

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 348**

51 Int. Cl.:

C09B 23/14 (2006.01)

C09B 49/12 (2006.01)

A61Q 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2007 E 14167009 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2781556**

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:
19.07.2017

73 Titular/es:

L'ORÉAL (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 2 625 348 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

5 La invención tiene por objeto un colorante disulfuro fluorescente para la coloración y el aclarado de las materias queratínicas.

10 Se conoce 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 para las fibras, para dejarlas difundirse, y después en aclarar las fibras.

15 Los colorantes directos que se utilizan habitualmente son, por ejemplo, unos colorantes de tipo nitrado bencénicos, unos colorantes antraquinónicos, unas nitropiridinas, unos colorantes de tipo azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetano.

20 Las coloraciones que resultan de la utilización de colorantes directos son unas coloraciones temporales o semi-permanentes ya que la naturaleza de las interacciones que unen los colorantes directos a la fibra queratínicas, y su desorción de la superficie y/o del núcleo de la fibra son responsables de su baja potencia tintórea y de su mala resistencia a los lavados o al sudor.

25 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 oscuros hacia matices más claros, modificando eventualmente el matiz de éstas, constituye una demanda importante.

30 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.

35 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 desrizado.

40 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 las fibras queratínicas durante el tratamiento, pero los colorantes fluorescentes empleados no presentan una resistencia satisfactoria a los champúes.

45 Para aumentar la persistencia de las coloraciones directas, se conoce fijar unos colorantes directos por enlaces covalente al cabello. Por ejemplo, se conoce hacer reaccionar unos colorantes que tienen grupos reactivos con los residuos de cistina o de cisteína muy numerosos en las fibras queratínicas. Se describen así algunos colorantes que tienen unas funciones de sales de Bunte e isotiuronio, 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.

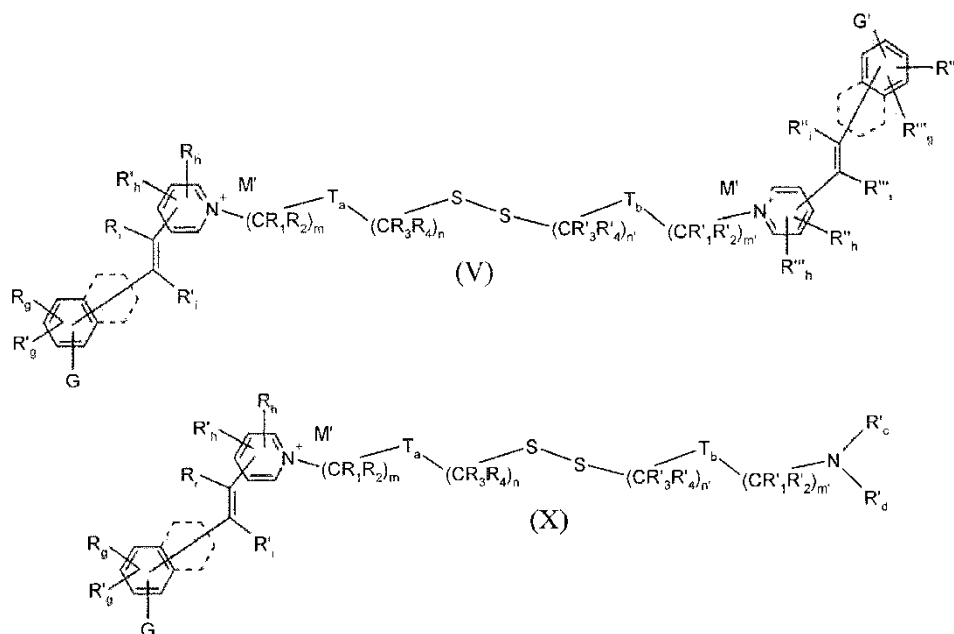
50 Otros colorantes disulfuros conocidos para la coloración de las fibras queratínicas son unos derivados disulfuros de derivados de aminotiofenol. Tales colorantes están descritos, por ejemplo, en la patente FR 1156407. Estos colorantes pueden ser utilizados en condiciones relativamente suaves, en presencia 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.

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

60 El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos sistemas de coloración con efecto aclarante de materias queratínicas, en particular de 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 permitan obtener unos efectos aclarantes, en particular en fibras queratínicas natural o artificialmente oscuras, persistentes frente a aplicaciones sucesivas de champú y que no degraden las fibras queratínicas y que no alteren sus propiedades cosméticas.

65

Este objetivo se alcanza con la presente invención, que tiene por objeto un colorante disulfuro fluorescente, para la coloración de materias queratínicas oscuras, seleccionado entre los compuestos (V) y (X):



5

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

en las que:

10

* G y G', idénticos o diferentes, representan un grupo alcoxi de C₁-C₆ eventualmente sustituido;

* R'_c, 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;

15

o bien dos radicales adyacentes R'_c y R'_d llevado por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;

20

* 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 en C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, alquilcarboniloxi alcocarbonilo, 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 alquilos 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;

25

30

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 ciclo benzo, indeno, un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado; el ciclo benzo, indeno, siendo 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 en C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, alquilcarboniloxi alcocarbonilo, 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, dialquil C₁-C₄-amino, o bien los dos radicales alquilos llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros y comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno;

35

40

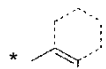
* R_i, R'_i, R''_i, y R'''_i, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄;

45

* 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 dichos radicales 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;

* T_a y 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 $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R})-$, $-\text{N}^+(\text{R})(\text{R}^\circ)-$, $-\text{CO}-$, con R , R° , idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1 - C_4 , hidroxialquilo de C_1 - C_4 ; o un aril-alquilo (C_1 - C_4), iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no;

5



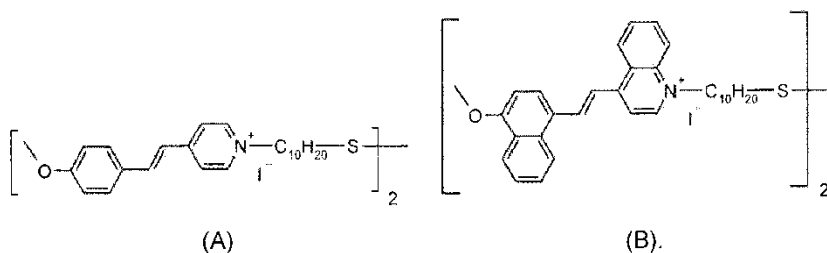
* representa un grupo arilo o heteroarilo fusionado al anillo fenilo; o bien está ausente del anillo fenilo;

* 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, representa un número entero comprendido entre 1 y 10, ambos inclusive;

10

representando M' un contraión o una sal de ácido orgánico o mineral;

entendiéndose que el colorante de fórmula (V) es diferente de los colorantes (A) y (B) siguientes:



15

Otro objeto de la invención es una composición tintórea, que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante disulfuro fluorescente seleccionado entre los compuestos (V) y (X) que comprende eventualmente un agente reductor.

20

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 monotioglicolátode glicerol y el tioglicerol.

25

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

30

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

35

En el sentido de la invención, se entiende por materia queratínicas 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.

40

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

45

El aclarado del cabello se evalúa mediante la "altura de tono", que caracteriza el grado o el nivel de aclarado. El concepto "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 peluquería y están publicadas en el documento "Science des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, p. 215 y 278.

50

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.

55

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

- es interesante por 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.

5 - 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.

10 - 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
15 - el 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, preferentemente en el intervalo de longitud de onda que va de 450 a 620 nanómetros.

20 En el sentido de la presente invención, y al menos que se dé 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
25 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:

30 * un radical alquilo de C₁-C₁₆, preferentemente de C₁-C₈, eventualmente sustituido por uno o varios radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄, acilamino, amino sustituido por dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₄, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o, pudiendo formar los dos radicales con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende
35 de 5 a 7 miembros, preferentemente de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;

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

40 * un grupo hidroxilo;

* un radical alcoxi de C₁-C₂; un radical (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄;

* un radical amino;

45 * 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;

50 * un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₆, eventualmente portadores de al menos:

55 i) un grupo hidroxilo,

ii) un grupo amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃ eventualmente sustituidos, 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 insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,

60 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,

65 iv) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo;

- 5 * 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'SO₂-NR-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo de C₁-C₄, un radical fenilo; 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,
- 10 * un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);
- 15 * un grupo ciano (CN);
- * un grupo polihalogenoalquilo, preferiblemente el trifluorometilo (CF₃);
- 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:
- 20 * hidroxilo,
- * alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄,
- 25 * 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 formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 30 * 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 insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 35 * alcoxicarbonilo ((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 insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno;
- 40 - un radical cíclico, heterocíclico, o una parte no aromática de un radical arilo o heteroarilo, puede también estar sustituido por uno o varios grupos oxo;
- 45 - una cadena hidrocarbonada está insaturada cuando comprende uno o varios enlaces dobles y/o uno o varios enlaces triples;
- 50 - un radical "arilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, que comprende de 6 a 22 átomos de carbonos, y del cual al menos un anillo es aromático; preferiblemente el radical arilo es un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, anthracenilo, o tetrahidronaftilo;
- 55 - un radical "heteroarilo" representa un grupo mono o policíclico, condensado o no, eventualmente catiónico, que comprende de 5 a 22 miembros, de 1 a 6 heteroátomos seleccionados entre el átomo de nitrógeno, de oxígeno, de azufre y de selenio, y 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, pirazoiltriazilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridinilo, tiazolimidazolilo, tiopirililo, triazolilo, xantililo y su sal de amonio;
- 60 - 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;
- 65

- 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;

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

- la expresión "eventualmente sustituido" atribuida al radical alquilo da a entender 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 por un o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₄, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno que los lleva, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, que comprende eventualmente otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno; v) o un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M' para el cual R', R'', R''', idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄, o bien -N⁺R'R''R'''' forma un heteroarilo tal como imidazolio eventualmente sustituido por un grupo alquilo de C₁-C₄, y M' representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente,

15 - un "radical alcoxi" es un radical alquil-oxi para el cual el radical alquilo es un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, de C₁-C₁₆ preferiblemente de C₁-C₈; cuando el grupo alcoxi está eventualmente sustituido, esto da a entender que el grupo alquilo está eventualmente sustituido tal como se ha definido anteriormente.

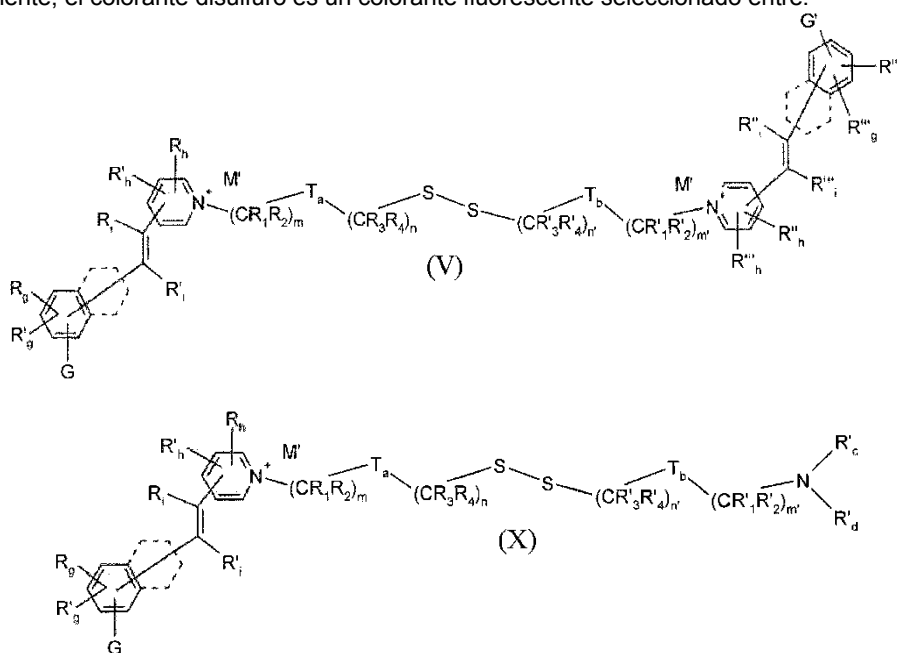
20 Además, salvo que se indique lo contrario, los límites que delimitan la extensión de un intervalo de valores están comprendidos en este intervalo de valores.

Según la presente invención, se entiende por "cromóforo fluorescente", un radical procedente de un compuesto fluorescente. Un compuesto fluorescente es un compuesto que es 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 un λ_{abs} comprendido entre 420 nm y 550 nm y reemitir en lo visible a λ_{em} comprendido entre 470 y 600 nm.

I. Colorantes de fórmulas (V) y (X)

35 Más preferiblemente, el colorante disulfuro es un colorante fluorescente seleccionado entre:



en las que

40 * G y G', idénticos o diferentes, representan un grupo alcoxi de C₁-C₆ eventualmente sustituido, preferiblemente no sustituido;

45 * R'_c 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 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⁺-;

5 o tambien los dos radicales adyacentes 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 el imidazolilo y la pirrolidinila;

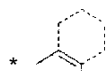
10 * R_g, R'_g, R^{''}_g, R^{'''}_g, R_h, R'_h, R^{''}_h, y R^{'''}_h, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, alquil C₁-C₄-amino, dialquil C₁-C₄-amino, ciano, carboxi, hidroxilo, trifluorometilo, un radical acilamino, alcoxi de C₁-C₄, (poli)hidroxialcoxi de C₂-C₄, alquilcarboniloxi, alcocixarbonilo, 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 también bien los dos radicales alquilos, 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;

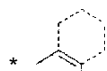
20 * o bien dos grupos R_g y R'_g; R^{''}_g y R^{'''}_g; R_h, y R'_h; R^{''}_h y R^{'''}_h llevados por dos átomos de carbono adyacentes, forman juntos un anillo benzo, indeno, un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado; estando el anillo benzo, indeno, heterocicloalquilo o heteroarilo 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, alcocixarbonilo, 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, dialquil C₁-C₄-amino, o también los dos radicales alquilos 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;

30 * R_i, R'_i, R^{''}_i, y R^{'''}_i, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo C₁-C₄ alquilo;

35 * 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 alquilos, 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 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;

40 * 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[°])-, -CO-, representando R, R[°], idénticos o diferentes, 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 C₁-C₄ alquilo; 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 comprende preferiblemente de 5 a 7 miembros tal como imidazolio;

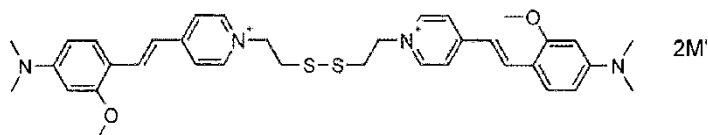


50 *  representa un grupo arilo o heteroarilo fusionado al anillo fenilo; o bien está ausente del anillo fenilo; preferiblemente cuando el anillo está presente, dicho anillo es un benzo;

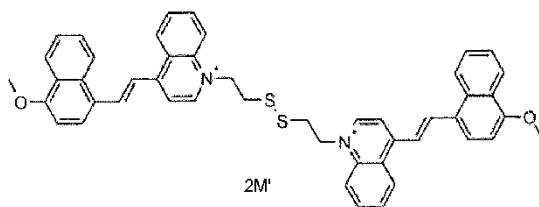
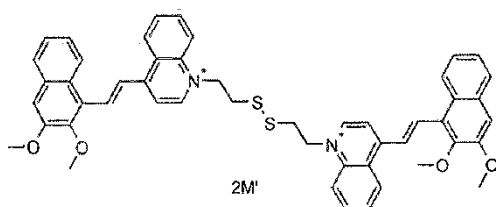
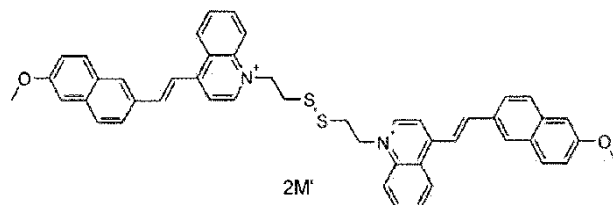
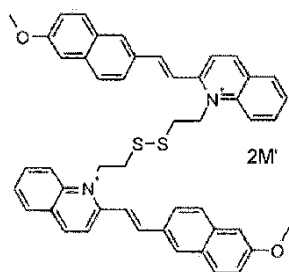
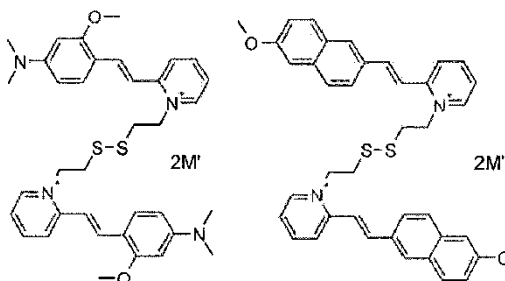
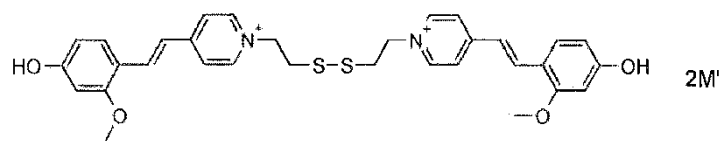
55 * m, m', n y n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido inclusivamente entre 0 y 6, con m+n, m'+n', idénticos o diferentes, representando un número entero comprendido inclusivamente entre 1 y 10; preferiblemente m+n=m'+n' = un número entero comprendido entre 2 y 4, ambos inclusive; más preferiblemente m+n=m'+n' = un número entero igual a 2;

representando M' un contraión o una sal de ácido orgánico o mineral.

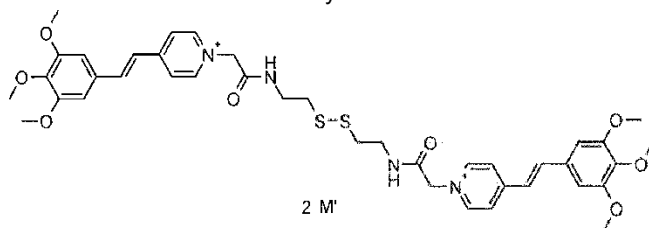
A título de ejemplo de colorantes disulfuros fluorescentes, se pueden citar en particular los compuestos siguientes:



60



y



con M' representando un contraión aniónico.

1.5. Sal orgánica y contraión

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 de ácido metilsulfónico y de ácido etilsulfónico; v) de ácidos arilsulfónicos: Ar-S(O)₂OH tal como de ácido bencenosulfónico y de ácido toluenosulfónico; vi) de ácido cítrico; vii) de ácido succínico; viii) de ácido tártrico; ix) de ácido láctico, x) de ácidos alcoxisulfónicos: Alk-O-S(O)OH tales como de ácido metoxisulfínico y de ácido etoxisulfínico; xi) de ácidos ariloxisulfónicos tales como de ácido toluenooxisulfínico y de ácido fenoxisulfínico; xii) de ácido fosfórico H₃PO₄; xiii) de ácido acético CH₃COOH; xiv) de ácido triflico CF₃SO₃H y xv) de ácido tetrafluorobórico HBF₄.

Un "contraión aniónico" es un anión o un grupo aniónico asociado a la carga catiónica del colorante; más particularmente el contraión aniónico se selecciona entre i) los halogenuros tales como el cloruro, el bromuro; ii) los nitratos; iii) los sulfonatos, entre los cuales los alquil C₁-C₆-sulfonatos: ArS(O)₂O⁻ tales como el metilsulfonato o tosilato y el etilsulfonato; iv) los arilsulfonatos: ArS(O)₂O⁻ 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: Alk-O-S(O)₂O⁻ tal como el metilsulfato y el etilsulfato; xii) los arilsulfatos: Ar-O-S(O)₂O⁻, 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 funciones 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 electrofílica.

Entre los "cromóforos fluorescentes reactivos", se pueden citar los colorantes reactivos que comprenden en particular una función vinilsulfona, sulfatoetilsulfona, mono-, di- clorotriazina, mono-, di-cloropirimidina, difluoro cloro pirimidina, 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 (-SO₂-NR-), amida (-CO-NR-). Por ejemplo, se pueden mencionar los grupos -SO₃W', -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 grupos alquilo, idénticos o no, lineales o ramificados, de C₁-C₁₀, eventualmente portadores de al menos un hidroxilo), que se puede activar previamente, según unos métodos conocidos, respectivamente en grupo -SO₂Cl, -COCl.

Así, se pueden considerar utilizar, a título de cromóforo fluorescente reactivo, los colorantes ácidos del Colour Index, clasificados como tales.

Se podrá hacer referencia en particular al documento Advanced Organic Chemistry, March, 4^a edición, para obtener más detalles sobre las condiciones de realización utilizadas.

Siempre en el ámbito de esta primera posibilidad, se puede 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 pueden también ser obtenidos, en el ámbito de esta posibilidad, utilizando unos cromóforos que poseen una función acrilato (-OCO-C=C-) en la que se efectúa una reacción de adición.

Conforme a 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 que tiene una función nucleófila, por ejemplo de tipo amina primaria o secundaria, o de tipo alcohol alifático o aromático como el fenol.

De nuevo, se podrá hacer referencia al documento Advanced Organic Chemistry, March, 4^a edición, para obtener más detalles en las condiciones de realización 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 (X), los colorantes fluorescentes disulfuros pueden ser obtenidos 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 disulfuro responden a la fórmula (V) para los cuales los cromóforos son idénticos, se ve sin embargo facilitada por el uso de una cantidad molar de reactivo que contiene el grupo fluorescente cromóforo, preferentemente superior o igual a dos veces la cantidad de reactivos disulfuros.

II. Composición tintórea:

II. 1. Colorantes:

La composición tintórea útil en la invención contiene en general una cantidad de colorante fluorescente 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 son seleccionados, 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 purpurogallina, el protocatecaldehído, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina, la apigenidina. Se pueden utilizar también los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y en particular 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 convencionales 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 cada uno generalmente presentes 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, también denominado 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 puede 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 preferentemente comprendidas entre el 1 y el 40% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso aproximadamente.

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

5 II. 2. Adyuvantes:

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

Cantidad de adyuvantes:

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

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

25 El pH:

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 tintura de las fibras queratínicas o también con la ayuda de sistemas de tampones clásicos.

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

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



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.

III. Procedimiento de coloración:

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

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 (V) y (X) en el momento de su empleo.

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.

5 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 peroxidases, 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.

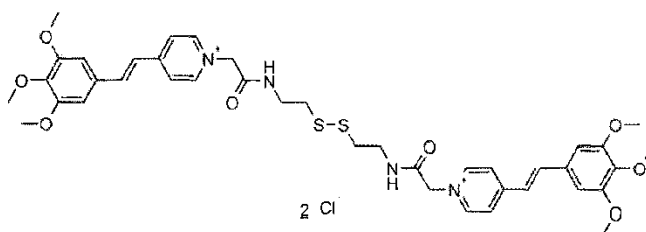
10 Este agente oxidante se puede aplicar sobre las fibras antes o después de la aplicación de la composición que contiene los colorantes fluorescentes disulfuros de fórmula (V) y (X).

15 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.

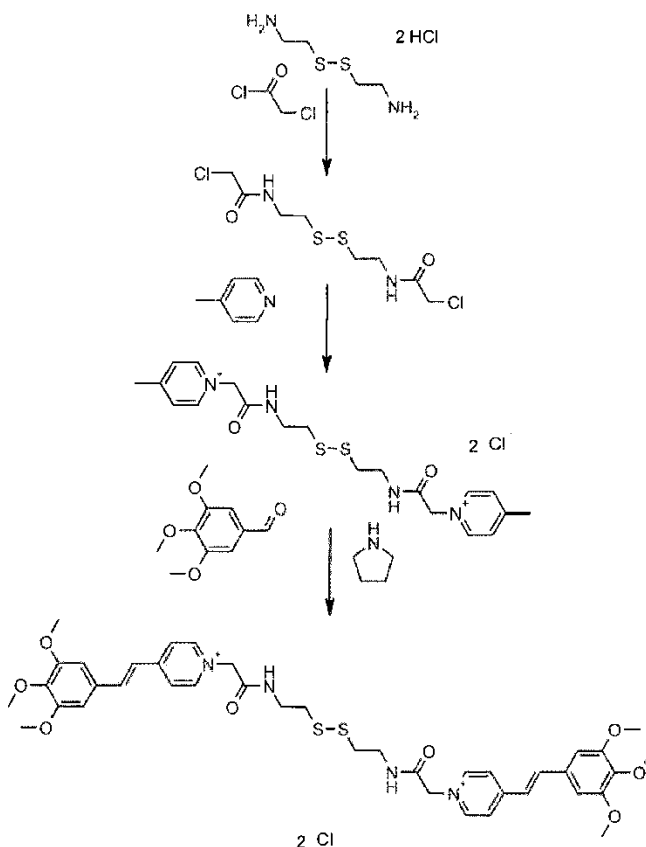
Ejemplos

20 Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1



25 Esquema de síntesis



Etapa 1: síntesis de la N,N'-(disulfanedildietano-2,1-diil)bis(2-cloroacetamida)

5 Se disuelven 40,3 g de diclorhidrato de cistamina en 100 ml de agua, 32 ml de sosa al 35% son añadidos (pH 9,7) y se baja la temperatura a 5°C. Se introducen gota a gota 33,5 ml de cloruro de cloracetilo, 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 por 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.

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

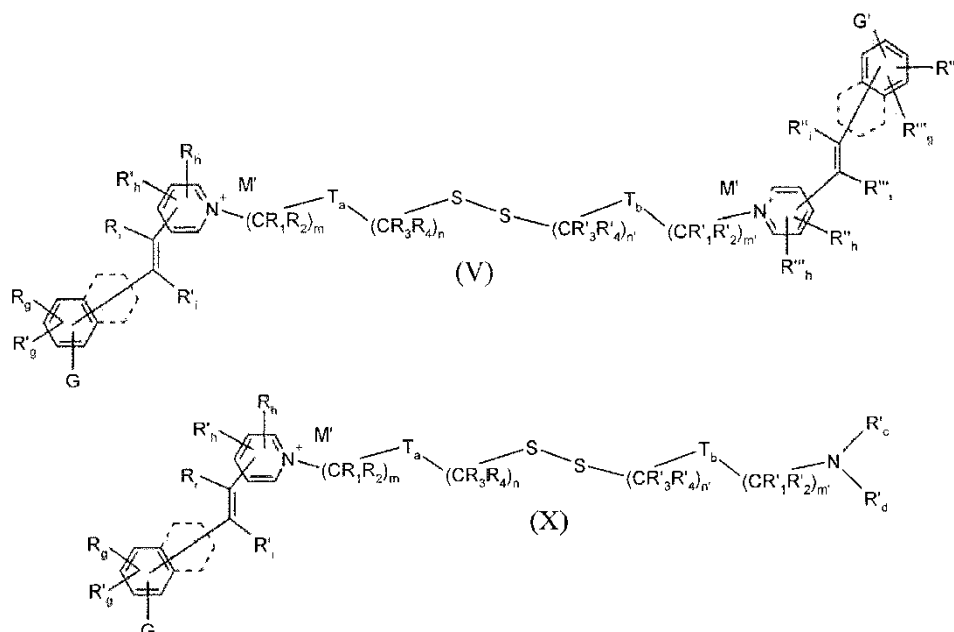
15 Se disuelven 6,1 g N,N'-(disulfanedildietano-2,1-diil)bis(2-cloroacetamida) y 4,5 g de 4-picolina en 50 ml de NMP y se lleva a 80°C durante 19h. Después del enfriamiento de la mezcla, por precipitaciones sucesivas en acetona y secado al vacío, se recogen 9,2 g de sales. Los análisis muestran que el 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).

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

25 Se ponen en solución 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'-{disulfanodilbis[etano-2,1-diilimino(2-oxoetano-2,1-diil)]}bis(4-metilpiridinio) en 10 ml de isopropanol y se mantiene agitado a temperatura ambiente durante 3 h 30 min. La mezcla se vierte sobre 50 ml de solución de diclorometano / acetona 1:1. Un sólido precipita. Se filtra, se lava por tres veces 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).

REIVINDICACIONES

1. Colorante fluorescente disulfuro seleccionado entre los compuestos (V) y (X):



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

10 en el que:

* G y G', idénticos o diferentes, representan un grupo alcoxi de C₁-C₆ eventualmente sustituido;

15 R'_c 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 también dos radicales adyacentes R'_c y R'_d llevados por el mismo átomo de nitrógeno forman juntos un grupo heterocíclico o heteroarilo;

20 * 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 en 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 también 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;

30 * o también 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 anillo benzo, indeno, un grupo heterocicloalquilo fusionado o heteroarilo fusionado; el anillo benzo, indeno, estando 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 en 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, dialquil C₁-C₄-amino, o también los dos radicales alquilo llevados por el átomo de nitrógeno del grupo amino forman un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros y comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente al del átomo de nitrógeno;

40 * R_i, R'_i, R''_i, y R'''_i, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄;

45 * 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 dichos radicales 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;

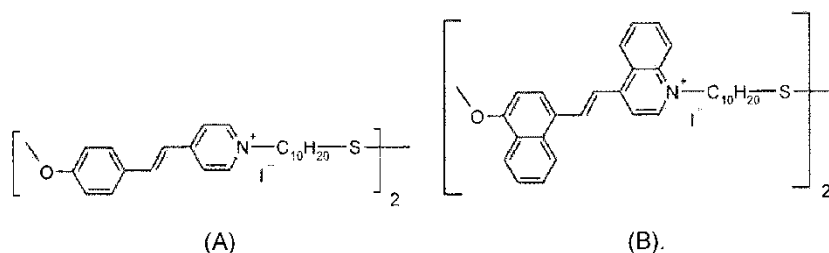
5 * T_a y T_b, idénticos o diferentes, representan i) o bien un enlace covalente σ, ii) o bien uno o varios radicales o sus combinaciones seleccionados entre -SO₂-, -O-, -S-, -N(R)-, -N⁺(R)(R^o)-, -CO-, con R, R^o, idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, hidroxialquilo de C₁-C₄; o un aril-alquilo (C₁-C₄), iii) o bien un radical heterocicloalquilo o heteroarilo, catiónico o no;

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

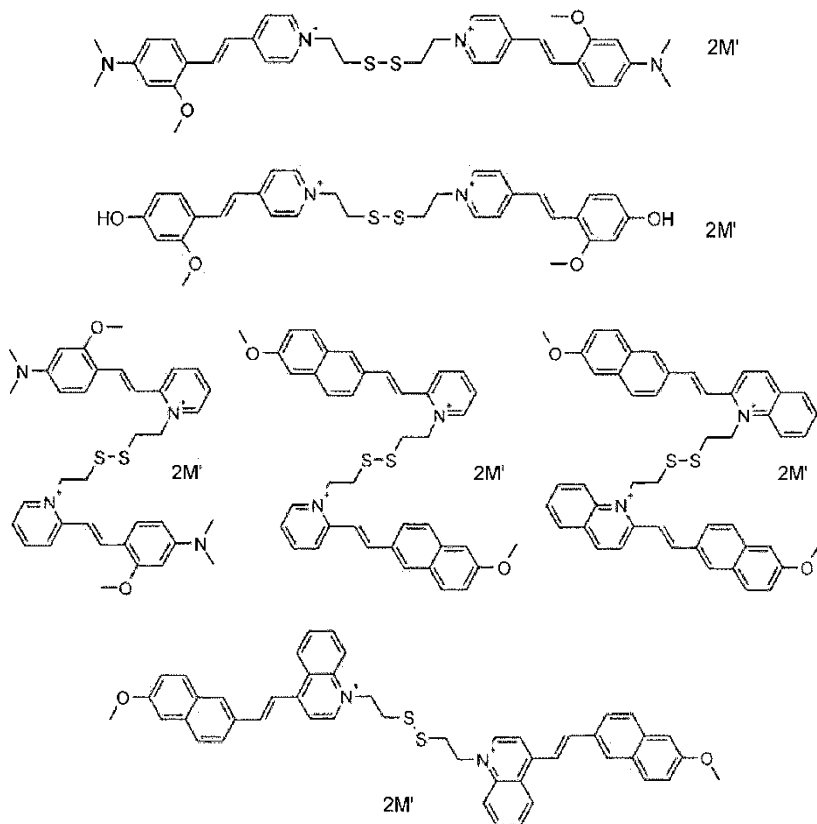
10 * m, m', n y n', idénticos o diferentes, representan un número entero comprendido entre 0 y 6, ambos inclusive, con m+n, m'+n', idénticos o diferentes, representando un número entero comprendido entre 1 y 10, ambos inclusive;

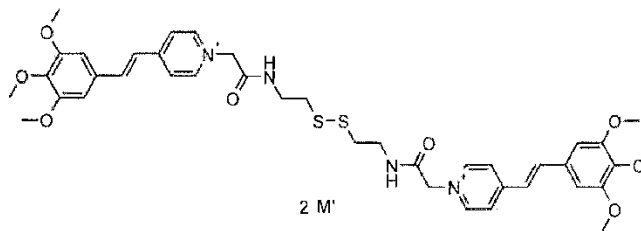
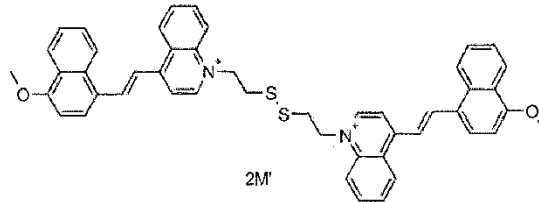
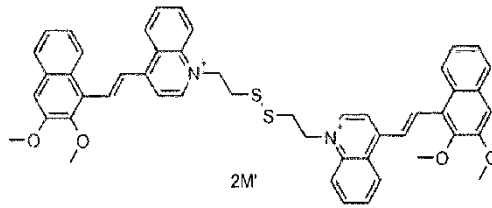
con M' representando un contraión o una sal de ácido orgánico o mineral;

15 entendiéndose que el colorante de fórmula (V) es diferente de los colorantes (A) y (B) siguientes:



2. Colorante fluorescente disulfuro según la reivindicación anterior, seleccionado entre:





5

siendo M' un contraión aniónico.

10

3. Composición tintórea, que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante disulfuro fluorescente seleccionado entre los compuestos (V) y (X) según la reivindicación 1.

4. Composición tintórea, que comprende, en un medio cosmético apropiado, al menos un colorante disulfuro fluorescente según la reivindicación 2.

15

5. Composición según la reivindicación 3 o 4, que comprende un agente reductor.

6. Composición tintórea, según la reivindicación anterior, caracterizada 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.

20

7. Composición tintórea, según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en la 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.

25