



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 275 189**

⑤① Int. Cl.:

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 8/891 (2006.01)

A61Q 5/08 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **04290867 .3**

⑧⑥ Fecha de presentación : **01.04.2004**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1464324**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2004**

⑤④ Título: **Composición colorante para material queratinoso humano que comprende un agente colorante fluorescente y polímero acondicionador de poliorganosiloxano insoluble.**

③⑩ Prioridad: **01.04.2003 FR 03 04033**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

⑦③ Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

⑦② Inventor/es: **Plos, Grégory y**
Samain, Henri

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 275 189 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

Composición colorante para material queratinoso humano que comprende un agente colorante fluorescente y polímero acondicionador de poliorganosiloxano insoluble.

La invención se relaciona con una composición que contiene al menos un colorante fluorescente en la gama de los anaranjados y al menos un polímero acondicionador poliorganosiloxano insoluble particular, así como con los procedimientos y el dispositivo que utilizan estas composiciones. Se relaciona igualmente con la utilización de composiciones que contienen al menos un colorante fluorescente y al menos un polímero acondicionador poliorganosiloxano insoluble particular para colorear con un efecto aclarante las materias queratínicas humanas y más particularmente las fibras queratínicas, como el cabello pigmentado o coloreado artificialmente, así como la piel oscura.

Es frecuente que las personas que tienen una piel oscura deseen aclararse la piel y utilicen con este fin composiciones cosméticas o dermatológicas que contienen agentes de blanqueamiento.

Las sustancias más utilizadas como agente de blanqueamiento son la hidroquinona y sus derivados, el ácido cójico y sus derivados, el ácido azelaico y la arbutina y sus derivados, solos o en asociación con otros principios activos.

Sin embargo, estos agentes no están desprovistos de inconvenientes. En particular, es necesario utilizarlos de forma prolongada y en cantidades elevadas para obtener un efecto blanqueador de la piel. No se observa un efecto inmediato a la aplicación de las composiciones que los contienen.

Además, la hidroquinona y sus derivados son utilizados en una cantidad eficaz para ver aparecer un efecto blanqueador. En particular, la hidroquinona es conocida por su citotoxicidad para el melanocito.

Por otra parte, el ácido cójico y sus derivados presentan el inconveniente de ser costosos y de no poder ser por ello utilizados en cantidad importante en productos de gran difusión comercial.

Siguen necesitándose, pues, composiciones cosméticas que permitan obtener un tinte más claro, uniforme, homogéneo y de aspecto natural, cuyas composiciones presenten una transparencia satisfactoria tras su aplicación sobre la piel.

En el campo capilar, existen principalmente dos grandes tipos de coloración capilar.

El primero es la coloración semipermanente o coloración directa, que utiliza colorantes capaces de dar a la coloración natural del cabello una modificación más o menos marcada resistente a varios lavados con champú. Estos colorantes son denominados colorantes directos y pueden ser utilizados de dos maneras diferentes. Las coloraciones pueden ser realizadas por aplicación directa sobre las fibras queratínicas de la composición que contiene el o los colorantes directos o por aplicación de una mezcla preparada extemporáneamente de una composición que contiene el o los colorantes directos con una composición que contiene un agente decolorante oxidante, que es preferiblemente agua oxigenada. Se habla entonces de coloración directa aclarante.

El segundo es la coloración permanente o coloración de oxidación. Ésta es realizada con precursores de colorantes denominados "de oxidación", que son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, una vez mezclados con productos oxidantes, pueden dar lugar en el momento de empleo por un proceso de condensación oxidativa a compuestos coloreados y colorantes. A menudo es necesario asociar a las bases de oxidación y copuladores uno o varios colorantes directos para neutralizar o rebajar las tonalidades con demasiados reflejos rojos, anaranjados o dorados, o, por el contrario, acentuar estos reflejos rojos, anaranjados o dorados.

Entre los colorantes directos disponibles, los colorantes directos nitrados bencénicos no son suficientemente potentes; las indoaminas, los colorantes quinónicos, así como los colorantes naturales, presentan una débil afinidad para las fibras queratínicas y, por ello, dan lugar a coloraciones que no son lo bastante resistentes frente a los diferentes tratamientos que pueden sufrir las fibras y, en particular frente a las aplicaciones de champús.

Existe además una necesidad de obtener un efecto de aclaramiento de las fibras queratínicas humanas. Este aclaramiento se obtiene clásicamente por un procedimiento de decoloración de las melaninas del cabello por un sistema oxidante, generalmente constituido por peróxido de hidrógeno asociado o no a persales. Este sistema de decoloración presenta el inconveniente de degradar las fibras queratínicas y de alterar sus propiedades cosméticas.

La presente invención tiene por objeto resolver los problemas mencionados anteriormente y, en particular, proponer una composición que presente una buena afinidad tintórea por las materias queratínicas y especialmente las fibras queratínicas, con buenas propiedades de tenacidad frente a agentes exteriores, en particular frente a los champús, y que permita también obtener un aclaramiento sin alteración de la materia tratada, más particularmente de la fibra queratínica.

ES 2 275 189 T3

Se ha encontrado, pues, de forma inesperada y sorprendente que la utilización de colorantes fluorescentes en la gama de los anaranjados, en presencia de agentes acondicionadores poliorganosiloxanos insolubles particulares, permitía alcanzar estos objetivos.

5 La presente invención tiene, pues, como primer objeto una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente en la gama de los anaranjados soluble en dicho medio y al menos un polímero acondicionador insoluble en dicho medio seleccionado entre los poliorganosiloxanos que no llevan grupo aminado, no conteniendo la composición, como agente fluorescente, 2-[2-(4-dialquilamino)fenileténil]-1-alkilpiridinio donde el radical alquilo del núcleo de piridinio representa un radical metilo o etilo y el del núcleo bencénico
10 representa un radical metilo y donde el contraión es un haluro.

Un segundo objeto de la invención se relaciona con un procedimiento para colorear con un efecto aclarante las fibras queratínicas humanas, en el cual se emplean las etapas siguientes:

- 15 a) se aplica sobre dichas fibras una composición según la invención durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración y el aclaramiento deseados,
- b) se aclaran eventualmente las fibras,
- 20 c) se lavan eventualmente con champú y se aclaran las fibras y
- d) se secan o se dejan secar las fibras.

Otro objeto de la invención se relaciona con la utilización de una composición que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en dicho medio y al menos un polímero acondicionador insoluble en dicho medio seleccionado entre los poliorganosiloxanos que no llevan grupo aminado para colorear con un efecto aclarante las materias queratínicas humanas.

Un dispositivo de varios compartimentos para la coloración y el aclaramiento de las fibras queratínicas, que tiene al menos un compartimento que contiene la composición según la invención y al menos otro compartimento que contiene una composición que incluye al menos un agente oxidante, constituye otro objeto de la invención.

Las composiciones de la invención permiten, en particular, una mayor fijación del colorante fluorescente en las materias queratínicas, lo que se traduce en un efecto de fluorescencia mayor y un efecto de aclaramiento superior al obtenido con el colorante fluorescente utilizado solo.

Se constata igualmente una mejor tenacidad del resultado frente a los lavados o las aplicaciones de champús.

Pero otras características y ventajas de la presente invención aparecerán con mayor claridad tras la lectura de la descripción y del ejemplo que se darán a continuación.

A menos que se indique en contrario, los límites de las gamas de valores que se dan en la descripción quedan incluidos en estas gamas.

45 Como se ha indicado con anterioridad, la composición según la invención contiene al menos un colorante fluorescente y al menos un polímero acondicionador poliorganosiloxano insoluble particular.

Por colorante fluorescente, se entiende en el sentido de la presente invención un colorante que es una molécula que colorea por sí misma y, por lo tanto, absorbe la luz del espectro visible y eventualmente del ultravioleta (longitudes de onda que van de 360 a 760 nanómetros), pero que, contrariamente a un colorante clásico, transforma la energía absorbida en luz fluorescente de mayor longitud de onda emitida en la parte visible del espectro.

Se ha de diferenciar un colorante fluorescente según la invención de un agente aclarante óptico. Los agentes aclarantes ópticos, llamados, en general, azurantes ópticos, o "brighteners", o "fluorescent brighteners", o "fluorescent brightening agents", o "fluorescent whitening agents", o "whiteners", o también "fluorescent whiteners" en terminología anglosajona, son compuestos transparentes incoloros que no colorean, puesto que no absorben en la luz visible, sino únicamente en los ultravioleta (longitudes de onda que van de 200 a 400 nanómetros), y transforman la energía absorbida en luz fluorescente de mayor longitud de onda emitida en la parte visible del espectro; la impresión de color es entonces únicamente generada por luz puramente fluorescente predominantemente en azul (longitudes de onda que van de 400 a 500 nanómetros).

Finalmente, el colorante fluorescente utilizado en la composición es soluble en el medio de la composición. Precisemos que el colorante fluorescente es diferente en este sentido de un pigmento fluorescente, que no es soluble en el medio de la composición.

65 Más concretamente, el colorante fluorescente utilizado en el marco de la presente invención, eventualmente neutralizado, es soluble en el medio de la composición a al menos 0,001 g/l, más particularmente al menos 0,5 g/l,

ES 2 275 189 T3

preferiblemente al menos 1 g/l y, según un modo de realización aún más preferido, al menos 5 g/l a una temperatura comprendida entre 15 y 25°C.

Además, según una característica de la invención, la composición no contiene, como colorante fluorescente, un 2-[2-(4-dialquilamino)fenil-etil)-1-alquilpiridinio en donde el radical alquilo del núcleo de piridinio representa un radical metilo o etilo y el del núcleo bencénico representa un radical metilo y en donde el contraión es un haluro.

Según un modo de realización aún más particular de la invención, la composición no contiene, a modo de colorante fluorescente, ningún compuesto seleccionado entre colorantes fluorescentes heterocíclicos monocationicos azoicos, azometínicos o metínicos.

Los colorantes fluorescentes utilizados preferiblemente según la presente invención son colorantes en la gama de los anaranjados.

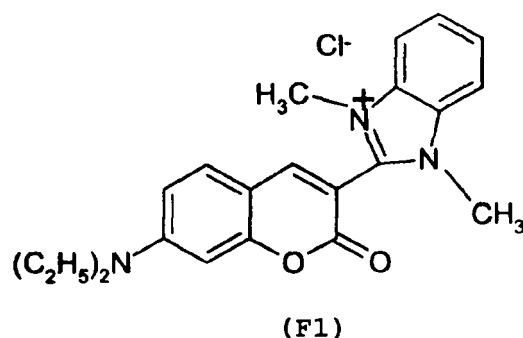
Preferiblemente, los colorantes fluorescentes de la invención conducen a un máximo de reflectancia que se sitúa en la gama de longitud de onda de 500 a 650 nanómetros y preferiblemente en la gama de longitud de onda de 550 a 620 nanómetros.

Algunos de los colorantes fluorescentes según la presente invención son compuestos conocidos en sí mismos.

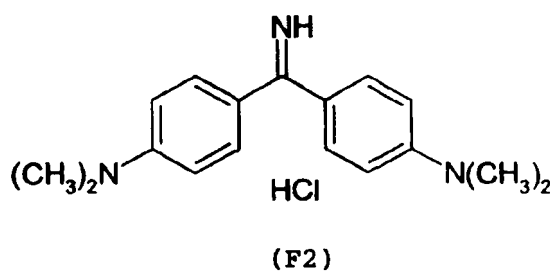
A modo de ejemplos de colorantes fluorescentes susceptibles de utilización, se pueden citar los colorantes fluorescentes pertenecientes a las familias siguientes: naftalimidias, cumarinas cationicas o no, xantenodiquinolizinas (como especialmente las sulforrodaminas), azaxantenos, naftolactamas, azlactonas, oxazinas, tiazinas, dioxazinas y colorantes fluorescentes policationicos de tipo azoico, azometínico o metínico, solos o en mezclas, preferiblemente a las familias siguientes: naftalimidias, cumarinas cationicas o no, azaxantenos, naftolactamas, azlactonas, oxazinas, tiazinas, dioxazinas y colorantes fluorescentes policationicos de tipo azoico, azometínico o metínico, solos o en mezclas.

Más en particular, se pueden citar entre ellos:

- el Amarillo Brillante B6GL comercializado por la sociedad SANDOZ y que tiene la estructura siguiente:



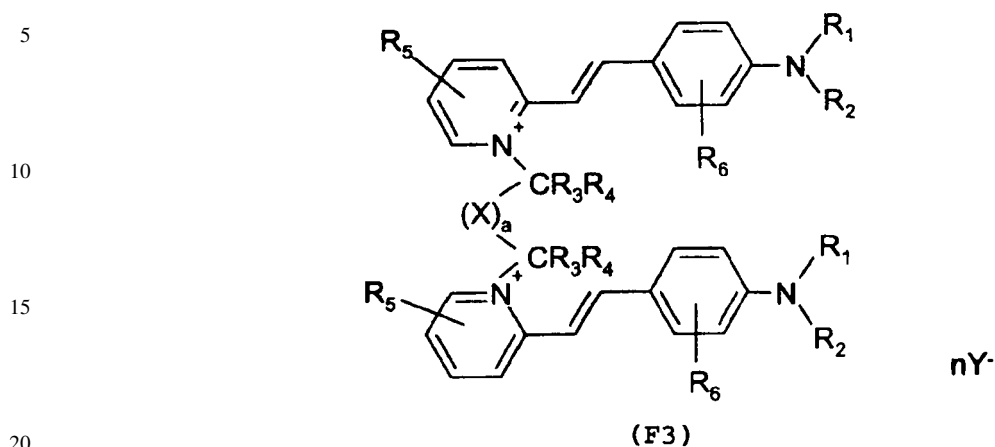
- el Basic Yellow 2 o Auramina O comercializado por las sociedades PROLABO, ALDRICH o CARLO ERBA y que tiene la estructura siguiente:



monoclorhidrato de 4,4'-(imidocarbonil)bis(N,N-dimetil-anilina) - número CAS 2465-27-2.

ES 2 275 189 T3

También se pueden citar los compuestos de la fórmula siguiente:



donde

R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno;
- un radical arilo o arilalquilo, cuyo grupo arilo tiene 6 átomos de carbono y cuyo grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono, estando el radical arilo eventualmente sustituido por uno o varios radicales alquilo lineales o ramificados de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpidos y/o sustituidos por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno;
- R_1 y R_2 pueden eventualmente unirse para formar un heterociclo con el átomo de nitrógeno y contener uno o varios hetero-átomos diferentes, estando el heterociclo eventualmente sustituido por al menos un radical alquilo lineal o ramificado, que tiene preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono y que está eventualmente interrumpido y/o sustituido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno.
- R_1 o R_2 pueden eventualmente formar parte de un heterociclo que contiene el átomo de nitrógeno y uno de los átomos de carbono del grupo fenilo portador de dicho átomo de nitrógeno;

R_3 y R_4 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

los R_5 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpido por al menos un heteroátomo;

los R_6 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido y/o interrumpido por al menos un heteroátomo y/o un grupo portador de al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno;

X representa:

- un radical alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 14 átomos de carbono o alqueno de 2 a 14 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que contiene al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno;
- un radical heterocíclico de 5 ó 6 eslabones, eventualmente sustituido por al menos un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 14 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un heteroátomo; por al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un heteroátomo; o por al menos un átomo de halógeno;

ES 2 275 189 T3

- un radical aromático o diaromático condensado o no, separado o no por un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, estando el o los radicales arilo eventualmente substituidos por al menos un átomo de halógeno o por al menos un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono eventualmente substituido y/o interrumpido por al menos un heteroátomo y/o un grupo portador de al menos un heteroátomo, y

5

- un radical dicarbonilo.
- pudiendo el grupo X llevar una o varias cargas catiónicas;

10 siendo a igual a 0 ó 1;

los Y^- , idénticos o no, representan un anión orgánico o mineral;

15 siendo n un número entero al menos igual a 2 y a lo sumo igual al número de cargas catiónicas presentes en el compuesto fluorescente.

Recordemos que los términos heteroátomos representan un átomo de oxígeno o de nitrógeno. Entre los grupos portadores de tales átomos, se pueden citar, entre otros, los grupos hidroxilo, alcoxi, carbonilo, amino, amonio, amido (-N-CO-) y carboxilo (-O-CO- o -CO-O-).

20

En lo que se refiere a los grupos alqueno, estos últimos contienen una o varias uniones carbono-carbono insaturadas (-C=C-) y preferiblemente una sola doble unión carbono-carbono.

En esta fórmula general, los radicales R_1 y R_2 , idénticos o no, representan, más en particular:

25

- un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, especialmente de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido por un átomo de oxígeno o eventualmente substituido por al menos un radical hidroxilo, amino o amonio o por un átomo de cloro o de flúor;
- un radical bencilo o fenilo eventualmente substituido por un radical alquilo o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente de 1 ó 2 átomos de carbono;
- con el átomo de nitrógeno, un radical heterocíclico de tipo pirrolo, pirrolidino, imidazolino, imidazolo, imidazolio, pirazolino, piperazino, morfolino, morfolo, pirazolo o triazolo eventualmente substituido por al menos un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpido y/o substituido por un átomo de nitrógeno y/o de oxígeno y/o un grupo portador de un átomo de nitrógeno y/o de oxígeno.

40

En lo que concierne a los radicales amino o amonio antes citados, los radicales portados por el átomo de nitrógeno pueden o no ser idénticos y representar más particularmente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_{10} , preferiblemente C_1-C_4 , un radical arilalquilo donde, más especialmente, el radical arilo tiene 6 átomos de carbono y el radical alquilo tiene 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono.

45

Según un modo de realización ventajoso de la invención, los radicales R_1 y R_2 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado C_1-C_6 ; un radical alquilo C_2-C_6 substituido por un radical hidroxilo; un radical alquilo C_2-C_6 portador de un grupo amino o amonio; un radical cloroalquilo C_2-C_6 ; un radical alquilo C_2-C_6 interrumpido por un átomo de oxígeno o por un grupo que lleva uno (por ejemplo, éster); un radical aromático, como fenilo, bencilo o 4-metilfenilo; o un radical heterocíclico, tal como los radicales pirrolo, pirrolidino, imidazolo, imidazolino, imidazolio, piperazino, morfolo, morfolino, pirazolo o triazolo, eventualmente substituido por al menos un radical alquilo C_1-C_6 o aromático.

50

Preferiblemente, los radicales R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado C_1-C_6 , tal como los radicales metilo, etilo, n-butilo o n-propilo; 2-hidroxi-etilo; un radical alquiltrimetilamonio o alquiltrietil-amonio, siendo el radical alquilo lineal C_2-C_6 ; un radical (di)alquilmetilamino o (di)alquiletilamino, siendo el radical alquilo lineal C_2-C_6 ; $-CH_2CH_2Cl$; $-(CH_2)_n-OCH_3$ o $-(CH_2)_n-OCH_2CH_3$, siendo n un número entero que varía entre 2 y 6; $-CH_2CH_2-OCOCH_3$; o $-CH_2CH_2COOCH_3$.

55

Preferiblemente, los radicales R_1 y R_2 , idénticos o no, y preferiblemente idénticos, representan un radical metilo o un radical etilo.

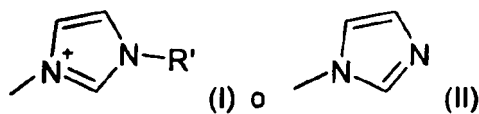
60

Los radicales R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, pueden también representar un radical heterocíclico de tipo pirrolidino, 3-aminopirrolidino, 3-(dimetil)aminopirrolidino, 3-(trimetil)aminopirrolidino, 2,5-dimetilpirrolo, 1H-imidazol, 4-metilpiperazino, 4-bencilpiperazino, morfolo, 3,5-(terc-butil)-1H-pirazolo, 1H-pirazolo o 1H-1,2,4-triazolo.

65

ES 2 275 189 T3

Los radicales R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, pueden también unirse para formar un heterociclo de las fórmulas (I) y (II) siguientes:



donde R' representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_3 , $-CH_2CH_2OH$ o $-CH_2CH_2OCH_3$.

Según un modo de realización más particular de la invención, los R_5 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o de cloro o un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpido por un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

Se precisa que el sustituyente R_5 , si es distinto de hidrógeno, se encuentre ventajosamente en la(s) posición(es) 3 y/ó 5 con respecto al carbono del anillo portador del nitrógeno substituido por los radicales R_1 y R_2 , y preferiblemente en la posición 3 con respecto a este carbono.

Ventajosamente, los radicales R_5 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado C_1-C_4 ; $-O-R_{51}$, representando R_{51} un radical alquilo lineal C_1-C_4 ; $-R_{52}-O-CH_3$, representando R_{52} un radical alquilo lineal C_2-C_3 ; $-R_{53}-N(R_{54})_2$, donde R_{53} representa un radical alquilo lineal C_2-C_3 y los R_{54} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo.

Preferiblemente, los R_5 , idénticos o no, representan hidrógeno, un metilo o un metoxi y preferiblemente R_5 representa un átomo de hidrógeno.

Según un modo de realización particular, los radicales R_6 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado C_1-C_4 ; $-X$, donde X representa un átomo de cloro, de bromo o de flúor; $-R_{61}-O-R_{62}$, donde R_{61} representa un radical alquilo lineal C_2-C_3 y R_{62} representa el radical metilo; $-R_{63}-N(R_{64})_2$, donde R_{63} representa un radical alquilo lineal C_2-C_3 y los R_{64} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; $-N(R_{65})_2$, donde los R_{65} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal C_2-C_3 ; $-NHCOR_{66}$, donde R_{66} representa un radical alquilo C_1-C_2 , un radical cloroalquilo C_1-C_2 , un radical $-R_{67}-NH_2$ o $-R_{67}-NH(CH_3)$ o $-R_{67}-N(CH_3)_2$ o $-R_{67}-N^+(CH_3)_3$ o $-R_{67}-N^+(CH_2CH_3)_3$, representando R_{67} un radical alquilo C_1-C_2 .

Se precisa que el sustituyente R_6 , si es distinto de hidrógeno, se halle preferiblemente en la posición 2 y/ó 4 con respecto al átomo de nitrógeno del anillo de piridinio, y preferiblemente en la posición 4 con respecto a este átomo de nitrógeno.

Más particularmente, estos radicales R_6 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo y, preferiblemente, R_6 representa un átomo de hidrógeno.

En lo que se refiere a los radicales R_3 y R_4 , estos últimos, idénticos o no, representan ventajosamente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, más especialmente un radical metilo. Preferiblemente, R_3 y R_4 representan cada uno un átomo de hidrógeno.

Como se ha indicado anteriormente, X representa:

- un radical alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 14 átomos de carbono o alqueno de 2 a 14 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o substituido por al menos un heteroátomo, por al menos un grupo portador de al menos un heteroátomo y/o por al menos un átomo de halógeno;
- un radical heterocíclico de 5 ó 6 eslabones, eventualmente substituido por al menos un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 14 átomos de carbono, por al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente substituido por al menos un heteroátomo; o por al menos un átomo de halógeno;
- un radical aromático o diaromático condensado o no, separado o no por un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, estando el o los radicales arilo eventualmente substituidos por al menos un átomo de halógeno o por al menos un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono eventualmente substituido y/o interrumpido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo, y
- un radical dicarbonilo.

Además, se indica que el grupo X puede llevar una o varias cargas catiónicas.

ES 2 275 189 T3

Así, X puede representar un radical alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 14 átomos de carbono o alqueno de 2 a 14 átomos de carbono y puede estar sustituido y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o de nitrógeno y/o por uno o varios grupos portadores de al menos un heteroátomo y/o por un átomo de flúor o de cloro.

5 Entre los grupos de este tipo, se pueden citar, en particular, los grupos hidroxilo, alcoxi (especialmente con un radical R de tipo alquilo C₁-C₄), amino, amonio, amido, carbonilo y carboxilo (-COO-, -O-CO-), especialmente con un radical de tipo alquilo.

10 Obsérvese que el átomo de nitrógeno, de estar presente, puede encontrarse en forma cuaternizada o no. En este caso, el o los otros dos radicales portados por el átomo de nitrógeno cuaternizado o no son idénticos o no y pueden ser un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄, preferiblemente metilo.

15 Según otra variante, el grupo X representa un radical heterocíclico de 5 ó 6 eslabones de tipo imidazolo, pirazolo, triazino o piridino eventualmente sustituido por al menos un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 14 átomos de carbono, más concretamente de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; por al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido por un grupo que tiene al menos un heteroátomo (preferiblemente un radical hidroxilo); o por un átomo de halógeno. Hay que hacer notar que el grupo amino está preferiblemente unido al heterociclo.

20 Según otra posibilidad, el grupo X representa un radical aromático (que tiene preferiblemente 6 átomos de carbono) o diaromático condensado o no (que tiene especialmente 10 a 12 átomos de carbono), separado o no por un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, estando el o los radicales arilo eventualmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno y/o por al menos un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido por al menos un átomo de oxígeno y/o de nitrógeno y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo (como un radical carbonilo, carboxilo, amido, amino o amonio).

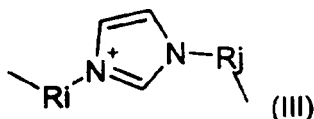
30 Hay que observar que el radical aromático, preferiblemente un radical fenilo, está unido a los grupos CR₃R₄ por medio de uniones en las posiciones 1,2, 1,3 ó 1,4, preferiblemente en las posiciones 1,3 y 1,4. Si el radical fenilo unido por medio de uniones en las posiciones 1,4 lleva uno o dos sustituyentes, este o estos últimos están situados preferiblemente en la posición 1,4 con respecto a uno de los grupos CR₃R₄. Si el radical fenilo unido por medio de uniones en las posiciones 1,3 lleva uno o dos sustituyentes, este o estos últimos están situados preferiblemente en la posición 1 y/ó 3 con respecto a uno de los grupos CR₃R₄.

35 En caso de que el radical sea diaromático, preferiblemente no está condensado y comprende dos radicales fenilo separados o no por una unión simple (o sea, un carbono de cada uno de los dos anillos) o por un radical alquilo, preferiblemente de tipo CH₂ o C(CH₃)₂. Preferiblemente, los radicales aromáticos no llevan sustituyente. Hay que observar que dicho radical diaromático está unido a los grupos CR₃R₄ por medio de uniones en las posiciones 4,4'.

40 A modo de ejemplos de grupos X convenientes, se pueden citar, en particular, radicales alquilo lineales o ramificados de 1 a 13 átomos de carbono, tales como metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, pentileno, hexileno, 2-hidroxipropileno y 2-hidroxin-butileno; radicales alquilo C₁-C₁₃ sustituidos o interrumpidos por uno o varios átomos de nitrógeno y/o de oxígeno y/o grupos portadores de al menos un heteroátomo (hidroxilo, amino, amonio, carbonilo o carboxilo, por ejemplo), tales como -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, 1,6-didesoxi-d-manitol, -CH₂N⁺(CH₃)₂CH₂-, -CH₂CH₂N⁺(CH₃)₂-(CH₂)₆N⁺(CH₃)₂-CH₂CH₂-, CO-CO-, 3,3-dimetilpentileno, 2-acetoxietileno y butileno-1,2,3,4-tetraol; -CH=CH-; radicales aromáticos o di-aromáticos sustituidos por uno o varios radicales alquilo, por uno o varios grupos portadores de al menos un heteroátomo y/o por uno o varios átomos de halógeno, tales como 1,4-fenileno, 1,3-fenileno, 1,2-fenileno, 2,6-fluorobenceno, 4,4'-bifenileno, 1,3-(5-metilbenceno), 1,2-bis(2-metoxi)benceno, bis(4-fenil)metano, 3,4-benzoato de metilo y 1,4-bis(amidometil)fenilo, y radicales de tipo heterocíclico, como la piridina o un derivado tal como la 2,6-bispiridina, el imidazol, el imidazolio o la triazina.

50 X representa, según un modo de realización más particular de la invención, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₃; -CH₂CH(OH)CH₂-; -CH₂CH(Cl)CH₂-; -CH₂CH₂-OCOCH₂-; -CH₂CH₂COOCH₂-; -R_a-O-R_b, donde R_a representa un radical alquilo lineal C₂-C₆ y R_b representa un radical alquilo lineal C₁-C₂; -R_c-N(R_d)-R_e-, donde R_c representa un radical alquilo C₂-C₉, R_d representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂ y R_e representa un radical alquilo C₁-C₆; -R_f-N⁺(R_g)₂-R_h-, donde R_f representa un radical alquilo lineal C₂-C₉, los R_g, preferiblemente idénticos, representan un radical alquilo C₁-C₂ y R_h representa un radical alquilo lineal C₁-C₆; o -CO-CO-.

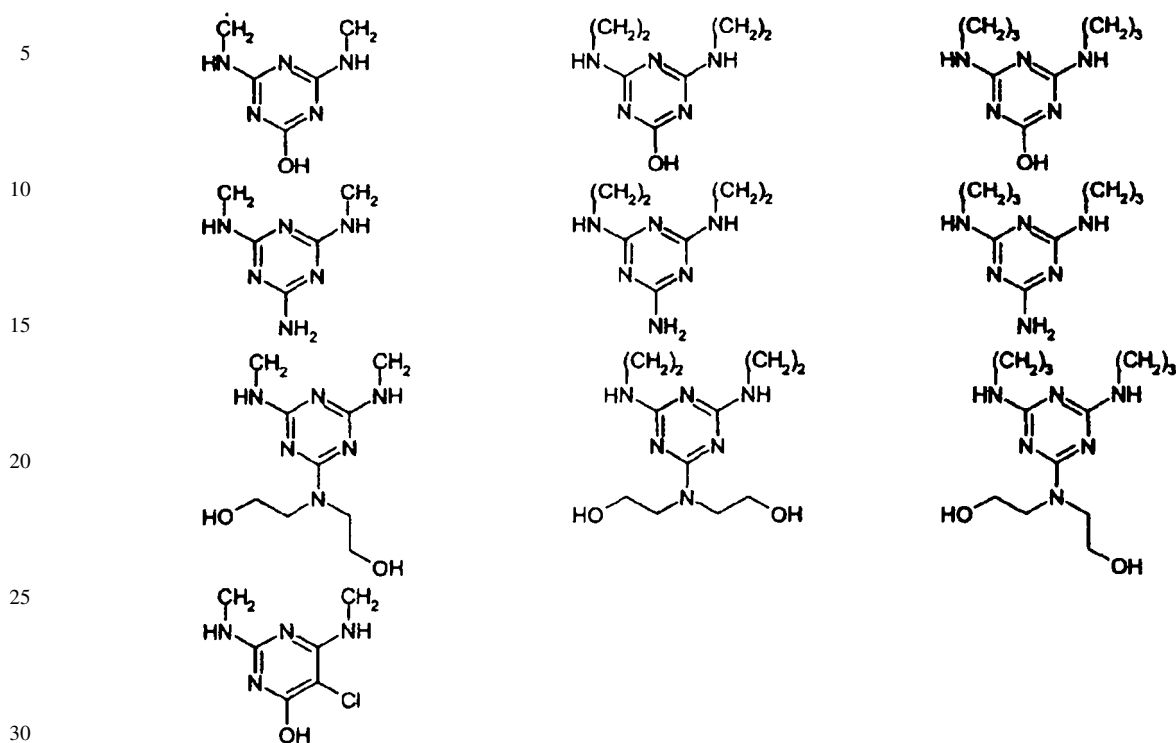
60 X puede además representar un radical imidazol eventualmente sustituido por al menos un radical alquilo de 1 a 14 átomos de carbono, más particularmente de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4, y, por ejemplo, los radicales divalentes de la fórmula siguiente:



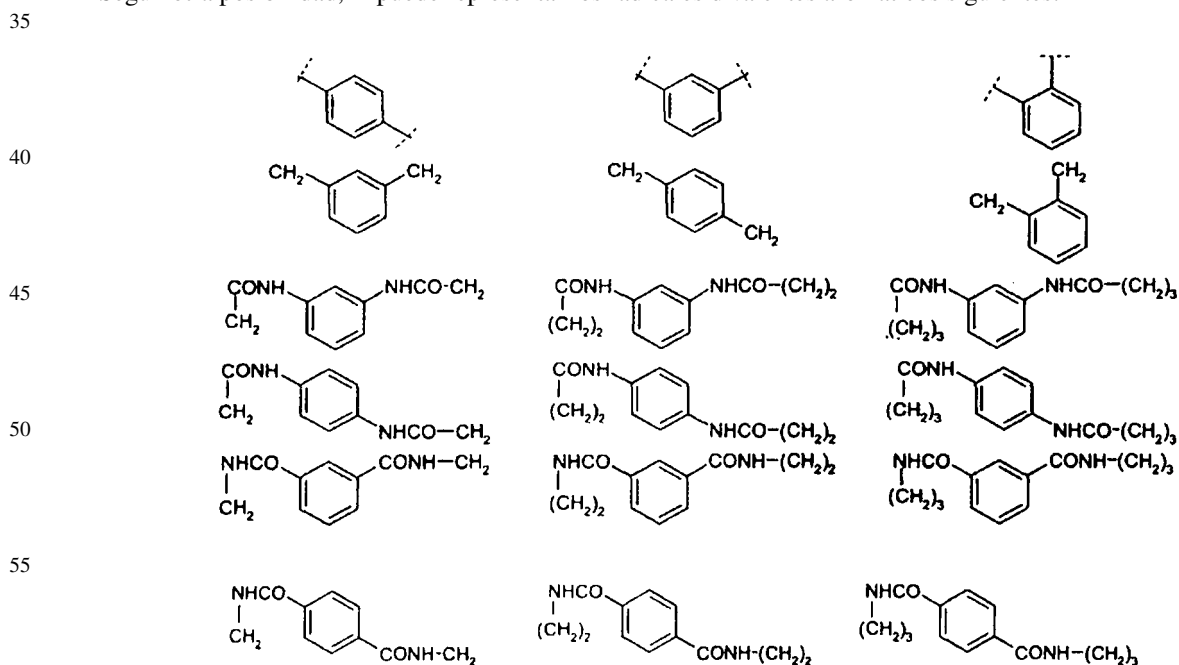
donde R_i y R_j, idénticos o no, representan un radical alquilo lineal C₁-C₆;

ES 2 275 189 T3

X puede ser también seleccionado entre los radicales divalentes derivados de triazina siguientes:



Según otra posibilidad, X puede representar los radicales divalentes aromáticos siguientes:



En la fórmula general de estos compuestos fluorescentes, Y^- representa un anión orgánico o mineral. Si hay varios aniones Y^- , estos últimos pueden ser idénticos o no.

Entre los aniones de origen mineral, se pueden citar, sin pretender limitarse a éstos, los aniones procedentes de átomos de halógeno, tales como preferiblemente los cloruros, los yoduros, los sulfatos o bisulfatos, los nitratos, los fosfatos, los hidrógeno fosfatos, los dihidrógeno fosfatos, los carbonatos y los bicarbonatos.

ES 2 275 189 T3

Entre los aniones de origen orgánico, se pueden citar los aniones procedentes de sales de ácidos mono- o policarboxílicos, sulfónicos o sulfúricos saturados o no, aromáticos o no, eventualmente substituidos por al menos un radical hidroxilo, amino o átomos de halógeno. A modo de ejemplos no limitativos, son adecuados los acetatos, hidroxia-
5 cetatos, aminoacetatos, (tri)cloroacetatos, benzoxiacetatos, propionatos y derivados portadores de un átomo de cloro, fumaratos, oxalatos, acrilatos, malonatos, succinatos, lactatos, tartratos, glicolatos, citratos, benzoatos y derivados portadores de un radical metilo o amino, alquilsulfatos, tosilatos, bencenosulfonatos, toluensulfonatos, etc.

Preferiblemente, el o los aniones Y, idénticos o no, son seleccionados entre cloro, sulfato, metosulfato y etosulfato.

10 Finalmente, el número n, entero, es al menos igual a 2 y a lo sumo igual al número de cargas catiónicas presentes en el compuesto fluorescente.

Preferiblemente, los compuestos fluorescentes que acaban de ser detallados son compuestos simétricos.

15 Estos compuestos pueden ser sintetizados haciendo reaccionar en una primera etapa α -picolina con un reactivo que tiene dos grupos salientes que pueden ser seleccionados entre átomos de halógeno, preferiblemente bromo y eventualmente cloro o grupos de tipo tolilsulfonilo o metilsulfonilo.

20 Esta primera etapa puede tener lugar en presencia de un solvente, aunque no sea obligatorio, como por ejemplo dimetilformamida.

El número de moles de α -picolina es, en general, próximo a 2 por mol de reactivo que contiene los grupos salientes.

25 Además, la reacción es habitualmente llevada a cabo al reflujo del reactivo y/o del solvente si está presente.

El producto obtenido de esta primera etapa contacta luego con un aldehído correspondiente de la fórmula siguiente:



35 donde R_1 , R_2 y R_6 tienen los mismos significados que los anteriormente indicados.

La reacción puede ser también aquí efectuada en presencia de un solvente apropiado, preferiblemente a reflujo.

40 Hay que hacer notar que los radicales R_1 y R_2 del aldehído pueden tener el significado indicado en la fórmula general detallada anteriormente.

45 Es también posible utilizar un aldehído para el que dichos radicales representan átomos de hidrógeno y efectuar según métodos clásicos la substitución de estos átomos de hidrógeno por radicales apropiados, tales como los descritos en la fórmula general, una vez ha finalizado la segunda etapa.

Se podrá hacer especialmente referencia a síntesis tales como las descritas en EE.UU. 4256458.

50 El o los colorantes fluorescentes presentes en la composición según la invención representan ventajosamente del 0,01 al 20% en peso, más particularmente del 0,05 al 10% en peso y preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

55 Como se ha indicado anteriormente, la composición contiene además del colorante fluorescente al menos un polímero acondicionador insoluble en el medio de la composición seleccionado entre los poliorganosiloxanos no portadores de grupo aminado.

Se recuerda primeramente que un agente acondicionador tiene especialmente como función mejorar las propiedades cosméticas de las materias queratínicas tales como el cabello, en particular la suavidad, el desenredado, el tacto, la lisura y la electricidad estática.

60 Además, por insoluble en el medio de la composición, se entiende todo compuesto que en todo o en parte de un dominio de concentración comprendido entre el 0,01 y el 20% en peso, a temperatura ambiente, en el medio de la composición, no forma, en estas condiciones, solución macroscópicamente isotrópica transparente.

65 Hay que hacer notar que, según un modo de realización particular de la invención, los agentes acondicionadores insolubles se encuentran especialmente en forma dispersa en el medio de la composición en forma de partículas que tienen generalmente un tamaño medio numérico comprendido entre 2 nanómetros y 100 micras, preferiblemente entre 30 nanómetros y 20 micras (medido con un granulómetro).

ES 2 275 189 T3

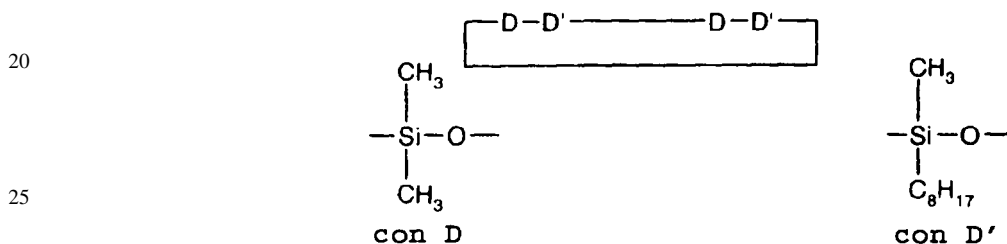
Los poliorganosiloxanos (u organosiloxanos o siliconas) no aminados insolubles presentes en la composición pueden presentarse, en particular, en forma de aceites, de ceras, de resinas o de gomas.

Los organopolisiloxanos están definidos con mayor detalle en la obra de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academic Press. Pueden ser volátiles o no volátiles.

Cuando son volátiles, las siliconas son más particularmente seleccionadas entre las que poseen un punto de ebullición de 60°C a 260°C, y más particularmente aún entre:

(i) siliconas cíclicas que llevan de 3 a 7 átomos de silicio y, preferiblemente, de 4 a 5. Se trata, por ejemplo, del octametilciclotetrasiloxano, comercializado especialmente bajo el nombre "Volatile Silicone 7207" por Union Carbide, o "Silbione 70045 V 2" por Rhodia Chimie; el decametilciclopentasiloxano, comercializado bajo el nombre "Volatile Silicone 7158" por Union Carbide y "Silbione 70045 V5" por Rhodia Chimie, así como sus mezclas.

También se pueden citar los ciclocopolímeros del tipo dimetilsiloxanos/metilalquilsiloxanos, tales como "Silicone Volatile FZ 3109", comercializado por la sociedad Union Carbide, que tiene la estructura química:



También se pueden citar las mezclas de siliconas cíclicas con compuestos orgánicos derivados del silicio, tales como la mezcla de octametilciclotetrasiloxano y tetratrimetilsililpentaeritrol (50/50) y la mezcla de octametilciclotetrasiloxano y oxi-1,1'-(hexa-2,2,2',2',3,3'-trimetilsililoxi)bisneopentano;

(ii) siliconas volátiles lineales que tienen de 2 a 9 átomos de silicio, que poseen una viscosidad inferior o igual a $5 \cdot 10^{-6}$ m²/s a 25°C. Se trata, por ejemplo, del decametiltetrasiloxano, comercializado especialmente bajo la denominación "SH 200" por la sociedad Toray Silicone. También se describen siliconas que entran dentro de esta clase en el artículo publicado en Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Enero 76, pp. 27-32 - TODD & BYERS, "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics".

Se utilizan preferiblemente siliconas no volátiles y más particularmente polialquilsiloxanos, poli-arilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos, gomas y resinas de siliconas y poliorganosiloxanos modificados por grupos organofuncionales, así como sus mezclas. Ventajosamente, se utilizan poliarilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos, gomas y resinas de siliconas y poliorganosiloxanos modificados por grupos organofuncionales, así como sus mezclas.

Estas siliconas son más particularmente elegidas entre los polialquilsiloxanos, entre los cuales se pueden citar principalmente los polidimetilsiloxanos con grupos terminales trimetilsililo, que tienen una viscosidad de $5 \cdot 10^{-6}$ a $2,5 \cdot 10^{-5}$ m²/s a 25°C y, preferiblemente, de $1 \cdot 10^{-5}$ a 1 m²/s. La viscosidad de las siliconas es, por ejemplo, medida a 25°C según la norma ASTM 445, Apéndice C.

Entre estos polialquilsiloxanos, se pueden citar a título no limitativo los productos comerciales siguientes:

- los aceites Silbione® de las series 47 y 70 047 o los aceites Mirasil® comercializados por Rhodia Chimie, tales como, por ejemplo, el aceite 70 047 V 500 000;

- los aceites de la serie Mirasil comercializados por la sociedad Rhodia Chimie;

- los aceites de la serie 200 de la sociedad Dow Corning, tales como, más en particular, DC200, con una viscosidad de 60.000 cSt (mm²/s);

- los aceites Viscasil® de General Electric y ciertos aceites de las series SF (SF 96, SF 18) de General Electric.

Se pueden citar también, y ello representa una variante muy ventajosa de la invención, los polidimetilsiloxanos con grupos terminales dimetilsilanol (Dimeticonol según la denominación CTFA), tales como los aceites de la serie 48 de la sociedad Rhodia Chimie.

En esta clase de polialquilsiloxanos, se pueden citar también los productos comercializados bajo las denominaciones "Abil® Wax 9800 y 9801" por la sociedad Goldschmidt, que son polialquil(C₁-C₂₀)siloxanos.

ES 2 275 189 T3

Los polialquilarilsiloxanos son particularmente seleccionados entre los polidimetilmetilfenilsiloxanos y los polidimetildifenilsiloxanos lineales y/o ramificados de viscosidad 1.10^{-5} a 5.10^{-2} m²/s a 25°C.

Entre estos polialquilarilsiloxanos, se pueden citar como ejemplo los productos comercializados bajo las denominaciones siguientes:

- los aceites Silbione de la serie 70 641 de Rhodia Chimie;
- los aceites de las series Rhodorsil 70 633 y 763 de Rhodia Chimie;
- el aceite Dow Corning 556 Cosmetic Grad Fluid de Dow Corning;
- las siliconas de la serie PK de Bayer, como el producto PK20;
- las siliconas de las series PN y PH de Bayer, como los productos PN1000 y PH1000.
- ciertos aceites de las series SF de General Electric, tales como SF 1023, SF 1154, SF 1250 y SF 1265.

Las gomas de silicona utilizables según la invención son especialmente polidiorganosiloxanos que tienen masas moleculares medias numéricas elevadas, comprendidas entre 200.000 y 1.000.000, utilizados solos o en mezcla en un solvente. Este solvente puede ser seleccionado entre las siliconas volátiles, los aceites polidimetilsiloxano ("PDMS"), los aceites polifenilmethylsiloxano ("PPMS"), las isoparafinas, los poliisobutilenos, el cloruro de metileno, el pentano, el dodecano, el tridecano o sus mezclas.

Se pueden citar, más en particular, los productos siguientes de tipo polidimetilsiloxano, gomas de polidimetilsiloxano/metilvinilsiloxano, polidimetilsiloxano/difenilsiloxano, polidimetilsiloxano/fenilmethylsiloxano y polidimetilsiloxano/difenilsiloxano/metilvinilsiloxano.

Son productos más particularmente utilizables según la invención mezclas tales como:

- mezclas formadas a partir de un polidimetilsiloxano hidroxilado en el extremo de la cadena (denominado dime-ticonol según la nomenclatura del diccionario CTFA) y de un polidimetilsiloxano cíclico (denominado ciclometicona según la nomenclatura del diccionario CTFA), tal como el producto Q2 1401 comercializado por la sociedad Dow Corning;
- mezclas formadas a partir de una goma de polidimetilsiloxano con una silicona cíclica, tal como el producto SF 1214 Silicone Fluid de la sociedad General Electric; este producto es una goma SF 30 correspondiente a una dimeticona, que tiene un peso molecular medio numérico de 500.000, solubilizada en aceite SF 1202 Silicone Fluid correspondiente al decametilciclopentasiloxano;
- mezclas de dos PDMS de viscosidades diferentes, y más particularmente de una goma PDMS y de un aceite PDMS, tales como el producto SF 1236 de la sociedad General Electric. El producto SF 1236 es una mezcla de una goma SE 30 definida anteriormente que tiene una viscosidad de 20 m²/s y de un aceite SF 96 de una viscosidad de 5.10^{-6} m²/s. Este producto lleva preferiblemente un 15% de goma SE 30 y un 85% de un aceite SF 96.

Las resinas de organopolisiloxanos utilizables según la invención son sistemas siloxánicos entrecruzados que encierran las unidades $R_2SiO_{2/2}$, $R_3SiO_{1/2}$, $RSiO_{3/2}$ y $SiO_{4/2}$, donde R representa un grupo hidrocarbonado de 1 a 16 átomos de carbono o un grupo fenilo. Entre estos productos, los particularmente preferidos son aquéllos en los cuales R representa un radical alquilo inferior C₁-C₄, más particularmente metilo, o un radical fenilo.

Se pueden citar entre estas resinas el producto comercializado bajo la denominación "Dow Corning 593" o los comercializados bajo las denominaciones "Silicone Fluid SS 4230 y SS 4267" por la sociedad General Electric y que son siliconas de estructura dimetil/trimethylsiloxano.

También se pueden citar las resinas de tipo trimethylsiloxisilicato comercializadas especialmente bajo las denominaciones X22-4914, X21-5034 y X21-5037 por la sociedad Shin-Etsu.

Las siliconas organomodificadas utilizables según la invención son siliconas tales como las definidas anteriormente y que llevan en su estructura uno o varios grupos organofuncionales fijados por medio de un radical hidrocarbonado. Estos compuestos organofuncionales son diferentes de los grupos aminados.

Entre las siliconas organomodificadas diferentes de las de las fórmulas (I) o (II), se pueden citar los poliorganosiloxanos que llevan:

- grupos polietilenoxi y/o polipropilenoxi que tienen eventualmente grupos alquilo C₆-C₂₄, tales como el producto denominado dimeticona copoliol comercializado por la sociedad Dow Corning bajo la denominación DC 1248 y el alquil(C₁₂)meticona copoliol comercializado por la sociedad Dow Corning bajo la denominación Q2 5200;

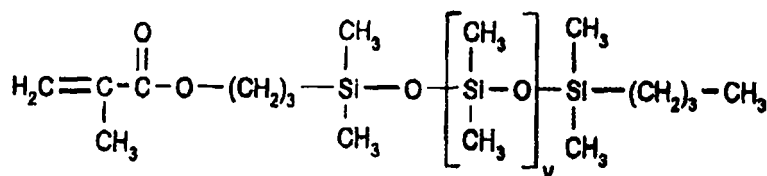
ES 2 275 189 T3

- grupos tiol, como los productos comercializados bajo las denominaciones "GP 72 A" y "GP 71" de Genessee;
- grupos alcoxilados, como el producto comercializado bajo la denominación "Silicone Copolymer F-755" por SWS Silicones y Abil Wax 2428, 2434 y 2440 por la sociedad Goldschmidt;
- grupos hidroxilados, como los poliorganosiloxanos con función hidroxialquilo descritos en FR 8516334;
- grupos aciloxialquilo, tales como, por ejemplo, los poliorganosiloxanos que están descritos en EE.UU. 4957732;
- grupos aniónicos de tipo carboxílico, como, por ejemplo, en los productos descritos en EP 186.507 de la sociedad Chisso Corporation, o de tipo alquilcarboxílico, como los presentes en el producto X-22-3701E de la sociedad Shin-Etsu; 2-hidroxialquilsulfonato; 2-hidroxi-alquiltiosulfato, tales como los productos comercializados por la sociedad Goldschmidt bajo las denominaciones "Abil S201" y "Abil S255".

Según la invención, también se pueden utilizar siliconas que tienen una porción polisiloxano y una porción constituida por una cadena orgánica no siliconada, una de cuyas dos porciones constituye la cadena principal del polímero y la otra está injertada sobre dicha cadena principal. Estos polímeros están, por ejemplo, descritos en EP 412.704, EP 412.707, EP 640.105 y WO 95/00578, EP 582.152 y WO 93/23009, EE.UU. 4.693.935, EE.UU. 4.728.571 y EE.UU. 4.972.037. Estos polímeros son preferiblemente aniónicos o no iónicos.

Dichos polímeros son, por ejemplo, los copolímeros susceptibles de ser obtenidos por polimerización de radicales a partir de la mezcla de monómeros constituida por:

- de un 50 a un 90% en peso de acrilato de terc-butilo;
- de un 0 a un 40% en peso de ácido acrílico;
- de un 5 a un 40% en peso de macrómero siliconado de fórmula:



siendo v un número de 5 a 700 y estando calculados los porcentajes en peso con respecto al peso total de los monómeros.

Otros ejemplos de polímeros siliconados injertados son especialmente polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los cuales están injertadas, por medio de un eslabón de enlace de tipo tiopropileno, unidades poliméricas mixtas de tipo ácido poli(met)acrílico y de tipo poli(met)acrilato de alquilo y polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los cuales están injertadas, por medio de un eslabón de enlace de tipo tiopropileno, unidades poliméricas de tipo poli(met)acrilato de isobutilo.

Hay que hacer notar que las siliconas pueden también ser utilizadas en forma de emulsiones, de nanoemulsiones o de microemulsiones.

Las siliconas particularmente preferidas son:

- siliconas no volátiles elegidas entre la familia de los polialquilsiloxanos con grupos terminales trimetilsililo, tales como los aceites que tienen una viscosidad de 0,2 a 2,5 m²/s a 25°C, tales como los aceites de la serie DC200 de Dow Corning, en particular, el de viscosidad 60.000 cSt; de las series Silbione 70047 y 47 y más particularmente el aceite 70 047 V 500 000, comercializados por la sociedad Rhodia Chimie; los polialquilsiloxanos con grupos terminales dimetilsilanol, tales como el dimeticonol; o los polialquilarilsiloxanos, tales como el aceite Silbione 70641 V 200, comercializado por la sociedad Rhodia Chimie;

- la resina de organopolisiloxano comercializada bajo la denominación Dow Corning 593.

El contenido en polímero acondicionador insoluble está ventajosamente comprendido entre el 0,01% y el 20% en peso con respecto al peso de la composición y preferiblemente entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto al peso de la composición.

El medio cosméticamente aceptable está generalmente constituido por agua o por una mezcla de agua y uno o varios solventes orgánicos habituales.

ES 2 275 189 T3

Entre los solventes convenientes, se pueden citar, más en particular, alcoholes tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol bencílico y alcohol feniletílico; o glicoles o éteres de glicol, tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetílico y monobutílico de etilenglicol; propilenglicol o sus éteres, tales como, por ejemplo, el éter monometílico de propilenglicol; butilenglicol; dipropilenglicol, así como los éteres alquílicos de dietilenglicol, como, por ejemplo, el éter monoetílico o el éter monobutílico del di- etilenglicol, o también polioles, como el glicerol. Se pueden utilizar también como solvente los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles y las mezclas de todos estos compuestos.

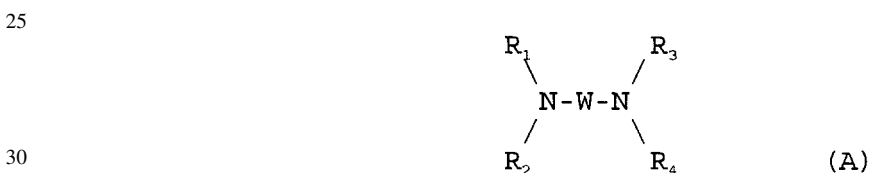
Los solventes habituales antes descritos, de estar presentes, representan habitualmente de un 1 a un 40% en peso, más preferiblemente de un 5 a un 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

El pH de la composición según la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente y preferiblemente entre 5 y 11 aproximadamente.

Puede ser ajustado al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes.

Entre los agentes acidificantes, se pueden citar, a modo 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 tartárico, el ácido cítrico y el ácido láctico y los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes se pueden citar, a modo 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 la fórmula (A) siguiente:



donde W es un resto de propileno eventualmente substituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₆; R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆ o hidroxialquilo C₁-C₆.

Según un modo de realización particular de la invención, la composición puede incluir, además del o de los colorantes fluorescentes, uno o varios colorantes directos no fluorescentes adicionales de naturaleza no iónica, catiónica o aniónica, que pueden ser, por ejemplo, seleccionados entre los colorantes bencénicos nitrados.

Conviene especialmente los colorantes directos bencénicos nitrados rojos o anaranjados siguientes:

- 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(γ -hidroxipropil)aminobenceno,
- N-(β -hidroxietil)amino-3-nitro-4-aminobenceno,
- 1-amino-3-metil-4-N-(β -hidroxietil)amino-6-nitrobenceno,
- 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(β -hidroxietil)aminobenceno,
- 1,4-diamino-2-nitrobenceno,
- 1-amino-2-nitro-4-metilaminobenceno,
- N-(β -hidroxietil)-2-nitroparafenilendiamina,
- 1-amino-2-nitro-4-(β -hidroxietil)amino-5-clorobenceno,
- 2-nitro-4-aminodifenilamina,
- 1-amino-3-nitro-6-hidroxibenceno,
- 1-(β -aminoetil)amino-2-nitro-4-(β -hidroxietil)amino-4-(β -hidroxietil)amino-5-clorobenceno,
- 1-(β,γ -dihidroxipropil)oxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminobenceno,
- 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno,
- 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno,

ES 2 275 189 T3

- 1-metoxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminobenceno,
- 2-nitro-4'-hidroxidifenilamina,
- 5 - 1-amino-2-nitro-4-hidroxi-5-metilbenceno.

La composición según la invención puede también incluir, además o en substitución de estos colorantes bencénicos nitrados, uno o varios colorantes directos adicionales seleccionados entre los colorantes bencénicos nitrados amarillos, amarillo-verdes, azules o violetas, los colorantes bencénicos nitrados y los colorantes azoicos, antraquinónicos, naftoquinónicos, benzoquinónicos, fenotiazínicos, indigoides, xanténicos, fenantridínicos y ftalocianinas, así como los colorantes derivados del triarilmetano o sus mezclas.

Estos colorantes directos adicionales pueden ser especialmente colorantes básicos, entre los cuales se pueden citar más particularmente los colorantes conocidos en el COLOR INDEX, 3ª edición, bajo las denominaciones "Basic Brown 16", "Basic Brown 17", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76", "Basic Violet 10", "Basic Blue 26" y "Basic Blue 99", o colorantes directos ácidos, entre los cuales se pueden citar más concretamente los colorantes conocidos en el COLOR INDEX, 3ª edición, bajo las denominaciones "Acid Orange 7", "Acid Orange 24", "Acid Yellow 36", "Acid Red 33", "Acid Red 184", "Acid Black 2", "Acid Violet 43" y "Acid Blue 62", o también los colorantes directos catiónicos tales como los descritos en WO 95/01772, WO 95/15144 y EP 714954 y cuyo contenido forma parte integrante de la presente invención.

Entre los colorantes directos adicionales bencénicos nitrados amarillos y amarillo-verdes, se pueden citar, por ejemplo, los compuestos seleccionados entre:

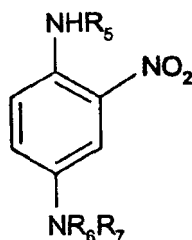
- 25 - 1- β -hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno,
- 1-metilamino-2-nitro-5-(β,γ -dihidroxiopropil)oxibenceno,
- 1-(β -hidroxietil)amino-2-metoxi-4-nitrobenceno,
- 30 - 1-(β -aminoetil)amino-2-nitro-5-metoxibenceno,
- 1,3-di(β -hidroxietil)amino-4-nitro-6-clorobenceno,
- 35 - 1-amino-2-nitro-6-metilbenceno,
- 1-(β -hidroxietil)amino-2-hidroxi-4-nitro-benceno,
- N-(β -hidroxietil)-2-nitro-4-trifluorometilnilina,
- 40 - ácido 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrobencenosulfónico,
- ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico,
- 45 - 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitroclorobenceno,
- 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrometilbenceno,
- 4-(β,γ -dihidroxiopropil)amino-3-nitrotrifluorometilbenceno,
- 50 - 1-(β -ureidoetil)amino-4-nitrobenceno,
- 1,3-diamino-4-nitrobenceno,
- 55 - 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno,
- 1-amino-2-[tris(hidroximetil)metil]amino-5-nitrobenceno,
- 1-(β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno y
- 60 - 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrobenzamida.

Entre los colorantes directos adicionales bencénicos nitrados azules o violetas, se pueden citar, por ejemplo, compuestos seleccionados entre:

- 65 - 1-(β -hidroxietil)amino-4-N,N-bis(β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- 1-(γ -hidroxipropil)amino-4-N,N-bis(β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,

ES 2 275 189 T3

- 1-(β -hidroxietil)amino-4-(N-metil-N- β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- 1-(β -hidroxietil)amino-4-(N-etil-N- β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- 5 - 1-(β,γ -dihidroxiopropil)amino-4-(N-etil-N- β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno y
- las 2-nitroparafenilendiaminas de la fórmula siguiente:



10

15

20 donde:

- R₆ representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical β -hidroxietilo o β -hidroxipropilo o γ -hidroxipropilo;
- R₅ y R₇, idénticos o diferentes, representan un radical β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, γ -hidroxipropilo o β,γ -dihidroxiopropilo, representando uno al menos de los radicales R₆, R₇ o R₅ un radical γ -hidroxipropilo y no pudiendo designar simultáneamente R₆ y R₇ un radical β -hidroxietilo cuando R₆ es un radical γ -hidroxipropilo, tales como las descritas en FR 2692572.

25

30 Cuando están presentes, el o los colorantes directos adicionales representan preferiblemente de un 0,0005 a un 12% en peso aproximadamente del peso total de la composición, y aún más preferiblemente de un 0,005 a un 6% en peso aproximadamente de este peso.

35

Cuando está destinada a la coloración de oxidación, la composición según la invención contiene, además del o de los colorantes fluorescentes, al menos una base de oxidación seleccionada entre las bases de oxidación clásicamente utilizadas para la coloración de oxidación y entre las cuales se pueden citar, en particular, las parafenilendiaminas, las bisfenilalquilendiaminas, los paraaminofenoles, los ortoaminofenoles y las bases heterocíclicas y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

40

Entre las parafenilendiaminas, se pueden citar más concretamente a modo de ejemplo la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,5-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dimetilparafenilendiamina, la N,N-dietilparafenilendiamina, la N,N-dipropilparafenilendiamina, la 4-amino-N,N-dietil-3-metilnilina, la N,N-bis(β -hidroxietil)parafenilendiamina, la 4-N,N-bis(β -hidroxietil)amino-2-metilnilina, la 4-N,N-bis(β -hidroxietil)amino-2-cloroanilina, la 2- β -hidroxietilparafenilendiamina, la 2-fluoroparafenilendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la N-(β -hidroxipropil)parafenilendiamina, la 2-hidroximetilparafenilendiamina, la N,N-dimetil-3-metilparafenilendiamina, la N,N-(etil- β -hidroxietil)parafenilendiamina, la N-(β,γ -dihidroxiopropil)parafenilendiamina, la N-(4'-aminofenil)parafenilendiamina, la N-fenilparafenilendiamina, la 2- β -hidroxi-etiloxiparafenilendiamina, la 2- β -acetilaminoetiloxiparafenilendiamina, la N-(β -metoxietil)parafenilendiamina y la 4'-aminofenil-1-(3-hidroxi)pirrolidina y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

50

Entre las parafenilendiaminas antes citadas, se prefieren, más en particular, la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-isopropilparafenilendiamina, la 2- β -hidroxietilparafenilendiamina, la 2- β -hidroxietil-oxiparafenilendiamina, la 2,6-dimetilparafenilendiamina, la 2,6-dietilparafenilendiamina, la 2,3-dimetilparafenilendiamina, la N,N-bis(β -hidroxietil)parafenilendiamina, la 2-cloroparafenilendiamina, la 2- β -acetilaminoetiloxi-parafenilendiamina y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

55

Entre las bisfenilalquilendiaminas, se pueden citar, más en particular, a modo de ejemplo el N,N'-bis(β -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, la N,N'-bis(β -hidroxietil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-etilendiamina, la N,N'-bis(4-aminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis(β -hidroxietil)-N,N'-bis(4-aminofenil)-tetrametilendiamina, la N,N'-bis(4-metilaminofenil)tetrametilendiamina, la N,N'-bis(etil)-N,N'-bis(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina, el 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctano y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

60

Entre los paraaminofenoles, se pueden citar más en particular a modo de ejemplo el paraaminofenol, el 4-amino-3-metilfenol, el 4-amino-3-fluorfenol, el 4-amino-3-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metilfenol, el 4-amino-2-hidroximetilfenol, el 4-amino-2-metoximetilfenol, el 4-amino-2-aminometilfenol, el 4-amino-2-(β -hidroxi-etilaminometil)fenol, el 4-amino-2-fluorfenol y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

65

ES 2 275 189 T3

Entre los ortoaminofenoles, se pueden citar más en particular a modo de ejemplo el 2-aminofenol, el 2-amino-5-metilfenol, el 2-amino-6-metilfenol, el 5-acetamido-2-aminofenol y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

5 Entre las bases heterocíclicas, se pueden citar más en particular a modo de ejemplo los derivados piridínicos, los derivados pirimidínicos y los derivados pirazólicos y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

10 Cuando se utilizan, la o las bases de oxidación representan ventajosamente de un 0,0005 a un 12% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferiblemente de un 0,005 a un 6% en peso aproximadamente de este peso.

15 Cuando está destinada a la coloración de oxidación, la composición según la invención puede también incluir, además del o de los colorantes fluorescentes y de las bases de oxidación, al menos un copulante para modificar o enriquecer en reflejos las tonalidades obtenidas utilizando el/los colorante(s) fluorescente(s) y la o las bases de oxidación.

20 Los copulantes utilizables en la composición según la invención pueden ser seleccionados entre los agentes copulantes utilizados de forma clásica en la tinción de oxidación y entre los cuales se pueden citar, en particular, las metafenilendiaminas, los metaaminofenoles, los metadifenoles y los agentes copulantes heterocíclicos y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

25 Estos agentes copulantes son más particularmente seleccionados entre 2-metil-5-aminofenol, 5-N-(β -hidroxietil) amino-2-metilfenol, 3-aminofenol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 2,4-diamino-1-(β -hidroxietiloxi)benceno, 2-amino-4-(β -hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, sesamol, α -naftol, 6-hidroxiindol, 4-hidroxiindol, 4-hidroxi-N-metilindol, 6-hidroxiindolina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 1H-3-metilpirazol-5-ona, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-dimetilpirazol[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2,6-di-metil[3,2-c]-1,2,4-triazol, 6-metilpirazol[1,5-a]benzimidazol y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

30 Cuando están presentes, el o los copulantes representan más particularmente de un 0,0001 a un 10% en peso, preferiblemente de un 0,005 a un 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

35 De un modo general, las sales de adición con un ácido utilizables en el marco de las composiciones de la invención (bases de oxidación y copulantes) son especialmente seleccionadas entre clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, tosilatos, bencenosulfonatos, lactatos y acetatos.

40 Las sales de adición con un agente alcalino usables en el marco de las composiciones de la invención (bases de oxidación y copulantes) son especialmente escogidas entre sales de adición con metales alcalinos o alcalinotérreos, con amoníaco, con aminas orgánicas, como las alcanolaminas, y con los compuestos de fórmula (A).

45 La composición según la invención puede también incluir diversos adyuvantes utilizados clásicamente, tales como agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos, zwitteriónicos o sus mezclas; polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos distintos de los de la invención o sus mezclas; agentes espesantes minerales; agentes antioxidantes; agentes de penetración; agentes secuestrantes; perfumes, tampones; agentes dispersantes; agentes de acondicionamiento tales como, por ejemplo, cationes; agentes filmógenos; ceramidas; agentes conservantes; agentes estabilizantes, y agentes opacificantes.

50 Entre los agentes espesantes, se prefiere utilizar, más en particular, los sistemas espesantes a base de polímeros asociativos conocidos por el experto en la técnica y, en especial, de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfotérica.

Además, cuando están presentes, el contenido en tensioactivos, preferiblemente de tipo no iónico, aniónico o anfotérico, representa de un 0,01 a un 30% en peso con respecto al peso de la composición.

55 Se entiende que el experto en la técnica verá de seleccionar este o estos compuestos eventuales complementarios de tal forma que las propiedades ventajosas ligadas intrínsecamente con la composición según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las asociaciones contempladas.

60 La composición según la invención puede presentarse bajo formas diversas, tales como en forma de líquidos, de champúes, de cremas, de geles o en cualquier otra forma apropiada.

En una forma particularmente preferida según la presente invención, la composición se encuentra en forma de un champú colorante y aclarante en un medio acuoso cosméticamente aceptable.

65 En la composición según la invención, cuando se utilizan una o varias bases de oxidación, eventualmente en presencia de uno o varios copulantes, o cuando se utilizan el o los colorantes fluorescentes en el marco de una coloración directa aclarante, entonces la composición según la invención puede contener además al menos un agente oxidante.

ES 2 275 189 T3

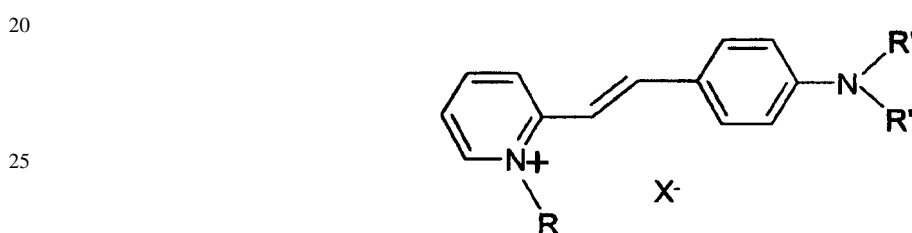
El agente oxidante puede ser seleccionado, por ejemplo, entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos y enzimas tales como peroxidases y oxidorreductasas de dos o de cuatro electrones. La utilización del peróxido de hidrógeno o de las enzimas es particularmente preferida.

5 La invención tiene también por objeto la utilización de una composición que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en dicho medio y al menos un polímero acondicionador insoluble en dicho medio seleccionado entre poliorganosiloxanos que no llevan grupos aminados, para colorear con un efecto aclarante materias queratínicas humanas.

10 Según este objeto de la invención, el colorante fluorescente puede ser seleccionado entre colorantes fluorescentes pertenecientes a las familias siguientes: naftalimidias, cumarinas catiónicas o no, xantenodiquinolizinas, azaxantenos, naftolactamas, azlactonas, oxazinas, tiazinas, dioxazinas y colorantes fluorescentes monocatiónicos y policatiónicos de tipo azoico, azometínico o metínico, solos o en mezclas.

15 Como compuestos más particulares, se pueden citar los compuestos de las fórmulas F1, F2 y F3 ya detallados con anterioridad.

Se pueden utilizar también los compuestos de la estructura (F4) siguiente:



30 fórmula en la cual R representa un radical metilo o etilo, R' representa un radical metilo y X⁻ un anión de tipo cloruro, yoduro, sulfato, metosulfato, acetato o perclorato. A modo de ejemplo de compuesto de este tipo, se puede citar el Photosensitizing Dye NK-557, comercializado por la sociedad UBICHEM, para el cual R representa un radical etilo, R' un radical metilo y X⁻ un yoduro.

35 Todo lo que se ha descrito con anterioridad a propósito de la naturaleza y de los contenidos de los diversos ingredientes utilizados en la invención sigue siendo válido y no será retomado en esta parte del texto.

Según la presente invención, por materias queratínicas humanas se entiende la piel, el cabello, las uñas, las pestañas y las cejas y, más en particular, la piel oscura y el cabello pigmentado o coloreado artificialmente.

40 En el sentido de la invención, por piel oscura se entiende una piel cuya luminancia L* calculada en el sistema C.I.E.L. L*a*b* es inferior o igual a 45 y preferiblemente inferior o igual a 40, sabiendo además que L*=0 equivale al negro y L*=100 al blanco. Los tipos de piel correspondientes a esta luminancia son la piel africana, la piel afroamericana, la piel hispanoamericana, la piel india y la piel magrebí. En el sentido de la invención, por cabello pigmentado o colorado artificialmente se entiende cabello cuya altura de tono es inferior o igual a 6 (rubio oscuro) y preferiblemente inferior o igual a 4 (castaño).

45 El aclaramiento del cabello es evaluado por la "altura de tono", que caracteriza el grado o el nivel de aclaramiento. La noción de "tono" se basa en la clasificación de las tonalidades naturales, separando un tono cada matiz del que le sigue o le precede inmediatamente. Esta definición y la clasificación de los tonalidades naturales son bien conocidas por los profesionales de la peluquería y están publicadas en la obra "Sciences des traitements capillaires", de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, páginas 215 y 278.

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

Otro objeto de la presente invención se relaciona, pues, con un procedimiento de coloración con efecto aclarante de fibras queratínicas humanas, consistente en llevar a cabo las etapas siguientes:

- 55
- 60 a) se aplica sobre las fibras queratínicas, durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración y el aclaramiento deseados, la composición según la invención,
 - b) se aclaran eventualmente dichas fibras,
 - 65 c) se lavan eventualmente con champú y se aclaran dichas fibras y
 - d) se secan o se dejan secar las fibras.

ES 2 275 189 T3

La presente invención tiene además por objeto un procedimiento para colorear con efecto aclarante una piel oscura, donde se aplica a la piel la composición que acaba de ser descrita y se seca luego o se deja secar la piel. Preferiblemente, esta composición no contiene ni base de oxidación ni copulante y no se utiliza en presencia de un agente oxidante.

5

Todo lo que se ha descrito con anterioridad en relación a los diversos elementos constitutivos de la composición sigue siendo válido y se podrá hacer referencia a ello.

Especialmente, los procedimientos según la invención son apropiados para tratar fibras queratínicas humanas, especialmente el cabello, pigmentado o coloreado artificialmente, o también la piel oscura.

10

Más concretamente, las fibras que pueden ser ventajosamente tratadas por el procedimiento según la invención presentan una altura de tono inferior o igual a 6 (rubio oscuro) y preferiblemente inferior o igual a 4 (castaño).

15

Además, una piel oscura susceptible de ser tratada según la invención presenta una luminancia L^* , calculada en el sistema C.I.E.L. $L^*a^*b^*$, inferior o igual a 45 y preferiblemente inferior o igual a 40.

20

Según un primer modo de realización de la invención, el procedimiento de coloración con efecto aclarante de las fibras es llevado a cabo con una composición que no incluye colorantes de oxidación ni copulante y en ausencia de agente oxidante.

25

Según un segundo modo de realización de la invención, el procedimiento de coloración con efecto aclarante de las fibras es llevado a cabo con una composición que no incluye colorantes de oxidación ni copulante, pero en presencia de agente(s) oxidante(s).

30

Según una primera variante de estos procedimientos de coloración según la invención, se aplica sobre las fibras, y especialmente el cabello, al menos una composición tal como se ha definido anteriormente durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración y el aclaramiento deseados, después de lo cual se aclara, se lava eventualmente con champú, se aclara de nuevo y se seca.

35

Según una segunda variante de estos procedimientos de tinción según la invención, se aplica a las fibras, y especialmente al cabello, al menos una composición tal como se ha definido anteriormente sin aclarado final.

40

Según una tercera variante de procedimiento de coloración según la invención, el procedimiento de tinción conlleva una etapa preliminar consistente en guardar por separado, por una parte, una composición según la invención que contiene eventualmente al menos una base de oxidación y/o un copulante y, por la otra, una composición que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un agente oxidante y proceder después a su mezcla en el momento de su empleo, antes de aplicar esta mezcla a las fibras queratínicas, y especialmente al cabello, durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada, después de lo cual se aclaran las fibras, se lavan eventualmente con champú, se aclaran de nuevo y se secan.

45

El tiempo necesario para el desarrollo de la coloración y la obtención del efecto aclarante sobre las fibras, especialmente el cabello, es de aproximadamente 5 a 60 minutos y, más particularmente, de aproximadamente 5 a 40 minutos.

50

La temperatura necesaria para el desarrollo de la coloración y la obtención del efecto aclarante está generalmente comprendida entre la temperatura ambiente (15 a 25°C) y 80°C y más particularmente entre 15 y 40°C.

55

Otro objeto de la invención es un dispositivo de varios compartimentos para la coloración con efecto aclarante de las fibras queratínicas y especialmente del cabello, consistente en al menos un compartimento que guarda una composición según la invención y al menos otro compartimento que guarda una composición que contiene al menos un agente oxidante. Este dispositivo puede estar equipado con un medio que permita administrar sobre las fibras la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR 2586913.

60

Hay que hacer notar que la composición según la invención, si se utiliza para tratar fibras queratínicas, tales como el cabello castaño, por ejemplo, permite obtener los resultados siguientes:

65

Si se mide la reflectancia del cabello cuando se le irradia con luz visible en la gama de longitudes de onda de 400 a 700 nanómetros y se comparan 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, se constata que la curva de reflectancia correspondiente al cabello tratado en una gama de longitud de onda de 500 a 700 nanómetros es superior a la correspondiente al cabello no tratado.

70

Ello significa que, en la gama de longitud de onda de 500 a 700 nanómetros, y preferiblemente de 540 a 700 nanómetros, existe al menos una región en la que la curva de reflectancia correspondiente al cabello tratado es superior a la curva de reflectancia correspondiente al cabello no tratado. Por "superior" se entiende un desvío de al menos un 0,05% de reflectancia, y preferiblemente de al menos un 0,1%.

ES 2 275 189 T3

Se precisa, sin embargo, que pueden existir en la gama de longitud de onda que va de 500 a 700 nanómetros, y preferiblemente de 540 a 700 nanómetros, una o varias regiones en las que la curva de reflectancia correspondiente a las fibras tratadas es, o bien superponible, o bien inferior a la curva de reflectancia correspondiente a las fibras no tratadas.

5

Preferiblemente, la longitud de onda en la que el desvío es máximo entre la curva de reflectancia del caballo tratado y la del caballo no tratado se sitúa en la gama de longitud de onda de 500 a 650 nanómetros, y preferiblemente en la gama de longitud de onda de 550 a 620 nanómetros.

Además, y preferiblemente, la composición según la invención es susceptible de aclarar el cabello y la piel en una tonalidad que, calculada en el sistema C.I.E.L. $L^*a^*b^*$, presenta una variable b^* superior o igual a 6, con una razón $b^*/\text{valor absoluto de } a^*$ superior a 1,2 según la prueba de selección que se describe a continuación.

Prueba de selección

15

Se aplica la composición sobre fibras queratínicas castañas, más en particular cabello, a razón de 10 gramos de composición por 1 gramo de fibras castañas. Se extiende la composición de forma que recubra el conjunto de las fibras. Se deja que la composición actúe durante 20 minutos a temperatura ambiente (20 a 25°C). Se aclaran luego las fibras con agua y se lavan después con un champú a base de lauril éter sulfato. Se secan después. Se miden entonces las características espectrocolorimétricas de las fibras para determinar sus coordenadas $L^*a^*b^*$.

20

En el sistema C.I.E.L. $L^*a^*b^*$, a^* y b^* indican dos ejes de colores, a^* indica el eje de color verde/rojo ($+a^*$ es rojo, $-a^*$ es verde) y b^* el eje de color azul/amarillo ($+b^*$ es amarillo y $-b^*$ es azul); valores próximos a cero para a^* y b^* corresponden a tonalidades grises.

25

El ejemplo que se da a continuación está destinado a ilustrar la invención sin por ello limitar su alcance.

Ejemplo

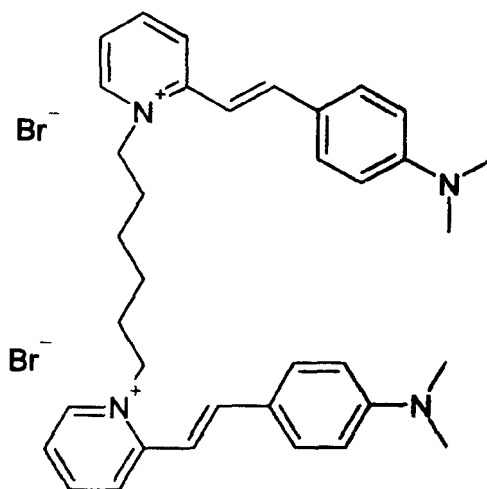
30 *Compuesto fluorescente*

35

40

45

50



Se hacen reaccionar 93 g de 2-picolina con 120 g de 1,6-dibromohexano en dimetilformamida a 110°C durante 5 horas.

Se recupera el producto precipitado y se filtra.

55

Se solubilizan 109 g del producto obtenido anteriormente en metanol y se añaden 82,82 g de p-dimetilaminobenzaldehído en dos veces, en presencia de pirrolidina.

Se deja luego durante 30 minutos.

60

Se recupera el producto en forma precipitada.

Análisis por espectroscopía de masas: 266.

Análisis elemental: C: 62,43%; H: 6,40%; Br: 23,07%; N: 8,09%.

65

La fórmula es la siguiente: $C_{36}H_{44}N_4 \cdot 2Br$.

ES 2 275 189 T3

Composición

Se prepara la composición siguiente (los porcentajes son expresados en peso de materia activa):

5

| | |
|----------------------------------------|----------|
| Compuesto fluorescente | 0,6% |
| Mirasil 70047 V 500000 (Rhodia Chimie) | 0,25% |
| Lauriléter sulfato de sodio (2,2 OE) | 10% |
| Agua destilada | Csp 100% |

10

15

Se aplica la composición sobre un mechón de cabello castaño natural de altura de tono 4, con un tiempo de reposo de 20 minutos, un aclarado final y un secado en casco durante 30 minutos.

Se obtiene mechón de cabello con un neto efecto de aclaramiento.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

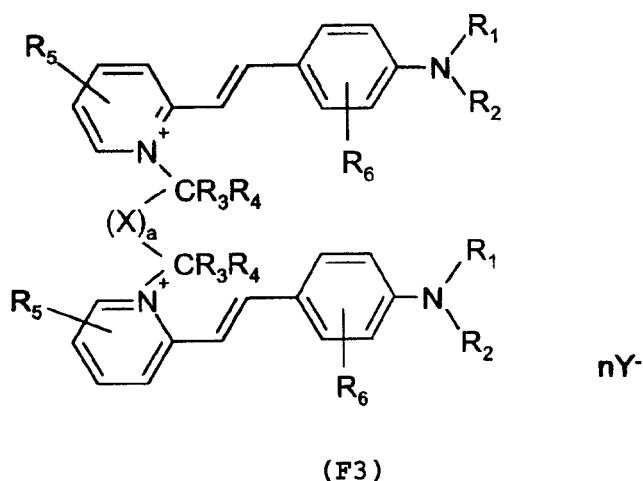
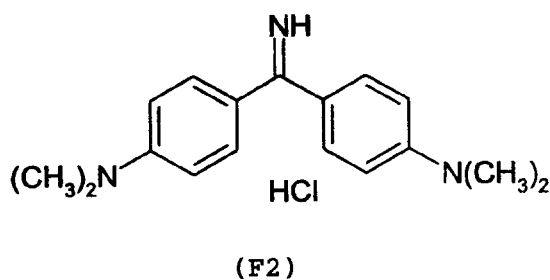
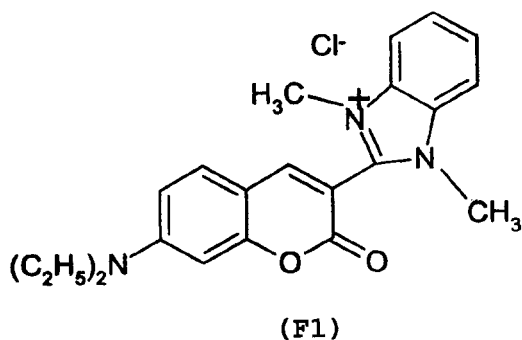
REIVINDICACIONES

1. Composición **caracterizada** por incluir, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente en la gama de los anaranjados soluble en dicho medio y al menos un polímero acondicionador insoluble en dicho medio seleccionado entre poliorganosiloxanos que no llevan grupos aminados, no conteniendo la composición, como agente fluorescente, 2-[2-(4-dialquilamino)fenil-etilénil]-1-alquilpiridinio, donde el radical alquilo del núcleo de piridinio representa un radical metilo o etilo y el del núcleo bencénico representa un radical metilo, y donde el contraión es un haluro.

2. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por el hecho de que el colorante fluorescente conduce a un máximo de reflectancia que se sitúa en la gama de longitud de onda que va de 500 a 650 nanómetros y, preferiblemente, en la gama de longitud de onda que va de 550 a 620 nanómetros.

3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por seleccionar el compuesto fluorescente entre los colorantes fluorescentes pertenecientes a las familias siguientes: naftalimidias, cumarinas catiónicas o no, xantenodiquinolizinas, azaxantenos, naftolactamas, azlactonas, oxazinas, tiazinas, dioxazinas y colorantes fluorescentes monocatiónicos o policatiónicos de tipo azoico, azometínico o metínico, solos o en mezclas.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por ser el compuesto fluorescente de la fórmula siguiente:



ES 2 275 189 T3

donde:

R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan:

- 5 • un átomo de hidrógeno;
- un radical alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno;
- 10 • un radical arilo o arilalquilo, cuyo grupo arilo tiene 6 átomos de carbono y cuyo grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono, estando el radical arilo eventualmente sustituido por uno o varios radicales alquilo lineales o ramificados de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpidos y/o sustituidos por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno;
- 15 • R_1 y R_2 pueden eventualmente unirse para formar un heterociclo con el átomo de nitrógeno y contener uno o varios hetero-átomos diferentes, estando el heterociclo eventualmente sustituido por al menos un radical alquilo lineal o ramificado, que tiene preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono y que está eventualmente interrumpido y/o sustituido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno.
- 20 • R_1 o R_2 pueden formar parte de un heterociclo que contiene el átomo de nitrógeno y uno de los átomos de carbono del grupo fenilo portador de dicho átomo de nitrógeno.

25 R_3 y R_4 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

 los R_5 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpido por al menos un heteroátomo;

30 los R_6 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido y/o interrumpido por al menos un heteroátomo y/o un grupo portador de al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno;

35 X representa:

- un radical alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 14 átomos de carbono, o alquenilo de 2 a 14 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno;
- 40 • un radical heterocíclico de 5 ó 6 eslabones, eventualmente sustituido por al menos un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 14 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un heteroátomo; por al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido por al menos un heteroátomo; o por al menos un átomo de halógeno;
- 45 • un radical aromático o diaromático condensado o no, separado o no por un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, estando los radicales arilo eventualmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno o por al menos un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono eventualmente sustituido y/o interrumpido por al menos un heteroátomo y/o un grupo portador de al menos un heteroátomo;
- 50 • un radical dicarbonilo, y
- pudiendo el grupo X portar una o varias cargas catiónicas;

55 siendo a igual a 0 ó 1;

 representando los Y^- , idénticos o diferentes, un anión orgánico o mineral;

60 siendo n un número entero al menos igual a 2 y a lo sumo igual al número de cargas catiónicas presentes en el compuesto fluorescente.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por estar presentes el o los colorantes fluorescentes en una concentración ponderal comprendida entre el 0,01 y el 20% en peso, más particularmente comprendida entre el 0,05 y el 10% en peso, preferiblemente comprendida entre el 0,1 y el 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por el hecho de que el polímero acondicionador insoluble es seleccionado entre las siliconas en forma de aceites, de ceras, de resinas

ES 2 275 189 T3

o de gomas, como las siliconas volátiles cíclicas que llevan de 3 a 7 átomos de silicio, los ciclocopolímeros, las siliconas volátiles lineales que tienen de 2 a 9 átomos de silicio, las siliconas no volátiles de tipo polialquilsiloxano, poliarilsiloxano, polialquil-arilsiloxano, poliorganosiloxano modificado por grupos organofuncionales como grupos polietilenoxi y/o polipropilenoxi que llevan eventualmente grupos alquilo, grupos tiol, grupos alcoxilados, grupos hidroxilados, grupos aciloxialquilados, grupos aniónicos de tipo carboxílico, sulfonato o tiosulfato; siliconas injertadas que comprenden una parte de polisiloxano y una parte constituida por una cadena orgánica no siliconada, y resinas de polidiorganosiloxano, de organopolisiloxano o de trimetilsiloxisilicato, solas o en mezcla.

7. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por el hecho de que el contenido en polímero acondicionador insoluble representa de un 0,01 a un 20% en peso con respecto al peso de la composición, más particularmente de un 0,1 a un 10% en peso con respecto a la misma referencia.

8. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por contener al menos un tensioactivo no iónico, aniónico o anfotérico.

9. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por el hecho de que el contenido en tensioactivo representa un 0,01 a un 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por contener además al menos un colorante directo no fluorescente adicional de naturaleza no iónica, catiónica o aniónica.

11. Composición según la reivindicación 10, **caracterizada** por seleccionar los colorantes directos adicionales entre colorantes bencénicos nitrados, colorantes azoicos, antraquinónicos, naftoquinónicos, benzoquinónicos, fenotiazínicos, indigoides, xanténicos, fenantridínicos y ftalocianinas, así como colorantes derivados de triarilmetano, o sus mezclas.

12. Composición según una de las reivindicaciones 10 ó 11, **caracterizada** por el hecho de que el o los colorantes directos adicionales representan de un 0,0005 a un 12% en peso, preferiblemente de un 0,005 a un 6% en peso, del peso total de la composición.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por presentarse en forma de un champú aclarante y colorante.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por incluir al menos una base de oxidación seleccionada entre parafenilendiaminas, bisfenilalquilendiaminas, paraaminofenoles, ortoaminofenoles y bases heterocíclicas o sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

15. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por el hecho de que la o las bases de oxidación representan de un 0,0005 a un 12% en peso, más particularmente de un 0,005 a un 6% en peso, del peso total de la composición.

16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, **caracterizada** por contener al menos un copulante seleccionado entre metafenilendiaminas, metaaminofenoles, metadifenoles y copulantes heterocíclicos o sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

17. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por el hecho de que el o los copulantes representan de un 0,0001 a un 10% en peso, más concretamente de un 0,005 a un 5% en peso, del peso total de la composición tintórea.

18. Composición **caracterizada** por consistir en la composición según una de las reivindicaciones 1 a 12 y 14 a 17 y al menos un agente oxidante.

19. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por seleccionar el agente oxidante entre peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos y enzimas tales como peroxidasas y oxidorreductasas con dos o cuatro electrones, y preferiblemente peróxido de hidrógeno.

20. Procedimiento que utiliza una composición que incluye, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en dicho medio y al menos un polímero acondicionador insoluble en dicho medio seleccionado entre los poliorganosiloxanos no portadores de grupos aminados, para la coloración con efecto aclarante de cabellos que presentan una altura de tono inferior o igual a 6.

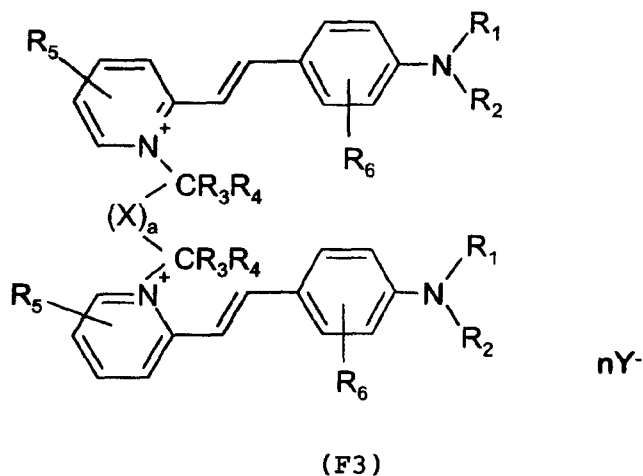
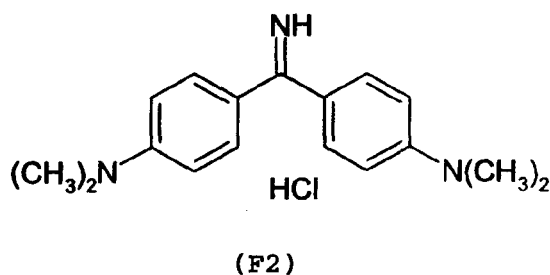
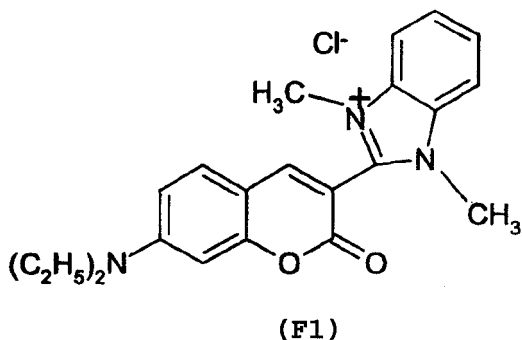
21. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** por el hecho de que el colorante fluorescente conduce a un máximo de reflectancia que se sitúa en la gama de longitud de onda que va de 500 a 650 nanómetros y, preferiblemente, en la gama de longitud de onda que va de 550 a 620 nanómetros.

22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21, **caracterizado** por seleccionar el compuesto fluorescente entre los colorantes fluorescentes pertenecientes a las familias siguientes: naftalimidias, cumarinas

ES 2 275 189 T3

catiónicas o no, xantenodiquinolizinas, azaxantenos, naftolactamas, azlactonas, oxazinas, tiazinas, dioxazinas y colorantes fluorescentes monocatiónicos o policatiónicos de tipo azoico, azometínico o metínico, solos o en mezclas.

23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, **caracterizado** por seleccionar el colorante fluorescente entre el grupo formado por los colorantes de las estructuras siguientes:



55 donde:

60 R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan:

- 65
- un átomo de hidrógeno;
 - un radical alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido por al menos un átomo de halógeno;
 - un radical arilo o arilalquilo, cuyo grupo arilo tiene 6 átomos de carbono y cuyo grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono, estando el radical arilo eventualmente sustituido por uno o varios radicales alquilo

ES 2 275 189 T3

lineales o ramificados de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpidos y/o substituidos por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o substituido por al menos un átomo de halógeno;

- R_1 y R_2 pueden eventualmente unirse para formar un heterociclo con el átomo de nitrógeno y contener uno o varios hetero-átomos diferentes, estando el heterociclo eventualmente substituido por al menos un radical alquilo lineal o ramificado, que tiene preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono y que está eventualmente interrumpido y/o substituido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o substituido por al menos un átomo de halógeno.

- R_1 o R_2 pueden formar parte de un heterociclo que contiene el átomo de nitrógeno y uno de los átomos de carbono del grupo fenilo portador de dicho átomo de nitrógeno.

R_3 y R_4 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

los R_5 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpido por al menos un heteroátomo;

los R_6 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente substituido y/o interrumpido por al menos un heteroátomo y/o un grupo portador de al menos un heteroátomo y/o substituido por al menos un átomo de halógeno;

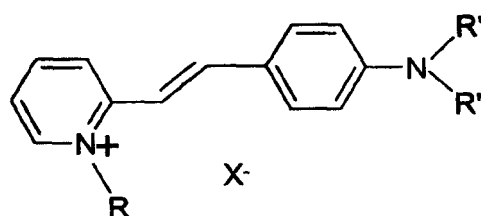
X representa:

- un radical alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 14 átomos de carbono, o alqueno de 2 a 14 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o substituido por al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o substituido por al menos un átomo de halógeno;
- un radical heterocíclico de 5 ó 6 eslabones, eventualmente substituido por al menos un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 14 átomos de carbono, eventualmente substituido por al menos un heteroátomo; por al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente substituido por al menos un heteroátomo; o por al menos un átomo de halógeno;
- un radical aromático o diaromático condensado o no, separado o no por un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, estando los radicales arilo eventualmente substituidos por al menos un átomo de halógeno o por al menos un radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono eventualmente substituido y/o interrumpido por al menos un heteroátomo y/o un grupo portador de al menos un heteroátomo;
- un radical dicarbonilo, y
- pudiendo el grupo X portar una o varias cargas catiónicas;

siendo a igual a 0 ó 1;

representando los Y^- , idénticos o diferentes, un anión orgánico o mineral;

siendo n un número entero al menos igual a 2 y a lo sumo igual al número de cargas catiónicas presentes en el compuesto fluorescente;



fórmula en la cual R representa un radical metilo o etilo, R' representa un radical metilo y X^- un anión de tipo cloruro, yoduro, sulfato, metosulfato, acetato o perclorato.

24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, **caracterizado** por ser los cabellos fibras queratínicas pigmentadas o coloreadas artificialmente.

25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, **caracterizado** por presentar los cabellos una altura de tono inferior o igual a 4.

ES 2 275 189 T3

26. Procedimiento para colorear con un efecto aclarante según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, **caracterizado** por realizar las etapas siguientes:

- 5 a) se aplica sobre dichas fibras una composición definida según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23 durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración y el aclaramiento deseados,
- b) se aclaran eventualmente dichas fibras,
- 10 c) se lavan eventualmente con champú y se aclaran dichas fibras y
- d) se secan o se dejan secar las fibras.

27. Procedimiento según la reivindicación 26, **caracterizado** por incluir una etapa preliminar consistente en guardar por separado, por una parte, una composición según una de las reivindicaciones 20 a 23 y, por otra parte, una
15 composición que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un agente oxidante y proceder luego a su mezcla en el momento de su empleo antes de aplicar esta mezcla sobre las fibras durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración deseada, después de lo cual se aclaran, se lavan eventualmente con champú, se aclaran de nuevo y se secan.

20 28. Procedimiento para colorear con un efecto aclarante una piel oscura, **caracterizado** por aplicar sobre la piel una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y secar después o dejar secar la piel.

29. Dispositivo de varios compartimentos para la tinción y el aclaramiento de las fibras queratínicas, consistente
25 en al menos un compartimento que guarda una composición según una de las reivindicaciones 1 a 12 y 14 a 17 y al menos otro compartimento que guarda una composición que contiene al menos un agente oxidante.

30

35

40

45

50

55

60

65