

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 588**

51 Int. Cl.:

A61K 8/41 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)
A61K 8/87 (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2004** **E 04290869 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017** **EP 1464326**

54 Título: **Composición para coloración del cabello que comprende un colorante fluorescente y un polímero asociativo**

30 Prioridad:

01.04.2003 FR 0304035

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

29.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GOURLAOUEN, LUC y
SAMAIN, HENRI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 651 588 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 para coloración del cabello que comprende un colorante fluorescente y un polímero asociativo

- 5 La invención se refiere a una composición que comprende al menos un colorante fluorescente y al menos un polímero asociativo particulares así como a los procedimientos y dispositivos que utilizan estas composiciones. Se refiere también a la utilización de composiciones que comprenden al menos un colorante fluorescente y al menos un polímero asociativo particulares, 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.
- 10 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 unos agentes de blanqueo.
- 15 Las sustancias más utilizadas como agente de blanqueo son la hidroquinona y sus derivados, el ácido kójico y sus derivados, el ácido azelaico, la arbutina y sus derivados, solos o en asociación con otros agentes activos.
- Sin embargo, estos agentes no están desprovistos de inconvenientes. En particular, es necesario utilizarlos de manera prolongada y en cantidades elevadas para obtener un efecto blanqueador de la piel. No se observa un efecto inmediato con la aplicación de las composiciones que los comprenden.
- 20 Además, la hidroquinona y sus derivados se utilizan en una cantidad eficaz para ver aparecer un efecto de blanqueo. En particular, la hidroquinona se conoce por su citotoxicidad frente al melanocito.
- 25 Por otro lado el ácido kójico y sus derivados presentan el inconveniente de ser costosos y no poder, por esta razón, utilizarse en cantidad importante en productos de gran difusión comercial.
- Por lo tanto, subsiste la necesidad de composiciones cosméticas que permitan obtener un tinte más claro, uniforme, homogéneo, de aspecto natural, presentando estas composiciones una transparencia satisfactoria después de la aplicación sobre la piel.
- 30 En el campo capilar, existen principalmente dos grandes tipos de coloración capilar.
- El primero es la coloración semi-permanente o coloración directa, que utiliza unos colorantes capaces de aportar a la coloración natural del cabello una modificación más o menos marcada resistente a varios lavados con champú. Estos colorantes se denominan colorantes directos y pueden realizarse de dos maneras diferentes. Las coloraciones se pueden realizar por aplicación directa sobre las fibras queratínicas de la composición que contiene el o los colorantes directos, o por aplicación de una mezcla realizada extemporáneamente de una composición que contiene el o los colorantes directos con una composición que contiene un agente decolorante oxidante, que es preferentemente el agua oxigenada. Se habla entonces de coloración directa aclarante.
- 35 El segundo es la coloración permanente o coloración por oxidación. Ésta se realiza con unos precursores de colorantes denominados "de oxidación" que son unos compuestos incoloros o débilmente coloreados que, una vez mezclados con productos oxidantes en el momento del uso, pueden dar lugar, mediante un proceso de condensación oxidativa, a compuestos coloreados y colorantes. Es frecuentemente necesario asociar a las bases de oxidación y acopladores, uno o varios colorantes directos a fin de neutralizar o disminuir los matices con demasiados reflejos rojos, anaranjados o dorados o, por el contrario, acentuar estos reflejos rojos, anaranjados o dorados.
- 40 Entre los colorantes directos disponibles, los colorantes directos nitrados bencénicos no son lo suficientemente potentes, las indoaminas, los colorantes quinónicos así como los colorantes naturales presentan una baja afinidad por las fibras queratínicas y, por ello, conducen a coloraciones que no son lo suficientemente resistentes frente a diferentes tratamientos que pueden sufrir las fibras, y en particular frente a lavados con champús.
- 45 Además, existe la necesidad de obtener un efecto de aclarado de las fibras queratínicas humanas. Este aclarado se obtiene clásicamente mediante un procedimiento de decoloración de las melaninas del cabello mediante 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 alterar sus propiedades cosméticas.
- 50 La presente invención tiene por objeto resolver los problemas mencionados anteriormente y en particular proponer una composición que presente una buena afinidad tintórea para las materias queratínicas y en particular las fibras queratínicas, de buenas propiedades de persistencia frente a agentes externos, y en particular frente a lavados con champú, y que permitan también obtener un aclarado sin alteración de la materia tratada, más particularmente la fibra queratínica.
- 55 Por lo tanto, se ha encontrado de manera inesperada y sorprendente que la utilización de colorantes fluorescentes, en particular aquellos en la gama de los anaranjados, en presencia de polímeros asociativos particulares, permitía

alcanzar estos objetivos.

La presente invención tiene por lo tanto como primer objeto una composición que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en dicho medio y al menos un polímero asociativo seleccionado entre los derivados de poliuretanos asociativos, los derivados de celulosas asociativas, los derivados de polivinillactamas asociativos y los derivados de poliácidos insaturados asociativos; no comprendiendo la composición, a título de agente fluorescente, el 2-[2-(4-dialquilamino)feniletetil]-1-alquilpiridinio en el que el radical alquilo del núcleo piridinio representa un radical metilo, etilo, el del núcleo bencénico representa un radical metilo y en el que el contraión es un halogenuro; dichos colorantes fluorescentes son tales como se definen en la reivindicación 1.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento para teñir con un efecto aclarante las fibras queratínicas humanas, en el que se realizan las etapas siguientes:

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,

c) se lavan eventualmente con un champú y se aclaran las fibras,

d) se secan o se dejan secar las fibras.

Otro objeto de la invención se refiere a la utilización de una composición para teñir con un efecto aclarante las materias queratínicas humanas, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en dicho medio y al menos un polímero asociativo seleccionado entre los derivados de poliuretanos asociativos, los derivados de celulosas asociativas, los derivados de polivinillactamas asociativos y los derivados de poliácidos insaturados asociativos, siendo dicho colorante fluorescente tal como se define en la reivindicación 34.

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

Se constata también una mejor persistencia del resultado frente a lavados o enjabonados.

Pero otras características y ventajas de la presente invención aparecerán más claramente a la lectura de la descripción y de los ejemplos siguientes.

Salvo que se indique de otra manera, los límites de las gamas de valores dadas en la descripción están incluidos en estas gamas.

Como se ha indicado antes, la composición según la invención comprende al menos un colorante fluorescente particular y al menos un polímero asociativo particular seleccionado entre los derivados de poliuretanos asociativos, los derivados de celulosas asociativas, los derivados de polivinillactamas asociativos, y los derivados de poliácidos insaturados asociativos.

Se precisa que los polímeros asociativos son unos polímeros hidrófilos capaces, en un medio acuoso, de asociarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas.

Su estructura química comprende más particularmente al menos una zona hidrófila y al menos una zona hidrófoba.

Por grupo hidrófobo, se entiende un radical o un polímero de cadena hidrocarbonada, saturada o no, lineal o ramificada.

Cuando se designa un radical hidrocarbonado, el grupo hidrófobo comprende al menos 10 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 30 átomos de carbono, en particular de 12 a 30 átomos de carbono y más particularmente de 18 a 30 átomos de carbono.

Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado proviene de un compuesto monofuncional.

A título de ejemplo, el grupo hidrófobo puede proceder de un alcohol graso tal como el alcohol estearílico, el alcohol dodecílico, el alcohol decílico. Puede también designar un polímero hidrocarbonado tal como, por ejemplo, el polibutadieno.

Los polímeros asociativos presentes en la composición según la invención pueden ser de naturaleza no iónica,

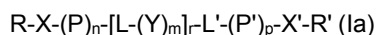
aniónica, catiónica o anfótera.

Entre los derivados de poliuretanos asociativos, se pueden citar los copolímeros aniónicos obtenidos por polimerización:

- aproximadamente del 20% al 70% en peso de un ácido carboxílico a insaturación α,β -monoetilénica,
- aproximadamente del 20 al 80% en peso de un monómero a insaturación α,β -monoetilénica no tensioactivo diferente del anterior,
- aproximadamente del 0,5 al 60% en peso de un monouretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohidroxilado con un monoisocianato de insaturación monoetilénica.

Tales derivados se describen en particular en el documento EP 173109 y más particularmente en el ejemplo 3. Más precisamente, este polímero es un terpolímero ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetil metaisopropenil bencil isocianato de alcohol behenilo etoxilado (40OE) en dispersión acuosa al 25%. Este producto se propone bajo la referencia VISCOPHOBE DB1000 por la compañía AMERCHOL.

Conviene también citar los poliuretanos asociativos catiónicos cuya familia se ha descrito en la solicitud FR 0009609. Puede representarse más particularmente por la fórmula general (Ia) siguiente:



en la que:

- R y R', idénticos o diferentes, representan un grupo hidrófobo o un átomo de hidrógeno;
- X y X', idénticos o diferentes, representan un grupo que comprende una función amina que tiene o no un grupo hidrófobo, o también el grupo L'';
- L, L' y L'', idénticos o diferentes, representan un grupo derivado de un diisocianato;
- P y P', idénticos o diferentes, representan un grupo que comprende una función amina que tiene o no un grupo hidrófobo;
- Y representa un grupo hidrófilo;
- r es un número entero comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 1 y 50 y en particular entre 1 y 25;
- n, m, y p valen cada uno independientemente de los otros entre 0 y 1000;
- conteniendo la molécula al menos una función amina protonada o cuaternizada y al menos un grupo hidrófobo.

En un modo de realización muy ventajoso, los únicos grupos hidrófobos de estos poliuretanos son los grupos R y R' situados en los extremos de cadena.

Según un primer modo de realización preferido de la invención, el poliuretano asociativo catiónico corresponde a la fórmula (Ia) descrita anteriormente y en la que:

R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrófobo,

X, X' representan cada uno un grupo L'',

n y p valen entre 1 y 1000, y

L, L', L'', P, P', Y y m tienen el significado indicado en la fórmula (Ia).

Según otro modo de realización preferido de la invención, el poliuretano asociativo catiónico corresponde a la fórmula (Ia) anterior en la que:

R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrófobo,

X, X' representan cada uno un grupo L'', n y p valen 0, y L, L', L'', Y y m tienen el significado indicado en la fórmula (Ia).

El hecho de que n y p valgan 0 significa que estos polímeros no comprenden unidades derivadas de un monómero con función amina, incorporado en el polímero durante la policondensación. Las funciones amina protonadas de estos poliuretanos resultan de la hidrólisis de funciones isocianato, en exceso, en final de cadena, seguida de la alquilación de las funciones amina primaria formadas por unos agentes de alquilación con grupo hidrófobo, es decir unos compuestos de tipo RQ o R'Q, en el que R y R' son tales como se han definido anteriormente y Q designa un grupo saliente tal como un halogenuro, un sulfato, etc.

Conforme a otro modo de realización preferido de la invención, el poliuretano asociativo catiónico corresponde a la fórmula (Ia) anterior en la que:

R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrófobo,

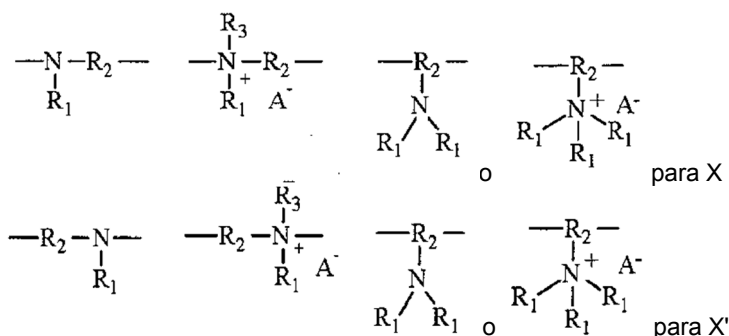
X y X' representan ambos independientemente un grupo que comprende una amina cuaternaria,

n y p valen cero, y

L, L', Y y m tienen el significado indicado en la fórmula (Ia).

La masa molecular media en número de los poliuretanos asociativos catiónicos está habitualmente comprendida entre 400 y 500000, en particular entre 1000 y 400000 e idealmente entre 1000 y 300000 g/mol.

Cuando X y/o X' designan un grupo que comprende una amina terciaria o cuaternaria, X y/o X' pueden representar una de las fórmulas siguientes:



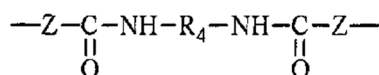
en las que:

R₂ representa un radical alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que comprende o no un ciclo saturado o insaturado, o un radical arileno, pudiendo estar uno o varios de los átomos de carbono sustituidos con un heteroátomo seleccionado entre N, S, O, P;

R₁ y R₃, idénticos o diferentes, designan un radical alquilo o alqueniilo de C₁-C₃₀, lineal o ramificado, un radical arilo, pudiendo uno al menos de los átomos de carbono sustituirse con un heteroátomo seleccionado entre N, S, O, P;

A⁻ es un contraión fisiológicamente aceptable.

Los grupos L, L' y L'' representan un grupo de fórmula:

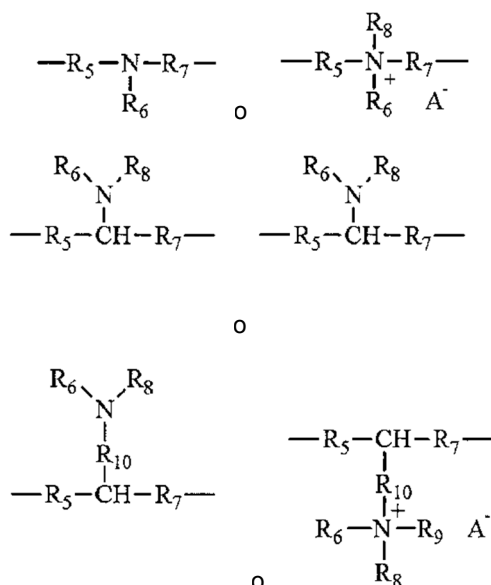


en la que:

Z representa -O-, -S- o -NH-; et

R₄ representa un radical alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, lineal o ramificado, que comprende o no un anillo saturado o insaturado, un radical arileno, pudiendo estar uno o varios de los átomos de carbono sustituidos con un heteroátomo seleccionado entre N, S, O y P.

Los grupos P y P', que comprenden una función amina pueden representar al menos una de las fórmulas siguientes:



- 5 en las que:
- R₅ y R₇ tienen los mismos significados que R₂ definido anteriormente;
- 10 R₆, R₈ y R₉ tienen los mismos significados que R₁ y R₃ definidos anteriormente;
- R₁₀ representa un grupo alquileo, lineal o ramificado, eventualmente insaturado y que puede contener uno o varios heteroátomos seleccionados entre N, O, S y P;
- 15 y A⁻ es un contraión cosméticamente aceptable.
- En lo que se refiere al significado de Y, se entiende por grupo hidrófilo, un grupo hidrosoluble polimérico o no.
- A título de ejemplo, se puede citar, cuando no se trata de polímeros, el etilenglicol, el dietilenglicol y el propilenglicol.
- 20 Cuando se trata, conforme a un modo de realización preferido, de un polímero hidrófilo, se puede citar a título de ejemplo los poliéteres, los poliésteres sulfonados, las poliamidas sulfonadas, o una mezcla de estos polímeros. A título preferido, el compuesto hidrófilo es un poliéter y en particular un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).
- 25 Los poliuretanos asociativos catiónicos de fórmula (Ia) según la invención se forman a partir de diisocianatos y de diferentes compuestos que poseen unas funciones de hidrógeno lábil. Las funciones de hidrógeno lábil pueden ser unas funciones alcohol, amina primaria o secundaria o tiol que da, después de la reacción con las funciones diisocianato, respectivamente unos poliuretanos, unas poliureas y unas politioureas. El término "poliuretanos" de la presente invención abarca estos tres tipos de polímeros a saber los poliuretanos propiamente dichos, las poliureas y las politioureas así como copolímeros de estos.
- 30 Un primer tipo de compuesto que entra en la preparación del poliuretano de fórmula (Ia) es un compuesto que comprende al menos una unidad de función amina. Este compuesto puede ser multifuncional, pero preferiblemente el compuesto es difuncional, es decir que según un modo de realización preferido, este compuesto comprende dos átomos de hidrógeno lábil llevados por ejemplo por una función hidróxilo, amina primaria, amina secundaria o tiol. Se puede también utilizar una mezcla de compuestos multifuncionales y difuncionales en la que el porcentaje de compuestos multifuncionales es bajo.
- 35 Tal como se ha indicado anteriormente, este compuesto puede comprender más de una unidad con función amina. Se trata entonces de un polímero que lleva una repetición de la unidad con función amina.
- Este tipo de compuestos puede representarse por una de las fórmulas siguientes:



en las que Z, P, P', n y p son tales como se han definido anteriormente.

- 50 A título de ejemplos de compuesto con función amina, se puede citar la N-metildietanolamina, la N-terc-butil-dietanolamina, la N-sulfoetildietanolamina.

El segundo compuesto que entra en la preparación del poliuretano de fórmula (Ia) es un diisocianato que corresponde a la fórmula $O=C=N-R_4-N=C=O$ en la que R_4 está definido anteriormente.

- 5 Se puede citar en particular el metilendifenil-diisocianato, el metileno ciclohexano diisocianato, el isoforon-diisocianato, el toluenodiisocianato, el naftaleno diisocianato, el butanodiisocianato, el hexanodiisocianato.

Un tercer compuesto que entra en la preparación del poliuretano de fórmula (Ia) es un compuesto hidrófobo destinado a formar los grupos hidrófobos terminales del polímero de fórmula (Ia).

- 10 Este compuesto está constituido de un grupo hidrófobo y de una función de hidrógeno lábil, por ejemplo una función hidroxilo, amina primaria o secundaria, o tiol.

- 15 A título de ejemplo, este compuesto puede ser un alcohol graso, tal como en particular el alcohol estearílico, el alcohol dodecílico, el alcohol decílico. Cuando este compuesto comprende una cadena polimérica, puede tratarse por ejemplo del polibutadieno hidrogenado-hidroxilo. El grupo hidrófobo del poliuretano de fórmula (Ia) puede también resultar de la reacción de cuaternización de la amina terciaria del compuesto que comprende al menos una unidad amina terciaria. Así, el grupo hidrófobo se introduce por el agente cuaternizante. Este agente cuaternizante es un compuesto de tipo RQ o $R'Q$, en el que R y R' son tales como se han definido anteriormente y Q designa un grupo saliente tal como un halogenuro, un sulfato, etc.

- 20 El poliuretano asociativo catiónico puede además comprender una secuencia hidrófila. Esta secuencia se aporta por un cuarto tipo de compuesto que entra en la preparación del polímero. Este compuesto puede ser multifuncional. Es preferentemente difuncional. Se puede también tener una mezcla en la que el porcentaje en compuesto multifuncional es bajo.

Las funciones de hidrógeno lábil son unas funciones alcohol, amina primaria o secundaria, o tiol. Este compuesto puede ser un polímero terminado en los extremos de las cadenas por una de estas funciones de hidrógeno lábil.

- 30 A título de ejemplos, se pueden citar, cuando no se trata de polímeros, el etilenglicol, el dietilenglicol y el propilenglicol.

Cuando se trata de un polímero hidrófilo, se pueden citar a título de ejemplo los poliéteres, los poliésteres sulfonados, las poliamidas sulfonadas, o una mezcla de ces polímeros.

- 35 A título preferido, el compuesto hidrófilo es un poliéter y en particular un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

- 40 El grupo hidrófilo anotado Y en la fórmula (Ia) es facultativo. En efecto, las unidades con función amina cuaternaria o protonada pueden ser suficiente para aportar solubilidad o la hidrodispersabilidad necesaria para este tipo de polímero en una solución acuosa. A pesar de que la presencia de un grupo Y hidrófilo sea facultativa, se prefiere no obstante unos poliuretanos asociativos catiónicos que comprenden tal grupo.

- 45 Los derivados de poliuretanos asociativos de la invención pueden también ser unos poliuretanos poliéteres no iónicos. Más particularmente, dichos polímeros comprenden en su cadena al mismo tiempo unas secuencias hidrófilas de naturaleza lo más frecuentemente polioxietilenada y unas secuencias hidrófobas que pueden ser unas cadenas alifáticas solas y/o unas cadenas cicloalifáticas y/o aromáticas.

- 50 Preferentemente, estos poliéteres poliuretanos comprenden al menos dos cadenas lipófilas hidrocarbonadas, que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, pudiendo ser las cadenas hidrocarbonadas unas cadenas colgantes o unas cadenas en final de secuencia hidrófila. En particular, es posible que una o varias cadenas colgantes estén previstas. Además, el polímero puede comprender una cadena hidrocarbonada en un final o dos finales de una secuencia hidrófila.

- 55 Los poliéteres poliuretanos pueden ser multisequenciados, en particular en forma de tribloque. Las secuencias hidrófobas pueden estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero tribloque de secuencia central hidrófila) o repartidas al mismo tiempo en los extremos y en la cadena (copolímero multisequenciado por ejemplo). Estos mismos polímeros pueden estar también en injertos o en estrellas.

- 60 Los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena grasa pueden ser unos copolímeros tribloques cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietilenada que comprende de 50 a 1000 grupos oxietilenados.

Los poliéteres poliuretanos no iónicos comprenden un enlace uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen del nombre.

65

Por extensión figuran también entre los poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena hidrófoba, aquellos cuyas secuencias hidrófilas están enlazadas a las secuencias hidrófobas por otros enlaces químicos.

A título de ejemplos de poliéteres poliuretanos no iónicos de cadena hidrófoba utilizables en la invención, se puede utilizar también el Rhéolate 205® con función urea vendido por la compañía RHEOX o también los Rhéolates® 208, 204 o 212, así como el Acrysol RM 184®.

Se puede citar también el producto ELFACOS T210® de cadena alquilo de C₁₂-C₁₄ y el producto ELFACOS T212® de cadena alquilo de C₁₈ de AKZO.

También se puede utilizar el producto DW 1206B® de ROHM & HAAS de cadena alquilo de C₂₀ y de enlace uretano, propuesto al 20% en materia seca en agua.

Se pueden utilizar también unas soluciones o dispersiones de estos polímeros en particular en agua o en medio hidroalcohólico. A título de ejemplos de tales polímeros se pueden citar, el Rhéolate® 255, el Rhéolate® 278 y el Rhéolate® 244 vendidos por la compañía RHEOX. Se puede también utilizar el producto DW 1206F y el DW 1206J propuestos por la compañía ROHM & HAAS.

Los poliéteres poliuretanos utilizables según la invención se pueden seleccionar también entre los descritos en el artículo de G. Fonnum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloid Polim. Sci 271,380.389 (1993).

Más particularmente también, según la invención, se prefiere utilizar un poliéter poliuretano susceptible de obtenerse por policondensación de al menos tres compuestos que comprenden (i) al menos un polietilenglicol que comprende de 150 a 180 moles de óxido de etileno, (ii) del alcohol estearílico o del alcohol decílico y (iii) al menos un diisocianato.

Tales poliéteres poliuretanos se venden en particular por la compañía ROHM & HAAS bajo las denominaciones Aculyl 46® y Aculyl 44® [ACULYN 46® es un policondensado de polietilenglicol con 150 o 180 moles de óxido de etileno, de alcohol estearílico y de metileno bis(4-ciclohexil-isocianato) (SMDI), al 15% en peso en una matriz de maltodextrina (4%) y de agua (81%); ACULYN 44® es un policondensado de polietilenglicol con 150 o 180 moles de óxido de etileno, de alcohol decílico y de metileno bis(4-ciclohexil-isocianato) (SMDI), al 35% en peso en una mezcla de propilenglicol (39%) y de agua (26%)].

Entre los polímeros derivados de celulosas asociativas utilizables según la invención se puede citar:

- las celulosas catiónicas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena hidrófoba, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o mezclas de estos,

- las hidroxietilcelulosas catiónicas cuaternizadas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena hidrófoba, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o mezclas de estos.

Los radicales alquilo llevados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores comprenden preferentemente de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo designan preferentemente los grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.

Se pueden indicar como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas de cadena hidrófoba de C₈-C₃₀, los productos QUATRISOFT LM 200®, QUATRISOFT LM-X 529-18-A®, QUATRISOFT LM-X 529-18B® (alquilo de C₁₂) y QUATRISOFT LM-X 529-8® (alquilo de C₁₈) comercializados por la compañía AMERCHOL y los productos CRODACEL QM®, CRODACEL QL® (alquilo de C₁₂) y CRODACEL QS® (alquilo de C₁₈) comercializados por la compañía CRODA.

- los derivados de celulosa no iónicos tales como las hidroxietilcelulosas modificadas por unos grupos que comprenden al menos una cadena hidrófoba tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, o sus mezclas, y en los que los grupos alquilo son preferentemente de C₈-C₂₂, como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS® (alquilo de C₁₆) vendido por la compañía AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100® vendido por la compañía BEROL NOBEL,

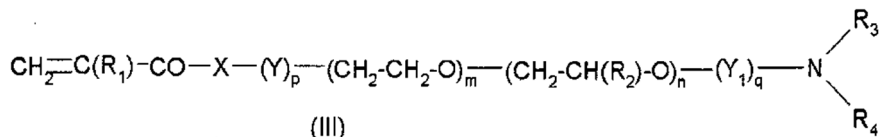
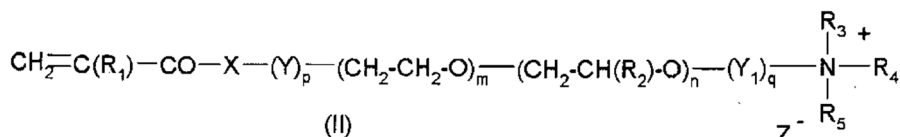
- los derivados de celulosa modificada por unos grupos polialquilenos glicol éter de alquilfenol, tal como el producto AMERCELL POLIMER HM-1500® vendido por la compañía AMERCHOL.

En lo que se refiere a los polivinilactamas asociativos utilizables en el ámbito de la presente invención, estos últimos pueden seleccionarse en particular entre los descritos en el documento FR 0101106.

Dichos polímeros son más particularmente unos polímeros catiónicos y comprenden:

a) al menos un monómero de tipo vinillactama o alquilvinillactama;

b) al menos un monómero de estructuras (II) o (III) siguientes:



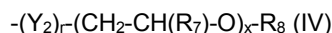
en las que:

X designa un átomo de oxígeno o un radical NR_6 ,

R_1 y R_6 designan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_5 ,

R_2 designa un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 ,

R_3 , R_4 y R_5 designan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_{30} o un radical de fórmula (IV):



Y, Y_1 y Y_2 designan, independientemente el uno del otro, un radical alquilenilo lineal o ramificado de C_2 - C_{16} ,

R_7 designa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 o un radical hidroxialquilo lineal o ramificado de C_1 - C_4 ,

R_8 designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_{30} ,

p, q y r designan, independientemente el uno del otro, o bien el valor cero, o bien el valor 1,

m y n designan, independientemente el uno del otro, un número entero que va de 0 a 100,

x designa un número entero que va de 1 a 100,

Z designa un anión de ácido orgánico o mineral,

con la condición de que:

- uno al menos de los sustituyentes R_3 , R_4 , R_5 o R_8 designe un radical alquilo lineal o ramificado de C_9 - C_{30} ,

- si m o n es diferente de cero, entonces q es igual a 1,

- si m o n son iguales a cero, entonces p o q es igual a 0.

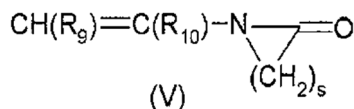
Los polímeros poli(vinillactama) según la invención pueden reticularse o no reticularse y pueden también ser unos polímeros bloques.

Preferentemente el contraión Z^- de los monómeros de fórmula (II) se selecciona entre los iones halogenuros, los iones fosfatos, el ion metosulfato, el ión tosilato.

Preferentemente, R_3 , R_4 y R_5 designan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_{30} .

Más preferiblemente, el monómero b) es un monómero de fórmula (II) para la cual, también más preferiblemente, m y n son iguales a cero.

El monómero vinillactama o alquilvinillactama es preferiblemente un compuesto de estructura (V):



5 en la que:

s designa un número entero que va de 3 a 6,

R₉ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₅,

10 R₁₀ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₅,

con la condición de que uno al menos de los radicales R₉ y R₁₀ designe un átomo de hidrógeno.

15 También más preferiblemente, el monómero (V) es la vinilpirrolidona.

Los polímeros poli(vinillactama) según la invención pueden también contener uno o varios monómeros suplementarios, preferentemente catiónicos o no iónicos.

20 A título de compuestos más particularmente preferidos según la invención, se pueden citar los terpolímeros siguientes que comprenden al menos:

a)- un monómero de fórmula (V),

25 b)- un monómero de fórmula (II) en la que p=1, q=0, R₃ y R₄ designan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₅ y R₅ designa un radical alquilo de C₉-C₂₄, y

c)- un monómero de fórmula (III) en la que R₃ y R₄ designan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁-C₅.

30 También más preferiblemente, se utilizan unos terpolímeros que comprenden, en peso, del 40 al 95% de monómero (a), del 0,1 al 55% de monómero (c) y del 0,25 al 50% de monómero (b).

35 Tales polímeros se describen en particular en la solicitud de patente WO 00/68282, cuyo contenido pertenece integralmente a la invención.

40 Como polímeros poli(vinillactama) según la invención, se utilizan en particular los terpolímeros vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida/tosilato de dodecil dimetilmetacrilamidopropilamonio, los terpolímeros vinilpirrolidona/dimetil aminopropilmetacrilamida/tosilato de cocoildimetilmetacrilamido propil amonio, los terpolímeros vinilpirrolidona/dimetilaminopropil metacrilamida/tosilato o cloruro de laurildimetilmetacrilamidopropilamonio. el terpolímero vinilpirrolidona/dimetilaminopropil metacrilamida /cloruro de lauril dimetilmetacrilamidopropilamonio se propone en agua al 20% por la compañía ISP bajo la denominación STYLEZE W20.

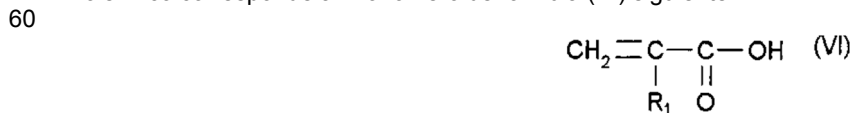
45 Los derivados de polivinillactamas asociativos de la invención pueden ser también unos copolímeros no iónicos de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena hidrófoba de los cuales se pueden citar a título de ejemplo:

- los productos ANTARON V216® o GANEX V216® (copolímero vinilpirrolidona/hexadéceno) vendidos por la compañía I.S.P.

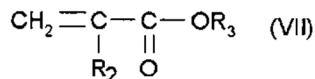
50 - los productos ANTARON V220® o GANEX V220® (copolímero vinilpirrolidona/eicoseno) vendidos por la compañía I.S.P.

55 Entre los derivados de poliácidos insaturados asociativos se pueden citar los que comprenden al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico, y al menos una unidad hidrófoba de tipo éster de alquil (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado.

Estos polímeros se seleccionan en particular entre aquellos cuya unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico corresponde al monómero de fórmula (VI) siguiente:



en la que, R_1 designa H o CH_3 o C_2H_5 , es decir unas unidades ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico, y cuya unidad hidrófoba de tipo éster de alquilo ($C_{10}-C_{30}$) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de fórmula (VII) siguiente:



en la que, R_2 designa H o CH_3 o C_2H_5 (es decir unas unidades acrilatos, metacrilatos o etacrilatos) y preferentemente H (unidades acrilatos) o CH_3 (unidades metacrilatos), designando R_3 un radical alquilo de $C_{10}-C_{30}$, y preferentemente de $C_{12}-C_{22}$.

Unos ésteres de alquilo ($C_{10}-C_{30}$) de ácidos carboxílicos insaturados comprenden, por ejemplo, el acrilato de laurilo, el acrilato de estearilo, el acrilato de decilo, el acrilato de isodecilo, el acrilato de dodecilo, y los metacrilatos que corresponden, el metacrilato de laurilo, el metacrilato de estearilo, el metacrilato de decilo, el metacrilato de isodecilo, y el metacrilato de dodecilo.

Unos polímeros aniónicos de este tipo son, por ejemplo, descritos y preparados, según las patentes US-3 915 921 y 4 509 949.

En este tipo de polímeros asociativos aniónicos, se utilizan más particularmente unos polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

(i) esencialmente el ácido acrílico,

(ii) un éster de fórmula (VII) descrita anteriormente y en la que R_2 designa H o CH_3 , designando R_3 un radical alquilo que tiene de 12 a 22 átomos de carbono,

(iii) y un agente reticulante, que es un monómero insaturado polietilénico copolimerizable bien conocido, como el ftalato de dialilo, el (met)acrilato de alilo, el divinilbenceno, el dimetacrilato de (poli)etilenglicol, y la metilen-bis-acrilamida.

Entre este tipo de polímeros asociativos aniónicos, se prefieren aquellos constituidos del 95 al 60% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), del 4 al 40% en peso de acrilato de alquilo de $C_{10}-C_{30}$ (unidad hidrófoba), y del 0 al 6% en peso de monómero polimerizable reticulante, o bien los constituidos del 98 al 96% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), del 1 al 4% en peso de acrilato de alquilo de $C_{10}-C_{30}$ (unidad hidrófoba), y del 0,1 al 0,6% en peso de monómero polimerizable reticulante tal como los descritos anteriormente.

Entre dichos polímeros anteriores, se prefieren muy particularmente los productos vendidos por la compañía GOODRICH bajo las denominaciones comerciales PEMULEN TR1®, PEMULEN TR2®, CARBOPOL 1382®, y también más preferiblemente el PEMULEN TR1®, y el producto vendido por la compañía S.E.P.I.C. bajo la denominación COATEX SX®.

Entre los derivados de poliácidos insaturados asociativos se pueden citar también aquellos que comprenden entre sus monómeros un ácido carboxílico de insaturación α,β -monoetilénica y un éster de ácido carboxílico de insaturación α,β -monoetilénica y de un alcohol graso oxialquileno.

Preferiblemente, estos compuestos comprenden también como monómero un éster de ácido carboxílico de insaturación α,β -monoetilénica y de alcohol de C_1-C_4 .

A título de ejemplos de este tipo de compuestos, se puede citar ACULYN 22® vendido por la compañía ROHM y HAAS, que es un terpolímero ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquileno.

La concentración del o de los polímeros asociativos presentes en la composición según la invención puede variar entre el 0,01 y el 10% en peso, más particularmente entre del 0,1 al 5% en peso, con respecto al peso de la composición.

En el caso en el que la composición esté lista para su uso, es decir que comprende además al menos un agente oxidante, la concentración del o de los polímeros asociativos presentes en dicha composición lista para el uso, representa del 0,0025 al 10% en peso, más particularmente del 0,025 al 10% en peso, con respecto al peso total de la composición lista para el uso.

La composición según la invención comprende además, a título de elemento constitutivo esencial, al menos un colorante fluorescente particular.

Por colorante fluorescente, se entiende en el sentido de la presente invención un colorante que es una molécula que tiñe por sí misma, y por lo tanto absorbe la luz del espectro visible y eventualmente del ultravioleta (longitudes de onda que va de 360 a 760 nanómetros) pero que, al contrario de 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 se diferencia de un agente aclarante óptico. Los agentes aclarantes ópticos denominados generalmente blanqueantes ópticos, o "brighteners", o "fluorescent brighteners", o "fluorescent brightening agents", o "fluorescent whitening agents", o "whiteners", o también "fluorescent whiteners" en terminología anglosajona, son unos compuestos transparentes incoloros, que no colorean, ya que no absorben en la luz visible, sino únicamente en los ultravioletas (longitudes de onda que va 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 la luz puramente fluorescente con predominio de azul (longitudes de onda que va de 400 a 500 nanómetros).

Finalmente, el colorante fluorescente utilizado en la composición es soluble en el medio de la composición. Se precisa que el colorante fluorescente sea diferente con respecto a un pigmento fluorescente que no es soluble en el medio de la composición.

Más particularmente, el colorante fluorescente utilizado en el ámbito de la presente invención, eventualmente neutralizado, es soluble en el medio de la composición a al menos 0,001 g/l, más particularmente a al menos 0,5 g/l, preferentemente a al menos 1 g/l y según un modo de realización también más preferido, a al menos 5 g/l a la temperatura comprendida entre 15 y 25°C.

Por otro lado, según una característica de la invención, la composición no comprende, a título de colorante fluorescente, un 2-[2-(4-dialquilamino)fenil etenil]-1 alquil piridinio en el que el radical alquilo del núcleo piridinio representa un radical metilo, etilo, el del núcleo bencénico representa un radical metilo, y en el que el contraión es un halogenuro.

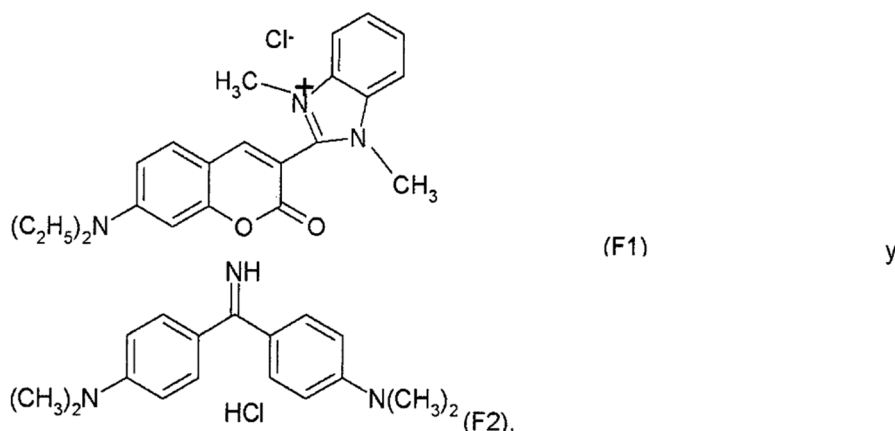
Conforme a un modo de realización también más particular de la invención, la composición no comprende, a título de colorante fluorescente, un compuesto seleccionado entre los colorantes fluorescentes heterocíclicos monocatiónicos azoicos, azometínicos o metínicos.

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

Preferentemente, los colorantes fluorescentes de la invención llevan a un máximo de reflectancia que se sitúa en la gama de longitud de onda que va de 500 a 650 nanómetros, y preferentemente en la gama de longitud de onda que va de 550 a 620 nanómetros.

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

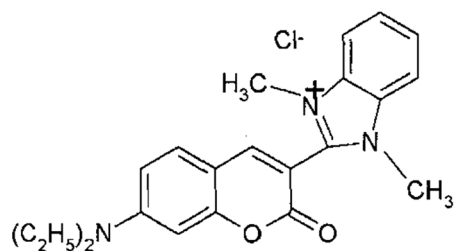
Los colorantes fluorescentes utilizados se seleccionan entre los colorantes fluorescentes que pertenecen a las familias siguientes: las naftalimidas; los colorantes fluorescentes policatiónicos de tipo azometínico, o metínico,



solos o en mezcla.

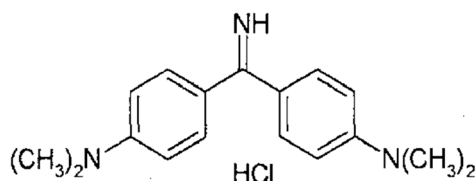
Más particularmente, se pueden citar entre estos:

- el Jaune Brilliant B6GL comercializado por la compañía SANDOZ y de estructura siguiente:



(F1)

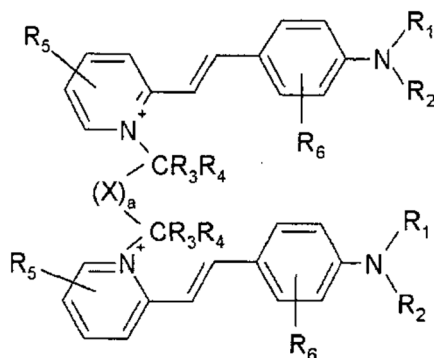
5 - el Basic Yellow 2, o Auramina O comercializado por las compañías PROLABO, ALDRICH o CARLO ERBA y de estructura siguiente:



(F2)

10 - monoclóhidrato de 4,4'-(imidocarbonil)bis(N,N-dimetilanilina) – número CAS 2465-27-2.

Se pueden citar también los compuestos de fórmula siguiente:

n Y⁻

15 en la que:

R₁, R₂, idénticos o diferentes, representan:

* un átomo de hidrógeno;

* un radical alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo y/o grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

* un radical arilo o arilalquilo, teniendo el grupo arilo 6 átomos de carbono y teniendo el radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; estando el radical arilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo lineales o ramificados que comprenden 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpidos y/o sustituidos con al menos un heteroátomo y/o grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

* R₁ y R₂ pueden eventualmente estar enlazados a fin de formar un heterociclo con el átomo de nitrógeno y comprende uno o varios otros heteroátomos, estando el heterociclo eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo lineal o ramificado, que comprende preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y estando eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

- R₁ o R₂ pueden eventualmente introducirse en un heterociclo que comprende el átomo de nitrógeno y uno de los átomos de carbono del grupo fenilo que lleva dicho átomo de nitrógeno;

R₃, R₄, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;

R₅, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpido con al menos un heteroátomo;

R₆, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido y/o interrumpido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que lleva al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

X representa:

* un radical alquilo, lineal o ramificado que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, o alqueno que comprende de 2 a 14 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

* un radical heterocíclico que comprende 5 o 6 miembros, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un heteroátomo; con al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un heteroátomo; con al menos un átomo de halógeno;

- un radical aromático o diaromático condensado o no, separado o no por un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, estando el o los radicales arilo eventualmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno o con al menos un radical alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono eventualmente sustituido y/o interrumpido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que lleva al menos un heteroátomo;

* un radical dicarbonilo;

* pudiendo el grupo X tener una o varias cargas catiónicas;

siendo a igual a 0 o 1;

Y⁻, idénticos o no, representan un anión orgánico o mineral;

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

Se recuerda que los términos heteroátomos, representan un átomo de oxígeno o de nitrógeno. Entre los grupos que tienen tales átomos, se puede citar entre otros los grupos hidroxilo, alcoxi, carbonilo, amino, amonio, amida (-N-CO-), carboxilo (-O-CO- o -CO-O-).

En lo que se refiere a los grupos alquenos, estos últimos comprenden uno o varios enlaces carbono-carbono insaturados (-C=C-), y preferentemente un solo doble enlace carbono-carbono.

En esta fórmula general, los radicales R₁ y R₂, idénticos o no, representan más particularmente:

* un átomo de hidrógeno;

* un radical alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido con un átomo de oxígeno o eventualmente sustituido con al menos un radical hidroxilo, amino, amonio, de un átomo de cloro o de flúor;

* un radical bencilo, fenilo, eventualmente sustituido por un radical alquilo o alcoxi que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 1 o 2 átomos de carbono;

* con el átomo de nitrógeno, un radical heterocíclico del tipo pirrolo, pirrolidino, imidazolino, imidazolo, imidazolio, pirazolino, piperazino, morfolino, morfolo, pirazolo, triazolo, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpido y/o sustituido con un átomo de nitrógeno y/o de oxígeno y/o un grupo que tiene un átomo de nitrógeno y/o de oxígeno.

En lo que se refiere a los radicales amino o amonio antes citados, los radicales llevados por el átomo de nitrógeno pueden o no ser idénticos y representar más particularmente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente de C₁-C₄, un radical arilalquilo en el que, más especialmente, el radical arilo comprende 6 átomos de carbono y el radical alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

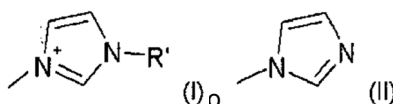
Según un modo de realización ventajosa de la invención, los radicales R_1 y R_2 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno; un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_6 ; un radical alquilo de C_2-C_6 sustituido con un radical hidroxilo; un radical alquilo de C_2-C_6 que tiene un grupo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

Preferentemente, los radicales R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_6 tales como los radicales metilo, etilo, n-butilo, n-propilo; el 2-hidroxietilo; un radical alquiltrimetilamonio o alquiltriethylamonio, siendo el radical alquilo lineal de C_2-C_6 ; un radical (di)alquilmetilamino o (di)alquilotilamino, siendo el radical alquilo lineal de C_2-C_6 ; $-CH_2CH_2Cl$; $-(CH_2)_n-OCH_3$ o $-(CH_2)_n-OCH_2CH_3$ con n un número entero que varía de 2 a 6; $-CH_2CH_2-OCOCH_3$; $-CH_2CH_2COOCH_3$.

Preferentemente, los radicales R_1 y R_2 , idénticos o no, y preferentemente idénticos, representan un radical metilo, un radical etilo.

Los radicales R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, pueden también representar un radical heterocíclico del tipo pirrolidino, 3-amino pirrolidino, 3-(dimetil)amino pirrolidino, 3-(trimetil)amino pirrolidino, 2,5-dimetilpirrolo, el 1H-imidazol, 4-metil piperazino, 4-bencil piperazino, morfolo, 3,5-(ter-butyl)-1H-pirazolo, 1H-pirazolo, 1H-1,2,4-triazolo.

Los radicales R_1 y R_2 , idénticos o diferentes, pueden también enlazarse con el fin de formar un heterociclo de fórmulas (I) y (II) siguientes:



en las que R' representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_3 , $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2OCH_3$.

Conforme a un modo de realización más particular de la invención, R_5 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o de cloro, un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpido con un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

Se precisa que el sustituyente R_5 , si es diferente del hidrógeno, se encuentra ventajosamente en la posición o posiciones 3 y/o 5 con respecto al carbono del anillo que lleva el nitrógeno sustituido con los radicales R_1 y R_2 , y preferentemente 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 de C_1-C_4 ; $-O-R_{51}$, representando R_{51} un radical alquilo lineal de C_1-C_4 ; $-R_{52}-O-CH_3$, representando R_{52} un radical alquilo lineal de C_2-C_3 ; $-R_{53}-N(R_{54})_2$ en la que R_{53} representa un radical alquilo lineal de C_2-C_3 , R_{54} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo.

Preferentemente, R_5 , idénticos o no, representan el hidrógeno, un metilo, un metoxi, y preferentemente, 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 de C_1-C_4 ; $-X$, representando X un átomo de cloro, de bromo o de flúor; $-R_{61}-O-R_{62}$, representando R_{61} un radical alquilo lineal en C_2-C_3 y R_{62} representa el radical metilo; $-R_{63}-N(R_{64})_2$, representando R_{63} un radical alquilo lineal en C_2-C_3 , R_{64} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, $-N(R_{65})_2$ en la que R_{65} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal de C_2-C_3 ; $-NHCOR_{66}$, representando R_{66} un radical alquilo de C_1-C_2 , un radical cloroalquilo de 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 de C_1-C_2 .

Se precisa que el sustituyente R_6 , si es diferente del hidrógeno, se encuentre preferentemente en la posición 2 y/o 4 con respecto al átomo de nitrógeno del anillo piridinio, y preferentemente 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 preferentemente, R_6 representa un átomo de hidrógeno.

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

Como se ha indicado antes, X representa:

5 * un radical alquilo, lineal o ramificado que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, o alqueniilo que comprende de 2 a 14 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo, con al menos un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o con al menos un átomo de halógeno;

10 * un radical heterocíclico que comprende 5 o 6 miembros, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, con al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un heteroátomo; con al menos un átomo de halógeno;

15 * un radical aromático o diaromático condensado o no, separado o no con un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, estando el o los radicales arilos eventualmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno o con al menos un radical alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono eventualmente sustituido y/o interrumpido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que comprende al menos un heteroátomo;

* un radical dicarbonilo.

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

25 Así, X puede representar un radical alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, o alqueniilo que comprende de 2 a 14 átomos de carbono, y puede sustituirse y/o interrumpirse con uno o varios átomos de oxígeno y/o de nitrógeno, y/o con uno o varios grupos que tienen al menos un heteroátomo, y/o con un átomo de flúor, de cloro.

30 Entre los grupos de este tipo, se pueden citar muy particularmente los grupos hidroxilo, alcoxi (con en particular un radical R de tipo alquilo de C₁-C₄), amino, amonio, amida, carbonilo, carboxilo (-COO-, -O-CO-) con en particular un radical de tipo alquiloxi.

Se señala que el átomo de nitrógeno, si está presente, puede encontrarse en una forma cuaternizada o no. En este caso, el o los dos otros radicales llevados por el átomo de nitrógeno cuaternizado o no, son idénticos o no, y pueden ser un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄, preferentemente el metilo.

35 Según otra variante, el grupo X representa un radical heterocíclico que comprende 5 o 6 miembros, del tipo imidazolo, pirazolo, triazino, piridino, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, más particularmente de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono; con al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido con un grupo que comprende al menos un heteroátomo (preferentemente un radical hidroxilo), o con un átomo de halógeno. Se señala que el grupo amino está preferentemente enlazado al heterociclo.

45 Conforme a otra posibilidad, el grupo X representa un radical aromático (que comprende preferentemente 6 átomos de carbono) o diaromático condensado o no (que comprende en particular de 10 a 12 átomos de carbono), separado o no con un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, estando el o los radicales arilos eventualmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno y/o con al menos un radical alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido con al menos un átomo de oxígeno y/o de nitrógeno, y/o un grupo que comprende al menos un heteroátomo (como un radical carbonilo, carboxilo, amida, amino, amonio).

50 Se señala que el radical aromático, preferentemente un radical fenilo, está enlazado a los grupos CR₃R₄ por medio de enlaces en las posiciones 1,2; 1,3 o 1,4, preferiblemente en las posiciones 1,3 y 1,4. Si el radical fenilo enlazado por medio de enlaces en las posiciones 1,4, tiene uno o dos sustituyentes, este o estos últimos están situados preferentemente en la posición 1,4 con respecto a uno de los grupos CR₃R₄. Si el radical fenilo enlazado por medio de enlaces en las posiciones 1,3, tiene uno o dos sustituyentes, este o estos últimos están situados preferentemente en la posición 1 y/o 3 con respecto a uno de los grupos CR₃R₄.

60 En el caso en el que el radical es diaromático, es preferentemente no condensado y comprende dos radicales fenilos separados o no por un enlace simple (bien un carbono de cada uno de los dos anillos) o por un radical alquilo, preferentemente de tipo CH₂ o C(CH₃)₂. De manera preferida, los radicales aromáticos no tienen un sustituyente.

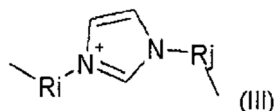
Se señala que dicho radical diaromático se enlaza a los grupos CR₃R₄ por medio de enlaces en las posiciones 4,4'.

65 A título de ejemplos de grupos X convenientes, se pueden citar en particular los radicales alquilo lineales o ramificados que comprende de 1 a 13 átomos de carbono tales como metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, pentileno, hexileno; el 2-hidroxipropileno, el 2-hidroxil n-butileno; los radicales alquilenos de C₁-C₁₃,

sustituídos o interrumpidos con uno o varios átomos de nitrógeno y/o de oxígeno, y/o unos grupos que tienen al menos un heteroátomo (hidroxilo, amino, amonio, carbonilo, carboxilo, por ejemplo) tales como $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, el 1,6-didéoxi-d-mannitol, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CO}-\text{CO}-$, el 3,3-dimetilpentileno, el 2-acetoxietileno, el butileno 1,2,3,4 tetraol; $-\text{CH}=\text{CH}-$; los radicales aromáticos o diaromáticos sustituidos con uno o varios radicales alquilo, con uno o varios grupos que tienen al menos un heteroátomo y/o con uno o varios átomos de halógeno, tales como el 1,4-fenileno, el 1,3-fenileno, el 1,2-fenileno, el 2,6-fluorobenceno, el 4,4'-bifenileno, el 1,3-(5-metilbenceno), el 1,2-bis(2-metoxi)benceno, el bis(4-fenil)metano, el 3,4 benzoato de metilo, el 1,4-bis(amido metil)fenilo; los radicales de tipo heterocíclicos como la piridina, o derivado tal como la 2,6-bispiridina, el imidazol, el imidazolio, la triazina.

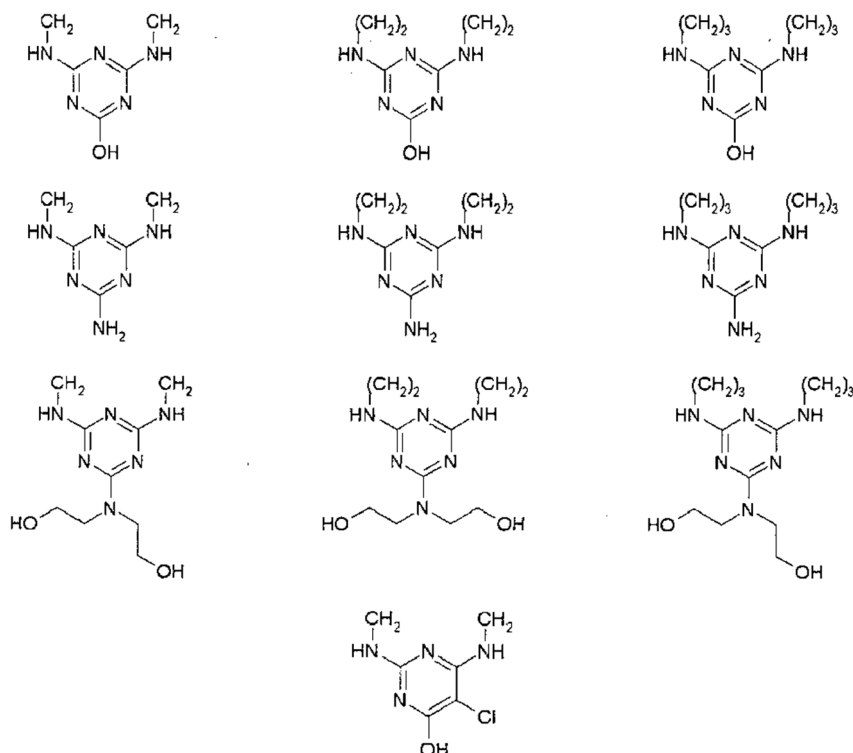
X representa, según un modo de realización más particular de la invención, un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{13} ; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$; $-\text{Ra}-\text{O}-\text{Rb}-$, representando Ra un radical alquilo lineal de C_2-C_6 y Rb representa un radical alquilo lineal de C_1-C_2 ; $-\text{Rc}-\text{N}(\text{Rd})-\text{Re}-$, representando Rc un radical alquilo de C_2-C_9 , representando Rd un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1-C_2 y representando Re un radical alquilo de C_1-C_6 ; $-\text{Rf}-\text{N}^+(\text{Rg})_2-\text{Rh}-$, representando Rf un radical alquilo lineal en C_2-C_9 , Rg, preferentemente idénticos, representan un radical alquilo de C_1-C_2 , Rh representa un radical alquilo lineal de C_1-C_6 ; $-\text{CO}-\text{CO}-$.

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

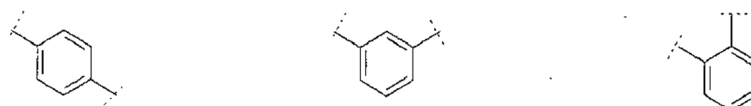


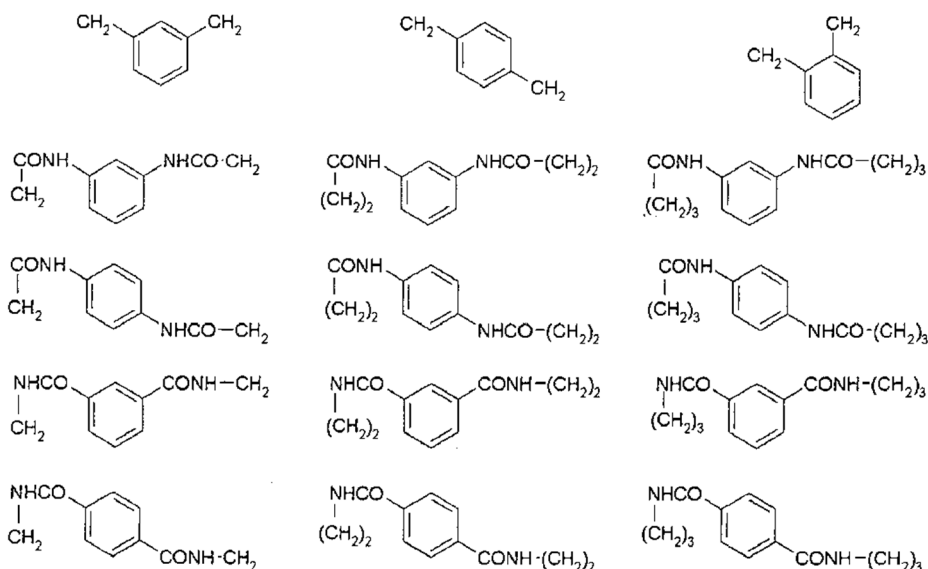
en la que Ri y Rj, idénticos o no, representan un radical alquilo lineal de C_1-C_6 ;

X puede también seleccionarse 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 existen varios aniones Y, estos últimos pueden o no ser idénticos.

Entre los aniones de origen mineral, se pueden citar sin intención de limitarse a ellos los aniones que provienen de átomos de halógeno, tales como los cloruros, preferentemente los yoduros, los sulfatos o bisulfatos, los nitratos, los fosfatos, los hidrogenofosfatos, los dihidrogenofosfatos, los carbonato, los bicarbonatos.

Entre los aniones de origen orgánico, se pueden citar los aniones que provienen de las sales de ácidos mono- o policarboxílicos, sulfónicos, sulfúricos, saturados o no, aromáticos o no, eventualmente sustituidos con al menos un radical hidroxilo, amino, o átomos de halógeno. A título de ejemplos no limitativos, convienen los acetatos, hidroxiacetatos, aminoacetatos, (tri)cloroacetatos, benzoxiacetatos, propionatos y derivados que tienen un átomo de cloro, fumaratos, oxalatos, acrilatos, malonatos, succinatos, lactatos, tartratos, glicolatos, citratos, los benzoatos y derivados que tienen un radical metilo o amino, los alquilsulfatos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, toluenosulfonatos, etc.

Preferentemente, el o los aniones Y, idénticos o no, se seleccionan entre el cloro, el sulfato, el metosulfato, el etosulfato.

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

Preferentemente, los compuestos fluorescentes que se acaban de detallar son unos compuestos simétricos.

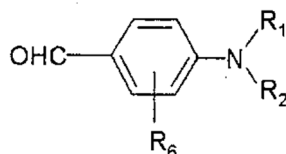
Estos compuestos pueden sintetizarse haciendo reaccionar en una primera etapa α -picolina con un reactivo que comprende dos grupos salientes que pueden seleccionarse entre los átomos de halógeno, preferentemente el bromo, eventualmente el cloro, o los grupos de tipo toilsulfonilo o metilsulfonilo.

Esta primera etapa puede tener lugar en presencia de un disolvente, aunque no es obligatorio, como por ejemplo la dimetilformamida.

El número de moles de α -picolina es generalmente cercano a 2 para un mol de reactivo que comprende los grupos salientes.

Además, la reacción se realiza habitualmente en reflujo del reactivo y/o del disolvente si está presente.

El producto procedente de esta primera etapa se pone después en contacto con un aldehído que corresponde a la fórmula siguiente:



en la que R_1 , R_2 y R_6 tienen los mismos significados que anteriormente indicados. Ahí también, la reacción puede efectuarse en presencia de un disolvente apropiado, preferentemente en reflujo.

- 5 Se señala que los radicales R_1 y R_2 del aldehído pueden tener el significado indicado en la fórmula general detallada antes.

Es también posible utilizar un aldehído para el cual dichos radicales representan unos átomos de hidrógeno y efectuar, conforme a métodos clásicos, la sustitución de estos átomos de hidrógeno por unos radicales apropiados tales como los descritos en la fórmula general una vez terminada la segunda etapa.

Se podrá hacer referencia en particular a unas síntesis tales como se describen en el documento US 4256458.

- 15 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 de uno o varios disolventes orgánicos habituales.

Entre los disolventes convenientes, se pueden citar más particularmente, los alcoholes tales como el alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el alcohol bencílico, y el alcohol fenilético, o los glicoles o éteres de glicol tales como, por ejemplo, los éteres monometílico, monoetílico y monobutílico de etilenglicol, el propilenglicol o sus éteres tales como, por ejemplo, el monometiléter de propilenglicol, el butilenglicol, el dipropilenglicol así como los alquileteres de dietilenglicol como por ejemplo, el monoetiléter o el monobutiléter de dietilenglicol, o también los polioles como el glicerol. Se pueden utilizar también utilizar como disolvente los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles, y las mezclas de todos estos compuestos.

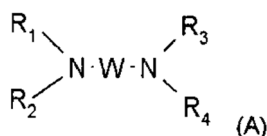
Los disolventes habituales descritos anteriormente, si están presentes, representan habitualmente del 1 al 40% en peso, más preferiblemente del 5 al 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

El pH de la composición conforme a la invención está generalmente comprendido entre 3 y 12 aproximadamente, y preferentemente entre 5 y 11 aproximadamente.

- 35 Se puede ajustar al valor deseado mediante agentes acidificantes o alcalinizantes.

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

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



en la que W es un resto de propileno eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C_1 - C_6 ; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1 - C_6 o hidroxialquilo de C_1 - C_6 .

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

- 55 Convienen en particular los colorantes directos bencénicos nitrados rojos o anaranjados siguientes:

- el 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(γ -hidroxipropil)aminobenceno,
- el N-(β -hidroxietil)amino-3-nitro-4-aminobenceno,
- el 1-amino-3-metil-4-N-(β -hidroxietil)amino-6-nitrobenceno,

- el 1-hidroxi-3-nitro-4-N-(β -hidroxietil)aminobenceno,
- el 1,4-diamino-2-nitrobenceno,
- 5 - el 1-amino-2-nitro-4-metilaminobenceno,
- la N-(β -hidroxietil)-2-nitro-parafenilendiamina,
- el 1-amino-2-nitro-4-(β -hidroxietil)amino-5-clorobenceno,
- 10 - la 2-nitro-4-amino-difenilamina,
- el 1-amino-3-nitro-6-hidroxibenceno,
- 15 - el 1-(β -aminoetil)amino-2-nitro-4-(β -hidroxietiloxi)benceno,
- el 1-(β , γ -dihidroxipropil)oxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)aminobenceno,
- el 1-hidroxi-3-nitro-4-aminobenceno,
- 20 - el 1-hidroxi-2-amino-4,6-dinitrobenceno,
- el 1-metoxi-3-nitro-4-(β -hidroxietil)amino benceno,
- 25 - la 2-nitro-4'-hidroxidifenilamina,
- el 1-amino-2-nitro-4-hidroxi-5-metilbenceno.

La composición conforme a la invención puede también comprender, en adición o en sustitución de estos colorantes bencénicos nitrados, uno o varios colorantes directos adicionales seleccionados entre los colorantes bencénicos nitrados amarillos, amarillo-verde, azules o violetas, los colorantes azoicos, los colorantes antraquinónicos, naftoquinónicos o benzoquinónicos, los colorantes indigoídes, o los colorantes derivados del triarilmetano.

Estos colorantes directos adicionales pueden ser, en particular, unos 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 unos colorantes directos ácidos entre los cuales se pueden más particularmente citar los colorantes conocidos en el COLOR INDEX, 3ª edición, bajo las denominaciones "Acid Orange 7", "Ácido 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 las solicitudes de patente WO 95/01772, WO 95/15144 y EP-A-0 714 954 y cuyo contenido pertenece íntegramente a la presente invención.

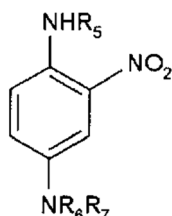
Entre los colorantes directos adicionales bencénicos nitrados amarillos y amarillo-verde, se pueden citar por ejemplo los compuestos seleccionados entre:

- el 1- β -hidroxietiloxi-3-metilamino-4-nitrobenceno,
- el 1-metilamino-2-nitro-5-(β , γ -dihidroxipropil)oxibenceno,
- 50 - el 1-(β -hidroxietil)amino-2-metoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-(β -aminoetil)amino-2-nitro-5-metoxi-benceno,
- el 1,3-di(β -hidroxietil)amino-4-nitro-6-clorobenceno,
- 55 - el 1-amino-2-nitro-6-metil-benceno,
- el 1-(β -hidroxietil)amino-2-hidroxi-4-nitrobenceno,
- 60 - la N-(β -hidroxietil)-2-nitro-4-trifluorometilanilina,
- el ácido 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitro-bencenosulfónico,
- el ácido 4-etilamino-3-nitro-benzoico,
- 65 - el 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitro-clorobenceno,

- el 4-(β -hidroxietil)amino-3-nitro-metilbenceno,
- el 4-(β , γ -dihidroxipropil)amino-3-nitro-trifluorometilbenceno,
- el 1-(β -urédietil)amino-4-nitrobenceno,
- el 1,3-diamino-4-nitrobenceno,
- el 1-hidroxi-2-amino-5-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-[tris(hidroximetil)metil]amino-5-nitro-benceno,
- el 1-(β -hidroxietil)amino-2-nitrobenceno,
- la 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:

- el 1-(β -hidroxietil)amino-4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno,
- el 1-(γ -hidroxipropil)amino 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno,
- el 1-(β -hidroxietil)amino 4-(N-metil, N-(β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno,
- el 1-(β -hidroxietil)amino 4-(N-etil, N-(β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno,
- el 1-(β , γ -dihidroxipropil)amino 4-(N-etil, N-(β -hidroxietil)amino 2-nitrobenceno,
- las 2-nitroparafenilendiaminas de fórmula siguiente:



en la que:

- R_6 representa un radical alquilo de C_1 - C_4 , 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 -dihidroxipropilo, representando uno al menos de los radicales R_6 , R_7 o R_5 un radical γ -hidroxipropilo y no pudiendo R_6 y R_7 designar simultáneamente un radical β -hidroxietilo cuando R_6 es un radical γ -hidroxipropilo, tales como los descritos en el documento FR 2 692 572.

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

Cuando se destina a la coloración por oxidación, la composición conforme a la invención comprende, además del o de los colorantes fluorescentes, al menos una base de oxidación seleccionada entre las bases de oxidación clásicamente utilizadas para la coloración por oxidación y entre las cuales se pueden citar en particular las parafenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles y las bases heterocíclicas y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

Entre las parafenilendiaminas, se pueden citar más particularmente a título de ejemplo, la parafenilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-cloro parafenilendiamina, la 2,3-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dimetil parafenilendiamina, la 2,6-dietil parafenilendiamina, la 2,5-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dimetil parafenilendiamina, la N,N-dietil parafenilendiamina, la N,N-dipropil parafenilendiamina, la 4-amino N,N-dietil 3-metil anilina, la N,N-bis-(β -hidroxietil) parafenilendiamina, la 4-N,N-bis-(β -hidroxietil)amino 2-metil anilina, la 4-N,N-bis-(β -

hidroxietil)amino 2-cloro anilina, la 2-β-hidroxietil parafeñilendiamina, la 2-fluoro parafeñilendiamina, la 2-isopropil parafeñilendiamina, la N-(β-hidroxipropil) parafeñilendiamina, la 2-hidroximetil parafeñilendiamina, la N,N-dimetil 3-metil parafeñilendiamina, la N,N-(etil, β-hidroxietil) parafeñilendiamina, la N-(β,γ-dihidroxipropil) parafeñilendiamina, la N-(4'-aminofenil) parafeñilendiamina, la N-fenil parafeñilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi parafeñilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi parafeñilendiamina, la N-(β-metoxietil) parafeñilendiamina y la 4'-aminofenil 1-(3-hidroxi)pirrolidina, y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

Entre las parafeñilendiaminas citadas anteriormente, se prefieren muy particularmente la parafeñilendiamina, la paratoluilendiamina, la 2-isopropil parafeñilendiamina, la 2-β-hidroxietil parafeñilendiamina, la 2-β-hidroxietiloxi parafeñilendiamina, la 2,6-dimetil parafeñilendiamina, la 2,6-dietil parafeñilendiamina, la 2,3-dimetil parafeñilendiamina, la N,N-bis-(β-hidroxietil) parafeñilendiamina, la 2-cloro parafeñilendiamina, la 2-β-acetilaminoetiloxi parafeñilendiamina, y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

Entre las bis-fenilalquilendiaminas, se pueden citar más particularmente a título de ejemplo, el N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) etilendiamina, la N,N'-bis-(4'-aminofenil) tétrametilendiamina, la N,N'-bis-(β-hidroxietil) N,N'-bis-(4'-aminofenil) tétrametilendiamina, la N,N'-bis-(4'-metil-aminofenil) tétrametilendiamina, 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.

Entre los para-aminofenoles, se pueden citar más particularmente a título de ejemplo, el para-aminofenol, el 4-amino 3-metil fenol, el 4-amino 3-fluoro fenol, el 4-amino 3-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metil fenol, el 4-amino 2-hidroximetil fenol, el 4-amino 2-metoximetil fenol, el 4-amino 2-aminometil fenol, el 4-amino 2-(β-hidroxietil aminometil) fenol, el 4-amino 2-fluoro fenol, y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

Entre los orto-aminofenoles, se pueden citar más particularmente a título de ejemplo, el 2-amino fenol, el 2-amino 5-metil fenol, el 2-amino 6-metil fenol, el 5-acétamido 2-amino fenol, y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

Entre las bases heterocíclicas, se pueden citar más particularmente a título 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.

Cuando se utilizan, la o los bases de oxidación representan preferentemente del 0,0005 al 12% en peso aproximadamente del peso total de la composición, y también más preferiblemente del 0,005 al 6% en peso aproximadamente de este peso.

Cuando se destinan a la coloración por oxidación, la composición conforme a la invención puede también comprender, además de los colorantes fluorescentes y de las bases de oxidación, al menos un acoplador a fin de modificar o enriquecer de reflejos los matices obtenidos utilizando los colorantes fluorescentes y la o las bases de oxidación.

Los acopladores utilizables en la composición conforme a la invención se pueden seleccionar entre los acopladores utilizados de manera clásica en coloración por oxidación y entre los cuales se pueden citar en particular las metafeñilendiaminas, los meta-aminofenoles, los metadifenoles y los acopladores heterocíclicos y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

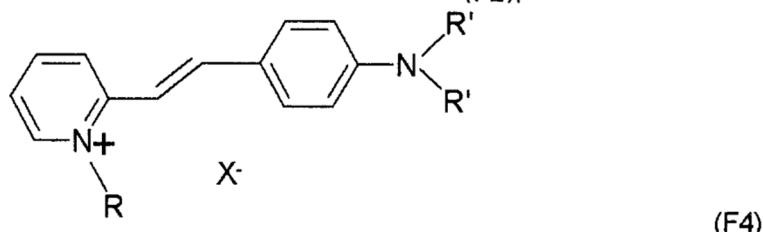
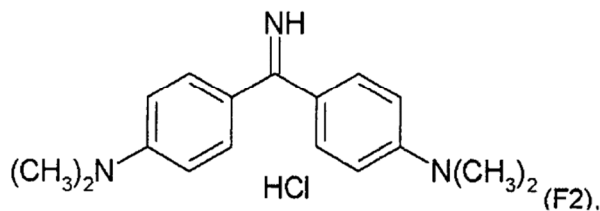
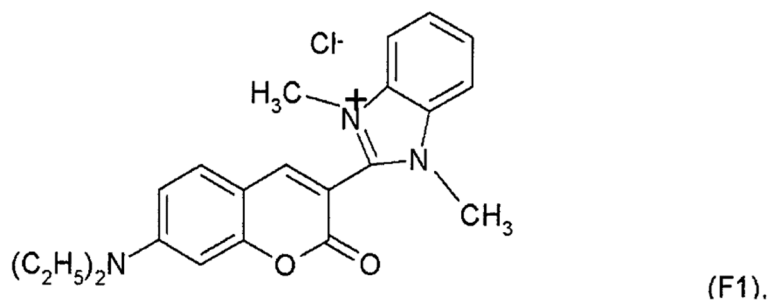
Estos acopladores se seleccionan más particularmente entre el 2-metil 5-amino fenol, el 5-N-(β-hidroxietil)amino 2-metil fenol, el 3-amino fenol, el 1,3-dihidroxi benceno, el 1,3-dihidroxi 2-metil benceno, el 4-cloro 1,3-dihidroxi benceno, el 2,4-diamino 1-(β-hidroxietiloxi) benceno, el 2-amino 4-(β-hidroxietilamino) 1-metoxi benceno, el 1,3-diamino benceno, el 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxi) propano, el sesamol, el α-naftol, el 6-hidroxi indol, el 4-hidroxi indol, el 4-hidroxi N-metil indol, la 6-hidroxi indolina, la 2,6-dihidroxi 4-metil piridina, la 1-H 3-metil pirazol 5-ona, la 1-fenil 3-metil pirazol 5-ona, el 2,6-dimetil pirazol [1,5-b]-1,2,4-triazol, el 2,6-dimetil [3,2-c]-1,2,4-triazol, el 6-metil pirazolo [1,5-a]-bencimidazol, y sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

Cuando están presentes, el o los acopladores representan preferiblemente del 0,0001 al 10% en peso, y también más preferiblemente del 0,005 al 5% en peso, del peso total de la composición.

De manera general, las sales de adición con un ácido utilizables en el ámbito de las composiciones de la invención (bases de oxidación y acopladores) se seleccionan en particular entre los clorhidratos, los bromhidratos, los sulfatos, los citratos, los succinatos, los tartratos, los tosilatos, los bencenosulfonatos, los lactatos y los acetatos.

Las sales de adición con un agente alcalino utilizables en el ámbito de las composiciones de la invención (bases de oxidación y acopladores) se seleccionan en particular entre las sales de adición con los metales alcalinos o alcalinotérreos, con el amoniaco, con las aminas orgánicas de las cuales las alcanolaminas y los compuestos de fórmula (VIII).

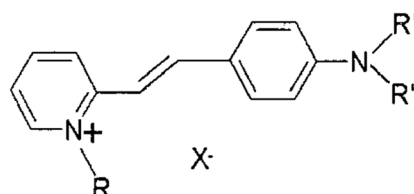
- La composición conforme a la invención puede también comprender diversos adyuvantes utilizados clásicamente, tales como unos agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos diferentes de los de la invención o sus mezclas, unos agentes espesantes minerales, unos agentes antioxidantes, unos agentes de penetración, unos agentes secuestrantes, unos perfumes, unos tampones, unos agentes dispersantes, unos agentes de acondicionamiento tales como por ejemplo unos cationes, unas siliconas no volátiles, modificadas o no modificadas, unos agentes filmógenos, unas ceramidas, unos agentes conservantes, unos agentes estabilizantes, unos agentes opacificantes.
- 5 Se podrá también añadir unos polímeros espesantes orgánicos no asociativos.
- Cuando uno o varios agentes tensioactivos están presentes, preferentemente de tipo no iónico, aniónico o también anfótero, su contenido representa del 0,01 al 30% en peso con respecto al peso de la composición.
- 15 Por supuesto, el experto en la técnica tendrá cuidado en seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente relacionadas con la composición conforme a la invención no estén, o no lo estén sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.
- 20 La composición según la invención puede presentarse en diversas formas, tales como en forma de líquidos, champús, cremas, geles, o 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 comprendido en un medio acuoso cosméticamente aceptable.
- 25 En la composición según la invención, cuando se utilizan una o varias bases de oxidación, eventualmente en presencia de uno o varios acopladores, o cuando se utilizan el o los colorantes fluorescentes en el ámbito de una coloración directa aclarante, entonces la composición conforme a la invención puede además contener al menos un agente oxidante.
- 30 El agente oxidante se puede seleccionar por ejemplo entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales tales como los perboratos y persulfatos, y las enzimas tales como las peroxidasas y las oxido-reductasas de dos a cuatro electrones. La utilización del peróxido de hidrógeno o de las enzimas es particularmente preferida.
- 35 La invención tiene también por objeto la utilización de una composición para teñir con un efecto aclarante las materias queratínicas humanas, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en dicho medio y al menos un polímero asociativo seleccionado entre los derivados de poliuretanos asociativos, los derivados de celulosas asociativos, los derivados de polivinillactamas asociativos y los derivados de poliácidos insaturados asociativos, dicho colorante fluorescente se selecciona entre los colorantes fluorescentes que pertenecen a las familias siguientes: las naftalimidaz; los colorantes fluorescentes policatiónicos
- 40 de tipo azometínico, o metínico,



fórmula en la que R representa un radical metilo o etilo; R' representa un radical metilo, X- un anión de tipo cloruro, yoduro, sulfato, metosulfato, acetato, perclorato, solos o en mezclas.

A título de compuestos más particulares, se pueden citar los compuestos de fórmulas F1, F2 y F3 ya detallados antes.

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



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

Todo lo descrito anteriormente sobre las naturalezas y cantidades de los diversos aditivos presentes en la composición siguen siendo válido y no se recogerá en esta parte.

Según la presente invención, se entiende por materias queratínicas humanas, la piel, el cabello, las uñas, las pestañas, y las cejas, y más particularmente la piel oscura y el cabello pigmentados o teñidos artificialmente.

En el sentido de la invención, se entiende por piel oscura, una piel cuya luminancia L^* cifrada en el sistema C.I.E.L. $L^*a^*b^*$ es inferior o igual a 45 y preferentemente inferior o igual a 40, sabiendo por otro lado que $L^*=0$ equivale al negro y $L^*=100$ al blanco. Los tipos de piel que corresponde a esta luminancia son la piel africana, la piel afro-americana, la piel hispano-americana, la piel hindú y la piel magrebí.

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

El aclaramiento del cabello se evalúa 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 matices naturales, separando un tono cada matiz del que la sigue

o precede inmediatamente. Esta definición y la clasificación de los matices naturales son bien conocidas de los profesionales de peluquería y publicada en la obra "Sciences des traitements capillaires" de Charles ZVIAK 1988, Ed. Masson, p.215 y 278.

5 Las alturas de tono se escalonan de 1 (negro) a 10 (rubio claro), una unidad que corresponde a un tono; cuanto más elevada sea la cifra, más claro será el matiz.

Otro objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento de coloración con efecto aclarante de fibras queratínicas humanas que consiste en realizar las etapas siguientes:

10 a) se aplica sobre las fibras queratínicas, durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración y el aclarado deseados, la composición según la invención,

15 b) se aclaran eventualmente dichas fibras,

c) se lavan eventualmente con champú y se aclaran dichas fibras,

d) se secan o se dejan secar las fibras.

20 La presente invención tiene además por objeto un procedimiento para teñir con un efecto aclarante una piel oscura en el que se aplica sobre la piel, la composición que se acaba de describir, después se seca o se deja secar la piel.

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

25 En particular, los procedimientos según la invención son apropiados para tratar unas fibras queratínicas humanas, y en particular el cabello, pigmentado o teñido artificialmente, o también de la piel oscura.

30 Más particularmente, las fibras que pueden tratarse ventajosamente por el procedimiento según la invención, presentan una altura de tono inferior o igual a 6 (rubio oscuro) y preferentemente inferior o igual a 4 (castaño).

Además, una piel oscura susceptible de tratarse conforme a la invención, presenta una luminancia L^* , cifrada en el sistema C.I.E.L. $L^*a^*b^*$, inferior o igual a 45 y preferentemente inferior o igual a 40.

35 Según un primer modo de realización de la invención, el procedimiento de coloración con efecto aclarante de las fibras se realiza con una composición que no comprende colorantes por oxidación ni acoplador y en ausencia de agente oxidante.

40 Según un segundo modo de realización de la invención, el procedimiento de coloración con efecto aclarante de las fibras se realiza con una composición que no comprende colorantes por oxidación ni acoplador, pero en presencia de agente(s) oxidante(s).

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

Según una segunda variante de estos procedimientos de coloración conformes a la invención, se aplica sobre las fibras, y en particular el cabello, al menos una composición tal como se ha definido anteriormente sin aclarado final.

50 Según una tercera variante del procedimiento de coloración conforme a la invención, el procedimiento de coloración comprende una etapa preliminar que consiste en almacenar en forma separada, por un lado, una composición según la invención que comprende, además del colorante fluorescente y el polímero asociativo, eventualmente al menos una base de oxidación y/o un acoplador y, por otro lado, una composición que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un agente oxidante, después en proceder a su mezcla en el momento del uso antes de aplicar esta mezcla sobre las fibras queratínicas, y en particular el 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.

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

La temperatura necesaria al desarrollo de la coloración y a 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.

65

Se describe aquí también un dispositivo de varios compartimentos para la coloración con efecto aclarante de las fibras queratinicas y en particular del cabello, que comprende al menos un compartimento que contiene una composición según la invención, y al menos otro compartimento que contiene una composición que comprende al menos un agente oxidante. Este dispositivo puede estar equipado de un medio que permite administrar sobre las fibras la mezcla deseada, tal como los dispositivos descritos en la patente FR 2 586 913.

Se señala que la composición según la invención, si se utiliza para tratar unas fibras queratinicas, tales como un cabello castaño por ejemplo, permite alcanzar los resultados siguientes:

Si se mide los reflejos del cabello cuando se irradian con la luz visible en la gama de longitudes de onda que va de 400 a 700 nanómetros, y que se compara 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 que corresponde al cabello tratado, en una gama de longitud de onda que va de 500 a 700 nanómetros, es superior a la que corresponde al cabello no tratado.

Esto significa que, en la gama de longitud de onda que va de 500 a 700 nanómetros, y preferentemente de 540 a 700 nanómetros, existe al menos un intervalo en el que la curva de reflectancia que corresponde al cabello tratado es superior a la curva de reflectancia que corresponde al cabello no tratado. Se entiende por "superior", una diferencia de al menos un 0,05% de reflectancia, y preferentemente de al menos un 0,1%.

Se precisa no obstante que puede existir en la gama de longitud de onda que va de 500 a 700 nanómetros, y preferentemente de 540 a 700 nanómetros, uno o varios intervalos en los que la curva de reflectancia que corresponde a las fibras tratadas es o bien superponible, o bien inferior a la curva de reflectancia que corresponde a las fibras no tratadas.

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

Además, y preferentemente, la composición según la invención es susceptible de aclarar el cabello y la piel en un matiz que, cifrado en el sistema C.I.E.L $L^*a^*b^*$ presenta una variable b^* superior o igual a 6, con una relación $b^*/$ valor absoluto de a^* , superior a 1,2 según el ensayo de selección descrito anteriormente.

Ensayo de selección

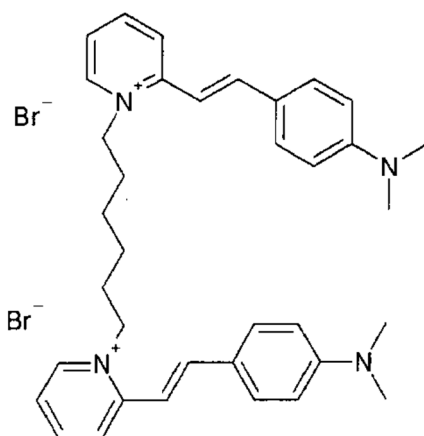
La composición se aplica sobre unas fibras queratinicas castañas, más particularmente unos cabellos, a razón de 10 gramos de composición por 1 gramo de fibras castañas. La composición se extiende a fin de recubrir el conjunto de las fibras. Se deja la composición actuar durante 20 minutos a temperatura ambiente (20 a 25°C). Las fibras son después aclaradas con agua y después lavadas con un champú a base de sulfato de lauriléter. Después se secan. Se miden entonces las características espectrocolorimétricas de las fibras para determinar las 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 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 unos matices grises.

Los ejemplos siguientes son destinados a ilustrar la invención sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

Compuesto fluorescente



Se hacen reaccionar 93 g de 2-picolina con 120 g de 1,6 dibromohexano en la 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 después durante 30 minutos.

Se recupera el producto en forma precipitada.

Análisis por espectroscopia de masa: 266.

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

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

Composiciones

Composición	1	2
Compuesto fluorescente	1%	1%
ACULYN 44 (*)	0,5%	-
STILEZE W20 (**)	-	0,5%
Agua destilada	csp 100%	csp 100%
Los porcentajes son expresados en peso de materia activa. (*) derivado de poliuretano asociativo (**) derivado de polivinillactama asociativo		

Coloración

La composición se aplica sobre un mechón de cabellos castaños naturales (altura de tono 4) con un tiempo de espera de 20 minutos.

Los mechones son después aclarados y secados debajo de un casco durante 30 minutos.

Se observa sobre el mechón, un claro efecto aclarante.

5

10

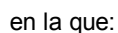


y

15

20

25



30

35

40

45

50

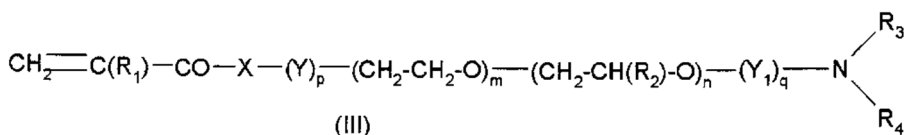
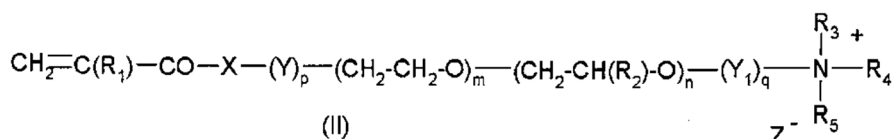
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el derivado de celulosa asociativo es catiónico y se selecciona entre las celulosas o las hidroxietilcelulosas cuaternizadas con un grupo hidrófobo.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el derivado de celulosa asociativo es no iónico y se selecciona entre las hidroxietil celulosas modificadas por un grupo hidrófobo.

8. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el derivado de polivinillactama asociativo es catiónico y comprende:

a) al menos un monómero de tipo vinil lactamo o alquilvinillactama;

b) al menos un monómero de estructuras (II) o (III) siguientes:



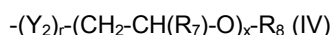
en las que:

X designa un átomo de oxígeno o un radical NR₆,

R₁ y R₆ designan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno o un radical alquil lineal o ramificado de C₁-C₅,

R₂ designa un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₄,

R₃, R₄ y R₅ designan, independientemente el uno del otro, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₃₀ o un radical de fórmula (IV):



Y, Y₁ y Y₂ designan, independientemente el uno del otro, un radical alquilen lineal o ramificado en C₂-C₁₆,

R₇ designa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₄ o un radical hidroxialquilo lineal o ramificado de C₁-C₄,

R₈ designa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₃₀,

p, q y r designan, independientemente el uno del otro, o bien el valor cero, o bien el valor 1,

m y n designan, independientemente el uno del otro, un número entero que va de 0 a 100,

x designa un número entero que va de 1 a 100,

Z designa un anión de ácido orgánico o mineral,

con la condición de que:

- uno al menos de los sustituyentes R₃, R₄, R₅ o R₈ designa un radical alquilo lineal o ramificado de C₉-C₃₀,

- si m o n son diferentes de cero, entonces q es igual a 1,

- si m o n son iguales a cero, entonces p o q son iguales a 0.

9. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el derivado de polivinillactama asociativo es no iónico y se selecciona entre los copolímeros de vinil pirrolidona y de al menos un monómero hidrófobo de cadena grasa.

10. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el derivado de poliácido insaturado asociativo es un polímero aniónico que comprende al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico, y al menos una unidad hidrófoba de tipo éster de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado.

11. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el derivado de poliácido insaturado asociativo es un polímero aniónico que comprenden sus monómeros un ácido carboxílico de insaturación α,β -monoetilénica y un éster de ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y de un alcohol graso oxalquilenado.

12. Composición según una de las reivindicaciones 10 o 11, caracterizada por que el ácido carboxílico es el ácido acrílico o el ácido metacrílico.

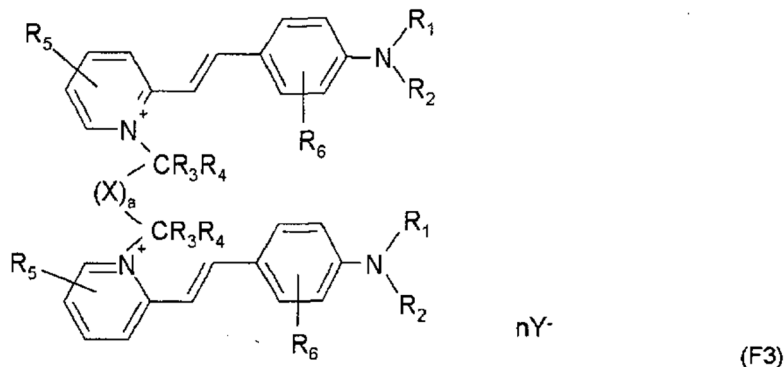
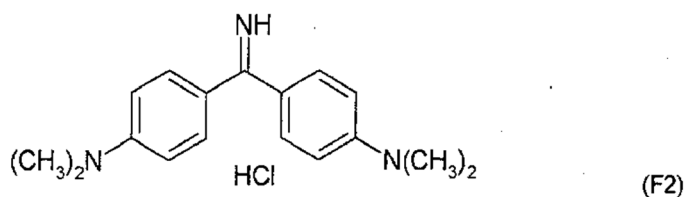
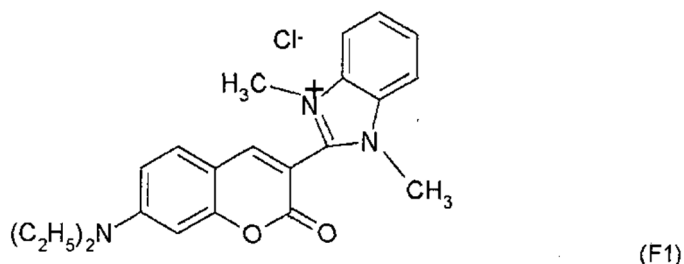
13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que el contenido del o de los polímeros asociativos varía del 0,01 al 10% en peso, más particularmente del 0,1 al 5% en peso, del peso total de la composición.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el colorante fluorescente, eventualmente neutralizado, es soluble en el medio cosmético a al menos 0,001 g/l, más particularmente al menos 0,5 g/l, preferentemente al menos 1 g/l y según un modo de realización también más preferido, al menos 5 g/l a la temperatura comprendida entre 15 y 25°C.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el colorante fluorescente es un colorante en la gama de los anaranjados.

16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por 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 preferentemente en la gama de longitud de onda que va de 550 a 620 nanómetros.

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el colorante fluorescente se selecciona del grupo formado por los colorantes de estructuras siguientes:



en la que:

R₁, R₂, idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno;

5 • un radical alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo y/o grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

10 • un radical arilo o arilalquilo, teniendo el grupo arilo 6 átomos de carbono y teniendo el radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; estando el radical arilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo lineales o ramificados que comprenden 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpidos y/o sustituidos con al menos un heteroátomo y/o un grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

15 • R₁ y R₂ pueden enlazarse eventualmente a fin de formar un heterociclo con el átomo de nitrógeno y comprender uno o varios otros heteroátomos, estando el heterociclo eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo lineal o ramificado, que comprende preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y estando eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

20 • R₁ o R₂ puede eventualmente introducirse en un heterociclo que comprende el átomo de nitrógeno y teniendo uno de los átomos de carbono del grupo fenilo dicho átomo de nitrógeno;

25 R₃, R₄, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;

R₅, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpido con al menos un heteroátomo;

30 R₆, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido y/o interrumpido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

X representa:

35 • un radical alquilo, lineal o ramificado que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, o alqueno que comprende de 2 a 14 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

40 • un radical heterocíclico que comprende 5 o 6 miembros, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un heteroátomo; con al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituidos con al menos un heteroátomo; con al menos un átomo de halógeno;

45 • un radical aromático o diaromático condensado o no, separado o no por un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, estando el o los radicales arilos eventualmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno o con al menos un radical alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono eventualmente sustituido y/o interrumpido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo;

50 • un radical dicarbonilo;

- pudiendo tener el grupo X una o varias cargas catiónicas;

siendo a igual a 0 o 1;

55 Y⁻, idénticos o no, representan un anión orgánico o mineral;

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

60 18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el o los colorantes fluorescentes están presentes 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.

65

19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además al menos un colorante directo adicional no fluorescente de naturaleza no iónica, catiónica o aniónica.

20. Composición según la reivindicación 19, caracterizada por el hecho de que los colorantes directos adicionales se seleccionan entre los colorantes bencénicos nitrados, los colorantes azoicos, antraquinónicos, naftoquinónicos, benzoquinónicos, fenotiazínicos, indigoídes, xanténicos, fenantridínicos, ftalocianinos, así como los colorantes derivados del triarilmetano, o sus mezclas.

21. Composición según una de las reivindicaciones 19 o 20, caracterizada por que el o los colorantes directos adicionales representan del 0,0005 al 12% en peso, preferentemente del 0,005 al 6% en peso, del peso total de la composición.

22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se presenta en forma de un champú aclarante y colorante.

23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos una base de oxidación seleccionada entre las parafenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los orto-aminofenoles y las bases heterocíclicas o sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

24. Composición según la reivindicación 23, caracterizada por que la o las bases de oxidación representan del 0,0005 al 12% en peso, más particularmente del 0,005 al 6% en peso, del peso total de la composición.

25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 23 o 24, caracterizada por que comprende al menos un acoplador seleccionado entre las metafenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los metadifenoles y los acopladores heterocíclicos o sus sales de adición con un ácido o con un agente alcalino.

26. Composición según la reivindicación 25, caracterizada por que el o los acopladores representan del 0,0001 al 10% en peso, más particularmente del 0,005 al 5% en peso, del peso total de la composición.

27. Composición lista para el uso, caracterizada por que comprende la composición según una de las reivindicaciones 1 a 26, y al menos un agente oxidante.

28. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que el agente oxidante se selecciona entre el peróxido de hidrógeno, el peróxido de urea, los bromatos de metales alcalinos, las persales tales como los perboratos y persulfatos, y las enzimas tales como las peroxidasas y las oxido-reductasas de dos o cuatro electrones.

29. Procedimiento para teñir, con un efecto aclarante las fibras queratínicas humanas, caracterizado por que se realizan las etapas siguientes:

a) se aplica sobre dichas fibras una composición tal como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, durante un tiempo suficiente para desarrollar la coloración y el aclarado deseado,

b) se aclaran eventualmente las fibras,

c) se lavan eventualmente con champú y se aclaran las fibras,

d) se secan o se dejan secar las fibras.

30. Procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado por que comprende una etapa preliminar que consiste en almacenar en forma separada, por un lado, una composición según una de las reivindicaciones 1 a 21 y 23 a 26, y por otro lado, una composición que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un agente oxidante, después en proceder a su mezcla en el momento del uso 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.

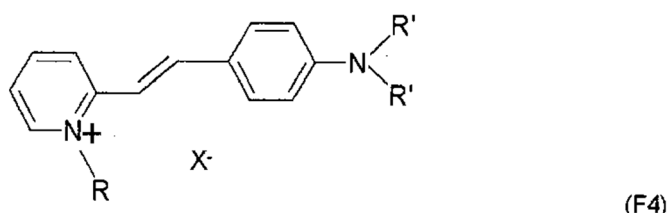
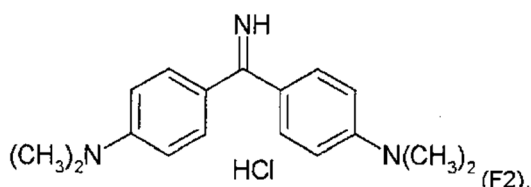
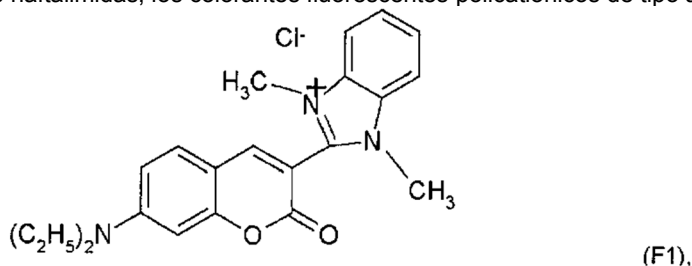
31. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 29 o 30, caracterizado por que la composición se aplica sobre unos cabellos que presentan una altura de tono según la escala definida en la obra de Charles Zviak, «Science des traitements capillaires», 1988, en las páginas 215 y 278, inferior o igual a 6 y preferentemente inferior o igual a 4.

32. Procedimiento según una de las reivindicaciones 29 a 31, caracterizado por que las fibras queratínicas humanas son pigmentadas o teñidas artificialmente.

33. Procedimiento para teñir con un efecto aclarante una piel oscura, caracterizado por que se aplica sobre la piel una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, después se seca o se deja secar la piel.

34. Utilización de una composición que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un colorante fluorescente soluble en dicho medio, y al menos un polímero asociativo seleccionado entre los derivados de poliuretanos asociativos, los derivados de celulosas asociativos, los derivados de polivinilactamas asociativos y los derivados de poliácidos insaturados asociativos para la coloración con efecto aclarante de las materias queratínicas;

caracterizada por que el colorante fluorescente se selecciona entre los colorantes fluorescentes que pertenecen a las familias siguientes: las naftalimidias; los colorantes fluorescentes policatiónicos de tipo azometínico, o metínico,

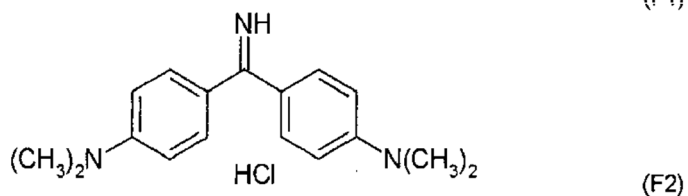
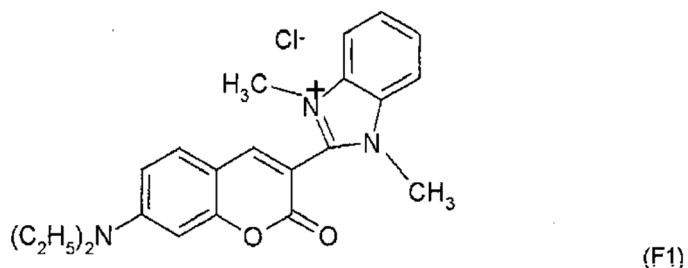


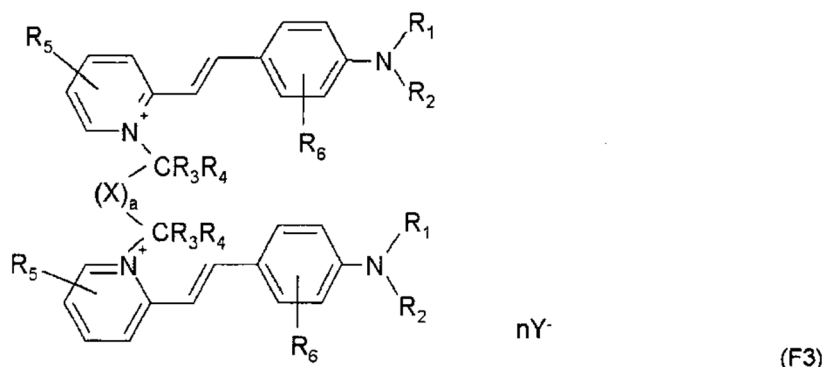
fórmulas en las que R representa un radical metilo o etilo; R' representa un radical metilo, X- un anión del tipo cloruro, yoduro, sulfato, metosulfato, acetato, perclorato, solos o en mezclas.

35. Utilización según la reivindicación anterior, caracterizada por que el colorante fluorescente es un colorante en la gama de los anaranjados.

36. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 34 o 35, caracterizada por 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 preferentemente en la gama de longitud de onda que va de 550 a 620 nanómetros.

37. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 34 a 36, caracterizada por que el colorante fluorescente se selecciona del grupo formado por los colorantes de estructuras siguientes:





en las que:

5 R_1 , R_2 , idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno;

10 • un radical alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo y/o grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

15 • un radical arilo o arilalquilo, teniendo el grupo arilo 6 átomos de carbono y teniendo el radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; estando el radical arilo eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo lineales o ramificados que comprende de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente interrumpidos y/o sustituidos con al menos un heteroátomo y/o un grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

20 • R_1 y R_2 pueden eventualmente enlazarse con el fin de formar un heterociclo con el átomo de nitrógeno y comprende uno o varios otros heteroátomos, estando el heterociclo eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo lineal o ramificado, que comprende preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y estando eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo y/o grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

25 • R_1 o R_2 puede eventualmente estar introducido en un heterociclo que comprende el átomo de nitrógeno y uno de los átomos de carbono del grupo fenilo que tiene dicho átomo de nitrógeno;

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

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

35 R_6 , idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido y/o interrumpido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

X representa:

40 • un radical alquilo, lineal o ramificado que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, o alqueno que comprende de 2 a 14 átomos de carbono, eventualmente interrumpido y/o sustituido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que comprende al menos un heteroátomo y/o sustituido con al menos un átomo de halógeno;

45 • un radical heterocíclico que comprende 5 o 6 miembros, eventualmente sustituido con al menos un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 14 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un heteroátomo; con al menos un radical aminoalquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un heteroátomo; con al menos un átomo de halógeno;

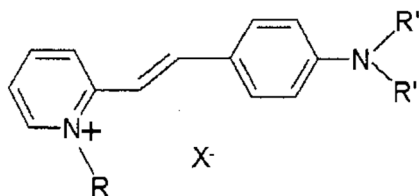
50 • un radical aromático o diaromático condensado o no, separado o no por un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, estando el o los radicales arilos eventualmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno o por al menos un radical alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono eventualmente sustituido y/o interrumpido con al menos un heteroátomo y/o un grupo que tiene al menos un heteroátomo;

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

5 siendo a igual a 0 o 1;

representando Y', idénticos o no, un anión orgánico o mineral;

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



(F4)

15 fórmula en la que R representa un radical metilo o etilo; R' representa un radical metilo, X- un anión del tipo cloruro, yoduro, sulfato, metosulfato, acetato, perclorato.

20 38. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 34 a 37, caracterizada por el hecho de que el o los colorantes fluorescentes están presentes en una concentración ponderal que va de 0,01 a 20% en peso, más particularmente del 0,05 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

25 39. Utilización según una de las reivindicaciones 34 a 38, caracterizada por que el contenido del o de los polímeros asociativos varía del 0,01 al 10% en peso, más particularmente del 0,1 al 5% en peso, del peso total de la composición.

40. Utilización según una de las reivindicaciones 34 a 39, caracterizada por que las materias queratínicas son unas fibras queratínicas pigmentadas o teñidas artificialmente, en particular del cabello, o de la piel oscura.

30 41. Utilización según la reivindicación 40, caracterizada por el hecho de que el cabello presenta una altura de tono según la escala definida en la obra de Charles Zviak. «Science des traitements capillaires», 1988, en las páginas 215 y 278, inferior o igual a 6 y preferentemente inferior o igual a 4.