



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 179**

51 Int. Cl.:

A61K 8/41 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

A61Q 5/04 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04290866 .5**

86 Fecha de presentación : **01.04.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1464318**

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

54 Título: **Procedimiento de coloración con efecto aclaratorio de fibras queratínicas humanas que han sufrido una deformación permanente, en medio de una composición que comprende un colorante fluorescente.**

30 Prioridad: **01.04.2003 FR 03 04031**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

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

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

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de coloración con efecto aclaratorio de fibras queratínicas humanas que han sufrido una deformación permanente, en medio de una composición que comprende un colorante fluorescente.

La invención se relaciona con un procedimiento de coloración de fibras queratínicas que han sufrido previamente un procedimiento de deformación permanente utilizando una composición que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en dicho medio.

En el ámbito capilar, es frecuente tener que realizar etapas de puesta en forma permanente y de decoloración con poco intervalo de tiempo, incluso inmediatamente la una después de la otra, realizándose la operación de puesta en forma en la primera etapa. Sin embargo, tales procedimientos no dejan de perjudicar las fibras queratínicas.

En efecto, uno de los procedimientos clásicos de deformación del cabello consiste en proceder en dos etapas, consistiendo la primera en reducir los puentes disulfuro presentes en la fibra queratínica, utilizando un agente reductor. Una vez reducidos estos puentes disulfuro, se da entonces forma al cabello de la manera deseada. Esta puede consistir en rizar el cabello o bien en alisarlo, dependiendo el resultado del medio empleado para ponerlo bajo tensión. Esta operación de puesta bajo tensión puede ser efectuada antes, durante o después de la aplicación de la composición reductora. Una vez realizada esta primera etapa, es necesaria una etapa de oxidación para volver a crear los puentes disulfuro y estabilizar la forma obtenida. Esta operación es efectuada habitualmente en medio oxidante.

Existe otro procedimiento de deformación permanente del cabello, esencialmente aplicable en el marco de un desrizado y que consiste habitualmente en aplicar sobre la cabellera, alisándola, una solución de hidróxido de metal alcalino concentrada. Mediante esta operación, la fibra queratínica resulta dañada, ya que está solubilizada parcialmente en la solución alcalina. Una vez efectuado este tratamiento, se aclara el cabello.

Está, pues, claro que, después de este tipo de tratamientos, la fibra queratínica está relativamente estropeada, fragilizada, y la realización de una etapa de coloración ulterior representa un riesgo suplementario de degradación, riesgo tanto más marcado cuanto que se desea obtener un aclaramiento de las fibras.

En efecto, los procedimientos de coloración son utilizados en presencia de un agente oxidante en medio alcalino. Además, estas condiciones son tanto más duras cuanto más importante es el grado deseado de aclaramiento de la cabellera.

La presente invención tiene, pues, por objeto proponer un procedimiento de coloración con un efecto de aclaramiento de la cabellera, realizado con posterioridad a un procedimiento de deformación permanente del cabello, que no contribuye de manera importante a una nueva degradación de las fibras tratadas.

Se ha visto, pues, de forma inesperada y sorprendente que la utilización de colorantes fluorescentes, en particular los de la gama de los anaranjados, utilizados después de un procedimiento de deformación permanente de las fibras queratínicas, permitía obtener coloraciones estéticas, homogéneas, con buenas propiedades de tenacidad frente a los agentes exteriores y en particular a los champús.

La presente invención tiene, pues, por objeto un procedimiento para colorear con un efecto aclarante las fibras queratínicas humanas que han sufrido anteriormente un procedimiento de deformación permanente, caracterizado por realizar las etapas siguientes:

- a) se aplica sobre dichas fibras una composición que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en el medio durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración y el aclaramiento deseados, siendo el colorante fluorescente una molécula que colorea por sí misma y, por lo tanto, absorbe la luz del espectro visible, pero que transforma la energía absorbida en luz fluorescente de mayor longitud de onda emitida en la parte visible del espectro;
- b) se aclaran eventualmente las fibras;
- c) se lavan eventualmente con champú y se aclaran las fibras, y
- d) se secan o se dejan secar las fibras.

Pero otras características y ventajas de la presente invención aparecerán más claramente a la lectura de la descripción y del ejemplo que se darán a continuación.

A menos que se dé una indicación diferente, los límites de las gamas de valores que se dan en la descripción quedan incluidos en estas gamas.

Por razones de claridad en la exposición, se va a describir primeramente la composición utilizada en la etapa a).

Como ya se ha indicado con anterioridad, la composición contiene al menos un colorante fluorescente soluble en el medio de la composición.

Por colorante fluorescente, se entiende en el sentido de la presente invención un colorante que es un 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.

Un colorante fluorescente según la invención ha de ser diferenciado de un agente aclarante óptico. Los agentes aclarantes ópticos, llamados generalmente 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 se engendra entonces únicamente por la luz puramente fluorescente con predominante 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.

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 concretamente al menos 0,5 g/l, 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.

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

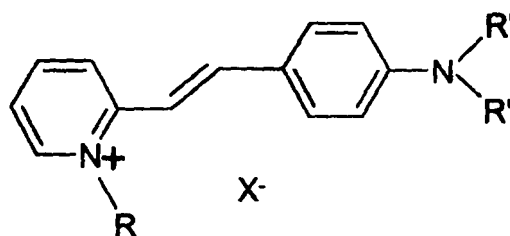
Preferiblemente, los colorantes fluorescentes de la invención conducen a un máximo de reflectancia que se sitúa en la gama de longitud de onda de 500 a 650 nanómetros, y preferiblemente en la gama de longitud de onda de 550 a 620 nanómetros.

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 catiónicas o no, xantenodiquinolizinas (como especialmente las sulforrodaminas), azaxantenos, naftolactamas, azlactonas, oxazinas, tiazinas, dioxazinas y colorantes fluorescentes monocatiónicos o policatiónicos de tipo azoico, azometínico o metínico, solos o en mezclas, y preferiblemente a las familias siguientes: naftalimidias, cumarinas catiónicas o no, azaxantenos, naftolactamas, azlactonas, oxazinas, tiazinas, dioxazinas y colorantes fluorescentes monocatiónicos o policatiónicos de tipo azoico, azometínico o metínico, solos o en mezclas

Se pueden citar especialmente entre ellos:

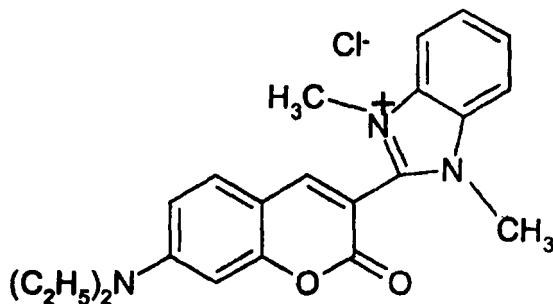
- los compuestos de la estructura siguiente:



(F1)

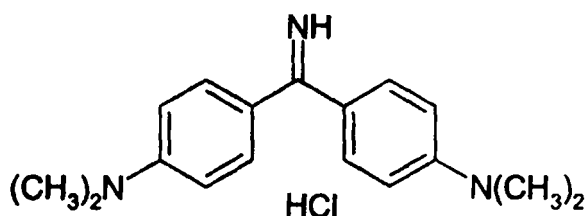
fórmula en la cual R representa un radical metilo o etilo, R' representa un radical metilo y X⁻ un anión de tipo yoduro, sulfato o metosulfato. A modo de ejemplo de compuesto de este tipo, se puede citar el Photosensitizing Dye NK-557, comercializado por la sociedad UBICHEM, para el cual R representa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

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



(F2)

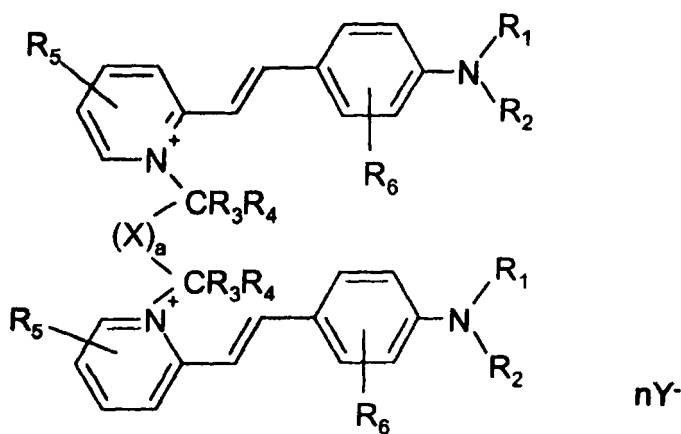
- el Basic Yellow 2 o Auramine O comercializado por las sociedades PROLABO, ALDRICH o CARLO ERBA y que tiene la estructura siguiente:



(F3)

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

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

ES 2 273 179 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 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 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.

Recordemos que el término heteroátomo representa 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 $-CO-O-$).

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:

- 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.

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 C₁-C₁₀, preferiblemente C₁-C₄, 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.

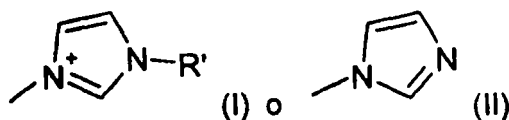
Según un modo de realización ventajoso de la invención, los radicales R₁ y R₂, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₆; un radical alquilo C₂-C₆ substituido por un radical hidroxilo; un radical alquilo C₂-C₆ portador de un grupo amino o amonio; un radical cloroalquilo C₂-C₆; un radical alquilo C₂-C₆ 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, imidazolio, piperazino, morfolo, morfolino, pirazolo o triazolo, eventualmente substituido por al menos un radical alquilo C₁-C₆ o aromático.

Preferiblemente, los radicales R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₆, tal como los radicales metilo, etilo, n-butilo o n-propilo; 2-hidroxi-etilo; un radical alquiltrimetilamonio o alquiltriethyl-amonio, siendo el radical alquilo lineal C₂-C₆; un radical (di)alquilmetilamino o (di)alquiletilamino, siendo el radical alquilo lineal C₂-C₆; -CH₂CH₂Cl; -(CH₂)_n-OCH₃ o -(CH₂)_n-OCH₂CH₃, siendo n un número entero que varía entre 2 y 6; -CH₂CH₂-OCOCH₃; o -CH₂CH₂COOCH₃.

Preferiblemente, los radicales R₁ y R₂, idénticos o no, y preferiblemente idénticos, representan un radical metilo o un radical etilo.

Los radicales R₁ y R₂, 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-butyl)-1H-pirazolo, 1H-pirazolo o 1H-1,2,4-triazolo.

Los radicales R₁ y R₂, 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 C₁-C₃, -CH₂CH₂OH o -CH₂CH₂OCH₃.

Según un modo de realización más particular de la invención, los R₅, 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 substituyente R₅, si es distinto de hidrógeno, se encuentre ventajosamente en la(s) posición(es) 3 y/o 5 con respecto al carbono del anillo portador del nitrógeno substituido por los radicales R₁ y R₂, y preferiblemente en la posición 3 con respecto a este carbono.

Ventajosamente, los radicales R₅, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄; -O-R₅₁, representando R₅₁ un radical alquilo lineal C₁-C₄; -R₅₂-O-CH₃, representando R₅₂ un radical alquilo lineal C₂-C₃; -R₅₃-N(R₅₄)₂, donde R₅₃ representa un radical alquilo lineal C₂-C₃ y los R₅₄, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo.

Preferiblemente, los R₅, idénticos o no, representan hidrógeno, un metilo o un metoxi y preferiblemente R₅ representa un átomo de hidrógeno.

Según un modo de realización particular, los radicales R₆, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₄; -X, donde X representa un átomo de cloro, de bromo o de flúor; -R₆₁-O-R₆₂, donde R₆₁ representa un radical alquilo lineal C₂-C₃ y R₆₂ representa el radical metilo; -R₆₃-N(R₆₄)₂, donde R₆₃ representa un radical alquilo lineal C₂-C₃ y los R₆₄, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; -N(R₆₅)₂, donde los R₆₅, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal C₂-C₃; -NHCOR₆₆, donde R₆₆ representa un radical alquilo C₁-C₂, un radical cloroalquilo C₁-C₂, un radical -R₆₇-NH₂ o -R₆₇-NH(CH₃) o -R₆₇-N(CH₃)₂ o -R₆₇-N⁺(CH₃)₃ o -R₆₇-N⁺(CH₂CH₃)₃, representando R₆₇ un radical alquilo C₁-C₂.

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, 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.

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 substituido 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.

Entre los grupos de este tipo, se pueden citar, en particular, los grupos hidroxilo, alcoxi (especialmente con un radical R de tipo alquilo C_1 - C_4), amino, amonio, amido, carbonilo y carboxilo ($-COO-$, $-O-CO-$), especialmente con un radical de tipo alquiloxi.

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 C_1 - C_4 , preferiblemente metilo.

Según otra variante, el grupo X representa un radical heterocíclico de 5 ó 6 eslabones de tipo imidazolo, pirazolo, triazino o piridino eventualmente substituido 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 substituido 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.

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 substituidos 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).

Hay que observar que el radical aromático, preferiblemente un radical fenilo, está unido a los grupos CR_3R_4 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 substituyentes, este o estos últimos están situados preferiblemente en la posición 1,4 con respecto a uno de los grupos CR_3R_4 . Si el radical fenilo unido por medio de uniones en las posiciones 1,3 lleva uno o dos substituyentes, este o estos últimos están situados preferiblemente en la posición 1 y/ó 3 con respecto a uno de los grupos CR_3R_4 .

En caso de que el radical sea diaromático, preferiblemente no está condensado y comprende dos radicales fenilo separados o no por una unión simple (a saber, un carbono de cada uno de los dos anillos) o por un radical alquilo, preferiblemente de tipo CH_2 o $C(CH_3)_2$. Preferiblemente, los radicales aromáticos no llevan substituyente. Hay que observar que dicho radical diaromático está unido a los grupos CR_3R_4 por medio de uniones en las posiciones 4, 4'.

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-hidroxi-n-butileno; radicales alquilenos C_1 - C_{13} 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, amino, carbonilo o carboxilo, por ejemplo), tales como $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, 1,6-didesoximanitol, $-CH_2N^+(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_2-(CH_2)_6N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2-$, $CO-CO-$, 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.

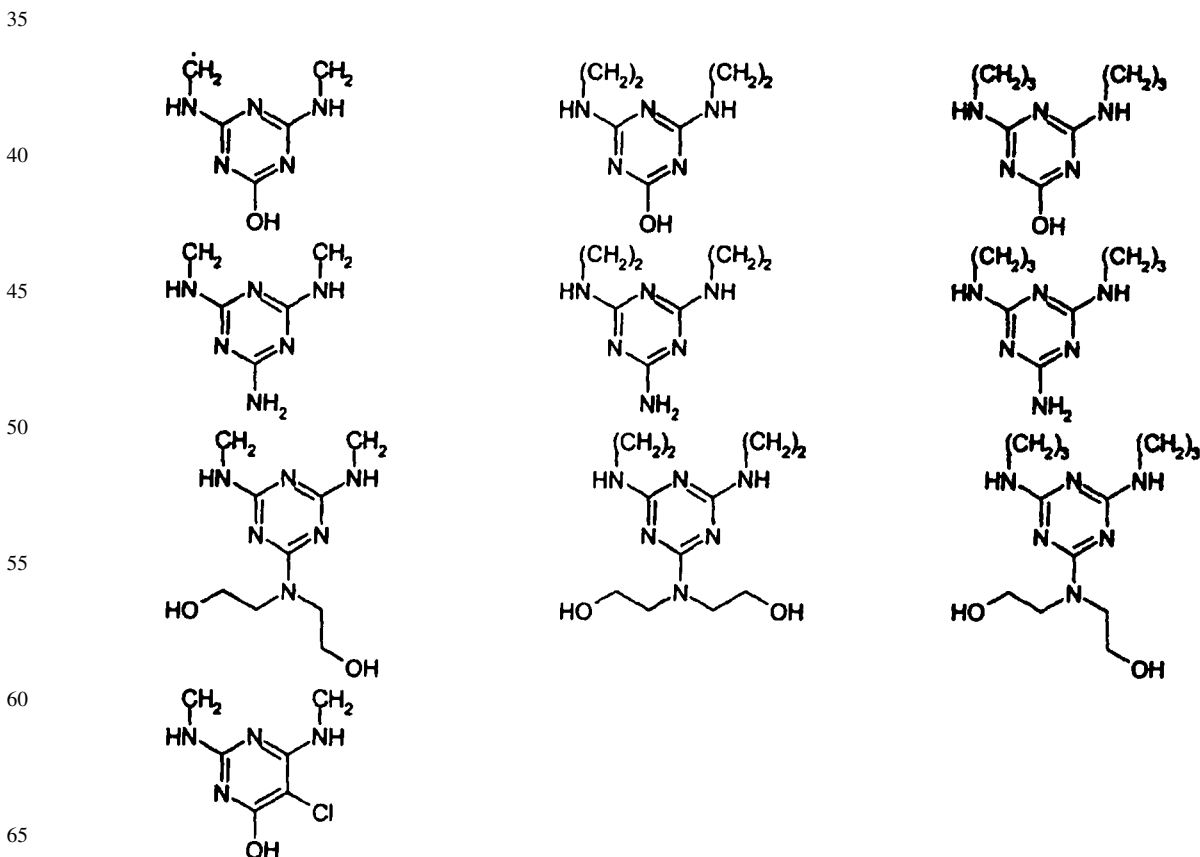
15 X representa, según un modo de realización más particular de la invención, un radical alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₃; -CH₂CH(OH)CH₂-; -CH₂CH(Cl)CH₂-; -CH₂CH₂-OCOCH₂-; -CH₂CH₂COOCH₂-; -R_a-O-R_b, donde R_a representa un radical alquilo lineal C₂-C₆ y R_b representa un radical alquilo lineal C₁-C₂; -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)-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-.

20 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:

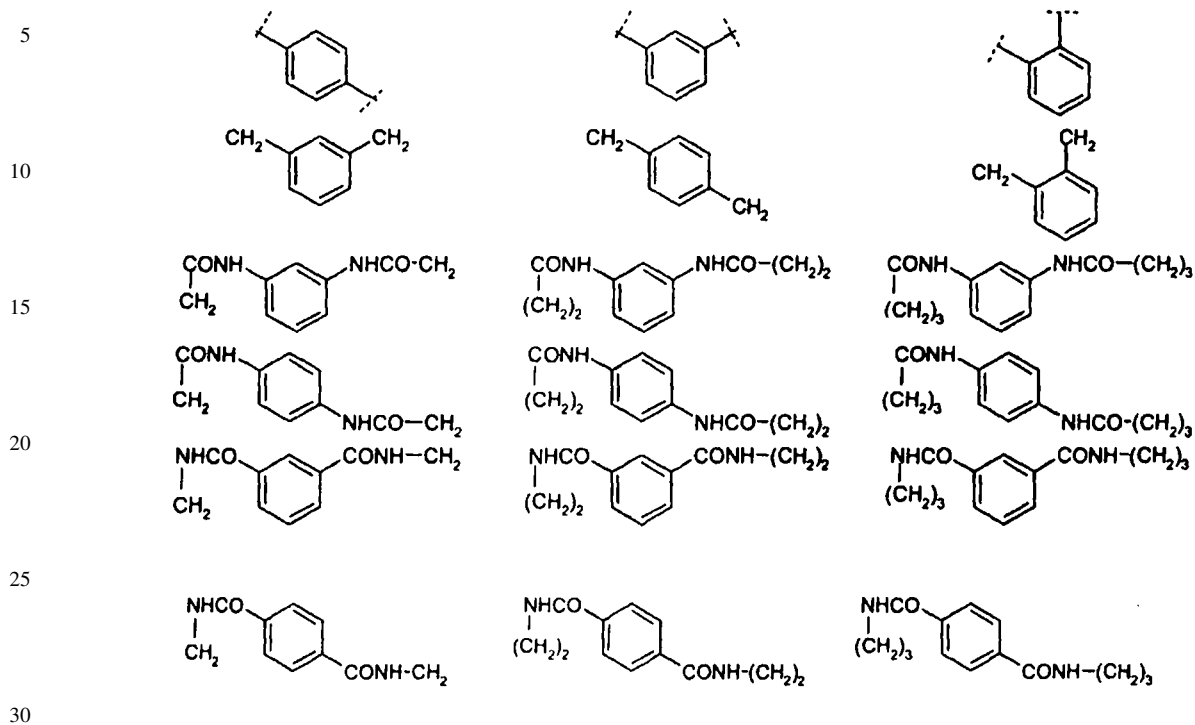


³⁰ donde R_i y R_i, idénticos o no, representan un radical alquilo lineal C₁-C₆;

X puede ser del mismo modo 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.

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, hidroxiacetatos, 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.

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.

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 toilsulfonilo o metilsulfonilo.

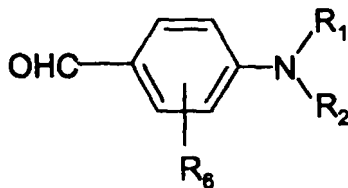
Esta primera etapa puede tener lugar en presencia de un solvente, aunque no sea obligatorio, como por ejemplo dimetilformamida.

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

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

ES 2 273 179 T3

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



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.

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.

Es también posible utilizar un aldehído para el que dichos radicales representan átomos de hidrógeno y efectuar según métodos clásicos la sustitución 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.

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, del peso total 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.

Entre los solventes convenientes, se pueden citar, más en particular, alcoholes tales como alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol bencílico y alcohol fenilético; 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 dietilenglicol; o también polioles, como el glicerol. Se pueden utilizar también como solvente los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles y las mezclas de todos estos compuestos.

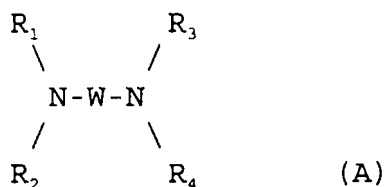
Los solventes habituales antes descritos, de estar presentes, representan habitualmente de un 1 a un 40% en peso, más preferiblemente de un 5 a un 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

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 sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_6 ; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_6 o un hidroxialquilo C_1-C_6 .

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 adicionales no fluorescentes, de naturaleza no iónica, catiónica o aniónica, que pueden ser seleccionados, por ejemplo, entre los colorantes bencénicos nitrados.

Son especialmente convenientes 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 -hidroxietiloxi)benceno,
- 1-(β , γ -dihidroxipropil)oxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminobenceno,
- 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno,
- 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno,
- 1-metoxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminobenceno,
- 2-nitro-4'-hidroxidifenilamina y
- 1-amino-2-nitro-4-hidroxi-5-metilbenceno.

La composición puede también incluir, además o en sustitución 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, en particular, colorantes básicos, entre los cuales se pueden citar más en particular 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 en particular 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:

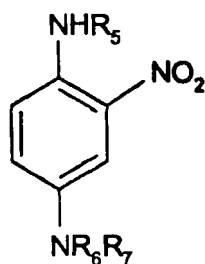
- 1- β -hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno,
- 1-metilamino-2-nitro-5-(β , γ -dihidroxipropil)oxibenceno,
- 1-(β -hidroxietil)amino-2-metoxi-4-nitrobenceno,
- 1-(β -aminoetil)amino-2-nitro-5-metoxibenceno,
- 1,3-di(β -hidroxietil)amino-4-nitro-6-clorobenceno,

ES 2 273 179 T3

- 1-amino-2-nitro-6-metilbenceno,
- 1-(β -hidroxietil)amino-2-hidroxi-4-nitrobenceno,
- N-(β -hidroxietil)-2-nitro-4-trifluorometilnilina,
- ácido 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrobencenosulfónico,
- ácido 4-etilamino-3-nitrobenzoico,
- 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitroclorobenceno,
- 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrometilbenceno,
- 4-(β , γ -dihidroxiopropil)amino-3-nitrotrifluorometilbenceno,
- 1-(β -ureidoetil)amino-4-nitrobenceno,
- 1,3-diamino-4-nitrobenceno,
- 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno,
- 1-amino-2-[tris(hidroximetil)metil]amino-5-nitrobenceno,
- 1-(β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno y
- 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitrobenzamida.

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

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



donde:

- R_6 representa un radical alquilo C_1 - C_4 o un radical β -hidroxietilo o β -hidroxipropilo o γ -hidroxipropilo;
- R_5 y R_7 , idénticos o diferentes, representan un radical β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo, γ -hidroxipropilo o β , γ -dihidroxiopropilo, representando uno al menos de los radicales R_6 , R_7 o R_5 un radical γ -hidroxipropilo y no pudiendo designar simultáneamente R_6 y R_7 un radical β -hidroxietilo cuando R_6 es un radical γ -hidroxipropilo, tales como los descritos en FR 2.692.572.

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.

La composición 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; agentes espesantes minerales; agentes antioxidantes; agentes de penetración; agentes secuestrantes; perfumes; tampones; agentes dispersantes; agentes de acondicionamiento; agentes filmógenos; ceramidas; agentes conservantes; agentes estabilizantes, y agentes opacificantes.

Cuando hay presencia de tensioactivos, se utilizan preferiblemente tensioactivos no iónicos, aniónicos o anfotéricos y preferiblemente alquilsulfatos, alquil éter sulfatos, betaínas, derivados de imidazolio, alquilpirrolidonas, éteres de alcoholes grasos oxialquilenados o glicerolados y ésteres de ácidos grasos de monoalcoholes o poliol eventualmente oxialquilenados o glicerolados. Más en particular, su contenido varía entre el 0,01 y el 30% en peso con respecto al peso total de la composición, ventajosamente entre el 0,1 y el 20% y preferiblemente entre el 0,2 y el 10% en peso del peso total de la composición.

La composición puede además incluir un agente espesante y preferiblemente un sistema espesante a base de polímeros asociativos bien conocidos por el experto en la técnica y especialmente de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfotérica. A modo de ejemplos, se pueden citar muy en particular los homopolímeros de ácido acrílico entrecruzados; los homopolímeros y copolímeros entrecruzados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico parcial o totalmente neutralizados; los homopolímeros o copolímeros de acrilato de amonio; los homopolímeros o copolímeros de dimetilaminoetilmetacrilato cuaternizado; las gomas de guar no iónicas, de biopolisacáridos de origen microbiano (escleroglucano, xantano) o procedentes de exudados vegetales (arábiga, ghatti, karaya, tragacanto); las hidroxipropil- o carboximetilcelulosas; las pectinas; los alginatos; o sus mezclas.

Si tal agente está presente, su contenido representa habitualmente del 0,01 al 10% en peso, preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Hay que hacer notar además que la composición puede incluir uno o varios agentes de acondicionamiento, tales como, por ejemplo, cationes, siliconas volátiles o no, modificadas o no, aceites, derivados de poliuretanos asociativos, derivados de celulosas asociativos, derivados de polivinillactamas asociativos y derivados de poliácidos insaturados asociativos, o sus mezclas.

Si tal agente está presente, su contenido representa habitualmente de un 0,0025 a un 10% en peso, más particularmente de un 0,025 a un 10% en peso, con respecto al peso total de la composición.

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 a la composición según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la o las asociaciones contempladas.

La composición según la invención puede presentarse bajo formas diversas, tales como en forma de líquidos, de champús, 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.

Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de coloración con efecto aclarante según la invención consiste en llevar a cabo las etapas siguientes:

- a) se aplica sobre las fibras queratínicas humanas una composición que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en el medio, durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración y el aclaramiento deseados;
- b) se aclaran eventualmente las fibras;
- c) se lavan eventualmente con champú y se aclaran las fibras, y
- d) se secan o se dejan secar las fibras.

Hay que hacer notar que el término fibras queratínicas humanas significa el cabello. Más particularmente, el procedimiento según la invención es muy ventajoso para el tratamiento de cabellos pigmentados o coloreados artificialmente.

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

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 los 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, pp. 215 y 278.

ES 2 273 179 T3

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.

5 Previamente al procedimiento de coloración con efecto aclarante, las fibras han sufrido un procedimiento de deformación permanente.

Según una primera posibilidad, dicho tratamiento de deformación consiste en llevar a cabo las etapas siguientes:

10 (*) se aplica sobre las fibras queratínicas, alisándolas, una composición acuosa alcalina cuyo pH es de al menos 10 y se deja reposar durante la duración suficiente para darles forma;

(**) se aclaran eventualmente las fibras, se lavan con champú y se aclaran de nuevo y eventualmente se secan.

15 La composición acuosa alcalina es una solución acuosa que contiene al menos un hidróxido de metal alcalino, preferiblemente sodio.

Hay que hacer notar que dicha composición se encuentra ventajosamente en forma de una emulsión de aceite en agua, estando constituida la fase oleosa, por ejemplo, por aceite de vaselina.

20 La concentración de agente alcalino está, en general, comprendida entre un 1 y un 4% en peso de la composición utilizada en esta etapa (*).

Habitualmente, la etapa (*) es realizada a temperatura ambiente.

25 El tiempo de reposo está, en general, comprendido entre 3 y 30 minutos, preferiblemente entre 5 y 15 minutos.

Según una segunda posibilidad, el tratamiento de deformación consiste en realizar las etapas siguientes:

30 (*) se aplica sobre las fibras queratínicas una composición reductora que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un agente reductor y se deja reposar durante la duración suficiente para darles forma;

(**) se aclaran las fibras y se aplica una composición oxidante durante una duración suficiente para la fijación de la forma;

35 (***) se aclaran eventualmente las fibras, se lavan con champú y se aclaran de nuevo y se secan eventualmente.

40 La composición utilizada en la etapa (*) de este procedimiento incluye de manera habitual, como agente reductor, tioles, tales como el ácido tioglicólico y el ácido tioláctico sus sales y sus ésteres, la cisteína, la cisteamina y sus derivados y los sulfitos y bisulfitos, especialmente de metal alcalino o alcalinotérreo o de amonio, y sus mezclas.

El contenido en agente reductor está generalmente comprendido entre el 1 y el 30% en peso y preferiblemente entre el 5 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición reductora.

45 En general, el medio de esta composición contiene agua o una mezcla de agua y solvente cosméticamente aceptable. Se pueden utilizar los solventes citados en el marco de la composición que contiene el colorante fluorescente.

El contenido en solvente es más particularmente de a lo sumo el 20% en peso con respecto al peso de la composición reductora.

50 La composición reductora puede también incluir aditivos habituales, tales como agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos, y entre éstos se pueden citar los alquilsulfatos, los alquilbencenosulfatos, los alquiléter sulfatos, los alquilsulfonatos, las sales de amonio cuaternario, las alquilbetaínas, los alquilfenoles oxietilenados, las alcanolamidas de ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos oxietilenados, así como otros tensioactivos no iónicos del tipo éter hidroxipropílico.

55 Cuando la composición reductora contiene este tipo de aditivo, su contenido es, en general, de menos del 30% en peso y está preferiblemente comprendido entre el 0,5 y el 10% en peso con respecto al peso de la composición reductora.

60 La composición reductora puede presentarse en forma de una loción, espesada o no, de una crema, de un gel o en cualquier otra forma apropiada.

65 Cuando las composiciones están destinadas a una operación de desrizado o de desencrespado del cabello, la composición reductora está preferiblemente en forma de una crema espesada para mantener el cabello lo más tieso posible. Se realizan estas cremas en forma de emulsiones "pesadas", obtenidas, por ejemplo, emulsionando una fase acuosa, que contiene especialmente el agente reductor, y una fase oleosa (aceite vegetal, aceite de parafina, ésteres de ácidos grasos, cera, por ejemplo).

ES 2 273 179 T3

También se pueden utilizar líquidos o geles que contengan agentes espesantes, tales como polímeros o copolímeros carboxivinílicos que “pegan” el cabello y lo mantienen en la posición lisa durante el tiempo de reposo.

Si la operación está destinada a rizar las fibras, se tensan estas últimas por medio de bigudíes, antes, durante o después de la aplicación de la composición.

El tiempo de reposo está, en general, comprendido entre 3 y 30 minutos, preferiblemente entre 5 y 15 minutos.

La composición oxidante utilizada en la etapa (**) contiene de forma clásica al menos un oxidante, en general agua oxigenada, un bromato alcalino, una persal o un politionato.

El pH de la composición oxidante está comprendido, en general, entre 2 y 10.

El tiempo de reposo está generalmente comprendido entre 3 y 30 minutos, preferiblemente entre 5 y 15 minutos.

Más frecuentemente, el cabello impregnado de la composición oxidante es aclarado cuidadosamente, en general con agua. Se separa, antes o después del aclarado, la fibra queratínica de los medios necesarios para su tensado.

El procedimiento de coloración puede ser efectuado sobre fibras secas o húmedas, inmediatamente o no después del procedimiento de deformación.

Según una primera variante, el procedimiento de coloración según la invención consiste en aplicar 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.

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

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 en particular, entre 15 y 40°C.

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.

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:

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.

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%.

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.

Preferiblemente, la longitud de onda en la que el desvío es máximo entre la curva de reflectancia del caballo tratado y la del cabello 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

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

ES 2 273 179 T3

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 $L^*a^*b^*$.

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.

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

Ejemplo

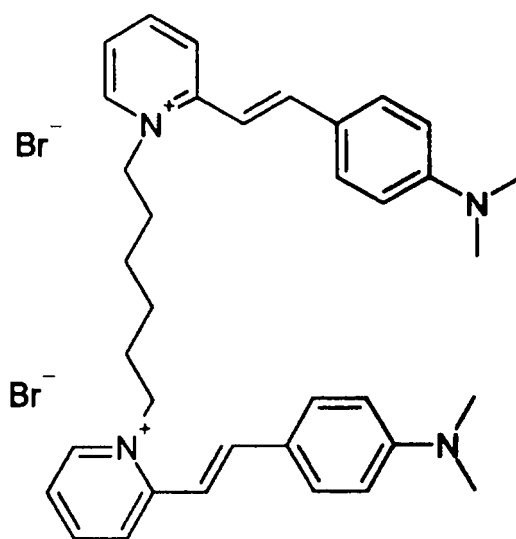
Se aplica sobre un mechón de cabello de tipo africano, alisándolo, una emulsión de agua en aceite de vaselina que incluye una solución de hidróxido de sodio al 3% en peso durante 15 minutos, después de lo cual se aclara cuidadosamente el mechón.

Se aplica luego la composición siguiente según la invención:

Compuesto fluorescente(*)	0,6%
N-Cocoilamidoetil-N-etoxicarboximetilglicinato de sodio	2%
Hexilenglicol	7%
Agua destilada csp	100 g

Los porcentajes están expresados en peso de materia activa.

(*) Compuesto fluorescente:



Este compuesto es obtenido según el método siguiente:

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.

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.

Se recupera el producto en forma precipitada.

Análisis por espectroscopía de masas: 266.

ES 2 273 179 T3

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

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

- 5 Se aplica la composición sobre el mechón tratado con un tiempo de reposo de 20 minutos. Se aclaran luego los mechones y se secan con casco durante 30 minutos.

Se obtiene efecto neto de aclaramiento del mechón de cabello.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

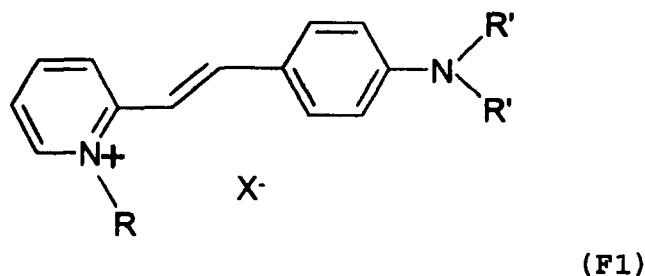
1. Procedimiento para colorear con un efecto aclarante las fibras queratínicas humanas que han sufrido anteriormente un procedimiento de deformación permanente, **caracterizado** por llevar a cabo las etapas siguientes:

- a) se aplica sobre dichas fibras una composición que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en el medio durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración y el aclaramiento deseados, siendo el colorante fluorescente una molécula que colorea por sí misma y, por lo tanto, absorbe la luz del espectro visible, pero que transforma la energía absorbida en luz fluorescente de mayor longitud de onda emitida en la parte visible del espectro;
- b) se aclaran eventualmente las fibras;
- c) se lavan eventualmente con champú y se aclaran las fibras, y
- d) se secan o se dejan secar las fibras.

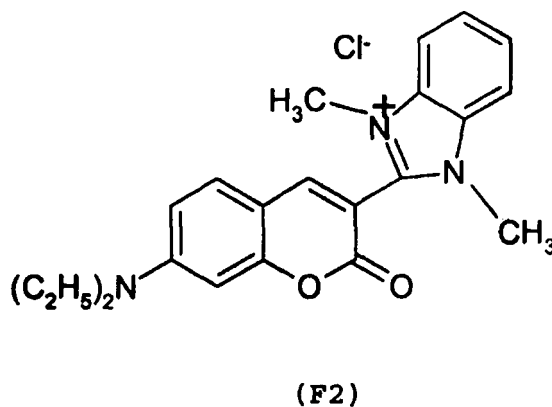
2. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** por contener la composición al menos un colorante fluorescente que presenta un máximo de reflectancia que se sitúa en la gama de longitud de onda que va de 500 a 650 nanómetros y preferiblemente en la gama de longitud de onda que va de 550 a 620 nanómetros.

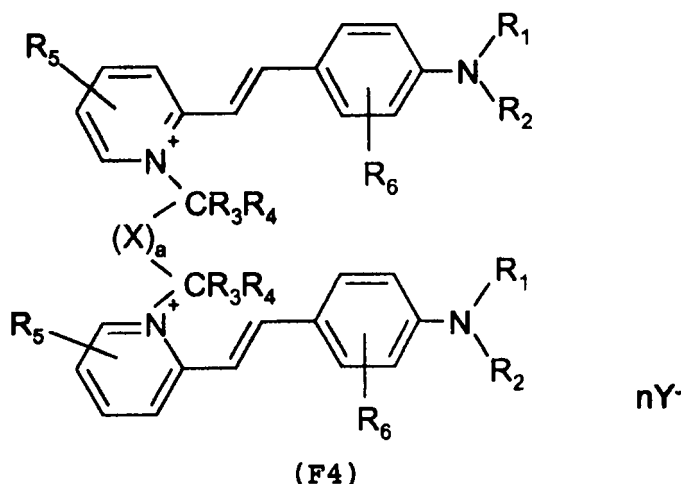
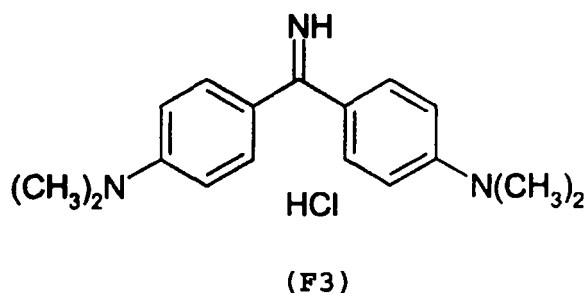
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por contener la composición al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los de las familias siguientes: naftalimidas, cumarinas catiónicas o no, xantenodiquinolizinas, azaxantenos, naftolactamas, azlactonas, oxazinas, tiazinas, dioxazinas y colorantes fluorescentes monocatiónicos o policatiónicos de tipo azoico, azometínico o metínico, solos o en mezclas.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por contener la composición al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los compuestos siguientes:



fórmula en la cual R representa un radical metilo o etilo, R' representa un radical metilo y X⁻ un anión de tipo yoduro, sulfato o metosulfato.





donde:

35 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:

ES 2 273 179 T3

- 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.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por tener la composición una concentración ponderal en colorante(s) fluorescente(s) comprendida entre el 0,1 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. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por contener la composición al menos un tensioactivo no iónico, aniónico o anfotérico.

7. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** por tener la composición un contenido en tensioactivo que varía entre el 0,01 y el 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por contener la composición al menos un colorante directo adicional no fluorescente de naturaleza no iónica, catiónica o aniónica.

9. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** por seleccionar los colorantes directos adicionales entre 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.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 ó 10, **caracterizado** por tener la composición un contenido en colorantes directos adicionales comprendido entre el 0,0005 y el 12% en peso, preferiblemente entre el 0,005 y el 6% en peso, con respecto al peso total de la composición.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por presentarse la composición en forma de un champú aclarante y colorante.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por aplicar la composición sobre fibras queratínicas que han sido objeto de una deformación permanente previa, consistente en llevar a cabo las etapas siguientes:

(*) se aplica sobre las fibras queratínicas, alisándolas, una composición acuosa alcalina cuyo pH es de al menos 10 y se deja reposar durante la duración suficiente para darles forma;

(**) se aclaran eventualmente las fibras, se lavan con champú y se aclaran de nuevo y eventualmente se secan.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** por aplicar la composición sobre fibras queratínicas que han sido objeto de una deformación permanente previa, consistente en llevar a cabo las etapas siguientes:

(*) se aplica sobre las fibras queratínicas una composición reductora que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un agente reductor y se deja reposar durante la duración suficiente para darles forma;

ES 2 273 179 T3

(**) se aclaran las fibras y se aplica una composición oxidante durante una duración suficiente para la fijación de la forma;

(***) se aclaran eventualmente las fibras, se lavan con champú y se aclaran de nuevo y se secan eventualmente.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por aplicar la composición sobre cabellos que presentan una altura de tono inferior o igual a 6 y preferiblemente inferior o igual a 4.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que las fibras queratínicas humanas están pigmentadas o coloreadas artificialmente.