

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 089**

51 Int. Cl.:

A61K 8/19 (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)
A61K 8/365 (2006.01)
A61K 8/368 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)
A61K 8/29 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2012** **PCT/EP2012/062102**
87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012** **WO2012175683**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2012** **E 12730899 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016** **EP 2723306**

54 Título: **Procedimiento de teñido de cabello usando a menos un orto-difenol, una sal de manganeso o cinc, peróxido de hidrógeno, (bi)carbonato, un agente alcalino y una sal de titanio o escandio**

30 Prioridad:

23.06.2011 FR 1155523
23.06.2011 FR 1155524
26.09.2011 US 201161539107 P
26.09.2011 US 201161539110 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2017

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

CHOISY, PATRICK y
RONDOT, CHRISTOPHE

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

ES 2 621 089 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 teñido de cabello usando al menos un orto-difenol, una sal de manganeso o cinc, peróxido de hidrógeno, (bi)carbonato, un agente alcalino y una sal de titanio o escandio.

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para el teñido de fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en el que dichas fibras se tratan usando una o más composiciones cosméticas que comprenden a) uno o más derivados de orto-difenol, b) una o más sales de manganeso o cinc, c) peróxido de hidrógeno o una o más sistemas para generar peróxido de hidrógeno, d) uno o más (bi)carbonatos o
10 uno o más sistemas para generar (bi)carbonato(s), e) uno o más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos y f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio.

Es una práctica conocida obtener coloraciones "permanentes" con composiciones de colorantes que contienen precursores de colorantes de oxidación, que en general se conocen como bases oxidantes, tales como orto o para-fenilendiaminas, orto o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases oxidantes son compuestos incoloros o débilmente colorados, que, cuando se combinan con productos oxidantes, pueden dar lugar a compuestos coloreados por un procedimiento de condensación oxidativa. También se sabe que los tonos obtenidos con estas bases de oxidación se pueden variar combinándolas con acopladores o modificadores de la coloración, seleccionándose estos últimos especialmente de meta-diaminas aromáticas, meta-aminofenoles, meta-difenoles y
20 algunos compuestos heterocíclicos tales como compuestos indólicos. Este procedimiento de teñido por oxidación consiste en aplicar a las fibras queratínicas bases o una mezcla de bases y acopladores con peróxido de hidrógeno (H_2O_2 o solución acuosa de peróxido de hidrógeno), como agente oxidante, dejar que se difundan y después aclarar las fibras. Las coloraciones que resultan de los mismos son permanentes, fuertes y resisten agentes externos, en especial la luz, mal tiempo, lavado, transpiración y la fricción.

25

Sin embargo, los colorantes para el cabello comerciales que los contienen, en general tienen el inconveniente de manchar la ropa, dejar problemas de olor e incomodidad, y degradar las fibras queratínicas. Este es el caso en particular con los colorantes de oxidación.

En el campo del teñido, también es una práctica conocida teñir materiales de queratina tales como el cabello o la piel, usando orto-difenoles en presencia de una sal de metal, en especial de manganeso (Mn) y/o cinc (Zn). En particular, las solicitudes de patentes FR 2814943, FR 2814945, FR 2814946 y FR 2814947 proponen composiciones para teñir la piel o fibras queratínicas, que comprenden un precursor de colorante que contienen al menos un orto-difenol, óxidos y sales de Mn y/o Zn, agentes alcalinos de tipo hidrogenocarbonato, en una relación
30 particular de Mn, Zn/hidrogenocarbonato y opcionalmente una enzima. La solicitud de patente EP 2196182 describe también un procedimiento para teñir fibras queratínicas usando al menos un derivado de orto-difenol y al menos una sal metálica, en particular seleccionada de sales de Mn y/o Zn, en presencia de diferentes agentes alcalinos, incluyendo carbonatos. De acuerdo con estos documentos, se pueden obtener coloraciones en materiales de queratina con oxígeno atmosférico o cualquier sistema de generación de oxígeno.

40

Las sales de metales también se pueden usar como catalizadores como se describe en la solicitud de patente WO 2011/000892. Este documento describe un procedimiento para el teñido de fibras queratínicas, y más en particular madera y tejidos, usando derivados de orto-difenol en presencia de un catalizador, tal como sales de titanio.

45 Sin embargo, las coloraciones obtenidas no son suficientemente fuertes y son poco cromáticas, en especial en el caso de fibras de cabello.

Además, es práctica común el uso de metales a pH ácido para el teñido de fibras queratínicas en cantidades similares a las usadas para los colorantes que usan un procedimiento con mordiente, que consiste en preparar las
50 fibras antes de llevar a cabo la operación de teñido, con el fin de obtener tonos rápidos (*Ullmann's Encyclopaedia* "Metal and Dyes", 2005 § 5.1, p. 8).

En particular, la solicitud de patente FR 2951374 describe un procedimiento para el teñido de fibras queratínicas usando un mordiente, preferiblemente sulfato de hierro. De acuerdo con este documento, la composición de
55 mordiente se puede aplicar al cabello antes o después de aplicar la composición de teñido que comprende al menos un derivado de antrona.

Sin embargo, este procedimiento en general tiene el inconveniente de que no siempre respeta la cosmeticidad de la fibra capilar. Además, los metales usados, tales como el hierro, conducen a tonos neutros y poco cromáticos. En general, dichos metales no permiten obtener tonos cromáticos.

5

Por lo tanto, hay una necesidad real de desarrollar procedimientos de teñido para obtener coloraciones fuertes, rápidas y/o cromáticas usando orto-difenoles, en especial usando extractos naturales que sean ricos en orto-difenoles y menos agresivos para las fibras queratínicas. En particular, es necesario obtener coloraciones que aguanten satisfactoriamente agentes externos (luz, mal tiempo o lavado con champú), que sean rápidas y homogéneas, es decir, que muestren poca selectividad de coloración entre la raíz y la punta, mientras que al mismo tiempo permanezcan fuertes y/o cromáticas.

10

Este objetivo se logra mediante la presente invención, un objeto de la cual es un procedimiento para el teñido de fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, en el que dichas fibras se tratan, en una o más etapas, con una o más composiciones cosméticas que contienen, considerados juntas o por separado en dicha o dichas composiciones, los siguientes ingredientes:

15

- a) uno o más derivados de orto-difenol,
- b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc,
- 20 c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno,
- d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonato(s),
- e) uno o más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos, y
- f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio;

25

entendiéndose que el pH de al menos una de las composiciones que comprende al menos uno de los ingredientes a), b), d) e) y/o f) es alcalino, es decir, mayor que 7, y que la composición que comprende la o las sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio se aplica a las fibras queratínicas como un post-tratamiento, es decir, como la última etapa del procedimiento de teñido.

30

Por lo tanto, las fibras queratínicas se tratan al final del procedimiento de teñido con una composición que comprende la sal o sales de titanio o la sal o sales de escandio.

En particular, la composición cosmética que comprende una o más sales de titanio o una o más sales de escandio, se aplica a las fibras queratínicas como un post-tratamiento.

35

De acuerdo con una realización particular del procedimiento de teñido de acuerdo con la invención, el o los compuestos d) y e):

- bien están en una mezcla con los ingredientes a), b) y c),

40

- o se aplican por separado después de la aplicación de una composición cosmética que comprende el o los compuestos a), b) y c),
- o se aplican junto con el compuesto c) después de la aplicación de una composición cosmética que comprende los ingredientes a) y b).

45

De acuerdo con una realización particular del procedimiento de teñido de la invención, la o las sales seleccionadas de las sales de titanio y sales de escandio, se aplican por separado después de la aplicación de los ingredientes a) a e).

50

Un objeto de la presente invención también es una composición cosmética para el teñido de fibras queratínicas, que comprende:

- a) uno o más derivados de orto-difenol,
- b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc,
- 55 c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno,
- d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonato(s),

- e) uno más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos, y
- f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio;

entendiéndose que el pH de la composición es alcalino, es decir, mayor que 7 y preferiblemente entre 8 y 12. Es en particular entre 8 y 10,5.

La composición de teñido preferiblemente es acuosa.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un dispositivo de múltiples compartimentos que comprende:

10

- a) uno o más derivados de orto-difenol,
- b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc,
- c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno,
- d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonato(s),

15

- e) uno más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos, y
- f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio;

entendiéndose que el pH de al menos una de las composiciones que comprende a), b), d) e) y/o f) es alcalino, es decir, mayor que 7, y preferiblemente entre 8 y 12. Es en particular entre 8 y 10,5.

20

El dispositivo o "kit" de múltiples compartimentos es adecuado para llevar a cabo el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de teñir fibras queratínicas humanas, con resultados de teñido rápidos y sorprendentemente cromáticos. En particular, el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención conduce a coloraciones que son resistentes al lavado, transpiración, sebo y luz, sin perjudicar las fibras. Además, el procedimientos de teñido realizado induce un "aumento" de la coloración satisfactorio.

25

Por lo tanto, otro objeto de la invención es el uso de una o más sales de titanio para mejorar la cromaticidad y/o aumento de color de las fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas, tales como el cabello, teñido con uno o más derivados de orto-difenol.

30

Otros objetos, características, aspectos y ventajas de la invención surgirán incluso con más claridad en la lectura de la descripción y los siguientes ejemplos.

35

a) Derivados de orto-difenol

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento de teñido usa uno o más derivados de orto-difenol.

40

El o los derivados de orto-difenol pueden estar presentes en una o más composiciones cosméticas usadas en el transcurso del procedimiento de teñido.

Una realización particular de la invención se refiere a derivados de orto-fenol o mezclas de compuestos que comprenden uno o más anillos aromáticos, preferiblemente un anillo de benceno, que comprende al menos dos grupos hidroxilo (OH) que los llevan dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. En particular, el o los derivados de orto-difenol de acuerdo con la invención no son derivados autooxidables que llevan una unidad de indol. Más en particular, no son 5,6-dihidroxiindol.

45

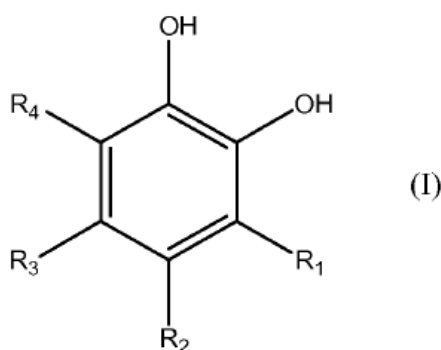
El anillo aromático puede ser más en particular un anillo condensado o anillo heteroaromático condensado, es decir, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, tales como benceno, naftaleno, tetrahidronaftaleno, indano, indeno, antraceno, fenantreno, isoindol, indolina, isoindolina, benzofurano, dihidrobenzofurano, cromano, isocromano, cromeno, isocromeno, quinolina, tetrahydroquinolina e isoquinolina, comprendiendo dicho anillo aromático al menos dos grupos hidroxilo que los llevan dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. Preferiblemente, el anillo aromático de los derivados de orto-difenol de acuerdo con la invención es un anillo de benceno.

55

La expresión “anillo condensado” significa que al menos dos anillos heterocíclicos o no heterocíclicos, saturados o insaturados, tienen un enlace común, es decir, al menos un anillo está condensado con otro anillo.

Los orto-difenoles de acuerdo con la invención pueden estar o no en forma salina. También pueden estar en una forma de aglicona (sin azúcar unido) o en forma de compuestos glucosilados.

Más en particular, el derivado de orto-difenol a) representa un compuesto de fórmula (I), o un oligómero del mismo, en forma salina o no salina:



en cuya fórmula (I) los sustituyentes:

• R_1 a R_4 , que pueden ser iguales o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- un átomo de halógeno;
- un radical hidroxilo,
- un radical carboxilo,
- un radical alquil-carboxilato o alcóxicarbonilo,
- un radical amino opcionalmente sustituido,
- un radical alquilo lineal o ramificado, opcionalmente sustituido,
- un radical alqueno lineal o ramificado, opcionalmente sustituido,
- un radical cicloalquilo opcionalmente sustituido,
- un radical alcoxi,
- un radical alcóxialquilo,
- un radical alcóxiarilo, pudiendo estar el grupo arilo opcionalmente sustituido,
- un radical arilo,
- un radical arilo sustituido,
- un radical heterocíclico saturado o insaturado, que lleva opcionalmente una carga catiónica o aniónica, opcionalmente sustituido y/u opcionalmente condensado con un anillo aromático, preferiblemente un anillo de benceno, estando dicho anillo aromático opcionalmente sustituido, en particular con uno o más grupos hidroxilo o glucosilo,
- un radical que contiene uno o más átomos de silicio,

• en la que dos de los sustituyentes que llevan 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 llevan, un anillo aromático o no aromático, saturado o insaturado, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y opcionalmente condensado con uno o más anillos saturados o insaturados que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos. En particular, R_1 a R_4 juntos forman de uno a cuatro anillos.

Una realización particular de la invención, se refiere a derivados de orto-difenol de fórmula (I), en los que dos sustituyentes adyacentes $R_1 - R_2$, $R_2 - R_3$ o $R_3 - R_4$ con los átomos de carbono que los llevan no pueden formar un

radical pirrolilo. Más en particular, R_2 y R_3 no pueden formar un radical pirrolilo condensado con el anillo de benceno que lleva los dos grupos hidroxilo.

Para los fines de la presente invención, y salvo que se indique otra cosa:

- 5 Los anillos saturados o insaturados, opcionalmente condensados, también pueden estar opcionalmente sustituidos.
- Los radiales alquilo son radicales basados en hidrocarburos saturados, lineales o ramificados, en general radicales alquilo C_1-C_{20} , en particular de C_1-C_{10} , preferiblemente C_1-C_6 , tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo.
- 10 Los radiales alqueno son radicales basados en hidrocarburos C_2-C_{20} insaturados, lineales o ramificados; que comprenden preferiblemente al menos un doble enlace, tales como etileno, propileno, butileno, pentileno, 2-metilpropileno y decileno.
- 15 Los radiales arilo son radicales basados en carbono monocíclicos o policíclicos, condensados o no condensados, que comprenden preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono, y de los cuales al menos un anillo es aromático; el radical arilo se selecciona preferiblemente de fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno y tetrahidronaftilo.
- Los radiales alcoxi son radicales alquil-oxi con el alquilo como se ha definido previamente, preferiblemente de C_1-C_{10} tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.
- 20 Los radiales alcoxialquilo son preferiblemente radicales alcoxialquilo (C_1-C_{20})-alquilo (C_1-C_{20}), tales como metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, etc.
- 25 Los radiales cicloalquilo son en general radicales cicloalquilo C_4-C_8 , preferiblemente radicales ciclopentilo y ciclohexilo. Los radiales cicloalquilo pueden ser radicales cicloalquilo sustituidos, en particular sustituidos con grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina y cetona.
- Los radiales alquilo o alqueno, cuando están opcionalmente sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente que lleva al menos un átomo de carbono, seleccionado de:
- 30
 - un átomo de halógeno;
 - un grupo hidroxilo;
 - un radical alcoxi C_1-C_2 ;
 - 35 - un radical alcoxycarbonilo C_1-C_{10} ;
 - un radical (poli)hidroxialcoxi C_2-C_4 ;
 - un radical amino;
 - un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
 - un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente
 - 40 sustituido con un radical alquilo (C_1-C_4), preferiblemente metilo;
 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C_1-C_6 iguales o diferentes, que llevan opcionalmente al menos:
 - * un grupo hidroxilo,
 - 45 * un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C_1-C_3 opcionalmente sustituidos, formando posiblemente dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomos igual o diferente del átomo de nitrógeno,
 - * un grupo amonio cuaternario $-N^+R'R''R'''$, M^- para el cual R' , R'' y R''' que pueden ser iguales o diferentes,
 - 50 representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ; y M^- representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del correspondiente haluro;
 - * o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C_1-C_4), preferiblemente metilo;
- 55 - un radical acilamino ($-NR-COR'$) en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C_1-C_4 que lleva opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C_1-C_2 ; un radical carbamoilo ($(R_2)N-$

- CO-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva 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 C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo;
- 5 - un radical carboxílico en forma de ácido o de sal (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
- un grupo ciano;
- 10 - un grupo nitro;
- un grupo carboxilo o glucosilcarbonilo;
- un grupo fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- un grupo glucosilo; y
- un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.
- 15 Los radicales arilo o heterocíclicos o la parte de arilo o heterocíclica de los radicales, cuando están opcionalmente sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente que lo lleva al menos un átomo de carbono, seleccionado de:
- 20 - un radical alquilo C₁-C₁₀ y preferiblemente C₁-C₈ opcionalmente sustituido con uno o más radicales seleccionados de hidroxilo, alcoxi C₁-C₂, (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₄, que pueden ser iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos un grupo hidroxilo, o formando posiblemente los dos radicales con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, de 5 a 7 miembros, preferiblemente de 5 o 6 miembros, que comprende opcionalmente otro heteroátomo
- 25 igual o diferentes del nitrógeno;
- un átomo de halógeno;
- un grupo hidroxilo;
- un radical alcoxi C₁-C₂;
- un radical alcoxi(C₁-C₁₀)-carbonilo:
- 30 - radical (poli)hidroxialcoxi C₂-C₄;
- un radical amino;
- un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
- un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;
- 35 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ iguales o diferentes, que opcionalmente llevan al menos:
- * un grupo hidroxilo,
- * un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituidos,
- 40 formando posiblemente dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomos igual o diferente del átomo de nitrógeno,
- * un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''' para el cual R' R'' y R''' que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico o
- 45 mineral o del correspondiente haluro;
- * o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con 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 C₁-C₄ que lleva
- 50 opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva 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 C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en el que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo;
- 55

- un radical carboxílico en forma de ácido o de sal (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
- un grupo ciano;
- un grupo nitro;
- 5 - un grupo polihalogenoalquilo, preferiblemente trifluorometilo;
- un grupo carboxilo o glucosilcarbonilo;
- un grupo fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- un grupo glucosilo; y
- un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.

10

Para los fines de la presente invención, la expresión "radical glucosilo" significa un radical derivado de un monosacárido o polisacárido.

15

Los radicales que contienen uno o más átomos de silicio, preferiblemente son radicales polidimetilsiloxano, polidifenilsiloxano, polidimetilfenilsiloxano o estearoxidimeticona.

20

Los radicales heterocíclicos en general son radicales que comprenden en al menos un anillo uno o más heteroátomos seleccionados de O, N y S, preferiblemente O o N, opcionalmente sustituidos, en especial, con uno o más grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina o cetona. Estos anillos pueden contener uno o más grupos oxo en los átomos de carbono del heterociclo.

Entre los radicales heterocíclicos que se pueden usar, se pueden mencionar grupos furilo, piranilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo y tienilo.

25

Más preferiblemente, los grupos heterocíclicos son grupos condensados tales como benzofurilo, cromenilo, xantenilo, indolilo, isoindolilo, quinolilo, isoquinolilo, cromanoilo, isocromanoilo, indolinilo, isoindolinilo, cumarinilo o isocumarinilo, estando estos grupos posiblemente sustituidos, en particular con uno o más grupos OH.

30

Los orto-difenoles que son útiles en el procedimiento de la invención pueden ser naturales o sintéticos. Entre los orto-difenoles naturales están compuestos que pueden estar presentes en la naturaleza y que se reproducen por (semi)síntesis química.

35

Las sales de orto-difenol de la invención pueden ser sales de ácidos o bases. Los ácidos pueden ser minerales u orgánicos. Preferiblemente, el ácido es ácido clorhídrico, que da cloruros.

Las bases pueden ser minerales u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido sódico, que conduce a sales de sodio.

40

De acuerdo con una realización particular de la invención, la composición comprende como ingrediente a) uno o más derivados de orto-fenol sintéticos que no existen en la naturaleza.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención, la composición que es útil en el procedimiento para teñir fibras queratínicas comprende como ingrediente a) uno o más derivados de orto-fenol naturales.

45

Más en particular, los orto-difenoles que se pueden usar en el procedimiento de la invención de acuerdo con a) son en particular:

- flavanoles, por ejemplo catequina y galato de epicatequina,
- flavonoles, tales como quercetina,
- 50 - antocianidinas, por ejemplo cianidina, delfinidina y petunidina,
- antocianinas o antocianos, por ejemplo mirtilina,
- orto-hidroxibenzoatos, por ejemplo, sales de ácido gálico,
- flavones, tales como luteolina,
- hidroxiestilbenos, por ejemplo tetrahidroxi-3,3',4,5'-estilbeno, opcionalmente oxilado (por ejemplo, glucosilado),
- 55 - 3,4-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- 2,3-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,

- 4,5-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- dihidroxicinamatos tales como ácido cafeico y ácido clorogénico,
- orto-polihidroxycumarinas,
- orto-polihidroxiisocumarinas,
- 5 - orto-polihidroxycumaronas,
- orto-polihidroxiisocumaronas,
- orto-polihidroxi-chalconas,
- orto-polihidroxicromonas,
- orto-polihidroxi-quinonas,
- 10 - orto-hidroxixantonas,
- 1,2-dihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 1,2,4-trihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 1,2,3-trihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 2,4,5-trihidroxitolueno y derivados del mismo,
- 15 - proantocianidinas y en especial las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
- proantocianinas,
- ácido tánico,
- ácido elágico,
- y mezclas de los compuestos anteriores,
- 20 en particular, quercetina, brazilina, hematina, hematoxilina, ácido clorogénico, ácido cafeico, ácido gálico, catecol, ácido gálico, L-DOPA, pelargonidina, cianidina, (-)-epicatequina, (-)-epigallocatequina, 3-galato de (-)-epigallocatequina (EGCG), (+)-catequina, isoquercetina, pomiferina, esculetina, 6,7-dihidroxi-3-(3-hidroxi-2,4-dimetoxifenil)cumarina, santalina AC, mangiferina, buteina, maritimetina, sulfuretina, robteina, betanidina,
- 25 pericampilina A, teaflavina, proantocianidina A2, proantocianidina B2, proantocianidina C1, procianidinas DP 4-8, ácido tánico, purpurogalina, 5,6-dihidroxi-2-metil-1,4-naftoquinona, alizarina, wedelolactona, ácido variegático, ácido gónfidico, ácido xerocómico, carnosol, carnosol y extractos naturales que los contienen.

El término "carboxilato" significa una sal de ácido carboxílico.

- 30 La expresión "ácido carboxílico" significa un compuesto que comprende al menos un grupo ácido carboxílico -C(O)-OH, preferiblemente entre 1 y 4 grupos ácido carboxílico, tal como 1 o 2. Más en particular, el ácido carboxílico se selecciona de: i) alquil(C₁-C₁₀)-[C(O)-OH]_n y ii) het-[C(O)-OH]_n, siendo n un número entero entre 1 y 4 inclusive y preferiblemente entre 1 y 2, representando het un grupo heterocíclico tal como pirrolidinona, estando el grupo alquilo
- 35 o het posiblemente opcionalmente sustituido con uno o más grupos, seleccionados en especial de OH y (di)(alquil)(C₁-C₆)amino.

Cuando los precursores de colorantes tienen formas D y L, se pueden usar las dos formas en las composiciones de acuerdo con la invención, así como las mezclas racémicas.

- 40 Preferiblemente, el o los orto-difenoles de acuerdo con la invención se seleccionan de flavanoles, flavonoles, orto-hidroxibenzoatos, isoflavonas y neoflavonas.

- 45 De acuerdo con una realización, los orto-difenoles naturales proceden de extractos de animales, bacterias, hongos, algas, plantas y frutas, usados en su totalidad o parcialmente. En particular en relación con las plantas, los extractos se obtienen de fruto que incluye fruta cítrica, legumbres, árboles y arbustos. También se pueden usar mezclas de estos extractos que son ricos en orto-difenoles como se ha definido previamente.

- 50 Preferiblemente, el o los orto-difenoles naturales de la invención se obtienen de extractos de plantas o partes de plantas.

Para los propósitos de la invención, estos extractos se asimilarán como el compuesto a).

- 55 Los extractos se obtienen por extracción de diferentes partes de plantas, por ejemplo, la raíz, la madera, la corteza, la hoja, la flor, el fruto, la semilla, el clavo o la cáscara.

Entre los extractos de plantas, se pueden mencionar extractos de hojas de té y de rosa.

Entre los extractos de frutas, se pueden mencionar extractos de manzana, de uva (en particular de semilla de uva) o extractos de granos y/o vainas de cacao.

5

Entre los extractos de legumbres, se pueden mencionar extractos de patata o de cáscara de cebolla.

Entre los extractos de madera de árbol, se pueden mencionar extractos de corteza de pino y extractos de madera de campeche.

10

También se pueden usar mezclas de extractos de plantas.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el o los derivados de orto-difenoles son extractos naturales, ricos en orto-difenoles. De acuerdo con un modo preferido, el o los derivados de orto-difenoles son solo

15

Preferiblemente, el o los orto-difenoles de acuerdo con la invención se seleccionan de catequina, quercetina, hematina, hematoxilina, brazilina, ácido gálico, y extractos naturales que los contienen seleccionados de orujo de uva, corteza de pino, té verde, cebolla, grano de cacao, palo campeche, secuoya y agalla.

20

Incluso más preferiblemente, el o los orto-difenoles usados en una o más composiciones de acuerdo con la invención, se seleccionan de catequina, quercetina, ácido gálico y hematoxilina.

Los extractos naturales de acuerdo con la invención pueden estar en forma de polvos o líquidos. Preferiblemente, los extractos de la invención están en forma de polvos.

25

De acuerdo con la invención, el o los derivados de orto-difenoles naturales, sintéticos, y/o el o los extractos naturales usados como el ingrediente a) en una o más composiciones cosméticas, que son útiles en el procedimiento de acuerdo con la invención, representan preferiblemente de 0,001% a 20% en peso con respecto al peso total de la o las composiciones que contienen el o los orto-difenoles o el o los extractos.

30

En cuanto a los orto-difenoles puros, el contenido en la o las composiciones que los contienen preferiblemente es entre 0,001% y 5% en peso de cada una de las composiciones.

35

En cuanto a los extractos, el contenido en la o las composiciones que contienen los extractos, preferiblemente es entre 0,5% y 20% en peso de cada una de esas composiciones.

b) Sal de manganeso o cinc

40

El procedimiento de teñido de acuerdo con la invención usa una o más sales de manganeso (Mn) o una o más sales de cinc (Zn). La o las sales de manganeso o cinc se pueden usar en una o más composiciones cosméticas usadas en el curso del procedimiento de teñido.

Para los propósitos de la presente invención, el término "sales" significa los óxidos de estos metales y sales en sí, derivadas en especial de la acción de un ácido sobre un metal.

45

Preferiblemente, las sales no son óxidos.

Entre las sales, se pueden mencionar haluros como cloruros, fluoruros y yoduros; sulfatos, fosfatos; nitratos; percloratos y sales de ácidos carboxílicos y sales poliméricas, y también mezclas de los mismos.

50

Más en particular, la sal de manganeso es distinta del carbonato de manganeso, hidrogenocarbonato de manganeso o dihidrogenocarbonato de manganeso.

55

Las sales de ácidos carboxílicos que se pueden usar en la invención también incluyen sales de ácidos carboxílicos hidroxilados tales como gluconato.

Como ejemplos de sales poliméricas, se puede mencionar el pirrolidonacarboxilato de manganeso.

A modo de ejemplo, se pueden mencionar el cloruro de manganeso, fluoruro de manganeso, acetato de manganeso
5 tetrahidrato, lactato de manganeso trihidrato, fosfato de manganeso, yoduro de manganeso, nitrato de manganeso trihidrato, bromuro de manganeso, perclorato de manganeso tetrahidrato, sulfato de manganeso monohidrato y gluconato de manganeso. Las sales usadas ventajosamente son gluconato de manganeso y cloruro de manganeso.

Entre las sales de cinc, se pueden mencionar el sulfato de cinc, gluconato de cinc, cloruro de cinc, lactato de cinc,
10 acetato de cinc, glicinato de cinc y aspartato de cinc.

Las sales de manganeso y cinc se pueden introducir en forma sólida en las composiciones o se pueden obtener de un agua natural, mineral o de manantial que sea rica en estos iones, o alternativamente de agua de mar (en especial del Mar Muerto). También pueden proceder de compuestos minerales, por ejemplo tierras, ocres tales como arcillas
15 (por ejemplo, arcilla verde) o incluso de un extracto de planta que los contenga (véase, por ejemplo, la patente FR 2814943).

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la o las sales de manganeso o cinc usadas representan de 0,001% a 0,1% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la o las composiciones que contienen dicha
20 sal o sales de metal, e incluso más preferiblemente de 0,05% a 10% en peso aproximadamente.

En particular, las sales de metales de la invención están en estado de oxidación 1, tales como Mn (II) y Zn (II).

Preferiblemente, el procedimiento de teñido de la invención usa una composición cosmética que comprende una o
25 más sales de manganeso, en particular sales de metal Mn (II).

Incluso más preferiblemente, la o las sales de manganeso se seleccionan de sales de ácido carboxílico de manganeso, en especial gluconato de manganeso y haluros de manganeso, tales como cloruro de manganeso; y más en particular gluconato de manganeso.

30 c) Peróxido de hidrógeno o sistema que genera peróxido de hidrógeno

En el contexto de la presente invención, el tercer constituyente es peróxido de hidrógeno o un sistema que genera peróxido de hidrógeno, tal como:

- 35 a) peróxido de urea;
- b) complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno, tales como polivinilpirrolidona/H₂O en particular 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;
- 40 c) oxidasas que producen peróxido de hidrógeno en presencia de un sustrato adecuado (por ejemplo, glucosa en el caso de glucosa oxidasa o ácido úrico con uricasa);
- d) peróxidos de metales que generan peróxido de hidrógeno en agua, por ejemplo, peróxido de calcio o peróxido de magnesio;
- e) perboratos; o
- 45 f) percarbonatos.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la composición contiene uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno, seleccionados de a) peróxido de urea, b) complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno, seleccionados de polivinilpirrolidona/H₂O₂; c) oxidasas; e) perboratos y f) percarbonatos.

50 En particular, el tercer constituyente es peróxido de hidrógeno.

Además, la o las composiciones que comprenden peróxido de hidrógeno o el generador de peróxido de hidrógeno también pueden contener diferentes adyuvantes usados convencionalmente en composiciones de teñido del cabello
55 como se define más adelante.

De acuerdo con un modo particular de la invención, el peróxido de hidrógeno usado o el o los sistemas usados que generan peróxido de hidrógeno, preferiblemente representan de 0,001% a 12% en peso de peróxido de hidrógeno con respecto al peso total de la o las composiciones que lo contienen, e incluso más preferiblemente de 0,2% a 2,7% en peso.

5

d) (Bi)carbonato(s) o sistema que genera (bi)carbonato(s)

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento de teñido usa uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonatos.

10

Para los fines de la presente invención, la expresión "sistema que genera (bi)carbonato" significa un sistema que genera (bi)carbonato in situ, por ejemplo, dióxido de carbono en agua o por tamponamiento de carbonato con un ácido mineral u orgánico.

15 Los (bi)carbonatos o el o los sistemas que generan (bi)carbonatos se pueden usar en una o más composiciones cosméticas en el curso del procedimiento de teñido.

El o los (bi)carbonatos se seleccionan de:

20 a) carbonatos de metales alcalinos (Met_2^+ , CO_3^{2-}), de metales alcalinotérreos (Met^{2+} , CO_3^{2-}) de amonio ($(\text{R}''_4\text{N}^+)_2$, CO_3^{2-}) o de fosfonio ($(\text{R}''_4\text{P}^+)_2$, CO_3^{2-}) representando Met' un metal alcalinotérreo y representando Met un metal alcalino, y R'' , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) opcionalmente sustituido tal como hidroxietilo),

25 b) bicarbonatos, también conocidos como hidrogenocarbonatos, de las siguientes fórmulas:

- R'^+ , HCO_3^- representando R un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio $\text{R}''_4\text{N}^+$ - o un grupo fosfonio $\text{R}''_4\text{P}^+$ - en el que R'' , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) opcionalmente sustituido tal como hidroxietilo, y cuando R' representa un átomo de hidrógeno, entonces el hidrogenocarbonato se conoce como dihidrogenocarbonato (CO_2 , H_2O); y
 30 - Met^{2+} (HCO_3^-)₂, representando Met' un metal alcalinotérreo.

Más en particular, el o los (bi)carbonatos se seleccionan de (bi)carbonatos de metal alcalino, metal alcalinotérreo o
 35 amonio; preferiblemente (bi)carbonatos de metal alcalino o amonio.

Se pueden mencionar los carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, K, Mg y Ca y mezclas de los mismos, y en particular hidrogenocarbonato sódico. Estos hidrogenocarbonatos pueden proceder de agua natural, por ejemplo agua de manantial de la cuenca de Vichy, o del agua de La Roche Posay o Badoit (véase, por ejemplo, la patente
 40 FR 2814943). En particular, se puede mencionar el carbonato sódico [497-19-8] = Na_2CO_3 , hidrogenocarbonato sódico o bicarbonato sódico [144-55-8] = NaHCO_3 , y dihidrogenocarbonato sódico = $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$.

De acuerdo con la invención, el o los (bi)carbonatos usados preferiblemente representan de 0,001 a 10% en peso con respecto al peso de la o las composiciones que contienen el o los (bi)carbonatos, e incluso más preferiblemente
 45 de 0,005% a 5% en peso.

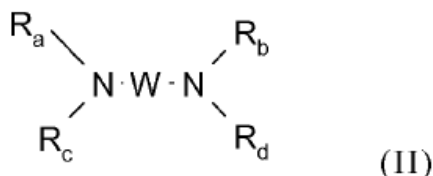
Preferiblemente, el (bi)carbonato usado en la composición durante el procedimiento de teñido es (bi)carbonato amónico o bicarbonato sódico.

50 e) Agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos

El agente basificante usado en el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención como el quinto ingrediente es distinto del o de los (bi)carbonatos iv) definidos previamente. Este es un agente para aumentar el pH de la o las composiciones en las que está presente. El agente basificante es una base de Bronsted, Lowry o Lewis. Puede ser
 55 mineral u orgánico.

En particular, dicho agente se selecciona de a) amoníaco acuoso, ii) alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y derivados de los mismos, iii) etilendiaminas oxietilenadas y/u oxipropilenadas, iv) hidróxidos minerales u orgánicos, v) silicatos de metal alcalino tales como metasilicato sódico, vi) aminoácidos, preferiblemente aminoácidos básicos tales como arginina, lisina, ornitina, citrulina e histidina, y vii) los siguientes

5 compuestos de fórmula (II):



en los que:

- 10 - W es un grupo alquileo (C_1-C_8) divalente, preferiblemente propileno opcionalmente sustituido en especial con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_4 ;
 - R_a , R_b , R_c y R_d , los cuales pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 .

15 Los hidróxidos minerales u orgánicos se seleccionan preferiblemente de i) hidróxidos de un metal alcalino, ii) hidróxidos de un metal alcalinotérreo, por ejemplo, hidróxido sódico o hidróxido potásico, iii) hidróxidos de un metal de transición tales como hidróxidos de metales de los grupos III, IV y VI, vi) hidróxidos de lantánidos o actínidos, hidróxidos de amonio cuaternario e hidróxido de guanidinio.

20 Preferiblemente, sea para la composición de acuerdo con la invención o el procedimiento usado en la invención, el agente basificante no es hidróxido sódico NaOH. Más en general y preferiblemente, sea para la composición de acuerdo con la invención o el procedimiento usado en la invención, el agente basificante no es un hidróxido de metal alcalino XOH con X = metal alcalino.

25 El hidróxido se puede formar in situ, por ejemplo hidróxido de guanidina, haciendo reaccionar hidróxido de calcio y carbonato de guanidina.

30 El o los agentes basificantes d) definidos previamente representan preferiblemente de 0,001% a 10% en peso con respecto al peso de la o las composiciones que los contienen, y más en particular de 0,005% a 8% en peso de la composición.

Preferiblemente, el o los agentes alcalinos se seleccionan de alcanolaminas, en particular monoetanolamina.

35 f) Sales

De acuerdo con una realización preferida, el ingrediente f) usado de acuerdo con la presente invención es una sal de titanio.

40 - Sales de titanio:

Para los fines de la presente invención, la expresión "sal de titanio" significa los óxidos de este metal y sales en sí, derivadas en especial de la acción de un ácido sobre un metal.

45 De acuerdo con una realización particular de la invención, el o los derivados de titanio se seleccionan de:

- i) sales de titanio de estado de oxidación 4 tales como oxalato de potasio y titanio trihidrato $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Ti(SO_4)_2$,
 ii) óxidos de titanio seleccionados en especial de óxidos de titanio y sales de los mismos, hidratos de los mismos y

formas soportadas de los mismos,

iii) complejos de titanio tales como ftalocianinas descritos, por ejemplo, en el documento US 3931249.

Entre los óxidos de titanio, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen óxidos e hidróxidos de titanio descritos en la enciclopedia Ullmann "Titanium, Titanium Alloys and Titanium Compounds", 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a27 095, pág. 1-33. Más en particular, el o los derivados de metales son de titanio (Ti) y se seleccionan de hidróxido y óxido de titanio (III) $Ti(OH)_3$ y TiO_3 , trióxido de dititanio Ti_2O_3 , trióxidos de titanio y metal alcalinotérreo, pentóxidos de titanio y metal alcalinotérreo, los titanatos de fórmula general $MIIITiO_4$ en los que MII representa un metal Mg, Zn, Mn o Co, ácido peroxititanico y peroxititanatos H_4TiO_5 , dióxido de titanio (II) TiO_2 , disulfuro de titanio TiS_2 .

Los óxidos de titanio también pueden proceder de minerales tales como anatasa y rutilo que contienen TiO_2 ; perovskita que contiene trióxido de calcio $CaTiO_3$, esfena o titanita que contienen $CaTi(SiO_4)O$.

15 Preferiblemente, las sales de titanio se seleccionan de sales de titanio de estado de oxidación 4 tales como oxalato de potasio y titanio dihidrato $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$.

De acuerdo con otra realización preferida, el ingrediente f) de acuerdo con la presente invención es una sal de escandio.

20 - Sales de escandio:

Para los fines de la presente invención, la expresión "sales de escandio" significa los óxidos de este metal y sales en sí, derivados en especial de la acción de un ácido sobre un metal.

25 Preferiblemente, las sales de escandio no son óxidos.

Entre las sales de escandio, se pueden mencionar sales de hidróxido, haluros tales como cloruro, sulfato, nitrato, ácido carboxílico tales como acetato y gluconato, y sales de ácido sulfónico, en particular (poli)halogenoalquil(C_1 - C_6)sulfonatos tales como trifluorometanosulfonato.

A modo de ejemplo se pueden mencionar el hidróxido de escandio, cloruro de escandio, sulfato de escandio, nitrato de escandio, acetato de escandio anhidro o hidratado, y trifluorometanosulfonato de escandio.

35 Preferiblemente, la sal de escandio usada en el procedimiento de teñido es un acetato de escandio anhidro o hidratado.

En una realización preferida de la invención, la cantidad en moles de las sales de titanio o de escandio usada en el procedimiento o en la composición es equivalente en moles a la de los colorantes.

40 La o las sales de titanio o escandio están presentes en la o las composiciones cosméticas usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención en un intervalo de contenido de 0,001% a 20% en peso con respecto al peso total de la o las composiciones que las contienen.

45 Preferiblemente, las sales de titanio o escandio de acuerdo con la invención son solubles en agua en una proporción de al menos 0,0001 g/l.

Las sales de titanio o escandio se pueden introducir en forma sólida en las composiciones o pueden proceder de un agua natural, mineral o de manantial que es rica en esos iones, o alternativamente de agua de mar (en especial del Mar Muerto). También pueden proceder de compuestos minerales, por ejemplo tierras, ocres tales como arcillas (por ejemplo, arcilla verde) o incluye de un extracto de planta que las contiene (véase, por ejemplo, la patente FR 2814943).

55 - Agua:

De acuerdo con una realización de la invención, está incluida agua preferiblemente en el procedimiento de la

invención. Puede proceder del humedecimiento de las fibras queratínicas y/o de la o las composiciones que comprenden los compuestos a) o f) definidos previamente, o de una o más de otras composiciones.

Preferiblemente, el agua viene de al menos una composición que comprende al menos un compuesto seleccionado de a) a f) definido previamente.

- Composiciones cosméticas:

Las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención son cosméticamente aceptables, es decir, comprenden un soporte de colorante, que en general contiene agua o una mezcla de agua y uno o más disolvente orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos.

La expresión "disolvente orgánico" significa una sustancia orgánica que es capaz de disolver o dispersar otra sustancia sin modificarla químicamente.

- Disolventes orgánicos:

Los ejemplos de disolventes orgánicos que se pueden mencionar incluyen alcoholes inferiores C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol; polioles y éteres de polioles tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico del propilenglicol, éter monoetilico y éter monometílico del dietilenglicol, hexilenglicol, y también alcoholes aromáticos, por ejemplo, alcohol bencílico o fenoxietanol.

Los disolventes orgánicos están presentes en proporciones preferiblemente entre 1% y 40% en peso aproximadamente, y más preferiblemente todavía entre 5% y 30% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición colorante.

- Adyuvantes:

La o las composiciones del procedimiento de teñido de acuerdo con la invención también pueden contener diferentes adyuvantes usados convencionalmente en las composiciones de teñido del cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o de ion híbrido o mezclas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o de ion híbrido o mezclas de los mismos, espesantes minerales u orgánicos, y en particular espesantes polímeros asociativos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes de acondicionamiento, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes de formación de película, agentes conservantes y opacificantes.

Dichos adyuvantes se seleccionan preferiblemente de tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos o no iónicos o mezclas de los mismos y espesantes minerales u orgánicos.

Los adyuvantes anteriores en general están presentes en una cantidad para cada uno de ellos entre 0,01% y 40% en peso con respecto al peso de la composición, y preferiblemente entre 0,1% y 20% en peso con respecto al peso de la composición.

No hace falta decir que un experto en la materia tendrá cuidado para seleccionar este o estos compuestos adicionales de modo que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con la o las composiciones que son útiles en el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención no sean, o no sean sustancialmente, afectadas adversamente por la o las adiciones previstas.

- Colorantes adicionales:

El procedimiento de teñido usando los ingredientes a) a f) definidos previamente, también puede usar uno o más colorantes directos adicionales. Estos colorantes directos se seleccionan, por ejemplo, de los usados convencionalmente en el teñido directo, y entre los que se pueden mencionar cualquier colorante aromático y/o no aromático usado habitualmente como colorantes directos de nitrobenzoceno neutro, ácido o catiónico, colorantes directos azo neutros, ácidos o catiónicos, colorantes directos naturales distintos de los orto-difenoles, colorantes

directos de quinona y en particular de antraquinona neutros, ácidos o catiónicos, colorantes directos de azina, triarilmetano, indoamina, metina, estirilo, profirina, metaloporfirina, ftalocianina y metina-cianina, y colorantes fluorescentes.

- 5 Entre los colorantes directos naturales, se pueden mencionar la lawsona, juglona, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina y orceínas. También se pueden usar extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y en particular cataplasmas o extractos basados en Henna.

- De acuerdo con la invención, el o los colorantes directos usados en la composición de acuerdo con la invención que
10 comprende los ingredientes a) a f) definidos previamente, o la o las composiciones del procedimiento de teñido de acuerdo con la invención, representan preferiblemente de 0,001% a 10% en peso aproximadamente, e incluso más preferiblemente de 0,05% a 5% en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la o las composiciones.

- La composición de acuerdo con la invención o la o las composiciones del procedimiento que usan los ingredientes a)
15 a f) definidos previamente, también pueden comprender una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores usados convencionalmente para el teñido de fibras queratínicas.

- Entre las bases de oxidación, se pueden mencionar para-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y las sales de adición de los
20 mismos.

Entre estos acopladores, se pueden mencionar en especial meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores basados en naftaleno y acopladores heterocíclicos, y las sales de adición de los mismos.

- 25 Dicha o dichas bases presentes en dicha o dichas composiciones usadas en el procedimiento, en general está cada una presente en una cantidad entre 0,001% y 10% en peso con respecto al peso total de la o las composiciones que las contienen.

- La o las composiciones cosméticas de la invención pueden estar en diferentes formas galénicas, tales como un
30 polvo, una loción, una espuma, una crema o un gel, o en cualquier otra forma que es adecuada para el teñido de fibras queratínicas. También se pueden envasar en una botella de accionamiento con bomba sin propulsor o con presión, en un recipiente de aerosol en presencia de un propulsor y formar una espuma.

- pH de la o las composiciones:

- 35 De acuerdo con la presente invención, el pH de al menos una de las composiciones cosméticas que comprende al menos uno de los ingredientes a), b), d), e) y/o f) es alcalino, es decir, mayor que 7, preferiblemente entre 8 y 12, y más preferiblemente entre 8 y 10.

- 40 En otras palabras, al menos una de las composiciones cosméticas usadas en el procedimiento de teñido de la invención tiene un pH alcalino, es decir, mayor que 7.

- De acuerdo con una realización, el pH de la o las composiciones cosméticas que contienen d) uno o más
45 (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonatos, es alcalino, es decir, mayor que 7, preferiblemente entre 8 y 12 y más en particular entre 8 y 10.

- Preferiblemente, el o los (bi)carbonatos o el o los sistemas que generan (bi)carbonatos se usan en una sola
50 composición cosmética y el pH de dicha composición es alcalino, es decir, mayor que 7, preferiblemente entre 8 y 12 y más en particular entre 8 y 10.

- De acuerdo con una realización particular, el pH de la o las composiciones cosméticas que comprenden d) uno o
más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonatos, y e) uno o más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos, es alcalino, es decir, mayor que 7, preferiblemente entre 8 y 12 y más en particular entre
8 y 10.

- 55 En otras palabras, preferiblemente, el o los (bi)carbonatos o el o los sistemas que generan (bi)carbonatos d), y el o

los agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos e), se usan en una sola composición cosmética y el pH de dicha composición es alcalino, es decir, mayor que 7, preferiblemente entre 8 y 12 y más en particular entre 8 y 10, y en especial entre 9 y 10.

- 5 Incluso más preferiblemente, el o los (bi)carbonatos seleccionados de bicarbonatos amónicos y los agentes basificantes seleccionados de alcanolaminas se usan en una sola composición cosmética y el pH de dicha composición es alcalino, es decir, mayor que 7, preferiblemente entre 8 y 12 y más en particular entre 8 y 10, y en especial entre 9 y 10.
- 10 De acuerdo con una realización, si una o más composiciones cosméticas usadas en el procedimiento de teñido no contienen (bi)carbonatos, el pH de la o las composiciones que contienen peróxido de hidrógeno o un sistema que genera peróxido de hidrógeno, preferiblemente es menor que 7 y más en particular entre 1 y 5.

Preferiblemente, la o las composiciones que contienen el o los orto-difenoles y que no contienen ningún (bi)carbonato tienen un pH menor que 7 y preferiblemente entre 3 y 6,5.

De acuerdo con una realización particular de la invención, la o las composiciones cosméticas que contienen sal o sales de manganeso o cinc b) y no contienen ningún (bi)carbonato, tienen un pH menor que 7 y preferiblemente entre 3 y 6,5.

20 De acuerdo con una realización particular de la invención, la o las composiciones cosméticas que contienen la o las sales de titanio o las sales de escandio f) y que no contienen ningún (bi)carbonato, tienen un pH menor que 7 y preferiblemente entre 3 y 6,5.

25 El pH de estas composiciones se puede ajustar al valor deseado mediante agentes de basificación definidos previamente en d) o usando agentes de acidificación usados habitualmente en el teñido de fibras queratínicas, o alternativamente mediante sistemas de tamponamiento convencionales.

Entre los agentes de acidificación para las composiciones usadas en la invención, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen ácidos minerales u orgánicos, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico o ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido láctico, y ácidos sulfónicos.

Entre los agentes basificantes, hay agentes definidos previamente bajo el título "d) agente(s) basificante(s)"

35 - Procedimiento de teñido en una o más etapas

De acuerdo con una realización, el procedimiento para el teñido de fibras queratínicas se lleva a cabo en una sola etapa aplicando a las fibras queratínicas una composición de teñido acuosa que comprende:

- 40 a) uno o más derivados de orto-difenol,
 b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc,
 c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno,
 d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonato(s),
 e) uno o más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos, y
 45 f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio;

El tiempo que se deja después de la aplicación en general se establece entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 10 y 60 minutos y más preferiblemente entre 15 y 45 minutos.

50 En esta realización, la composición cosmética de teñido que comprende los ingredientes a), b), c), d), e) y f) tiene un pH alcalino, es decir, mayor que 7, preferiblemente entre 8 y 12 y más en particular entre 8 y 10.

De acuerdo con otra realización, el procedimiento de teñido de fibras queratínicas se lleva a cabo en dos o tres etapas.

55 De acuerdo con una realización particular de la invención, el procedimiento de teñido de fibras queratínicas se lleva

a cabo en dos etapas, aplicando a las fibras queratínicas una composición de teñido que comprende los ingredientes a), b), c), d) y e) definidos previamente, y después en una segunda etapa, se aplica a dichas fibras queratínicas una composición que comprende los ingredientes f) definidos previamente, entendiéndose que al menos una de las dos composiciones es acuosa. Preferiblemente, la composición que comprende el o los derivados de orto-difenol es acuosa. Incluso más preferiblemente, las dos composiciones usadas en esta realización son acuosas.

Para este procedimiento, el tiempo que se deja después de la aplicación para la primera etapa en general se establece entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 10 y 60 minutos y más preferiblemente entre 15 y 45 minutos. El tiempo de aplicación de la composición que comprende el ingrediente f) en la segunda etapa en general se establece entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 3 y 60 minutos y más preferiblemente entre 5 y 30 minutos.

De acuerdo con otra realización, el procedimiento de teñido de fibras queratínicas se lleva a cabo en tres etapas.

En una primera variante del procedimiento en tres etapas, la primera etapa consiste en aplicar a dichas fibras queratínicas una composición que comprende los ingredientes a), b) y c) definidos previamente, y después, en una segunda etapa, se aplica a dichas fibras una composición que comprende los ingredientes d) y e) definidos previamente, y después, en una tercera etapa se aplica a dichas fibras una composición que comprende el ingrediente f), entendiéndose que al menos una de las tres composiciones es acuosa. Preferiblemente, la composición que comprende el o los derivados de orto-difenol es acuosa. Incluso más preferiblemente, las tres composiciones usadas en esta realización son acuosas.

En una segunda variante del procedimiento en tres etapas, la primera etapa consiste en aplicar a dichas fibras queratínicas una composición que comprende los ingredientes a) y b) definidos previamente, y después, en una segunda etapa, se aplica a dichas fibras una composición que comprende los ingredientes c), d) y e) definidos previamente, y después, en una tercera etapa se aplica a dichas fibras una composición que comprende el ingrediente f), entendiéndose que al menos una de las tres composiciones es acuosa.

Para estos dos últimos procedimientos, el tiempo que se deja después de la aplicación para la primera etapa en general se establece entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 10 y 60 minutos y más preferiblemente entre 15 y 45 minutos. El tiempo de aplicación de la composición usada en la segunda etapa en general se establece entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 3 y 60 minutos y más preferiblemente entre 5 y 30 minutos. El tiempo de aplicación de la composición usada en la tercera etapa en general se establece entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 3 y 60 minutos y más preferiblemente entre 5 y 30 minutos.

De acuerdo con una realización, el procedimiento de teñido de fibras queratínicas se lleva a cabo en una o más etapas aplicando a las fibras queratínicas una o más composiciones cosméticas que comprenden:

- a) uno o más derivados de orto-difenol, en especial los seleccionados de catequina, quercetina, hematoxilina y ácido gálico,
- b) una o más sales de manganeso seleccionadas de sales de ácido carboxílico de manganeso, en particular gluconato de manganeso,
- c) peróxido de hidrógeno,
- d) uno o más (bi)carbonatos, en especial bicarbonatos amónicos,
- e) uno o más agentes basificantes seleccionados de alcanolaminas,
- f) una o más sales de titanio, en particular sales de titanio de estado de oxidación 4, tales como oxalato de potasio y titanio dihidrato $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, o una o más sales de escandio, en particular sales de ácido carboxílico de escandio, en especial acetato de escandio anhidro o hidratado;

Debe entenderse que la composición que comprende el ingrediente d) tiene un pH alcalino, es decir, mayor que 7, en particular entre 8 y 10, y que la composición que comprende las sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio se aplica a las fibras queratínicas en la última etapa del procedimiento de teñido.

Preferiblemente, el procedimiento de teñido de fibras queratínicas se lleva a cabo en tres etapas.

En particular, el procedimiento de teñido se lleva a cabo en tres etapas aplicando a las fibras queratínicas:

- i) una composición cosmética que comprende a) uno o más derivados de orto-difenol, b) uno o más disolventes de manganeso seleccionados de sales de ácido carboxílico de manganeso, y c) peróxido de hidrógeno,
 ii) una composición cosmética que comprende d) uno o más (bi)carbonatos seleccionados de bicarbonatos amónicos, y e) uno o más agentes basificantes seleccionados de alcanolaminas,
 5 iii) una composición cosmética que comprende f) una o más sales de titanio, en particular sales de titanio de estado de oxidación 4, tales como oxalato de potasio y titanio dihidrato $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, o una o más sales de escandio, en particular sales de ácido carboxílico de escandio, en especial acetato de escandio anhidro o hidratado,

Debe entenderse que la composición que comprende los ingrediente d) y e) tiene un pH alcalino, es decir, mayor
 10 que 7, en particular entre 8 y 10, y que la composición que comprende las sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio se aplica a las fibras queratínicas en la última etapa del procedimiento de teñido.

Más en particular, el o los orto-difenoles usados en la composición i) se pueden seleccionar de catequina, quercetina, hematina, hematoxilina, brazilina, ácido gálico y extractos naturales que los contienen seleccionados de
 15 orujo de uva, corteza de pino, té verde, cebolla, grano de cacao, palo campeche, secuoya y agalla. Incluso más en particular, el o los orto-difenoles se seleccionan de catequina, quercetina, hematoxilina y ácido gálico.

Independientemente del método de aplicación, la temperatura de aplicación en general es entre temperatura ambiente (15 a 25°C) y 80°C y más en particular entre 15 y 45°C. Por lo tanto, después de aplicar la composición de
 20 acuerdo con la invención, el cabello de la cabeza se puede someter ventajosamente a un tratamiento térmico calentando a una temperatura entre 30 y 60°C. En la práctica, esta operación se puede llevar a cabo usando un casco secador, un secador de pelo, un dispensador de rayos infrarrojos u otros dispositivos de calentamiento convencionales.

25 Se puede usar, tanto como medio de calentamiento así como alisador de pelo, una plancha calentadora a una temperatura de entre 60°C y 220°C y preferiblemente entre 120°C y 200°C.

Independientemente del modo de aplicación, se puede llevar a cabo opcionalmente enjuagado mecánico y/o secado y/o aclarado de las fibras queratínicas entre cada etapa, en especial antes de llevar a cabo la etapa que comprende
 30 la aplicación de una composición que comprende el ingrediente d) y/o e), en especial antes de llevar a cabo la etapa final que comprende la aplicación de una composición que contiene la o las sales de titanio o las sales de escandio f).

Las etapas de enjuagado mecánico y secado intermedias también se conocen como “no aclarado controlado” para
 35 distinguirlas del “aclarado abundante con agua convencional” y el “no aclarado”. La expresión “enjuagado mecánico de las fibras” significa el frotado de un artículo absorbente sobre las fibras y eliminación física, mediante al artículo absorbente, del exceso de ingrediente(s) que no han penetrado en las fibras. El artículo absorbente puede ser un trozo de tela tal como una toalla, en particular una toalla de rizo o paño o papel absorbente tal como una toalla de rollo doméstica.

40 De acuerdo con un procedimiento particularmente ventajoso de la invención, el enjuagado mecánico se lleva a cabo sin el secado total de la fibra, dejando humedad en la fibra.

El término “secado” significa la acción de evaporar los disolventes orgánicos y/o agua que están en una o más
 45 composiciones usadas en el procedimiento de la invención, que comprende o no comprende uno o más ingredientes a) a f) definidos previamente. El secado se puede llevar a cabo con una fuente de calor (convección, conducción o radiación) enviando, por ejemplo, una corriente de gas caliente tal como aire necesario para evaporar el o los disolventes. Las fuentes de calor que se pueden mencionar incluyen un secador de pelo, un casco secador, una plancha alisadora de cabello, un dispensador de rayos infrarrojos u otros dispositivos de calentamiento
 50 convencionales.

Un modo particular de la invención se refiere a un procedimiento de teñido que se lleva a cabo a temperatura ambiente (25°C).

55 En todas las realizaciones particulares y variantes de los procedimientos descritos previamente, las composiciones mencionadas son composiciones listas para usar, que pueden proceder de la mezcla extemporánea de dos o más

de las composiciones y en especial de las composiciones presentes en los kits de teñido.

- Dispositivo o "kit" de teñido

- 5 Otro objeto de la invención es un dispositivo o "kit" de teñido de múltiples compartimentos. Ventajosamente, este kit comprende de 2 a 7 compartimentos que contienen de 2 a 7 composiciones en las que se distribuyen los ingredientes a) uno o más derivados de orto-difenol, b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc, c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno, d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonato(s), e) uno o más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos, y f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio, siendo posiblemente
10 dichas composiciones acuosas o pulverulentas, siendo en particular al menos una de dichas composiciones acuosa.

- De acuerdo con una primera variante, el kit comprende 7 compartimentos, comprendiendo los primeros seis compartimentos, respectivamente, los ingredientes en polvo a), b), c), d), e) y f) definidos previamente, y
15 conteniendo el sexto compartimento una composición acuosa tal como agua. En este caso, el o los compuestos c) son precursores de peróxido de hidrógeno.

- Otra variante se refiere a un kit de 6 compartimentos, al menos uno de los cuales contiene una composición acuosa, y en el que los otros compartimentos comprenden un ingrediente de a) a f) definidos previamente.
20

- En otra variante, el dispositivo comprende 6 compartimentos: un primer compartimento que comprende una composición que contiene a) uno o más derivados de orto-difenol, un segundo compartimento que comprende b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc, un tercer compartimento que comprende c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno, un cuarto compartimento que contiene d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonato(s), un quinto compartimento que contiene e) uno o más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos, y un sexto compartimento que contiene f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio. Preferiblemente, al menos una de estas composiciones es acuosa.
25

- 30 Otra realización preferida se refiere a un dispositivo que comprende 4 compartimentos:

(i) un primer compartimento contiene una composición que contiene:

a) uno o más derivados de orto-difenol; y
35

(ii) un segundo compartimento contiene una composición que contiene:

b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc,
c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno,
40

(iv) un tercer compartimento contiene una composición que contiene:

d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonato(s), y
e) uno o más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos,
45

(iii) un cuarto compartimento contiene una composición que contiene:

f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio.

- 50 En esta otra realización, al menos una de las cuatro composiciones es acuosa y el o los derivados de orto-difenol pueden estar en forma de polvo.

- También se puede tener un kit de 4 compartimentos, el primero i) que contiene una composición que comprende a) uno o más derivados de orto-difenol, y b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc, el segundo ii) que contiene una composición que comprende c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno, y el tercero iii) que contiene una composición que comprende d) el (bi)carbonato y e) el
55

agente basificante distinto del (bi)carbonato, y el cuarto iv) que contiene una composición que comprende f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio. En este otro kit, al menos una de las composiciones preferiblemente es acuosa. Más en particular, esta composición contiene peróxido de hidrógeno.

- 5 De acuerdo con una realización particular de la invención, el kit comprende tres compartimentos: un primer compartimento que comprende una composición que contiene a) uno o más derivados de orto-difenol, b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc, c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno, un segundo compartimento que contiene d) uno o más (bi)carbonatos, y e) uno o más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos, y un tercer compartimento que contiene f) una o más sales
10 seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio.

Entre los kits de tres compartimentos, también se pueden tener kits que contienen, en un primer compartimento, una composición que comprende los compuestos a), b), d) y e) definidos previamente, en un segundo compartimento, una composición que comprende c) definida previamente, y en un tercer compartimento, una composición que
15 comprende f) definida previamente.

En estas dos variantes de kits de tres compartimentos, la primera composición contenida en el primer compartimento que comprende a), b) y c) o a), b), d) y e), está en forma de polvo, y preferiblemente, la segunda composición es acuosa.

20 De acuerdo con una variante, el dispositivo de acuerdo con la invención también comprende una composición adicional que comprende uno o más agentes de tratamiento.

Las composiciones del dispositivo de acuerdo con la invención se envasan en compartimentos separados, opcionalmente acompañadas de medios de aplicación adecuados, que pueden ser iguales o diferentes, tales como
25 brochas finas, brochas gruesas o esponjas.

El dispositivo mencionado antes también puede estar equipado con un medio para dispensar la mezcla deseada sobre el cabello, por ejemplo, los dispositivos descritos en la patente FR 2586913.

30 Como se ha indicado previamente, un objeto de la presente invención también es una composición cosmética para el teñido de fibras queratínicas, que comprende los ingredientes a), b), c), d), e) y f), entendiéndose que el pH de la composición es alcalino, es decir, mayor que 7, preferiblemente entre 8 y 12. En particular es entre 8 y 10,5.

35 Un objeto de la invención también es el uso de dicha composición de tinción cosmética para el teñido de fibras queratínicas.

La presente invención también se refiere al uso de una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio definidas previamente, para mejorar la cromaticidad del color de las fibras queratínicas, en particular de
40 fibras queratínicas humanas tales como el cabello, teñidas con uno o más derivados de orto-difenol definidos previamente.

De hecho, la presente invención trata del uso de una o más sales de titanio definidas previamente, para mejorar la cromaticidad del color de las fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello,
45 teñidas con uno o más derivados de orto-difenol definidos previamente.

La presente invención también trata del uso de una o más sales de escandio definidas previamente, para mejorar la cromaticidad del color de las fibras queratínicas, en particular de fibras queratínicas humanas tales como el cabello,
50 teñidas con uno o más derivados de orto-difenol definidos previamente.

En particular, la invención se refiere al uso de una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio en una composición de tinción que comprende uno o más derivados de orto-difenol, para mejorar la cromaticidad del color de las fibras queratínicas.

55 Para los fines de la presente invención, el término "aumento" del color de las fibras queratínicas significa la variación de coloración entre mechones de cabello gris no teñido y mechones de cabello teñido.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin, no obstante, limitarla en naturaleza.

Ejemplo de teñido I

5

En el siguiente ejemplo, se compararon el aumento de color ΔE^* y la cromaticidad C^* entre un procedimiento de teñido de acuerdo con la invención y un procedimiento de teñido (comparativo) que es idéntico salvo que no implica el uso de una composición que comprende sales de titanio.

10 1. Composiciones de ensayo

Composiciones	A1	A2	A3	A4
Catequina	0,420 g	-	-	-
Hematoxilina	-	0,420 g	-	-
Ácido gálico	-	-	0,420 g	-
Quercetina	-	-	-	0,420 g
Gluconato de manganeso	0,003 g	0,003 g	0,003 g	0,003 g
Peróxido de hidrógeno	1,2 g	1,2 g	1,2 g	1,2 g
Etanol	13,2 g	13,2 g	13,2 g	13,2 g
Propilenglicol	13,2 g	13,2 g	13,2 g	13,2 g
Agua	cs 100 g	cs 100 g	cs 100 g	cs 100 g
(*) 0,144 g de solución acuosa de peróxido de hidrógeno de volumen 167				

Composición B (revelador)	Cantidad
Bicarbonato sódico	2,6 g
Monoetanolamina	2 g
Agua desmineralizada	cs 100 g

Composición C (post-tratamiento)	Cantidad
Oxalato de potasio y titanio dihidrato $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,47 g
Agua desmineralizada	cs 100 g

15

2. Procedimiento:

Se aplica cada composición A1, A2, A3 y A4 a mechones de cabello gris con permanente que contienen 90% de cabellos blancos, en una proporción de 12 g de composición por 1 g de cabello. La composición después se deja reposar sobre los mechones durante 30 minutos a una temperatura de 50°C.

20

Después de esto, el cabello impregnado se enjuaga usando una toalla de papel absorbente para retirar el exceso de composición.

25 Después, se aplica la composición B a cada uno de los mechones en una proporción de 4 g de composición por 1 g de mechón. El pH de la composición B es 9,5. El tiempo que se deja es 10 min a temperatura ambiente. Después el cabello se aclara con agua, se lava con un champú estándar y se seca con un casco secador.

Después se aplica la composición C a cada uno de los mechones en una proporción de 4 g de composición por 1 g de mechón; el tiempo que se deja es 10 min a temperatura ambiente. Después el cabello se aclara con agua, se lava con un champú estándar y se seca con un casco secador.

30

3. Resultados colorimétricos:

35 Se comparan el aumento de color ΔE^* y la cromaticidad C^* entre un procedimiento de teñido de acuerdo con la invención y un procedimiento que es idéntico salvo que usa agua en lugar de la composición C basada en sales de titanio.

El color de los mechones se evaluó en el sistema de CIE $L^*a^*b^*$, usando un espectrocolorímetro Minolta CM2600D. En este sistema L^* , a^* , b^* , los tres parámetros indican, respectivamente, la intensidad (L^*), a^* indica el eje del color verde/rojo y b^* el eje del color azul/amarillo.

5

La variación de coloración entre los mechones de cabello gris con permanente que contienen 90% de cabellos blancos (90 PWG) que no se tratan (control) y después de tratamiento se define por (ΔE^*) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

10

En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos en mechones de cabello después de teñido y L_0^* , a_0^* y b_0^* representan los valores medidos en mechones de cabello no teñido no tratado. Cuanto mayor es el valor de ΔE^* , mejor es el aumento de color.

15

También se midió la cromaticidad por los valores a^* y b^* y se obtiene de la siguiente fórmula:

$$C^* = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$$

20 Cuanto mayor es el valor de C^* , más cromático es el color obtenido.

Los valores de aumento de color ΔE^* y cromaticidad C^* se dan en las siguientes tablas:

Tabla 1: Resultados de cromaticidad C^* para la catequina

Cromaticidad	C^*
Sin sales de titanio (comparativa)	19,8
Con sales de titanio	21,6

25

Tabla 2: Resultados de cromaticidad C^* para la hematoxilina

Cromaticidad	C^*
Sin sales de titanio (comparativa)	10,9
Con sales de titanio	12,1

Tabla 3: Resultados de cromaticidad C^* y aumento de color para la quercetina y el ácido gálico

Ingredientes a)	Quercetina		Ácido gálico	
	ΔE^*	C^*	ΔE^*	C^*
Sin sales de titanio (comparativo)	11,9	18,5	12,2	16,9
Con sales de titanio (invención)	14,7	21,3	13,8	17,9

30 Se encuentra que el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención da más coloraciones cromáticas independientemente del derivado de orto-difenol usado, solo cuando no se lleva a cabo el post-tratamiento con sales de titanio.

Además, el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención conduce a aumento de color satisfactorio para la quercetina y el ácido gálico.

35

Ejemplo de teñido II

En el siguiente ejemplo, se compararon el aumento de color ΔE^* y la cromaticidad C^* entre un procedimiento de teñido de acuerdo con la invención y un procedimiento de teñido que es idéntico pero que no implica el uso de una composición que comprende sales de escandio.

40

1. Composiciones de ensayo

Composiciones	A'1	A'2	A'3
Catequina a)	0,420 g	-	-
Hematoxilina a)	-	0,420 g	-
Quercetina a)	-	-	0,420 g
Gluconato de manganeso b)	0,003 g	0,003 g	0,003 g
Peróxido de hidrógeno* c)	1,2 g	1,2 g	1,2 g
Etanol	13,2 g	13,2 g	13,2 g
Propilenglicol	13,2 g	13,2 g	13,2 g
Agua	cs 100 g	cs 100 g	cs 100 g
(*) 0,144 g de solución acuosa de peróxido de hidrógeno de volumen 167			

Composición B (revelador)	Cantidad
Bicarbonato sódico d)	2,6 g
Monoetanolamina e)	2 g
Agua desmineralizada	cs 100 g

5

Composición C (post-tratamiento)	Cantidad
Sc(OAc) ₃ f)	0,40 g
Agua desmineralizada	cs 100 g

2. Procedimiento:

- 10 Se aplica cada composición A'1, A'2 y A'3 a mechones de cabello gris con permanente que contienen 90% de cabellos blancos, en una proporción de 12 g de composición por 1 g de cabello. La composición después se deja reposar sobre los mechones durante 30 minutos a una temperatura de 50°C.

- Después de esto, el cabello impregnado se enjuaga usando una toalla de papel absorbente para retirar el exceso de composición.

- Después, se aplica la composición B a cada uno de los mechones en una proporción de 4 g de composición por 1 g de mechón. El pH de la composición B es 9,5. El tiempo que se deja es 10 min a temperatura ambiente. Después el cabello se aclara con agua, se lava con un champú estándar y se seca en un casco secador.

- Después se aplica la composición C a cada uno de los mechones en una proporción de 4 g de composición por 1 g de mechón; el tiempo que se deja es 10 min a temperatura ambiente. Después el cabello se aclara con agua, se lava con un champú estándar y se seca en un casco secador.

25 3. Resultados colorimétricos:

Se comparan el aumento de color ΔE^* y la cromaticidad C^* entre un procedimiento de teñido de acuerdo con la invención y un procedimiento que es idéntico salvo que usa agua en lugar de la composición C basada en sales de escandio.

- El color de los mechones se evaluó en el sistema de CIE $L^*a^*b^*$, usando un espectrocólorímetro Minolta CM2600D. En este sistema $L^*a^*b^*$, los tres parámetros indican, respectivamente, la intensidad (L^*), a^* indica el eje del color verde/rojo y b^* el eje del color azul/amarillo.

- 35 La variación de coloración entre los mechones de cabello gris con permanente que contienen 90% de cabellos blancos (90 PWG) que no se tratan (control) y después de tratamiento se define por (ΔE^*) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos en mechones de cabello después de teñido y L_0^* , a_0^* y b_0^* representan los valores medidos en mechones de cabello no teñido no tratado. Cuanto mayor es el valor de ΔE^* , mejor es el aumento de color.

También se midió la cromaticidad por los valores a^* y b^* y se obtiene de la siguiente fórmula:

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

10

Cuanto mayor es el valor de C^* , más cromático es el color obtenido.

Los valores de aumento de color ΔE^* y cromaticidad C^* se dan en las siguientes tablas:

Ingredientes a)	Catequina		Quercetina		Hematoxilina	
	ΔE^*	C^*	ΔE^*	C^*	ΔE^*	C^*
Sin sales de escandio (comparativo)	22	19,8	11,9	18,5	26,5	10,9
Con sales de escandio (invención)	22,8	24,3	13,9	20,7	27,8	13,0

15

Se encuentra que el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención da más coloraciones cromáticas independientemente del derivado de orto-difenol usado.

Además, el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención conduce a aumento de color satisfactorio.

20

También se observa de forma visual que el procedimiento de la invención da mejor aumento de color y mejor cromaticidad de la coloración que los obtenidos con el procedimiento comparativo. Esto se confirma por las mediciones colorimétricas que demuestran que el procedimiento de teñido de acuerdo con la invención da más coloraciones cromáticas C^* y más aumento de color satisfactorioa independientemente del derivado de orto-difenol

usado, cuando se compara con un procedimiento que no usa un post-tratamiento con una sal de escandio.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en el que dichas fibras se tratan con una o más composiciones cosméticas que contienen, considerados
5 juntas o por separado en dicha o dichas composiciones, los siguientes ingredientes:

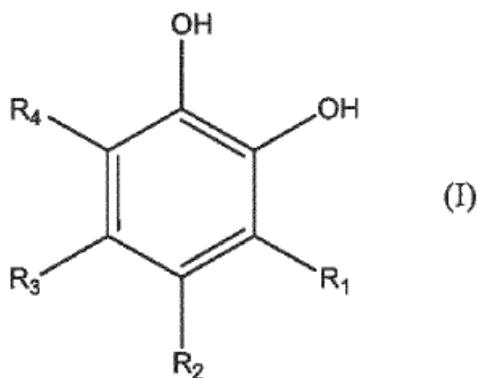
- a) uno o más derivados de orto-difenol,
- b) una o más sales de manganeso o una o más sales de cinc,
- c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno,
- 10 d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas que generan (bi)carbonato(s), y
- e) uno o más agentes basificantes distintos del o de los (bi)carbonatos, y
- f) una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio;

entendiéndose que el pH de al menos una de las composiciones que comprende al menos uno de los ingredientes
15 a), b), d) e) y/o f) es alcalino, es decir, mayor que 7, y que la composición que comprende f) la o las sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio se aplica a las fibras queratínicas como la última etapa del procedimiento de teñido.

2. Procedimiento de teñido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el o los derivados
20 de orto-difenol se seleccionan de derivados de orto-difenol naturales.

3. Procedimiento de teñido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ingrediente a) es un orto-difenol que lleva un anillo aromático seleccionado de benceno, naftaleno, tetrahidronaftaleno, indano, indeno, antraceno, fenantreno, isoindol, indolina, isoindolina, benzofurano, dihidrobenzofurano, cromano, isocromano,
25 cromeno, isocromeno, quinolina, tetrahidroquinolina e isoquinolina, comprendiendo dicho anillo aromático al menos dos grupos hidroxilo que los llevan dos átomos de carbono contiguos adyacentes del anillo aromático.

4. Procedimiento de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ingrediente a) es un orto-difenol de la siguiente fórmula (I), o un oligómero del mismo, en
30 forma salina o no salina:



en cuya fórmula (I) los sustituyentes:

35 • R₁ a R₄, que pueden ser iguales o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno;
- un átomo de halógeno;
- 40 - un radical hidroxilo,
- un radical carboxilo,
- un radical alquil-carboxilato o alcóxicarbonilo,
- un radical amino opcionalmente sustituido,

- un radical alquilo lineal o ramificado, opcionalmente sustituido,
- un radical alqueno lineal o ramificado, opcionalmente sustituido,
- un radical cicloalquilo opcionalmente sustituido,
- un radical alcoxi,
- 5 - un radical alcoxialquilo,
- un radical alcoxiarilo, estando posiblemente el grupo arilo opcionalmente sustituido,
- un radical arilo,
- un radical arilo sustituido,
- un radical heterocíclico saturado o insaturado, que lleva opcionalmente una carga catiónica o aniónica,
- 10 opcionalmente sustituido y/u opcionalmente condensado con un anillo aromático, estando dicho anillo aromático opcionalmente sustituido,
- un radical que contiene uno o más átomos de silicio,

- en la que dos de los sustituyentes que llevan dos átomos de carbono adyacentes $R_1 - R_2$, $R_2 - R_3$ o $R_3 - R_4$ forman,
- 15 junto con los átomos de carbono que los llevan, un anillo aromático o no aromático, saturado o insaturado, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y opcionalmente condensado con uno o más anillos saturados o insaturados que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos.

5. Procedimiento de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 20 **caracterizado porque** el o los derivados de orto-difenol se seleccionan de:

- flavonoles,
- antocianidinas,
- antocianinas o antocianos,
- 25 - orto-hidroxibenzoatos,
- flavones,
- hidroxiestilbenos,
- 3,4-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- 2,3-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- 30 - 4,5-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- dihidroxicinamatos,
- orto-polihidroxicumarinas,
- orto-polihidroxiisocumarinas,
- orto-polihidroxicumaronas,
- 35 - orto-polihidroxiisocumaronas,
- orto-polihidroxi-chalconas,
- orto-polihidroxicromonas,
- orto-polihidroxi-quinonas,
- orto-hidroxixantonas,
- 40 - 1,2-dihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 1,2,4-trihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 1,2,3-trihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 2,4,5-trihidroxitolueno y derivados del mismo,
- proantocianidinas,
- 45 - proantocianinas,
- ácido tánico,
- ácido elágico,
- y mezclas de los compuestos anteriores.

- 50 6. Procedimiento de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** el o los derivados de orto-difenol naturales se seleccionan de extractos de animales, bacterias, hongos, algas, plantas y frutos.

7. Procedimiento de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- 55 **caracterizado porque:**

- las sales de manganeso se seleccionan de:

- i) óxidos de manganeso y
- ii) haluros, sulfatos, fosfatos, nitratos y percloratos, sales de ácido carboxílico tales como gluconatos, y también mezclas de los mismos, y

- las sales de cinc se seleccionan de sulfato de cinc, gluconato de cinc, cloruro de cinc, lactato de cinc, acetato de cinc, glicinato de cinc y aspartato de cinc;

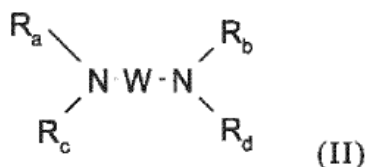
y más en particular, las sales b) se seleccionan de sales de ácido carboxílico de manganeso.

8. Procedimiento de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ingrediente c) es peróxido de hidrógeno o peróxido de urea.

9. Procedimiento de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el o los (bi)carbonatos son (bi)carbonatos de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio.

10. Procedimiento de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el o los agentes alcalinos distintos del o de los (bi)carbonatos se seleccionan de:

- amoníaco acuoso,
- alcanolaminas
- etilendiaminas oxietilenadas
- etilendiaminas oxipropilenadas,
- hidróxidos minerales u orgánicos,
- silicatos de metal alcalino
- aminoácidos, y
- los siguientes compuestos de fórmula (II):



en cuya fórmula (II):

- W es un grupo alquileo (C_1-C_8) divalente, preferiblemente propileno opcionalmente sustituido en especial con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_4 ;

- R_a , R_b , R_c y R_d , los cuales pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 o hidroxialquilo C_1-C_4 , preferiblemente, el o los agentes alcalinos e) se seleccionan de alcanolaminas, en particular monoetanolamina.

11. Procedimiento de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el o los derivados de titanio se seleccionan de:

- i) sales de titanio IV tales como oxalato de potasio y titanio dihidrato $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Ti(SO_4)_2$,
- ii) óxidos de titanio y sales de los mismos, hidratos de los mismos y formas soportadas de los mismos.

12. Procedimiento de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** las sales de escandio se seleccionan de hidróxido de escandio, haluros de escandio tales como cloruro de escandio, sulfato de escandio, nitrato de escandio, sales de ácido carboxílico de escandio tales como acetato de escandio anhidro o hidratado, y (poli)halogenoalquil(C_1-C_6)sulfonatos tales como trifluorometanosulfonato de escandio.

13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se lleva a cabo en una etapa, que consiste en aplicar a las fibras queratínicas una composición acuosa que comprende a), b), c), d), e) y f) definidos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la primera etapa consiste en aplicar a dichas fibras una composición que comprende los ingredientes a), b) y c) definidos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y después, en una segunda etapa, se aplica una composición que comprende los ingredientes d) y e) definidos de acuerdo con la reivindicación 9 y 10, y
- 10 después, en una tercera etapa, una composición que comprende el ingrediente f) definido de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, a las fibras queratínicas, entendiéndose que al menos una de las tres composiciones es acuosa.
15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el
- 15 enjuagado mecánico y/o secado y/o aclarado de las fibras queratínicas se lleva a cabo antes de llevar a cabo la etapa que comprende la aplicación de una composición que comprende el ingrediente d) y/o e) como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 9 y 10.
16. Composición cosmética para teñir fibras queratínicas, que contiene los compuestos a), b), c), d), e) y f)
- 20 definidos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
17. Dispositivo de múltiples compartimentos que comprende de 2 a 6 compartimentos, que contienen de 2 a 6 composiciones, en los que se distribuyen los ingredientes a), b), c), d), e) y f) definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, siendo dichas composiciones acuosas o pulverulentas, siendo al menos una de estas
- 25 composiciones acuosas.
18. Uso de una o más sales seleccionadas de sales de titanio y sales de escandio definidas en las reivindicaciones 1, 11 y 12, para mejorar la cromaticidad y/o el aumento de color de las fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, teñidas con uno o más derivados de orto-difenol
- 30 definidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.