benzopiridinio, bencimidazolio, quinolinio, y pirazolio.

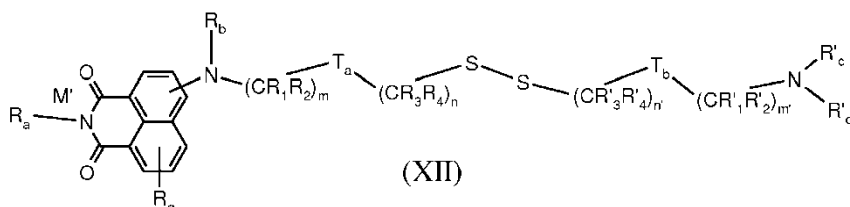
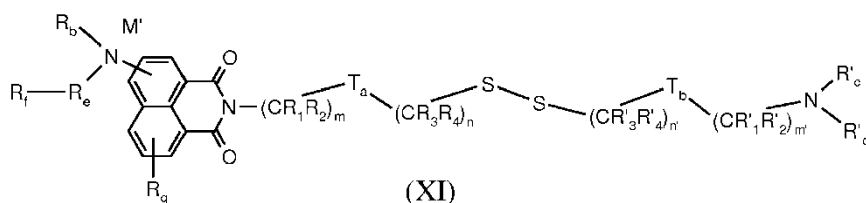
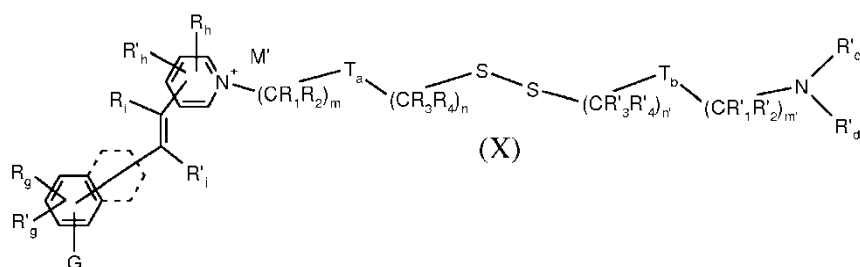
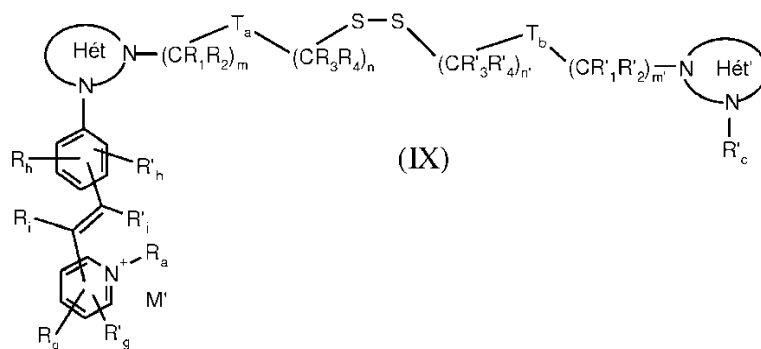
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el colorante fluorescente disulfuro se selecciona entre los compuestos (III) a (XII):





5

10



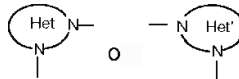
en los que

- G y G', idénticos o diferentes, representan un grupo $-NR_cR_d$, $-NR'_cR'_d$, o alcoxi de C₁-C₆ eventualmente sustituido; preferiblemente G y G' representan un grupo $-NR_cR_d$ y $-NR'_cR'_d$ respectivamente;
- R_a y R'_a, idénticos o diferentes, un grupo aril-alquilo (C₁-C₄) o un grupo alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, 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;
- R_b, R'_b, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo (C₁-C₄) o un grupo alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido;
- R_c, R'_c, R_d y R'_d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo aril-alquilo (C₁-C₄), alcoxi de C₁-C₆ o un grupo alquilo de C₁-C₆ eventualmente sustituido; o bien dos radicales adyacentes R_c y R_d, R'_c y R'_d llevados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;
- R_e y R'_e, idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada de alquilen-C₁-C₆-ilo divalente, lineal o ramificada, eventualmente insaturada;
- R_f y R'_f, idénticos o diferentes, representan un grupo amonio cuaternario (R'')(R''')(R''')N⁺ - en el que R'', R''' y R''', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄ o bien (R'')(R''')(R''')N⁺ - representa un grupo heteroarilo catiónico eventualmente sustituido, preferiblemente un grupo imidazolinio eventualmente sustituido por un grupo alquilo de C₁-C₃;
- R_g, R'_g, R''_g, R'''_g, R_h, R'_h, R''_h, y R'''_h, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, alquilcarbonilo alcoxycarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamoilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo, o un

radical alquilo de C₁-C₁₆ eventualmente sustituido por un grupo seleccionado entre alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil C₁-C₄-amino y dialquil C₁-C₄-amino, o bien los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros y que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno;

o bien dos grupos R_g y R'_g; R''_g y R'''_g; R_h, y R'_h; R''_h y R'''_h llevados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un ciclobenzo, indeno, un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado; estando el ciclobenzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo eventualmente sustituido por un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, nitro, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, alquilcarbonilo, alcocarbonilo, alquilcarbonilamino, un radical acilamino, carbamilo, alquilsulfonilamino, un radical amino-sulfonilo, o un radical alquilo de C₁-C₁₆ eventualmente sustituido por: un grupo seleccionado entre alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, o bien los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros y que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno;

- o bien cuando G representa -NR_cR_d y G' representa -NR'_cR'_d, dos grupos R_c y R'_c; R'_c y R''_c; R_d y R'_d; R'_d y R''_d forman juntos un heteroarilo o heterociclo saturado, eventualmente sustituido por un grupo alquilo de C₁-C₆;
- R_i, R'_i, R''_i, y R'''_i, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄;
- R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁, R'₂, R'₃, y R'₄, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₁₂, hidroxilo, ciano, carboxi, amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que comprende eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- T_a, T_b, idénticos o diferentes, representan i) o bien un enlace covalente σ, ii) o bien uno o varios radicales o sus combinaciones seleccionados entre -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^o)-, -CO-, con R, R^o, idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, hidroxialquilo de C₁-C₄; o un aril-alquilo (C₁-C₄), iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no;

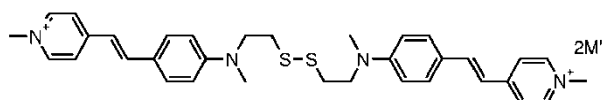
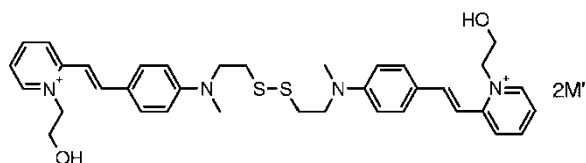
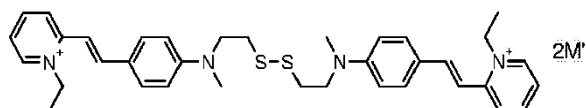
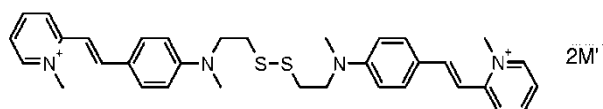
-  , idénticos o diferentes, representan un grupo heterocíclico eventualmente sustituido;

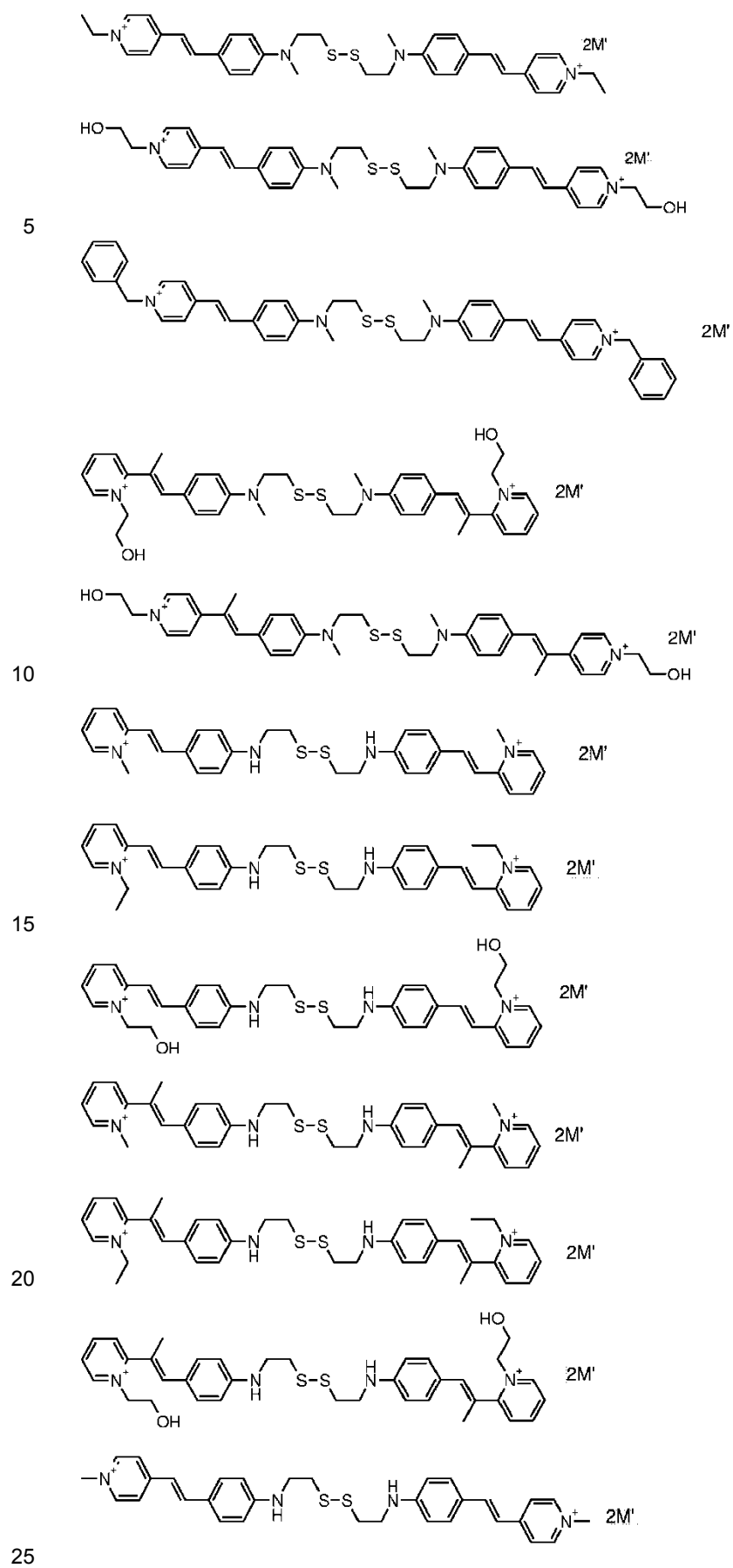
-  representa un grupo arilo o heteroarilo fusionado al anillo fenilo; o bien está ausente del anillo fenilo;

- m, m', n y n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 0 y 6, ambos inclusive, con m+n, m'+n', idénticos o diferentes, representando un número entero comprendido entre 1 y 10, ambos inclusive;

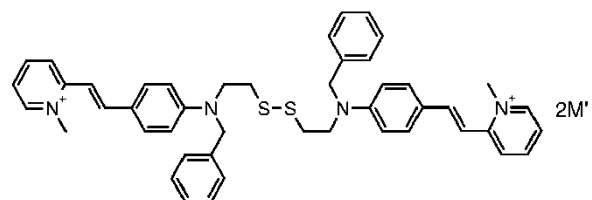
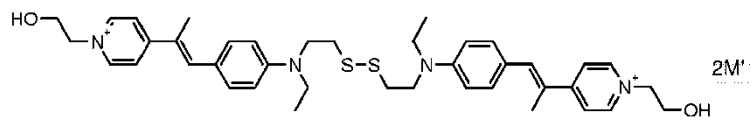
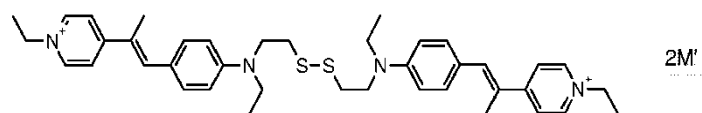
M' representa un contra-ión o una sal de ácido orgánico o mineral.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el colorante fluorescente disulfuro se selecciona entre:

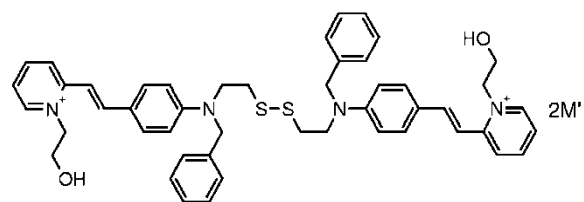
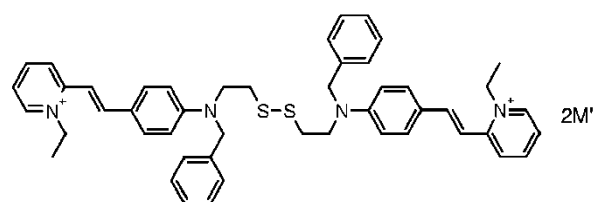




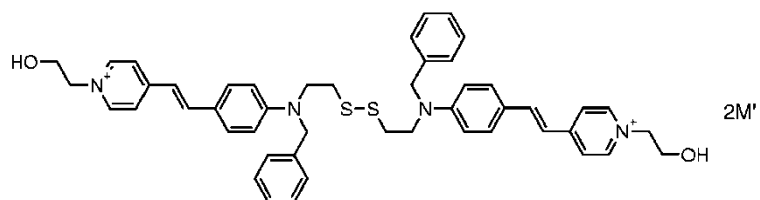
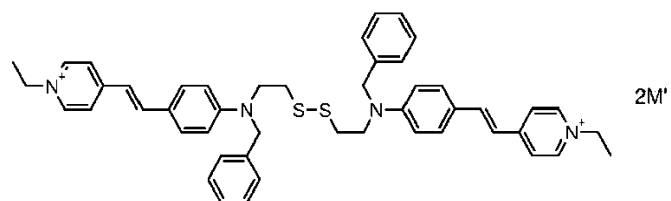
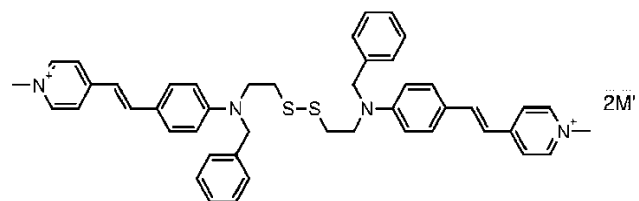




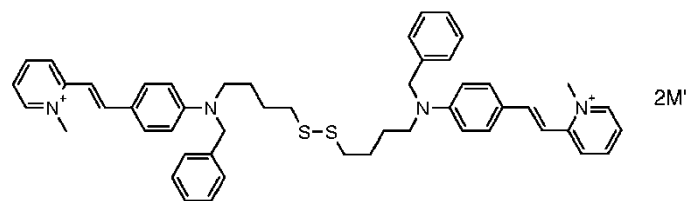
5

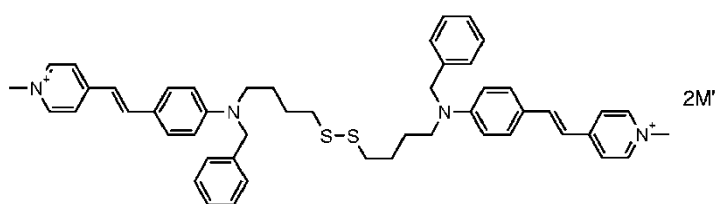
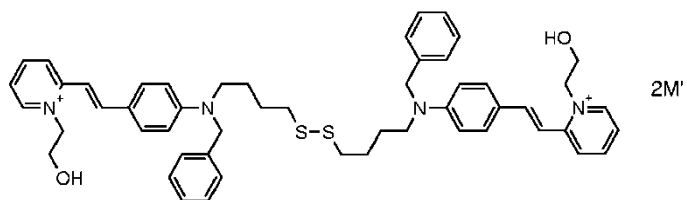
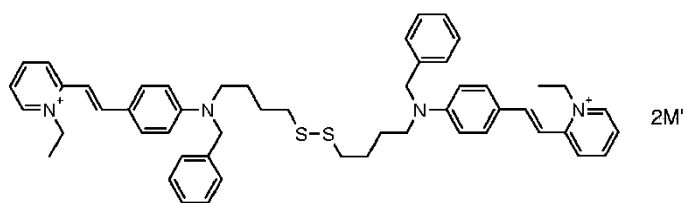


10

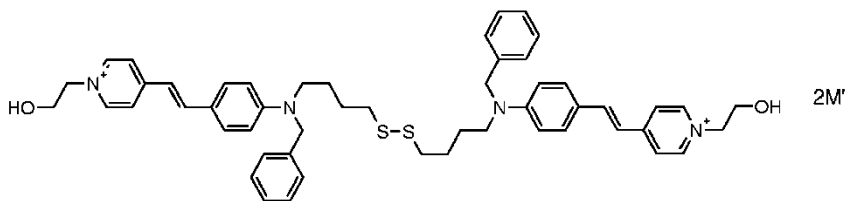
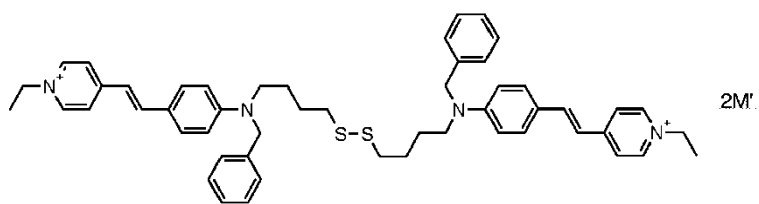


15

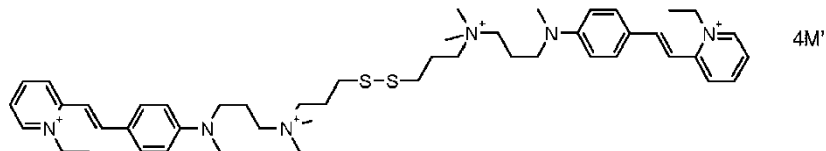
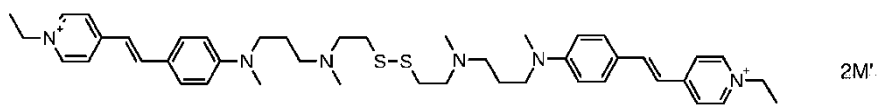
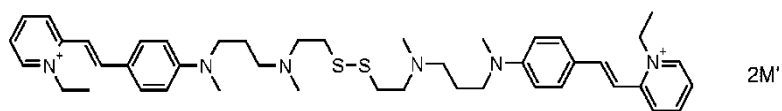




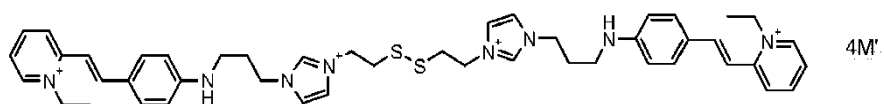
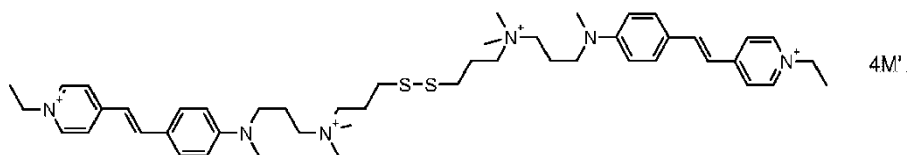
5



10



15





5



10



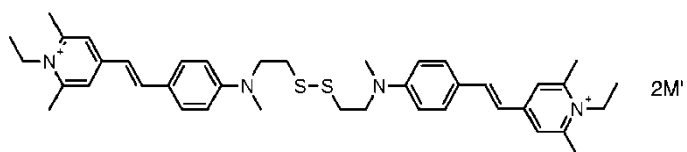
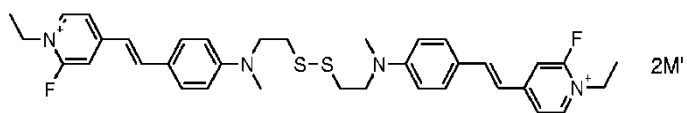
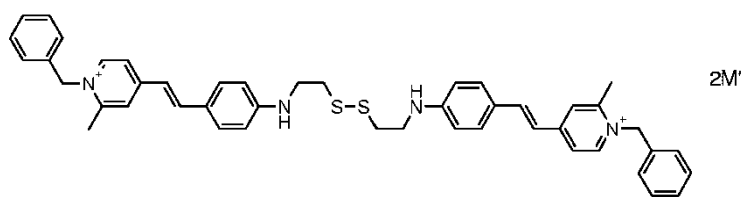
15



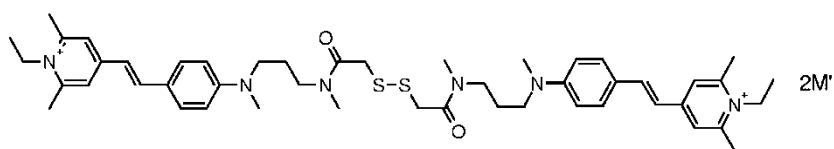
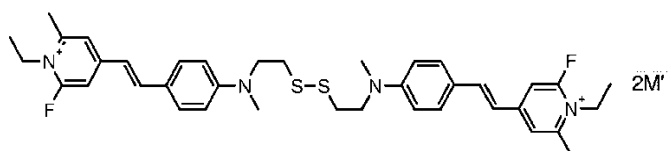
20



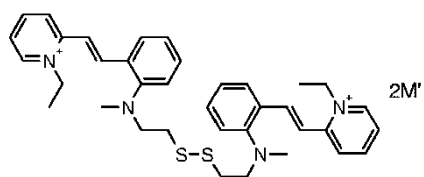
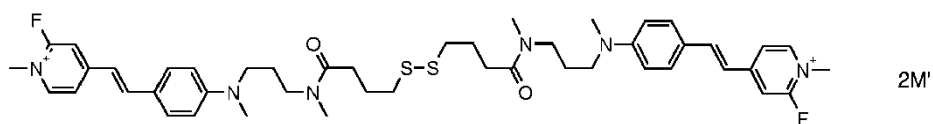
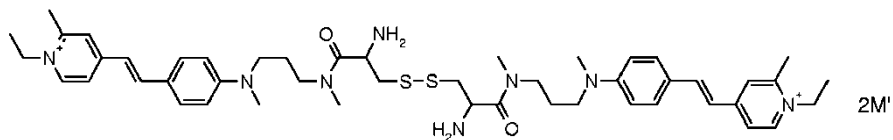
25



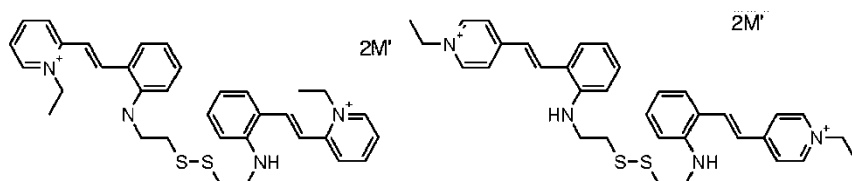
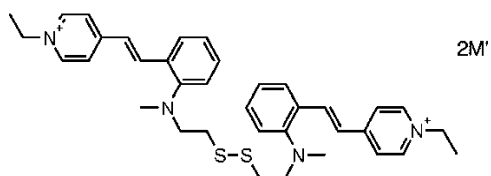
5



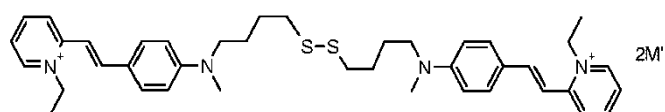
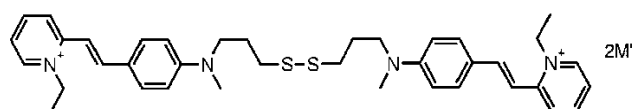
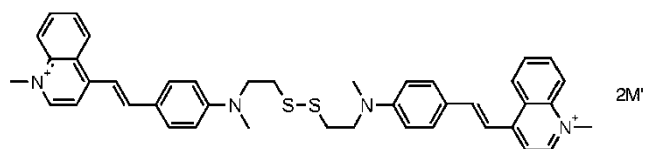
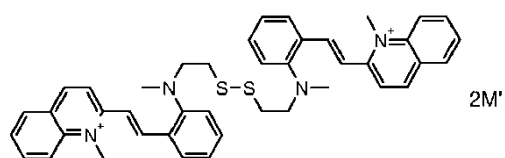
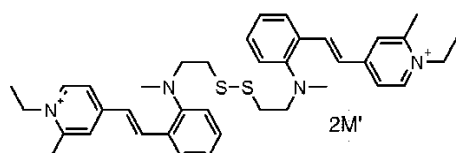
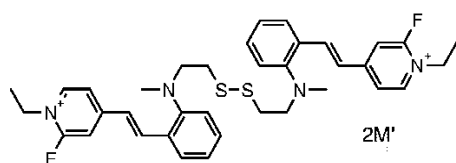
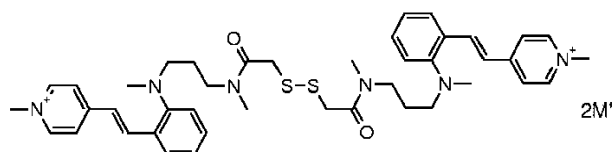
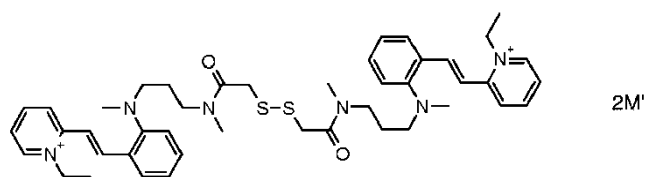
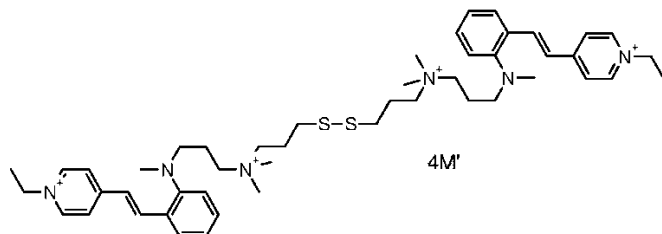
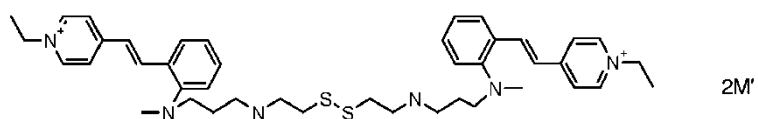
10

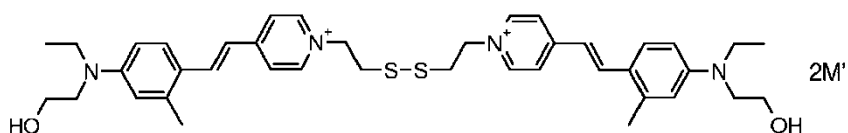
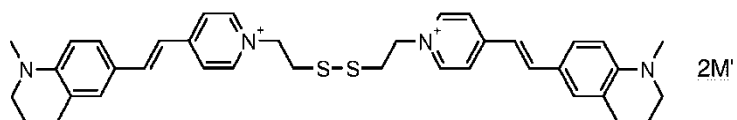
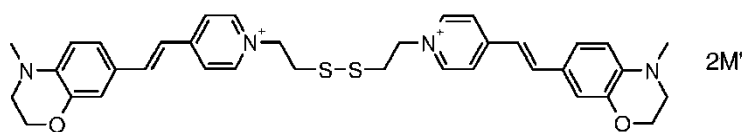
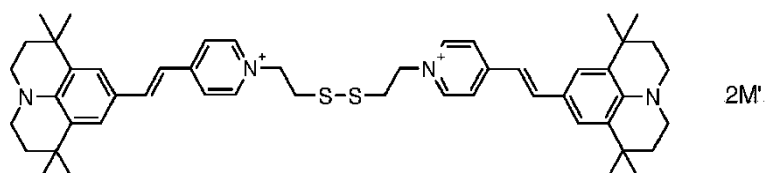
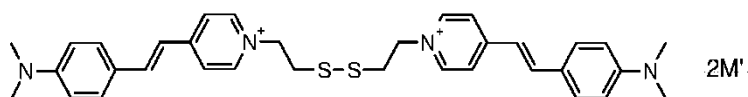
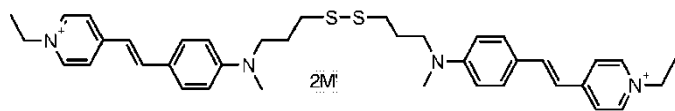


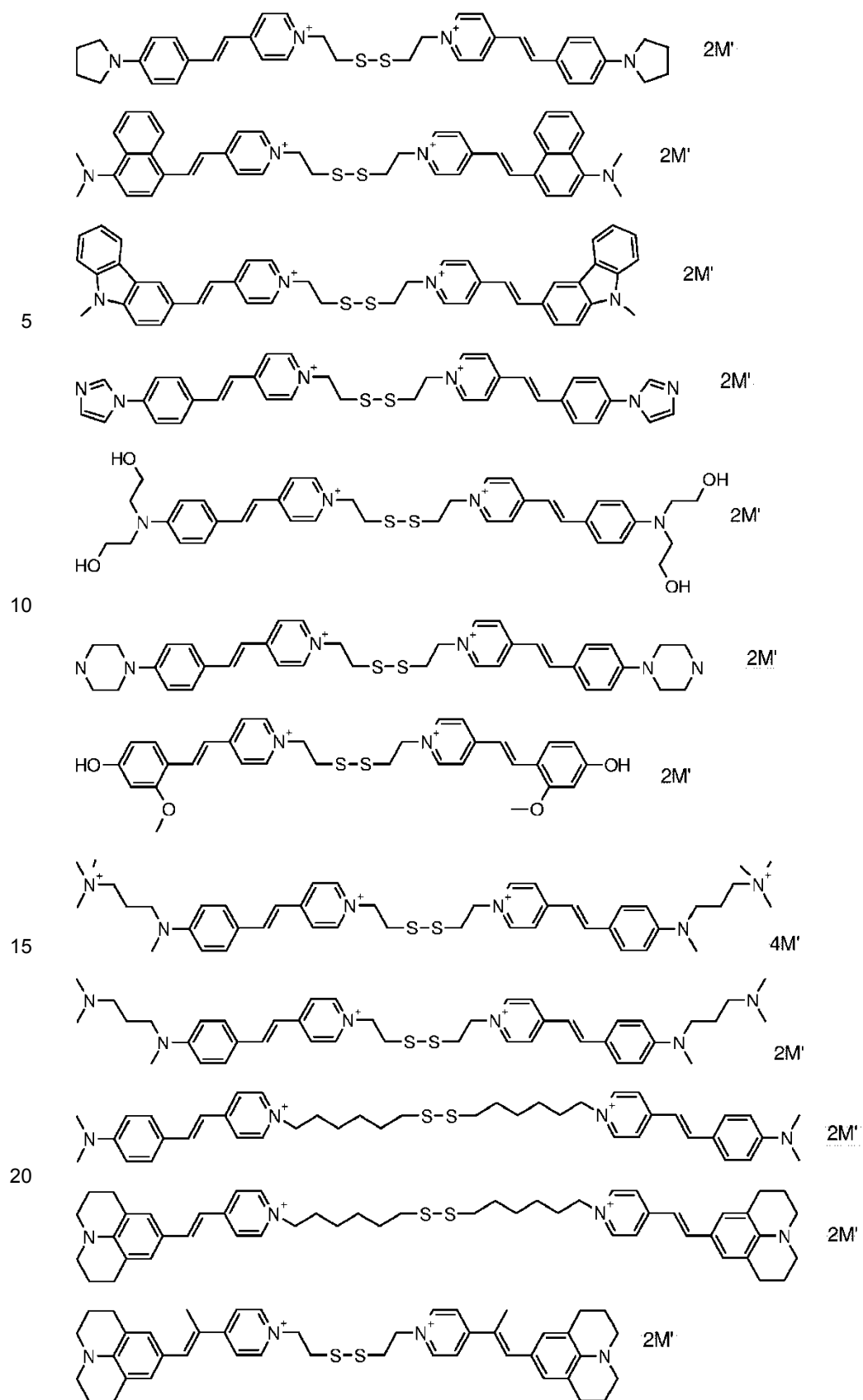
15

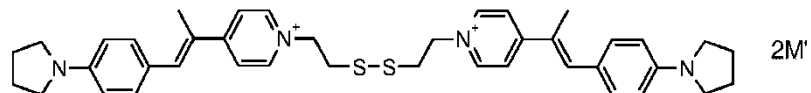
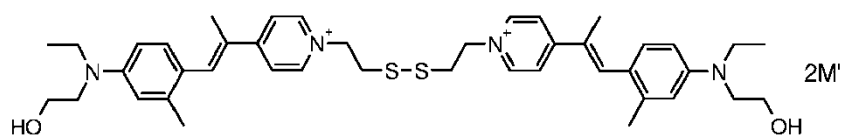


20

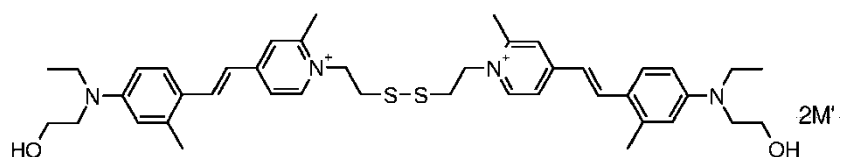
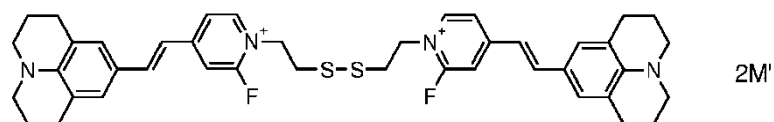




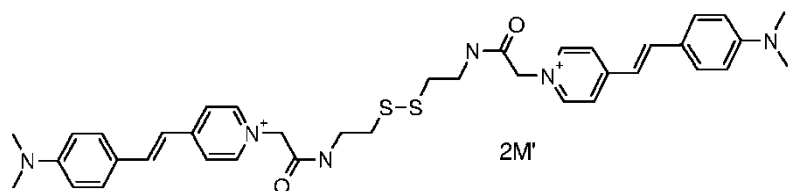
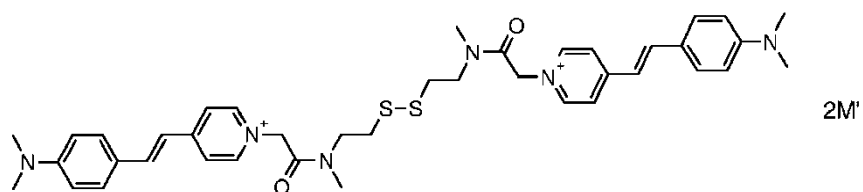
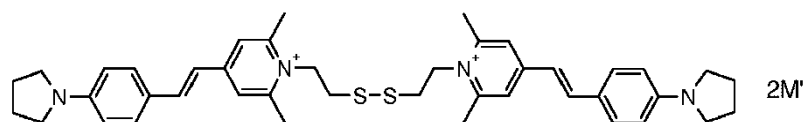




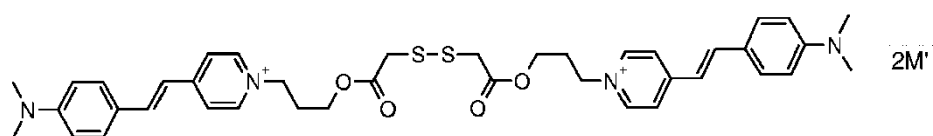
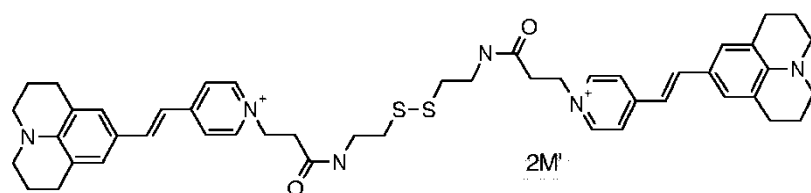
5



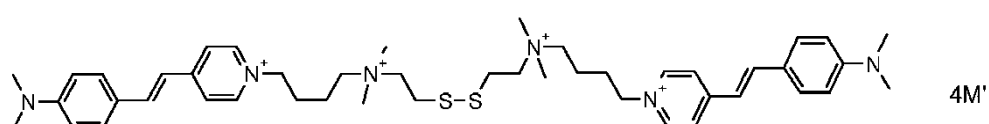
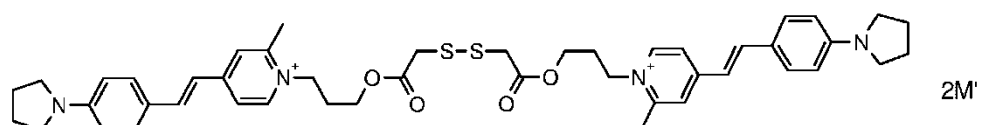
10



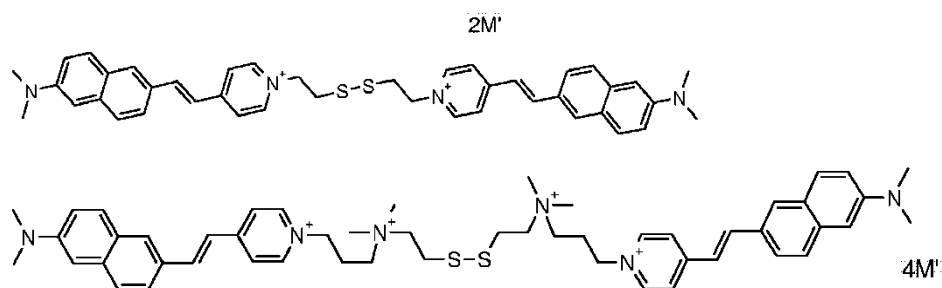
15



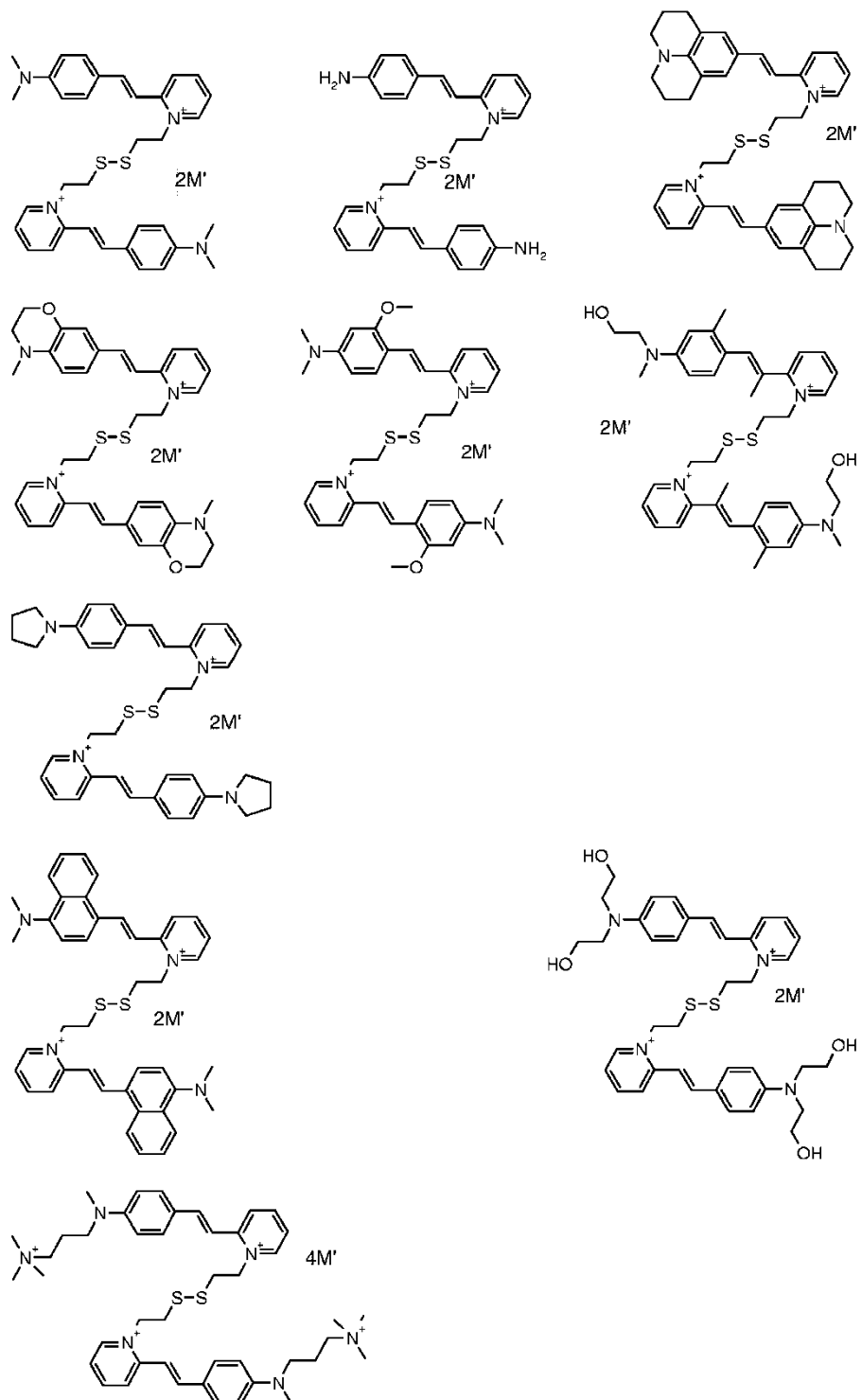
20

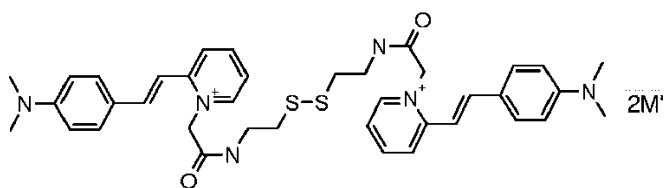
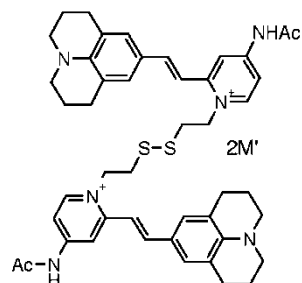
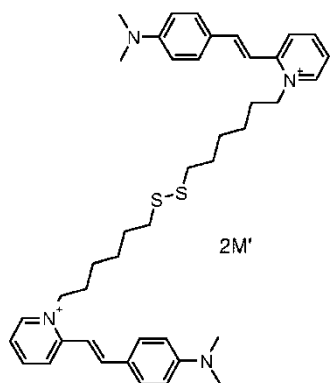


5

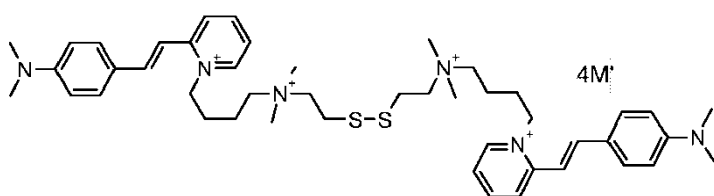
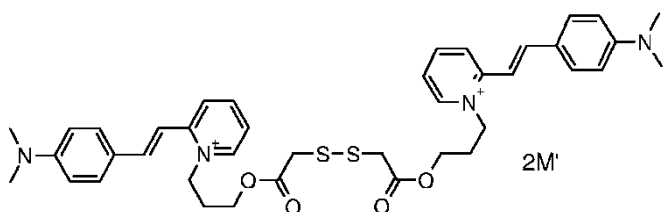
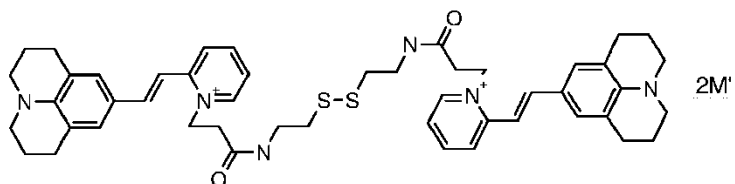


10

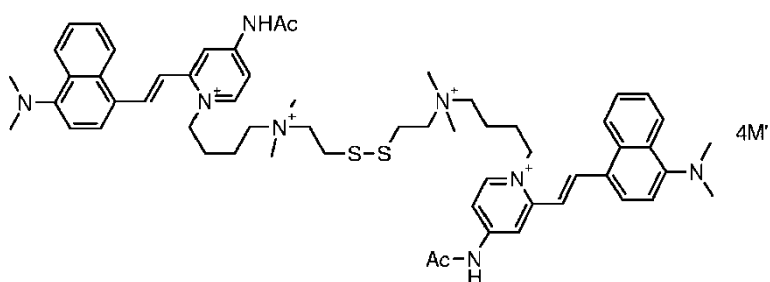
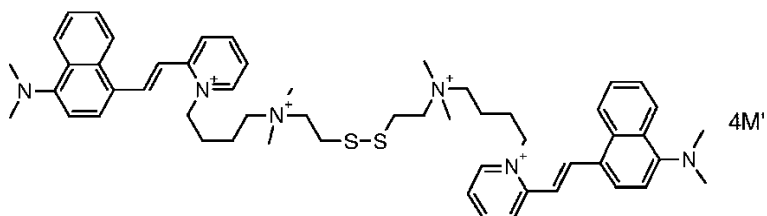


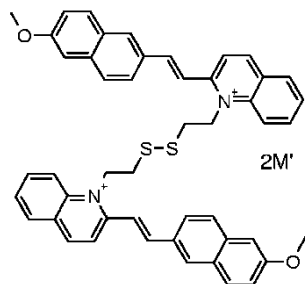
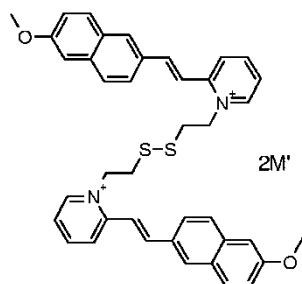
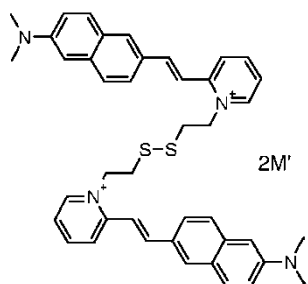


5

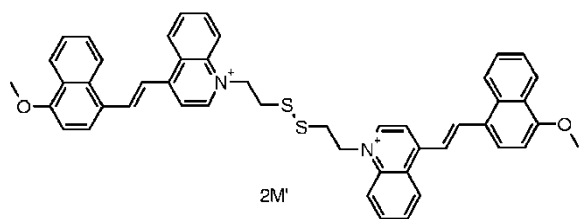
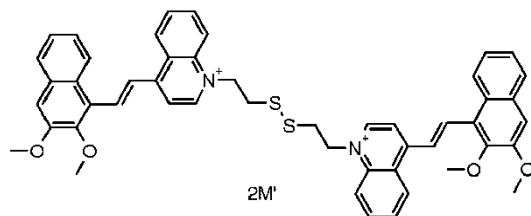
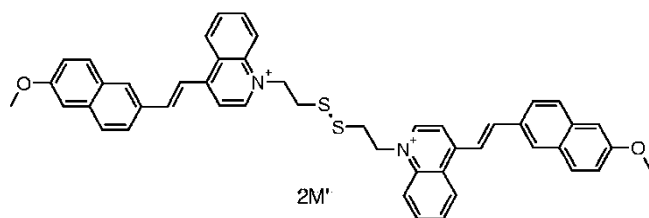


10

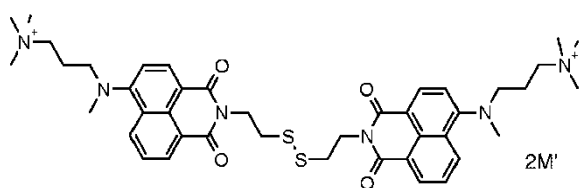
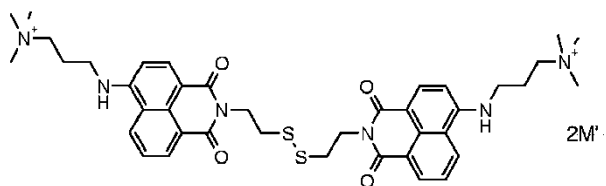




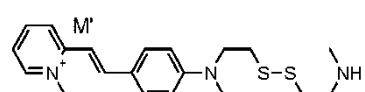
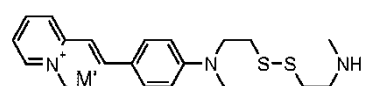
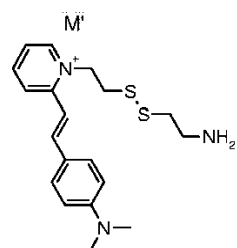
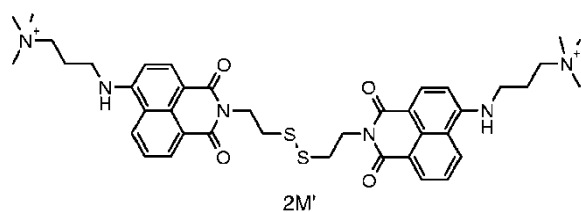
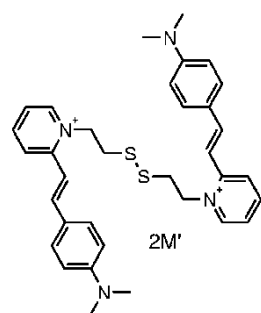
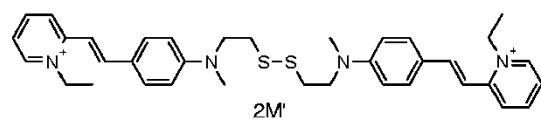
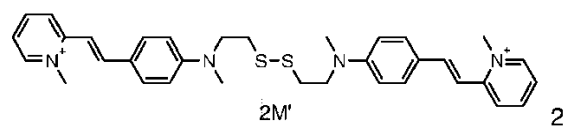
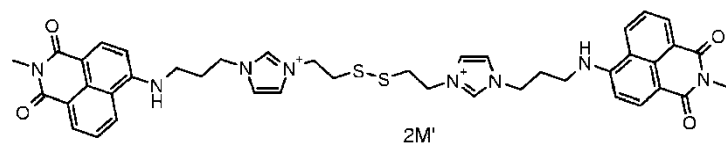
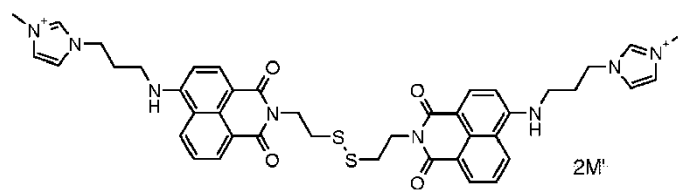
5

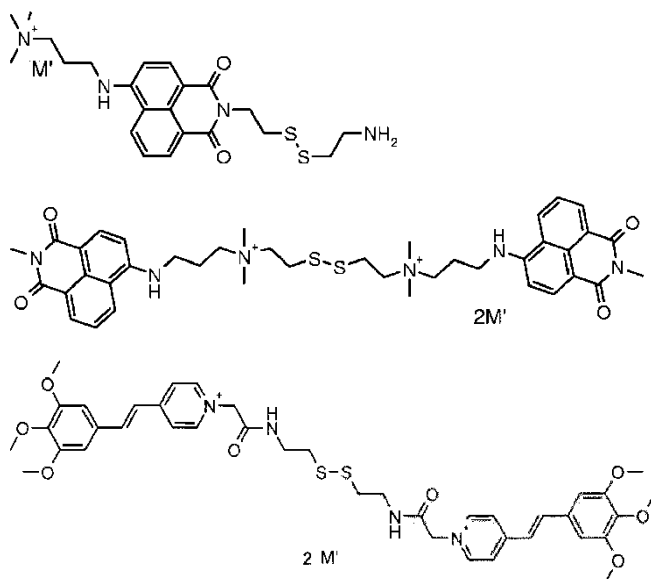


10



15





con M' un contra-ión aniónico.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el agente reductor se selecciona entre la cisteína, la homocisteína, el ácido tioláctico, las sales de estos tioles, las fosfinas, el bisulfito, los sulfitos y el ácido tioglicólico, así como los ésteres del ácido tioglicólico.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las materias queratínicas oscuras son unas fibras queratínicas que poseen una altura de tono inferior o igual a 6, preferentemente inferior o igual a 4.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa suplementaria que consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas un agente oxidante.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el colorante fluorescente disulfuro está presente en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 50% en peso, preferentemente 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 tintórea.

14. Utilización de los colorantes fluorescentes disulfuros tales como se definen en las reivindicaciones 1 a 9, para el tinte de fibras queratínicas humanas oscuras de altura de tono inferior o igual a 6, en particular el cabello.

15. Utilización según la reivindicación anterior para el aclaramiento de las fibras queratínicas oscuras de altura de tono inferior o igual a 4.