

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 577**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/368 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)
A61K 8/60 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)
A61K 8/365 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)
A61K 8/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2009 E 09178950 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2196183**

54 Título: **Procedimiento de coloración a partir de ortodifenol y que comprende una etapa de escurrido, de secado o de no aclarado**

30 Prioridad:
12.12.2008 FR 0858554

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2017

73 Titular/es:
**L'OREAL (100.0%)
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
GUERIN, FRÉDÉRIC

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 614 577 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de coloración a partir de ortodifenol y que comprende una etapa de escurrido, de secado o de no aclarado

5 La invención tiene por objeto un procedimiento de coloración de fibras queratínicas mediante el tratamiento de dichas fibras con i) al menos un derivado de ortodifenol, ii) al menos una sal metálica, iii) al menos peróxido de hidrógeno o un sistema generador de peróxido y iv) al menos (bi)carbonato; que hace intervenir al menos una etapa de escurrido y/o de secado y/o de no aclarado intermedio.

10 Se conoce obtener unas coloraciones denominadas "permanentes" con unas composiciones tintóreas que contienen unos precursores de colorante de oxidación, denominados generalmente bases de oxidación, tales como unas orto- o para-fenilendiaminas, unos orto o para-aminofenoles y unos compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son unos compuestos incoloros o poco coloreados que, asociados a unos productos oxidantes, pueden dar lugar, mediante un proceso de condensación oxidativa, a compuestos coloreados. Se sabe también que se puede hacer variar los matices obtenidos asociando estas bases de oxidación con acopladores o modificadores de coloración, siendo estos últimos seleccionados en particular entre las meta-diaminas aromáticas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles y algunos compuestos heterocíclicos tales como unos compuestos indólicos. Este procedimiento de coloración por oxidación consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas unas bases o una mezcla de bases y de acopladores con peróxido de hidrógeno (H₂O₂ o agua oxigenada) a título de oxidante, en dejar difundir y después en aclarar las fibras. Las coloraciones resultantes son permanentes, potentes y resistentes a los agentes exteriores, en particular a la luz, a la intemperie, a los lavados, a la transpiración y a las fricciones.

25 Sin embargo, las coloraciones capilares comerciales que los contienen pueden presentar unos inconvenientes como el manchado, los problemas de olor, de comodidad y de degradación de las fibras queratínicas. Este es particularmente el caso con las coloraciones de oxidación.

30 En el campo de la coloración, se conoce también teñir unas materias queratínicas, tales como el cabello o la piel, a partir de compuestos ortodifenoles en presencia de una sal metálica, en particular Mn y/o Zn. En particular, los solicitantes de las patentes FR 2814943, FR 2814945, FR 2814946, FR 2814947, proponen unas composiciones para la coloración de la piel o de las fibras queratínicas, que comprenden un precursor de colorante que contiene al menos un ortodifenol, unas sales y óxidos de Mn y/o Zn, unos alcalinos de tipo hidrogenocarbonato en una relación particular Mn, Zn/hidrogenocarbonato y eventualmente una enzima. Según estos documentos, es posible obtener unas coloraciones intensas liberándose del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, las coloraciones obtenidas son insuficientemente intensas, en particular en el caso de las fibras capilares.

40 Existe una necesidad de desarrollar unos procedimientos de coloraciones que permitan obtener unas coloraciones potentes a partir de ortodifenoles, en particular a partir de extracto natural rico en ortodifenoles, limitando al mismo tiempo la decoloración de las fibras queratínicas. En particular, existe la necesidad de obtener unas coloraciones menos agresivas para el cabello y al mismo tiempo que resistan a los agentes exteriores (luz, intemperie, champús), que sean persistentes y homogéneas, siendo al mismo tiempo potentes y cromáticas.

Este objetivo se alcanza mediante la presente invención, que tiene por objeto un procedimiento de coloración en varias etapas que consiste en:

45 a) en primer lugar, tratar dichas fibras mediante:

i) uno o varios derivados de ortodifenol,

50 ii) una o varias sales metálicas, y

iii) peróxido de hidrógeno o uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno,

siendo los ingredientes i) a iii) aplicados sobre dichas fibras juntos o por separado;

55 b) en segundo lugar, dichas fibras se escurren mecánicamente y/o se secan y/o no se aclaran

preferiblemente, dichas fibras se escurren mecánicamente y/o se secan y más particularmente dichas fibras se escurren mecánicamente; y

60 c) en una tercera etapa, dichas fibras se tratan con iv) uno o varios (bi)carbonatos, más particularmente justo antes de la etapa c) que utiliza el ingrediente iv) las fibras se escurren mecánicamente

o

65 a) en primer lugar, se tratan dichas fibras mediante:

i) uno o varios derivados de ortodifenoles, y

ii) una o varias sales metálicas,

b) en segundo lugar, dichas fibras se escurren mecánicamente y/o se secan y/o no se aclaran, preferiblemente dichas fibras se escurren mecánicamente y/o se secan, y más particularmente dichas fibras se escurren mecánicamente; y

c) en una tercera etapa, dichas fibras se tratan con iii) peróxido de hidrógeno o uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno y iv) uno o varios (bi)carbonatos;

más particularmente, justo antes de la etapa c) que utiliza el ingrediente iv) las fibras se escurren mecánicamente; entendiéndose que los ingredientes i) y ii) y iii) y iv) se pueden aplicar sobre dichas fibras juntos o por separado.

El procedimiento según la invención presenta la ventaja de teñir de color las fibras queratínicas humanas, con unos resultados de coloraciones potentes, cromáticos, resistentes a los lavados, a la transpiración, al sebo y a la luz, y además duraderas sin alteración de dichas fibras. Además, las coloraciones obtenidas a partir del procedimiento dan unos colores homogéneos desde la raíz a la punta de una fibra (baja selectividad de coloración).

i) derivado(s) de ortodifenol(es):

El primer ingrediente utilizado en el procedimiento según la invención es i) un derivado de ortodifenol.

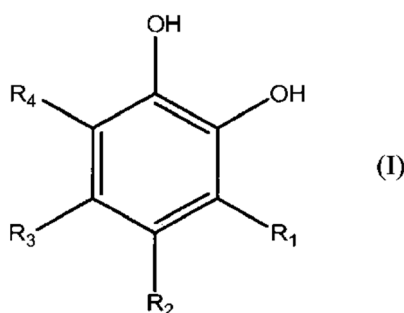
Un modo particular de la invención se refiere a unos derivados de ortodifenoles o mezclas de compuestos que comprenden al menos un anillo aromático, preferiblemente un anillo bencénico, que comprende al menos dos grupos hidroxilo (OH) portados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. Particularmente, el o los derivados de ortodifenoles según la invención no son unos derivados autooxidables con una unidad indol. Más particularmente, son diferentes del 5,6-dihidroxiindol.

El anillo aromático puede ser más particularmente un anillo arilo condensado o heteroaromático condensado, por ejemplo que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos, tal como el benceno, el naftaleno, el tetrahidronaftaleno, el indano, el indeno, el antraceno, el fenantreno, el isoindol, la indolina, la isoindolina, el benzofurano, el dihidrobenzofurano, el cromano, el isocromano, el cromeno, el isocromeno, la quinoleína, la tetrahydroquinoleína y la isoquinoleína, comprendiendo dicho anillo aromático al menos dos grupos hidroxilo portados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. Preferiblemente, el anillo aromático de los derivados ortodifenoles según la invención es un anillo bencénico.

Por anillo condensado, se entiende que al menos dos anillos saturados o insaturados, heterocíclicos o no, presentan un enlace común, es decir que al menos un anillo esté acoplado a otro anillo.

Los ortodifenoles según la invención puede ser salificados o no. Pueden también encontrarse en forma de agliona (sin azúcar enlazado) o en forma de compuestos glicosilados.

Más particularmente, el derivado de ortodifenol i) representa un compuesto de fórmula (I), o uno de estos oligómeros, en forma salificada o no:



fórmula (I) en la que los sustituyentes:

* R₁ a R₄, idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno,

- un átomo de halógeno,

- un radical hidroxilo,
 - 5 - un radical carboxilo,
 - un radical carboxilato de alquilo o alcoxicarbonilo,
 - un radical amino eventualmente sustituido,
 - 10 - un radical alquilo lineal o ramificado eventualmente sustituido,
 - un radical alqueno lineal o ramificado eventualmente sustituido,
 - 15 - un radical cicloalquilo eventualmente sustituido,
 - un radical alcoxi,
 - un radical alcoxilalquilo,
 - 20 - un radical alcoxiarilo, pudiendo el grupo arilo estar eventualmente sustituido,
 - un radical arilo,
 - un radical arilo sustituido,
 - 25 - un radical heterocíclico, saturado o no, portador o no de una carga catiónica o aniónica, eventualmente sustituido y/o eventualmente condensado con un anillo aromático, preferentemente bencénico, estando dicho anillo aromático eventualmente sustituido, particularmente por uno o varios grupos hidroxilo o glicosiloxi,
 - 30 - un radical que contiene uno o varios átomos de silicio,
- * en la que dos de los sustituyentes portados por dos átomos de carbono adyacentes $R_1 - R_2$, $R_2 - R_3$, o $R_3 - R_4$ forman, junto con los átomos de carbono que los portan, un anillo saturado o insaturado, aromático o no, que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos y eventualmente condensado con uno o varios anillos saturados o insaturados que contienen eventualmente uno o varios heteroátomos. Particularmente, R_1 a R_4 forman, conjuntamente, de uno a cuatro anillos.
- Un modo de realización particular de la invención se refiere a derivados de ortodifenoles de fórmula (I) de los cuales dos sustituyentes adyacentes $R_1 - R_2$, $R_2 - R_3$ o $R_3 - R_4$ no pueden formar, con los átomos de carbono que los portan, un radical pirrolilo. Más particularmente, R_2 y R_3 no pueden formar un radical pirrolilo condensado al anillo bencénico que lleva los dos hidroxilo.
- Los anillos saturados o insaturados, eventualmente condensados, pueden también estar eventualmente sustituidos.
- 45 Los radicales alquilo son unos radicales hidrocarbonados, saturados, lineales o ramificados, generalmente de $C_1 - C_{20}$, particularmente de $C_1 - C_{10}$, preferentemente los radicales alquilo de $C_1 - C_6$, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo.
- Los radicales alqueno son unos radicales hidrocarbonados, lineales o ramificados, insaturados de $C_2 - C_{20}$; preferentemente que comprenden al menos un doble enlace, tales como etileno, propileno, butileno, pentileno, metil-2-propileno y decileno.
- Los radicales arilo son unos radicales carbonados mono- o policíclicos, condensados o no, que comprenden preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono y de los cuales al menos un anillo es aromático; preferiblemente seleccionados entre el radical arilo, fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno y tetrahidronaftilo.
- Los radicales alcoxi son unos radicales alquil-oxi con alquilo tal como se ha definido anteriormente, preferentemente de $C_1 - C_{10}$ tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.
- 60 Los radicales alcoxi-alquilo son preferentemente los radicales alcoxi ($C_{11} - C_{20}$)-alquilo ($C_1 - C_{20}$), tales como metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, etc.
- Los radicales cicloalquilo son, en general, los radicales cicloalquilo de $C_4 - C_8$, preferentemente los radicales ciclopropilo y ciclohexilo. Los radicales cicloalquilo pueden ser unos radicales cicloalquilo sustituidos, en particular por unos grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina y cetona.
- 65

Los radicales alquilo o alqueniilo, cuando están eventualmente sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono, seleccionado entre:

- 5
- un átomo de halógeno;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi de C₁-C₂;

10

 - un radical alcóxicarbonilo de C₁-C₁₀;
 - un radical (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄;
 - un radical amino;

15

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

20

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

25

 - * un grupo hidroxilo,
 - * un grupo amino eventualmente sustituido con uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃ eventualmente sustituidos, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,

30

 - * un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M- para el cual R', R'', R''', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄; y M- representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente,

35

 - * o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
 - un radical acilamino (-NR-COR') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C₁-C₂; un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo de C₁-C₄, un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo,

40

 - un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);

45

 - un grupo ciano;
 - un grupo nitro;
 - un grupo carboxi o glicosilcarbonilo;

50

 - un grupo fenilcarbonilo eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo;
 - un grupo glicosiloxi; y

55

 - un grupo fenilo eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo.

60

Los radicales arilos o heterocíclicos o la parte arilo o heterocíclica de los radicales, cuando están eventualmente sustituidos, pueden estar sustituidos por al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono, seleccionado entre:

65

- 5 - un radical alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente de C₁-C₈, eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi de C₁-C₂, (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₄, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o, pudiendo formar los dos radicales, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, preferentemente de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;
- 10 - un átomo de halógeno;
- un grupo hidroxilo;
- un radical alcoxi de C₁-C₂;
- 15 - un radical alcoxycarbonilo de C₁-C₁₀;
- un radical (poli)-hidroxialcoxi de C₂-C₄;
- un radical amino;
- 20 - un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
- un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
- 25 - un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C₁-C₆ eventualmente portadores de al menos:
 - * un grupo hidroxilo,
 - 30 * un grupo amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo de C₁-C₃ eventualmente sustituidos, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,
 - 35 * un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M- para el cual R', R'', R''', idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₄; y M- representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente,
 - * o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
 - 40 - un radical acilamino (-NR-COR') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C₁-C₂; un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo de C₁-C₄, un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo,
 - 50 - un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);
 - 55 - un grupo ciano;
 - un grupo nitro;
 - un grupo polihalogenoalquilo, preferiblemente el trifluorometilo;
 - 60 - un grupo carboxi o glicosilcarbonilo;
 - un grupo fenilcarbonilo eventualmente sustituido por uno o varios grupos hidroxilo;
 - un grupo glicosiloxi; y
 - 65 - un grupo fenilo eventualmente sustituido por uno o varios grupos hidroxilo.

Por radical glicosilo se entiende un radical procedente de un mono o polisacárido.

5 Los radicales que contienen uno o varios átomos de silicio son preferentemente unos radicales poli-dimetilsiloxano, poli-difenilsiloxano, poli-dimetilfenilsiloxano, estearoxi-dimeticona.

10 Los radicales heterocíclicos son en general unos radicales que comprenden en al menos un anillo uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N y S, preferentemente O o N, eventualmente sustituidos con en particular uno o varios grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina o cetona. Estos anillos pueden contener uno o varios grupos oxo sobre los átomos de carbono del heterociclo.

Entre los radicales heterocíclicos utilizables, se pueden citar los grupos furilo, piranilo, pirolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo, tienilo.

15 Más preferentemente aún, los grupos heterocíclicos son unos grupos condensados tales como unos grupos benzofuranilo, cromenilo, xantenilo, indolilo, isoindolilo, quinolilo, isoquinolilo, cromanilo, isocromanilo, indolinilo, isoindolinilo, cumarinilo, isocumarinilo, pudiendo estos grupos estar sustituidos, en particular por uno o varios grupos OH.

20 Los ortodifenoles útiles en el procedimiento de la invención pueden ser naturales o sintéticos. Entre los ortodifenoles naturales se incluyen los compuestos que pueden estar presentes en la naturaleza y que son reproducidos por (hemi)síntesis química.

25 Las sales de los ortodifenoles de la invención pueden ser unas sales de ácidos o de bases. Los ácidos pueden ser minerales u orgánicos. Preferentemente, el ácido es el ácido clorhídrico, que da lugar a los cloruros.

Las bases pueden ser minerales u orgánicas. Particularmente, las bases son unos hidróxidos alcalinos tales como la sosa, que da lugar a sales de sodio.

30 Según un modo de realización particular de la invención, la composición comprende como ingrediente i) uno o varios derivados de ortodifenoles sintéticos que no existen en la naturaleza.

35 Según otro modo de realización preferido de la invención, el procedimiento de coloración de las fibras queratínicas utiliza como ingrediente i) uno o varios derivados de ortodifenoles naturales.

Más particularmente, los ortodifenoles utilizables en el procedimiento de la invención según i) son, en particular:

- los flavanoles como la catequina y el galato de epicatequina,

40 - los flavonoles como la quercetina,

- las antocianidinas como la cianidina, la delfinidina, la petunidina,

45 - las antocianinas o los antocianos, como la mirtilina,

- los ortohidroxibenzoatos, por ejemplo las sales de ácido gálico,

- las flavonas como la luteolina,

50 - los hidroxiestilbenos, por ejemplo, el tetrahidroxi-3,3',4,5'-estilbeno, eventualmente oxilados (por ejemplo glucosilados),

- la 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

55 - la 2,3-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

- la 4,5-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

- los dihidroxicinamatos tales como el ácido cafeico y el ácido clorogénico,

60 - las ortopolihidroxicumarinas,

- las ortopolihidroxi-isocumarinas,

65 - las ortopolihidroxicumaronas,

- las ortohidroxi-isocumaronas,
- las ortopolihidroxicalconas,
- 5 - las ortopolihidroxicromonas,
- las ortopolihidroxiquinonas,
- las ortopolihidroxiqantonas,
- 10 - el 1,2-dihidroxibenceno y sus derivados,
- el 1,2,4-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 15 - el 1,2,3-trihidroxibenceno y sus derivados,
- el 2,4,5-trihidroxitolueno y sus derivados,
- las proantocianidinas y en particular las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
- 20 - las proantocianinas,
- el ácido tánico,
- 25 - el ácido elágico,
- y las mezclas de los compuestos anteriores.

30 Cuando los precursores de coloración presentan unas formas D y L, las dos formas pueden ser utilizadas en las composiciones según la invención, así como los racémicos.

35 Según un modo de realización, los ortodifenoles naturales proceden de extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas utilizadas en su totalidad o parcialmente. En particular, en lo que se refiere a las plantas, los extractos proceden de plantas o de parte de plantas tales como frutos, incluyendo los cítricos, los vegetales, los árboles, los arbustos. Se puede utilizar también unas mezclas de estos extractos, ricos en ortodifenoles, tales como se han definido anteriormente.

40 Preferentemente, el o los ortodifenoles naturales de la invención proceden de extractos de plantas o de partes de plantas.

En el sentido de la invención, se asimilarán dichos extractos en su conjunto como compuesto i).

45 Los extractos son obtenidos por extracción de diversas partes de plantas tales como, por ejemplo, la raíz, la madera, la corteza, la hoja, la flor, el fruto, la semilla, la vaina, la cáscara.

Entre los extractos de plantas, se pueden citar los extractos de hojas de té, de rosa, los extractos de hojas de romero o los extractos de hojas de mate.

50 Entre los extractos de fruta, se pueden citar los extractos de manzana, de uva (en particular de pepitas de uva), o los extractos de haba y/o mazorcas de cacao.

Entre los extractos de vegetales, se pueden citar los extractos de patata, de cáscara de cebolla.

55 Entre los extractos de madera de árboles, se pueden citar los extractos de corteza de pino, los extractos de madera de Campeche.

Se pueden utilizar también unas mezclas de extractos vegetales.

60 Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados de ortodifenoles son unos extractos naturales, ricos en ortodifenoles. Según un modo preferido, el o los derivados de ortodifenoles son únicamente unos extractos naturales.

65 Los extractos naturales según la invención pueden presentarse en forma de polvos o de líquidos. Preferentemente, los extractos de la invención se presentan en forma de polvos.

Según la invención, el o los derivados de ortodifenoles sintéticos, naturales y/o e o los extractos naturales utilizados

como ingredientes i) en una o varias composiciones útiles en el procedimiento según la invención representan preferentemente del 0,001 al 20% en peso del peso total de la o de las composiciones que contienen el o los ortodifenoles o el o los extractos.

5 En lo que se refiere a los ortodifenoles puros, el contenido en la o las composiciones que los contiene está comprendido entre el 0,001 y el 5% en peso de cada una de estas composiciones.

En lo que se refiere a los extractos, el contenido en la o las composiciones que contiene los extractos tal cual está comprendido preferentemente entre el 0,5 y el 20% en peso de cada una de estas composiciones.

10 ii) sales metálicas

El procedimiento de la invención utiliza uno o varios ingredientes ii) que son unas sales metálicas

15 Particularmente, las sales metálicas se seleccionan entre las sales de manganeso (Mn) y de zinc (zn).

En el sentido de la presente invención, se entiende por sales, los óxidos de estos metales y las sales propiamente dichas procedentes en particular de la acción de un ácido sobre un metal. Preferentemente, las sales no son unos óxidos. Entre las sales, se pueden citar los halogenuros tales como los cloruros, fluoruros y yoduros; los sulfatos, los fosfatos; los nitratos; los percloratos y las sales de ácidos carboxílicos y los complejos poliméricos que pueden soportar dichas sales, así como sus mezclas.

Más particularmente, la sal de manganeso es diferente del carbonato de manganeso, del hidrogenocarbonato de manganeso o del dihidrogenocarbonato de manganeso.

25 Las sales de ácidos carboxílicos utilizables en la invención incluyen también unas sales de ácidos carboxílicos hidroxilados tales como el gluconato.

A título de ejemplo de complejos poliméricos que pueden soportar dichas sales, se pueden citar pirrolidona carboxilato de manganeso.

A título de ejemplo, se puede citar el cloruro de manganeso, el fluoruro de Mn, el acetato de Mn tetrahidratado, el lactato de Mn trihidratado, el fosfato de Mn, el yoduro de Mn, el nitrato de Mn trihidratado, el bromuro de Mn, el perclorato de Mn tetrahidratado, el sulfato de Mn monohidratado y el gluconato de manganeso. Las sales utilizadas ventajosamente son el gluconato de manganeso y el cloruro de manganeso.

Entre las sales de zinc, se puede citar el sulfato de zinc, el gluconato de zinc, el cloruro de zinc, el lactato de zinc, el acetato de zinc, el glicinato de zinc y el aspartato de zinc.

40 Las sales de manganeso y de zinc pueden ser introducidas en forma sólida en las composiciones o bien provenir de agua natural, mineral o termal, rica en estos iones o también agua de mar (del Mar Muerto en particular). Pueden también provenir de compuestos minerales como tierras, los ocreos como las arcillas (arcilla verde por ejemplo) o incluso de extracto vegetal que los contienen (véase por ejemplo el documento de patente FR 2 814 943).

45 Particularmente, las sales metálicas de la invención son de grados de oxidación 2, tales como el Mn(II) y el Zn(II).

Según un modo de realización preferido de la invención, la o las sales metálicas utilizadas representan del 0,001% al 10% en peso aproximadamente del peso total de la o de las composiciones que contienen esa o estas sales metálicas y aún más preferiblemente del 0,05% al 0,1% en peso aproximadamente.

50 iii) peróxido de hidrógeno o sistema(s) generador(es) de peróxido de hidrógeno

En el ámbito de la presente invención, el tercer ingrediente es el peróxido de hidrógeno o uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno tales como:

55 a) el peróxido de urea;

b) los complejos poliméricos que pueden liberar el peróxido de hidrógeno tales como la polivinilpirrolidona/H₂O₂, en particular que se presenta en forma de polvos y los otros complejos poliméricos descritos en los documentos US 5,008,093; US 3,376,110; US 5,183,901;

c) las oxidasas que producen peróxido de hidrógeno en presencia de un sustrato adecuado (por ejemplo la glucosa en el caso de glucosa oxidasa o el ácido úrico con uricasa);

65 d) los peróxidos de metales que generan en el agua el peróxido de hidrógeno como el peróxido de calcio, el peróxido de magnesio;

e) los perboratos; o

f) los percarbonatos.

5 Según un modo de realización preferido de la invención, la composición contiene uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno seleccionados entre a) el peróxido de urea, b) los complejos poliméricos que pueden liberar el peróxido de hidrógeno seleccionados entre la polivinilpirrolidona/H₂O₂; c) las oxidasas; e) los perboratos y f) los percarbonatos.

10 Particularmente, el tercer constituyente es un peróxido de hidrógeno.

15 Por otro lado, la o las composiciones que comprenden el peróxido de hidrógeno o el o los generadores de peróxido de hidrógeno puede o pueden también contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el tinte de los cabellos y tales como se definen a continuación en el punto vii).

20 Según un modo particular de la invención, el peróxido de hidrógeno o el o los sistemas generadores de peróxido de hidrógeno utilizados, representan preferentemente, del 0,001% al 12% en peso expresado en peróxido de hidrógeno con respecto al peso total de la composición o de las composiciones que la o las contienen y aún más preferiblemente del 0,2% al 2,7% en peso.

iv) (bi)carbonato(s)

25 En el ámbito de la presente invención, el cuarto ingrediente se selecciona entre los (bi)carbonatos.

Por (bi)carbonatos, se sub-entiende:

30 a) los carbonatos de metal alcalinos (met₂⁺, CO₃²⁻), de metal alcalinotérreos (Met²⁺, CO₃²⁻) de amonio ((Rⁿ₄N⁺)₂,CO₃²⁻) o de fosfonio ((Rⁿ₄P⁺)₂,CO₃²⁻), con Mét' representando un metal alcalinotérreo y representando Met un metal alcalino, y R", idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (C₁-C₆), eventualmente sustituido tal como el hidroxietilo), y

b) los bicarbonatos, también denominados hidrogenocarbonatos, de fórmulas siguientes:

35 ➤ R⁺, HCO₃⁻ con R' representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio Rⁿ₄N⁺ o fosfonio Rⁿ₄P⁺ en los que R", idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (C₁-C₆) eventualmente sustituido tal como hidroxietilo y cuando R' representa un átomo de hidrógeno, el hidrogenocarbonato se denomina entonces dihidrogenocarbonato (CO₂, H₂O); y

40 ➤ Met²⁺(HCO₃⁻)₂, con Mét' representando un metal alcalinotérreo.

Más particularmente, el cuarto ingrediente se selecciona entre los (bi)carbonatos de metal alcalino o alcalinotérreo; preferiblemente los (bi)carbonatos de metal alcalino.

45 Se pueden citar los carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, K, Mg, Ca y sus mezclas, y en particular el hidrogenocarbonato de Na. Estos hidrogenocarbonatos pueden provenir de un agua natural, por ejemplo un agua de manantial de Vichy, de La Roche Posay, el agua de Badoit (véase por ejemplo el documento de patente FR 2 814 943). Particularmente, se puede citar el carbonato de sodio [497-19-8] = Na₂CO₃, el hidrogenocarbonato de sodio o el bicarbonato de sosa [144-55-8] = NaHCO₃, y el dihidrogenocarbonato de sodio = Na(HCO₃)₂.

50 Según la invención, el o los agentes (bi)carbonatos utilizados representan preferentemente del 0,001% al 10% en peso del peso total de la o de las composiciones que contienen el o los agentes (bi)carbonatos y aún más preferiblemente del 0,005% al 5% en peso.

55 v) etapa(s) de escurrido mecánico y/o de secado y/o de no aclarado:

El procedimiento de coloración de las fibras queratínicas según la invención comprende al menos una etapa intermedia de escurrido mecánico de las fibras y/o de secado y/o no aclaradas.

60 Las etapas de escurrido mecánico y de secado intermedio son también denominadas "no aclarado controlado" para diferenciarse del "aclarado clásico con mucha agua" y del "no aclarado".

65 Por escurrido mecánico de las fibras, se entiende la fricción de un objeto absorbente sobre las fibras y la extracción física por el objeto absorbente del excedente de ingrediente(s) que no ha penetrado en las fibras. El objeto absorbente puede ser una pieza de tejido como una toalla particularmente esponja, un trapo, papel absorbente tal

como toallas de papel.

Según un procedimiento particularmente ventajoso de la invención, el escurrido mecánico se efectúa sin secado total de la fibra, dejando la fibra húmeda.

5 Por secado, se entiende la acción de evaporar unos disolventes orgánicos y/o agua que se encuentra en una o varias composiciones utilizadas en el procedimiento de la invención, que comprende o no uno o varios ingredientes i a iv) tales como se han definido anteriormente. El secado puede llevarse a cabo por fuente térmica (convección, conducción o radiación) enviando por ejemplo una corriente gaseosa caliente tal como el aire necesario para la evaporación de o de los disolventes. A título de fuente térmica, se puede citar un secador de pelo, secadores de 10 casco para cabello, plancha de alisar el cabello, dispensador de rayos infrarrojos y otros aparatos calentadores clásicos.

vi) el agua:

15 Según un modo de realización de la invención, se incluye preferiblemente agua en el procedimiento de la invención. Puede provenir de la humidificación de las fibras queratinicas y/o de la o de las composiciones que comprenden los compuestos i) a iv) tales como se han definido anteriormente o de una o varias otras composiciones. Preferentemente, el agua proviene al menos de una composición que comprende al menos un compuesto 20 seleccionado de entre i) a iv) tales como se han definido anteriormente.

vii) composiciones cosméticas:

25 Los ingredientes i) a iv) pueden encontrarse solos o en una composición cosmética. Las composiciones cosméticas utilizadas en el procedimiento según la invención son cosméticamente aceptables, es decir que comprenden un soporte de coloración que contiene generalmente agua o una mezcla de agua y de uno o varios disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos.

30 Por disolventes orgánicos, se entiende una sustancia orgánica capaz de disolver o dispersar otra sustancia sin modificarla químicamente.

Los disolventes orgánicos:

35 A título de disolvente orgánico, se pueden citar por ejemplo los alcanoles inferiores de C₁-C₄, tales como el etanol y el isopropanol; los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monoetiléter y el monometiléter de dietilenglicol, el hexilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol.

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

Los adyuvantes:

45 La o las composiciones del procedimiento de coloración conforme a la invención pueden también contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el tinte de los cabellos, tales como unos agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos polímeros aniónicos diferentes de los tensioactivos, unos polímeros catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos 50 agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, unos agentes antioxidantes, unos agentes de penetración, unos agentes secuestrantes, unos perfumes, unos tampones, unos agentes dispersantes, unos agentes de acondicionamiento tales como, por ejemplo, unas siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, unos agentes filmógenos, unas ceramidas, unos agentes conservantes, unos agentes opacificantes.

55 Dichos adyuvantes se seleccionan preferentemente entre unos agentes tensioactivos tales como unos tensioactivos aniónicos, no iónicos o sus mezclas y unos agentes espesantes minerales u orgánicos.

60 Los adyuvantes anteriores están en general presentes en una cantidad comprendida para cada uno de ellos entre el 0,01 y el 40% en peso con respecto al peso de la composición o unas composiciones que comprenden los ingredientes i) a iv) tales como se han definido anteriormente, preferentemente entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

65 Por supuesto, el experto en la técnica se encargará de seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios de manera tal que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a la composición o a las composiciones útiles en el procedimiento de coloración conforme a la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

Los colorantes adicionales:

5 El procedimiento que utiliza los ingredientes i) a iv) tales como se han definido anteriormente puede además utilizar o comprender uno o varios colorantes directos adicionales. Estos colorantes directos se seleccionan, por ejemplo, entre los clásicamente utilizados en coloración directa, y entre los cuales se pueden citar todos los colorantes aromáticos y/o no aromáticos de utilización habitual tales como los colorantes directos nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos naturales diferentes de los ortodifenoles, los colorantes directos quinónicos y en particular antraquinónicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azínicos, triarilmetánicos, indoamínicos, los metinos, los estililos, las porfirinas, metaloporfirinas, las ftalocianinas, las cianinas metínicas, y los colorantes fluorescentes. Todos estos colorantes adicionales son diferentes de los derivados de ortodifenoles según la invención.

15 Entre los colorantes directos naturales, se puede citar la lawsona, la juglona, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina, la apigenidina, las orceínas. Se pueden utilizar también los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y en particular las cataplasmas o extractos a base de henna.

20 El o los colorantes directos adicionales utilizados en la o las composiciones que comprenden los ingredientes i) a iv) utilizados en el procedimiento según la invención, representan preferiblemente, del 0,001% al 10% en peso aproximadamente del peso total de la o de las composiciones que los contienen y aún más preferiblemente del 0,05% al 5% en peso aproximadamente.

25 Las composiciones del procedimiento que utiliza los ingredientes i) a iv) tales como se han definido anteriormente pueden también utilizar una o varias bases de oxidación y/o uno o varios acopladores convencionalmente utilizados para el tinte de las fibras queratínicas.

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

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

35 La o las bases de oxidación presentes en la o las composiciones están en general presentes cada una en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la o de las composiciones correspondientes.

40 La o las composiciones cosméticas utilizadas en el procedimiento de la invención pueden presentarse en formas galénicas diversas, tales como un polvo, una loción, una espuma, una crema, un gel o cualquier otra forma apropiada para realizar un tinte de las fibras queratínicas. Pueden también ser envasadas en frasco bomba sin propulsor o bajo presión en frasco aerosol en presencia de un agente propulsor y formar una espuma.

pH de la o de las composiciones del procedimiento

45 Según un modo particular de la invención, el pH de la o de las composiciones del procedimiento que contiene el o los (bi)carbonatos es superior a 7 y preferentemente comprendido entre 8 y 12. Particularmente comprendido entre 8 y 10.

50 Si la o las composiciones no contiene (bi)carbonatos, el pH de la o de las composiciones que contiene el peróxido de hidrógeno o un sistema generador de peróxido de hidrógeno, es preferentemente inferior a 7, más particularmente comprendido entre 1 y 5.

Preferentemente, la o las composiciones que contienen el o los ortodifenoles de la invención y que no contiene (bi)carbonatos, son de pH inferior a 7, y preferentemente comprendidos entre 3 y 6,5.

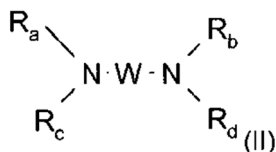
55 Según un modo particular del procedimiento de la invención, las composiciones que contienen la o las sales metálicas y que no contiene (bi)carbonatos son de pH inferior a 7 y preferentemente comprendidos entre 3 y 6,5.

El pH de estas composiciones se puede ajustar al valor deseado mediante agentes acidificantes o alcalinizantes habitualmente utilizados en tinte de las fibras queratínicas o también con la ayuda de sistemas tampones clásicos.

60 Entre los agentes acidificantes de las composiciones utilizadas en la invención, 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.

65 Una variante ventajosa es añadir un agente alcalinizante a la o las composiciones del procedimiento de coloración que contiene el o los (bi)carbonatos. Más particularmente, este agente alcalino se selecciona entre 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 (II) siguiente:



5 en la que W es un resto de propileno eventualmente sustituido por un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C₁-C₄; R_a, R_b, R_c y R_d, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₄ o hidroxialquilo de C₁-C₄.

viii) procedimiento de coloración en varias etapas

10 Según el primer modo de realización de la invención, el procedimiento de coloración de las fibras queratínicas consiste en:

a) en un primer tiempo tratar dichas fibras por:

- 15 i) uno o varios derivados de ortodifenoles,
 ii) una o varias sales metálicas, seleccionadas preferentemente entre las sales de Mn y de Zn, y
 20 iii) peróxido de hidrógeno o uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno,
 estando los ingredientes i) a iii) aplicados sobre dichas fibras juntos o separadamente;

c) en un segundo tiempo, dichas fibras son escurridas mecánicamente, y/o secadas y/o no aclaradas, preferiblemente dichas fibras son escurridas mecánicamente y/o secadas; y

d) en una tercera etapa, dichas fibras son tratadas por iv) uno o varios (bi)carbonato(s).

30 Según el segundo modo de realización de la invención, el procedimiento de coloración de las fibras queratínicas consiste en:

a) en un primer tiempo tratar dichas fibras por:

- 35 i) uno o varios derivados de ortodifenoles, y
 ii) una o varias sales metálicas, seleccionadas preferentemente entre las sales de Mn y de Zn,
 b) en un segundo tiempo, dichas fibras son escurridas mecánicamente y/o secadas y/o no aclaradas, preferiblemente, dichas fibras son escurridas mecánicamente y/o secadas; y
 40 c) en una tercera etapa, dichas fibras son tratadas por iii) peróxido de hidrógeno o uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno y iv) uno o varios (bi)carbonatos;

entendiéndose que los ingredientes i) y ii) y iii) y iv) se pueden aplicar sobre dichas fibras juntos o separadamente.

45 Según un procedimiento particularmente preferido de la invención, justo antes de la etapa que utiliza el ingrediente iv), las fibras son a) escurridas mecánicamente.

Las fibras queratínicas pueden estar o no previamente humidificadas.

50 En la segunda etapa, dichas fibras pueden ser escurridas mecánicamente una sola vez o una sucesión de veces hasta la desaparición del excedente de ingredientes i) y ii) o de ingredientes i), ii) y iii).

55 En la segunda etapa, si el medio de secado es térmico, por ejemplo un secador de pelo, secador de casco para secar el cabello o plancha para alisar, o al aire libre, entonces las fibras se secan hasta la desaparición visual del aspecto mojado del cabello. Particularmente, las fibras queratínicas se secan con la ayuda de una plancha para alisar o de un secador de pelo.

60 El tiempo de reposo entre las etapas de aplicación de los ingredientes i), ii), iii), iv) se fija entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 10 y 60 minutos, y más particularmente entre 15 y 45 minutos.

Se pueden considerar uno o varios escurridos y/o secados, sucesivos o no, entre las aplicaciones de ingrediente i) y ii), o entre cada una de las aplicaciones de ingredientes i), ii) y iii) o entre cada una de las aplicaciones de ingrediente i), ii), iii) y iv) o entre las aplicaciones de mezcla i)+ii) y de mezcla iii)+iv) o entre la aplicación de la mezcla i)+ii), y de ingredientes iii) y iv).

5 Particularmente, la etapa de escurrido y/o de secado se realiza después de la aplicación de la mezcla de ingredientes i) + ii) + iii) tales como se han definido anteriormente y antes de la aplicación del ingrediente iv).

10 Más particularmente, el procedimiento hace intervenir una o varias etapas sucesivas de escurrido después de la aplicación de la mezcla de i) + ii) + iii). En este caso, la sucesión de escurrido se realiza hasta la desaparición visual del excedente de dicha mezcla y del secado de las fibras.

15 El tiempo de pausa después de la aplicación de cada uno de los ingredientes o de la mezcla está generalmente fijado entre 3 y 120 minutos y preferiblemente entre 10 y 60 minutos y más preferiblemente entre 15 y 45 minutos.

20 Sea cual sea el modo de aplicación, la temperatura de aplicación de los ingredientes i) a iv) está generalmente comprendida entre la temperatura ambiente (15 a 25°C) y 80°C y más particularmente entre 15 y 45°C. Así, se puede, ventajosamente, después de la aplicación de la composición según la invención, someter la cabellera a un tratamiento térmico por calentamiento a una temperatura comprendida entre 30 y 60°C.

25 Cuando en el procedimiento se utiliza un medio de calentamiento térmico, se utiliza una plancha calentadora y su temperatura está comprendida entre 60 y 220°C y preferiblemente entre 120 y 200°C.

Un modo particular de la invención se refiere a un procedimiento de coloración que se realiza a temperatura ambiente (25°C) para la aplicación de los ingredientes i) a iv).

30 En todos los modos particulares y variantes de los procedimientos anteriormente descritos, las composiciones evocadas son unas composiciones listas para el uso que pueden resultar de la mezcla extemporánea de dos o varias composiciones y en particular de composiciones presentes en unos kits de tintes.

1) Ejemplos de coloración

Se ha preparado la composición siguiente:

Composición A	A
Catequina	5g
Hexilenlicol	5g
Lauril éter sulfato de sodio (70% de MA en agua)	3,75g
Gluconato de manganeso (es decir 0,01% en peso de equivalente metal Mn ²⁺)	0,081 g
Peróxido de hidrógeno	1,2g
Ácido cítrico o hidróxido de sodio	csp pH 5
Agua desmineralizada	csp 100g

35 La composición A se aplica sobre unos mechones de cabello seco con el 90% de cabellos blancos naturales y con el 90% de cabellos blancos permanentados con una relación de baño de 5 g de fórmula para 1g de cabello. Se deja después reposar durante 30 minutos a una temperatura de 50°C.

40 Al final, el cabello impregnado de la primera composición se escurre con la ayuda de una toalla absorbente para quitar el excedente de la fórmula y, eventualmente, se seca o no.

Composición B	B
Bicarbonato de sodio NaHCO ₃	5g
Carbomero	1g
Monoetanolamina	csp pH 9
Agua desmineralizada	csp 100g

45 La composición B se aplica después sobre el cabello con una relación de baño de 4g para 1g de mechón; el tiempo de reposo es de 10 minutos a temperatura ambiente. Al final de algunos minutos, aparece una coloración muy intensa.

El cabello se aclara después con agua, se lava con un champú clásico y se seca debajo de un secador de casco.

50 La coloración es muy tenaz a los lavados y a la luz.

Resultados colorimétricos:

La coloración del cabello se evalúa visualmente y se lee con espectrocolorimetría Minolta (CM3600d, iluminant D65, ángulo de 10°, valores SCI) para las mediciones colorimétricas L^* , a^* , b^* .

5 En este sistema L^* , a^* , b^* , L^* representa la intensidad del color, a^* indica el eje de color verde/rojo y b^* el eje de color azul/amarillo. Cuanto más bajo sea el valor de L^* , más oscuro o muy intenso será el color. Cuanto más elevado sea el valor de a^* más rojo será el matiz, y cuanto más elevado sea el valor de b^* más amarillo será el matiz.

10 a) la variación de coloración entre los mechones teñidos de cabellos blancos naturales/permanentados no tratados (control) y después del tratamiento, se definen por (ΔE^*) según la ecuación siguiente:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2}$$

15 En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos después de la coloración de los cabellos naturales/permanentados con el 90% de cabellos blancos y L_o^* , a_o^* y b_o^* representan los valores medidos de los cabellos naturales/permanentados con el 90% de cabellos no tratados.

20 Cuanto más sea elevado el valor de ΔE^* , más elevada será la diferencia de color entre los mechones de control y los mechones teñidos.

b) la variación de coloración entre los mechones blancos permanentados y de cabellos blancos naturales, que corresponde a la diferencia de selectividad (ΔE_{selec}), se da mediante la ecuación siguiente:

$$\Delta E_{selec} = \sqrt{(L - L_o)^2 + (a - a_o)^2 + (b - b_o)^2}$$

25 En la ecuación, L , a y b representan los valores medidos después de la coloración de los cabellos permanentados con el 90% de cabellos blancos y L_o , a_o y b_o representan los valores medidos después de la coloración de los cabellos naturales al 90%.

30 Cuanto más bajo sea el valor ΔE_{selec} , más baja será la diferencia de color entre la raíz y las puntas, lo que es el reflejo de una buena homogeneidad de coloración.

c) cromaticidad: C^*

35 La cromaticidad en el sistema CIE L^* , a^* , b^* se calcula según la ecuación siguiente:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

40 Cuanto más elevado sea el valor de C^* , más cromática será la coloración obtenida.

II) Ejemplos comparativos

Procedimiento de coloración

45 Para demostrar los rendimientos en términos de coloración del cabello a partir del procedimiento según la invención, se han realizado tres ejemplos comparativos de procedimiento en ACLARADO, NO ACLARADO CONTROLADO y NO ACLARADO.

ACLARADO: aclarado intermedio de los mechones con agua del grifo

50 NO ACLARADO: paso inmediato a la segunda etapa de revelación

55 NO ACLARADO CONTROLADO: escurrido con la ayuda de una toalla absorbente de los mechones de cabello impregnados de loción. Una variante consiste también en secar el cabello después de la etapa de secado o de escurrido.

Ejemplos (sobre cabellos con el 90% de cabellos blancos naturales)	Control (cabello no tratado)	1 comparativo	2 invención	3 invención	4 invención
Composición A Etapa 1	-	A	A	A	A
Etapa intermedia	-	Aclarado	Ecurrido húmedo	Ecurrido secado	No aclarado
Composición B Etapa 2	-	B	B	B	B
Matices sobre el cabello	-	Muy ligeramente dorado	Cobrizo muy intenso	Cobrizo muy intenso	Cobrizo muy intenso
L*	54,88	51,66	37,92	39,39	40,11
a*	0,87	5,54	13,38	13,35	14,51
b*	12,33	21,85	25,31	26,4	28,13
ΔE	-	11,09	24,75	24,37	25,58
ΔL^*	-	-3,22	-16,96	-15,49	-14,77
Δa^*	-	4,67	12,51	12,48	13,63
Δb^*	-	9,53	12,98	14,07	15,81

Ejemplos (sobre cabellos con el 90% de cabellos blancos naturales permanentados)	Control (cabello no tratado)	5 comparativo	6 invención	7 invención	8 invención
Composición A Etapa 1	-	A	A	A	A
Etapa intermedia	-	Aclarado	Ecurrido húmedo	Ecurrido secado	No aclarado
Composición B Etapa 2	-	B	B	B	B
Matices sobre el cabello	-	Muy ligeramente dorado-verde	Cobrizo muy intenso	Cobrizo muy intenso	Cobrizo muy intenso
L*	56,59	44,83	39,18	33,96	35,02
a*	0,74	2,71	15,04	14,05	12,13
b*	13,83	19,38	29,37	23,34	23,77
ΔE^*	-	13,15	27,37	27,93	26,35
ΔL^*	-	-11,76	-17,41	-22,63	-21,57
Δa^*	-	1,98	14,31	13,31	11,4
Δb^*	-	5,55	15,54	9,51	9,94

- 5 Aparece de las tablas anteriores que los mechones de cabellos blancos naturales o permanentados tratados con el procedimiento que hace intervenir al menos una etapa de escurrido o de secado o de no aclarado controlado según la invención permite teñir de manera significativamente más cromática que la composición según el comparativo. Por otro lado, las composiciones según la invención procuran un color al cabello mucho más intenso que los obtenidos con los comparativos (L* más bajo con las composiciones según la invención).

10

Se ha preparado la composición siguiente:

Composición A'	A'1
Catequina	4g
Hexilenglicol	5g
Lauril éter sulfato de sodio (70% de MA)	3,75 g
Cloruro de manganeso tetra-hidratado (es decir 0,01% en peso de equivalente metal Mn ²⁺)	0,036 g
Peróxido de hidrógeno	1,2 g
Ácido cítrico o hidróxido de sodio	csp pH 5
Agua desmineralizada	csp 100 g

15

La composición A' se aplica sobre unos mechones de cabellos secos con el 90% de cabellos blancos naturales y con el 90% de cabellos blancos permanentados con una relación de baño de 5 g de fórmula para 1 g de cabello. Se deja después reposar durante 30 minutos a una temperatura de 50°C.

Al final del tiempo de reposo, el cabello impregnado de la primera composición es o bien escurrido con la ayuda de una toalla de papel absorbente para quitar el excedente de la fórmula, o bien aclarado y después escurrido.

Composición B'	B'1
Bicarbonato de sodio NaHCO ₃	2,6 g
Monoetanolamina o ácido cítrico	csp pH 9
Agua desmineralizada	csp 100 g

La composición B' se aplica después sobre el cabello con una relación de baño de 4 g para 1 g de mechón; el tiempo de reposo es de 10 minutos a temperatura ambiente. Al final de algunos minutos, aparece una coloración muy intensa.

Después del aclarado, de un champú y de un secado de los mechones con secador de casco, la coloración del cabello se evalúa visualmente y se lee con espectrocolorímetro Minolta CM3600d, (iluminante D65, ángulo 10°, componente especular incluido) para las mediciones colorimétricas L*, a*, b*.

Ejemplo (sobre cabellos con el 90% de cabellos blancos naturales)	9
Composición (A'i) Etapa 1	A'1
Etapa intermedia	No aclarado, escurrido
Composición (B'i) Etapa 2	B'1
Matices sobre el cabello	Cobrizo
Cromaticidad (C*)	34,30

Ejemplo (sobre cabellos con el 90% de cabellos blancos naturales permanentados)	9
Composición (A'i) Etapa 1	A'1
Etapa intermedia	No aclarado, escurrido
Composición (B'i) Etapa 2	B'1
Matices sobre el cabello	Cobrizo
Cromaticidad (C*)	34,96

Ejemplo (sobre cabellos con el 90% de cabellos blancos naturales)	Comparativo 10
Composición (A'i) Etapa 1	A'1
Etapa intermedia	Aclarado, escurrido
Composición (B'i) Etapa 2	B'1
Matices sobre el cabello	Dorado verde
Cromaticidad (C*)	30,18

Ejemplo (sobre cabellos con el 90% de cabellos blancos naturales permanentados)	Comparativo 10
Composición (A'i) Etapa 1	A'1
Etapa intermedia	Aclarado, escurrido
Composición (B'i) Etapa 2	B'1
Matices sobre el cabello	Dorado verde
Cromaticidad (C*)	29,77

15 Selectividad

Selectividad ΔE_{selec} (BN/BP) NO ACLARADO + ESCURRIDO (Ejemplo 9)	1,08
Selectividad ΔE_{selec} (BN/BP) ACLARADO + ESCURRIDO (ejemplo comparativo 10)	6,08

Las fibras queratínicas teñidas con el procedimiento según la invención que utiliza una etapa de no aclarado permite obtener unas coloraciones más homogéneas, ya que significativamente menos selectiva ΔE_{selec} que cuando una etapa de aclarado se utiliza antes de la aplicación del ingrediente iv) bicarbonato. Además, los procedimientos según el ejemplo 9 permiten teñir el cabello de manera significativamente más cromática que el comparativo, sobre fibras queratínicas naturales o permanentadas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de coloración de las fibras queratínicas en varias etapas que consiste en:

5 a) en un primer tiempo tratar dichas fibras por:

i) uno o varios derivados de ortodifenoles,

10 ii) una o varias sales metálicas, y

iii) peróxido de hidrógeno o uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno,

estando los ingredientes i) a iii) aplicados sobre dichas fibras juntos o separadamente;

15 b) en un segundo tiempo, dichas fibras son escurridas mecánicamente y/o secadas y/o no aclaradas, preferiblemente dichas fibras son escurridas mecánicamente y/o secadas y más particularmente dichas fibras son escurridas mecánicamente; y

20 c) en una tercera etapa, dichas fibras son tratadas por iv) uno o varios (bi)carbonato(s)

más particularmente justo antes de la etapa c) que utiliza el ingrediente iv) las fibras son escurridas mecánicamente, o

25 a) en un primer tiempo tratar dichas fibras por:

i) uno o varios derivado(s) de ortodifenol(es), y

ii) una o varias sal(es) metálica(s),

30 b) en un segundo tiempo, dichas fibras son escurridas mecánicamente, y/o secadas y/o no aclaradas, preferiblemente dichas fibras son escurridas mecánicamente y/o secadas, y más particularmente dichas fibras son escurridas mecánicamente; y

35 c) en una tercera etapa, dichas fibras son tratadas por iii) peróxido de hidrógeno o uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno y iv) uno o varios (bi)carbonato(s);

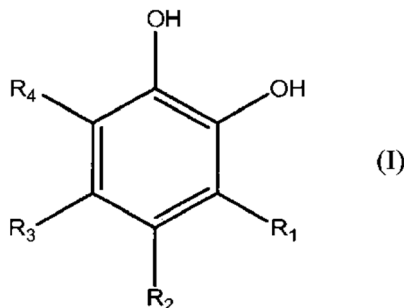
más particularmente, justo antes de la etapa c) que utiliza el ingrediente iv) las fibras son escurridas mecánicamente;

40 entendiéndose que los ingredientes i) y ii) y iii) y iv) pueden ser aplicados sobre dichas fibras juntos o separadamente.

2. Procedimiento de coloración según la reivindicación anterior, en el que el o los ortodifenol(es) se seleccionan entre los derivados de ortodifenoles naturales.

45 3. Procedimiento de coloración según la reivindicación 1 o 2, en el que el ingrediente i) es un ortodifenol con anillo aromático seleccionado entre el benceno, el naftaleno, el tetrahidronaftaleno, el indano, el indeno, el antraceno, el fenantreno, el isoindol, la indolina, la isoindolina, el benzofurano, el dihidrobenzofurano, el cromano, el isocromano, el cromeno, el isocromeno, la quinoleína, la tetrahidroquinoleína y la isoquinoleína, comprendiendo dicho anillo aromático al menos dos grupos hidroxil portados por dos átomos adyacentes contiguos del anillo aromático.

50 4. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ingrediente i) es de fórmula (I) siguiente o uno de sus oligómeros, en forma salificada o no:



55 fórmula (I) en la que los sustituyentes:

* R₁ a R₄, idénticos o diferentes, representan:

- 5 - un átomo de hidrógeno,
 - un átomo de halógeno,
 - un radical hidroxilo,
 - 10 - un radical carboxilo,
 - un radical carboxilato de alquilo o alcoxicarbonilo,
 - un radical amino eventualmente sustituido,
 - 15 - un radical alquilo lineal o ramificado eventualmente sustituido,
 - un radical alquenilo lineal o ramificado eventualmente sustituido,
 - 20 - un radical cicloalquilo eventualmente sustituido,
 - un radical alcoxi,
 - un radical alcoxialquilo,
 - 25 - un radical alcoxiarilo, pudiendo el grupo arilo estar eventualmente sustituido,
 - un radical arilo,
 - 30 - un radical arilo sustituido,
 - un radical heterocíclico, saturado o no, portador o no de una carga catiónica o aniónica, eventualmente sustituido y/o eventualmente condensado con un anillo aromático, estando dicho anillo aromático eventualmente sustituido,
 - 35 - un radical que contiene uno o varios átomos de silicio,
- en la que dos de los sustituyentes portados por dos átomos de carbono adyacentes R₁ – R₂, R₂ – R₃, o R₃ – R₄ forman juntos un anillo saturado o insaturado, aromático o no, sustituidos o no, que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos y eventualmente condensado con uno o varios anillos saturados o insaturados eventualmente sustituidos, que contienen eventualmente uno o varios heteroátomos.
- 40
5. Procedimiento de coloración según la reivindicación anterior, en el que el o los ortodifenoles se seleccionan entre:
- 45 - los flavonoles,
 - las antocianidinas,
 - las antocianinas o los antocianos,
 - 50 - los ortohidroxibenzoatos,
 - las flavonas,
 - los hidroxiestilbenos,
 - 55 - la 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
 - la 2,3-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
 - 60 - la 4,5-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
 - los dihidroxicinamatos,
 - las ortopolihidroxicumarinas,
 - 65 - las ortopolihidroxii-isocoumarinas,

- las ortopolihidroxicoumaronas,
 - 5 - las ortohidroxi-isocoumaronas,
 - las ortopolihidroxicalconas,
 - los ortopolihidroxicromones,
 - 10 - las ortopolihidroxiquinonas,
 - las ortopolihidroxixantonas,
 - el 1,2-dihidroxibenceno y sus derivados,
 - 15 - el 1,2,4-trihidroxibenceno y sus derivados,
 - el 1,2,3-trihidroxibenceno y sus derivados,
 - 20 - el 2,4,5-trihidroxitolueno y sus derivados,
 - las proantocianidinas,
 - las proantocianinas,
 - 25 - el ácido tánico,
 - el ácido elágico,
 - 30 - y las mezclas de los compuestos anteriores.
6. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que el o los ortodifenol(es) natural(es) i) se seleccionan entre los extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas.
- 35 7. Procedimiento de coloración según la reivindicación anterior, en el que el o los ortodifenol(es) natural(es) se seleccionan entre:
- los extractos de hojas de té, los extractos de hojas de romero o los extractos de hojas de mate,
 - 40 - los extractos de fruta, tales como los extractos de uva (en particular de pepitas de uva o de pulpa de uva), los extractos de haba y/o mazorca del cacao,
 - los extractos de vegetales, tales como los extractos de cáscara de cebolla o de lechuga,
 - 45 - los extractos de madera de árboles, tales como los extractos de corteza de pino, los extractos de madera de Campeche los extractos de *morus tinctoria* denominado "madera amarilla" o los extractos de acacia.
8. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la o las sal(es) metálica(s) contenida(s) ii) se seleccionan de entre los óxidos de Mn y Zn.
- 50 9. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que las sales de Mn y Zn se seleccionan entre los halogenuros, los sulfatos, fosfatos, nitratos y percloratos, las sales de ácidos carboxílico tales como los gluconatos así como sus mezclas.
- 55 10. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición que comprende como ingrediente iii) contiene peróxido de hidrógeno o peróxido de urea.
11. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ingrediente iv) contiene un o varios (bi)carbonato(s) alcalino(s) o alcalinotérreo(s).
- 60 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante la etapa b) las fibras queratínicas son escurridas mecánicamente una sola vez o una sucesión de veces hasta la desaparición del excedente de ingredientes i) y ii) o de ingredientes i), ii) y iii).
- 65 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante la etapa b) las fibras queratínicas son secadas térmicamente.