

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 643**

51 Int. Cl.:

**A61Q 5/10** (2006.01)

**A61K 8/22** (2006.01)

**A61K 8/27** (2006.01)

**A61K 8/49** (2006.01)

**A61K 8/19** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2011 PCT/EP2011/059758**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011 WO11157668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2011 E 11725079 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2582351**

54 Título: **Procedimiento de tinción capilar usando una composición que comprende al menos un compuesto indólico o indolínico, una sal metálica, peróxido de hidrógeno y un agente basificante**

30 Prioridad:

**25.06.2010 US 358525 P**

**16.06.2010 FR 1054761**

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

**03.11.2017**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)**

**14, rue Royale**

**75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GUERIN, FRÉDÉRIC;**

**GENAIN, GILLES y**

**CHOISY, PATRICK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 640 643 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 tinción capilar usando una composición que comprende al menos un compuesto indólico o indolínico, una sal metálica, peróxido de hidrógeno y un agente basificante

5 La invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras queratínicas tratando dichas fibras con i) al menos un derivado indólico o indolínico, ii) al menos una sal metálica, iii) al menos peróxido de hidrógeno o un sistema para generar peróxido de hidrógeno, y iv) al menos un agente basificante.

10 Es práctica conocida cómo obtener coloraciones "permanentes" con composiciones tintóreas que contienen precursores del tinte de oxidación, que generalmente son conocidos como bases de oxidación, tales como orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o débilmente coloreados, que, cuando se combinan con productos oxidantes, pueden dar lugar a compuestos coloreados mediante un proceso 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, escogiéndose estos últimos especialmente de meta-diaminas aromáticas, meta-aminofenoles, meta-difenoles y ciertos compuestos heterocíclicos tales como compuestos indólicos. Este procedimiento de tinción de oxidación consiste en aplicar a las fibras queratínicas bases o una mezcla de bases y acopladores con peróxido de hidrógeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, como agente oxidante, dejándolas que se difundan, y aclarando luego las fibras. Las coloraciones que resultan de ello son permanentes, fuertes y resistentes a agentes externos, especialmente a la luz, al mal tiempo, al lavado, a la transpiración y al frotamiento.

20 Sin embargo, los tintes capilares comerciales que los contienen pueden tener inconvenientes tales como el manchado, y problemas de olor, malestar y degradación de las fibras queratínicas. Este es particularmente el caso con la tinción de oxidación.

25 En el campo de la tinción, también es práctica conocida cómo teñir materiales queratínicos tales como el cabello o la piel usando orto-difenoles en presencia de una sal metálica, especialmente de Mn y/o 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 del tinte que contiene al menos un orto-difenol, óxidos y sales de Mn y/o Zn, agentes alcalinos de tipo hidrogenocarbonato, en una relación particular de Mn, Zn/hidrogenocarbonato, y opcionalmente una enzima. Según estos documentos, es posible obtener coloraciones intensas mientras se dispensan con el uso de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, las coloraciones obtenidas no son suficientemente fuertes, especialmente en el caso de fibras capilares.

30 También es práctica conocida cómo teñir fibras queratínicas con derivados indólicos o indolínicos en presencia de una sal metálica, especialmente de Mn. La solicitud de patente EP 697209, en particular, describe un procedimiento de tinción de dos etapas que usa, en una primera etapa, un tinte indólico o indolínico en presencia de una sal de manganeso, y, en una segunda etapa, un agente basificante combinado opcionalmente con un agente oxidante. Sin embargo, los resultados obtenidos vía ese procedimiento no son totalmente satisfactorios en términos de intensidad de coloración, y los riesgos de coloración y de ataque de las fibras queratínicas no son insignificantes.

35 En consecuencia, existe una necesidad real de desarrollar procedimientos de tinción que puedan obtener coloraciones poderosas usando indoles o indolinas, mientras que al mismo tiempo limiten la decoloración de las fibras queratínicas. En particular, existe la necesidad de obtener coloraciones que son apenas agresivas sobre el cabello, y que sean simultáneamente resistentes a agentes externos (luz, mal tiempo, aplicación del champú) y que sean tenaces y homogéneas, mientras que al mismo tiempo sigan siendo poderosas o cromáticas.

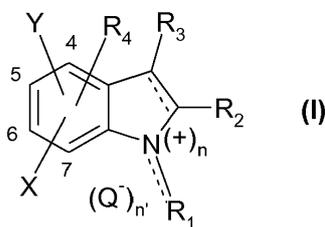
40 Este objetivo se logra mediante la presente invención, un sujeto de la cual es un procedimiento para teñir fibras queratínicas, en el que dichas fibras se tratan:

- con una composición (A) que comprende
  - i) uno o más compuestos indólicos o indolínicos,
  - 45 ii) una o más sales metálicas,
  - iii) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno; y después
- con una composición (B) que comprende
  - iv) uno o más agentes basificantes.

50 El procedimiento según la invención tiene la ventaja de teñir fibras queratínicas humanas, con resultados de tinciones poderosas o cromáticas que son resistentes al lavado, a la transpiración, a la seborrea y a la luz, y que además sean duraderas, sin perjudicar dichas fibras. Además, las coloraciones obtenidas usando el procedimiento dan colores uniformes desde la raíz hasta el extremo de la fibra (poca selectividad de la coloración).

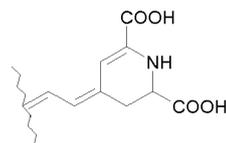
i) Compuestos indólicos o indolínicos

El compuesto o compuestos indólicos o indolínicos i), como se menciona previamente, que se puede usar en la composición tintórea (A) definida anteriormente, son preferentemente de fórmula (I) a continuación:



5 y también sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales, sus isómeros ópticos: enantiómeros y diastereoisómeros, sus isómeros geométricos y tautómeros, o su oligómero, y sus solvatos tales como hidratos; fórmula (I) en la que:

10 -  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), alqueno ( $C_2-C_6$ ), alquil ( $C_1-C_6$ )-carbonilo, alquénil ( $C_2-C_6$ )-carbonilo, alquil ( $C_1-C_6$ )-tiocarbonilo, alquénil ( $C_2-C_6$ )-tiocarbonilo o  $R_9-O-S(O)_x$ , representando  $R_9$  un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalino-térreo, o un alquilo ( $C_1-C_4$ ), y siendo  $x$  1 o 2, estando dichos grupos alquilo o alqueno opcionalmente sustituidos, particularmente con un grupo heterocíclico tal como heterocicloalqueno, y estando dicho heterociclo opcionalmente sustituido con uno o más grupos tal como carboxilo; preferentemente,  $R_1$  representa un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ), tal como metilo o etilo, o el siguiente grupo:



siendo  $n$  1 y representando  $\sim\sim\sim$  el punto de unión del radical al amonio  $N^+$  del indolio o del indolinio (I);

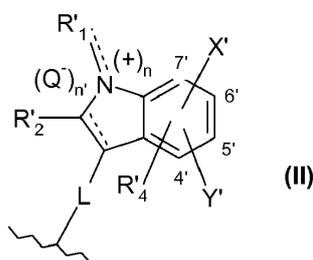
15 -  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), o  $-C(Z)-Z'-R_a$ , tal como  $-C(O)OH$  o  $-COO^-$ ; representando  $R_a$  un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalino-térreo, o un radical alquilo ( $C_1-C_6$ );  $Z$  y  $Z'$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de oxígeno o de azufre, un grupo  $NR_b$  o  $N^+R_bR_c$ ,  $Q^-$ ;  $Z'$  también puede representar un enlace covalente  $\sigma$ , representando  $R_a$ ,  $R_b$  y  $R_c$ , que pueden ser iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), y  $Q^-$  representa un contraión aniónico;

20 -  $R_3$  representa:

i) un átomo de hidrógeno;

ii) un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ) opcionalmente sustituido, especialmente con un grupo  $-NR_bR_c$ ,  $N^+R_aR_bR_c$ ,  $Q^-$  o  $-C(Z)-Z'-R_a$ , siendo  $Z$ ,  $Z'$ ,  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $Q^-$  como se han definido anteriormente;

iii) un radical (II)



25 radical (II) en el que:

•  $L$  representa un enlace covalente  $\sigma$ , o un grupo divalente seleccionado de  $-Z-$  y  $-C(Z)Z'-$ , o un grupo alqueno ( $C_1-C_6$ ) divalente, con  $Z$  y  $Z'$  como se han definido anteriormente; particularmente,  $L$  representa un enlace  $\sigma$ ,

30 •  $R'_1$ ,  $R'_2$  y  $R'_4$  representan los mismos átomos o radicales que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_4$ , respectivamente;

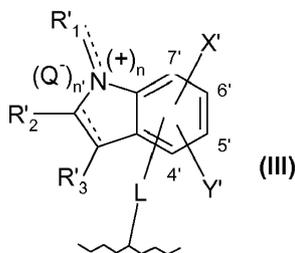
•  $\sim\sim\sim$  representa el punto de unión del radical (II) al resto de la molécula; preferentemente,  $R_3$  representa un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ) tal como metilo o etilo; un radical alquilamina;

- o como alternativa,  $R_1$  y  $R_2$  y/o  $R_2$  y  $R_3$  forman, junto con los átomos que los portan, un grupo heterocíclico condensado, opcionalmente sustituido; o  $R_2$  y  $R_3$  forman, junto con los átomos de carbono los portan, un grupo arilo condensado, opcionalmente sustituido, tal como:

- 5 a) benzo opcionalmente sustituido, especialmente con grupos alquilo ( $C_1-C_4$ ), -OH o -C(Z)Z'R<sub>a</sub>, tal como -C(O)H; o b) pirido opcionalmente sustituido con un grupo alquilo ( $C_1-C_4$ );

-  $R_4$  representa:

- i) un átomo de hidrógeno,  
 ii) un átomo de halógeno, tal como cloro,  
 iii) un grupo -NRR', tal como -NH<sub>2</sub>,  
 10 iv) un grupo -OH,  
 v) un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ),  
 vi) un radical alcoxi ( $C_1-C_6$ ),  
 vii) un radical alquil ( $C_1-C_6$ )-tio,  
 viii) un radical ariloxi,  
 15 ix) un radical aril-tio,  
 x) un radical aril-alcoxi ( $C_1-C_6$ ) tal como benzoxi,  
 xi) un radical aril-alquil ( $C_1-C_6$ )-tio, y  
 xii) un radical (III):



radical (III) en el que:

- $L$  es como se define anteriormente, particularmente  $L$  representa un enlace  $\sigma$ , más particularmente  $L$  está en la posición 4',
- 25 ▪  $R'_1$ ,  $R'_2$  y  $R'_3$  representan los mismos átomos o radicales que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , respectivamente;
- representa el punto de unión del radical (III) a resto de la molécula;

particularmente,  $R_4$  representa un átomo de hidrógeno;

- 30 -  $X$  y  $X'$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical escogido de -NRR', tal como -NH<sub>2</sub>, -OR<sub>e</sub>, -SR<sub>e</sub>, alquilo ( $C_1-C_6$ ), y  $R_aC(Z_a)-Z_b-$  como se ha definido anteriormente, y representando  $R_e$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ), arilo, aril-alquilo ( $C_1-C_6$ ), tal como bencilo; representando  $X$  y  $X'$  preferentemente un radical -OH o un radical alquilo ( $C_1-C_4$ ), tal como metilo;

- 35 -  $Y$  y  $Y'$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo escogido de -OR'<sub>e</sub>, -SR'<sub>e</sub>, -NRR', tal como -NH<sub>2</sub>,  $R_aC(Z_a)-Z_b-$  como se ha definido anteriormente,  $R_f-O-S(O)_x-Z_d-$  y  $R_f-O-S(O)_{x-}$ , representando  $R_f$  un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalino-térreo, o un alquilo ( $C_1-C_4$ ), representando  $Z_d$  un átomo de oxígeno o un grupo NR, siendo R como se ha definido anteriormente, x como se ha definido anteriormente, y representando  $R'_e$  los mismos átomos o radicales que  $R_e$ ; o como alternativa, los radicales  $R_e$  y  $R'_e$  de dos grupos contiguos  $X$  y  $X'$  y/o grupos contiguos  $Y$  y  $Y'$  forman, junto con el átomo de oxígeno o de azufre, un grupo heterocíclico;

estando los radicales **X**, **Y**, **X'** y **Y'** localizados en cualquier átomo de carbono 4 a 7 y 4' a 7', respectivamente; particularmente, **X** y **Y** están en la posición 5 y 6; **X'** y **Y'** están en la posición 5' y 6', y preferiblemente **X** y **Y**; **X'** y **Y'** representan un grupo hidroxilo o  $R_aC(O)-O-$ , tal como acilo- $O-$ ;

5 - **R** y **R'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ) opcionalmente sustituido, tal como alquilo ( $C_1-C_4$ ); preferentemente, **R** y **R'** representan un átomo de hidrógeno;

-  $\text{---}$  representa un enlace sencillo o un doble enlace;

- **n** es 0 cuando el enlace entre  $R_1$  y N o  $R'_1$  y N no es un enlace sencillo;

- **n** es 1 cuando el grupo  $R_1$  o  $R'_1$  representa un grupo alqueno y cuando el extremo conectado al átomo de nitrógeno es un doble enlace, preferentemente, dicho doble enlace está conjugado;

10 - **Q** representa un contraión aniónico;

- **n'** es 0 o 1;

entendiéndose que:

▪  $R_3$  no puede representar el radical (II) cuando  $R_4$  representa un radical (III), y

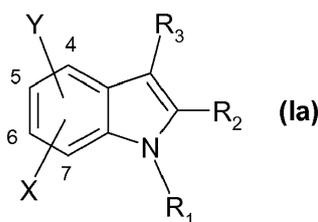
15 ▪ cuando **n** es 0, entonces **n'** es 0, cuando **n** es 1, entonces **n'** es 1, o **n'** es 0, en cuyo caso un radical  $-C(Z)Z'-R_a$  está en la forma aniónica  $-C(Z)-Z'^-$ .

Según una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) son monómeros, es decir,  $R_3$  representa i) un átomo de hidrógeno, o ii) un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ) opcionalmente sustituido.

20 Según otra realización preferida de la invención, el compuesto o compuestos de fórmula (I) son dímeros, es decir,  $R_3$  representa un radical (II), o  $R_4$  representa un radical (III). Más particularmente, el compuesto o compuestos de fórmula (I) son dímeros simétricos, es decir, tienen un eje C2 de simetría, tal como el compuesto 3,3'-bi-1*H*-indol-5,5',6,6'-tetrol (40) definido más abajo.

Según una realización ventajosa de la invención, los compuestos de fórmula (I) son compuestos indólicos, representando el enlace  $\text{---}$  entre los átomos de carbono que portan los radicales  $R_2$  y  $R_3$  un doble enlace. Más particularmente, los compuestos indólicos son tales que **X** y/o **Y**, **X'** y/o **Y'** representan un grupo hidroxilo.

25 Preferentemente, los compuestos indólicos que se pueden usar en la composición tintórea (A) definida anteriormente pueden corresponder a la fórmula (Ia) a continuación:



fórmula (Ia) en la que:

-  $R_1$  y  $R_3$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

30 -  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_4$  o  $-COOH$ ;

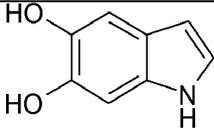
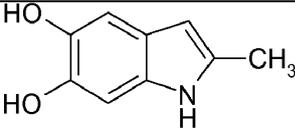
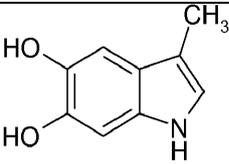
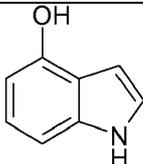
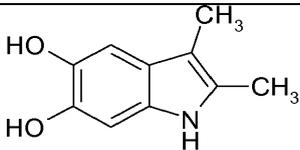
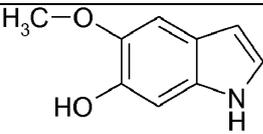
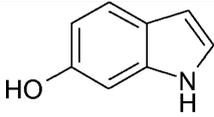
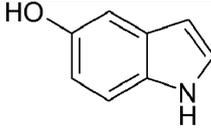
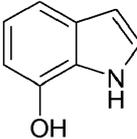
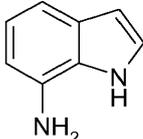
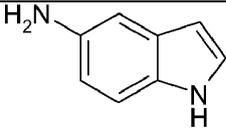
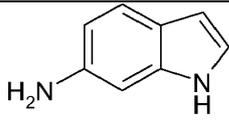
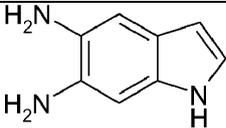
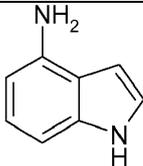
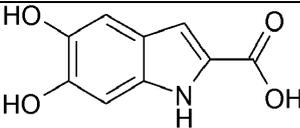
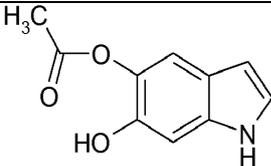
- **X** representa un átomo de hidrógeno,  $-NH_2$ ,  $-OH$ , un radical alquilo de  $C_1-C_4$ , un radical alcoxi de  $C_1-C_4$  o un radical  $-O-C(O)R$ , representando R H o alquilo de  $C_1-C_4$ , tal como metilo;

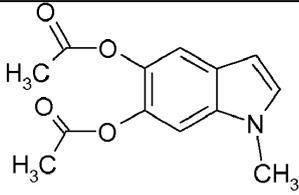
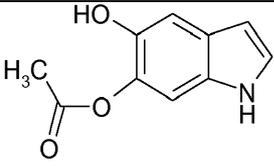
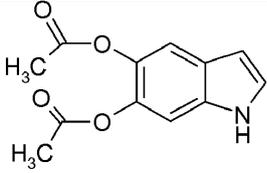
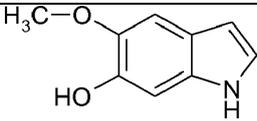
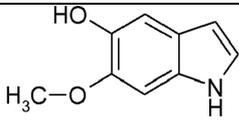
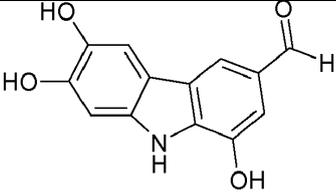
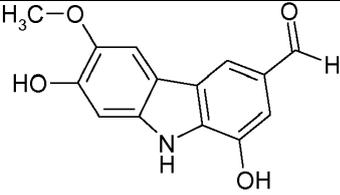
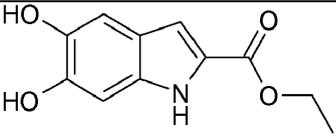
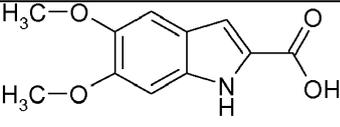
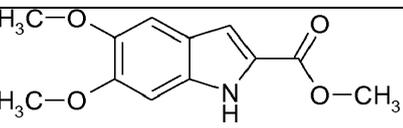
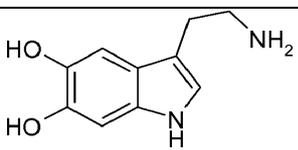
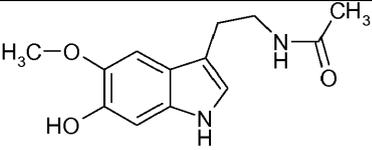
- **Y** representa  $-OH$ ,  $-NH_2$  o un radical  $-O-C(O)R$ , con R como se define anteriormente;

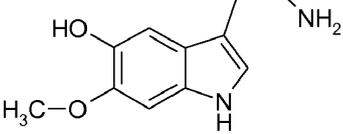
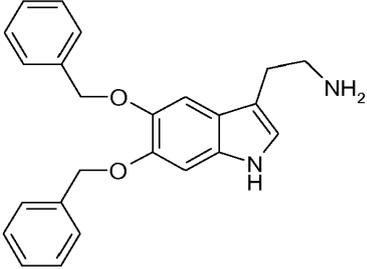
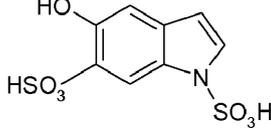
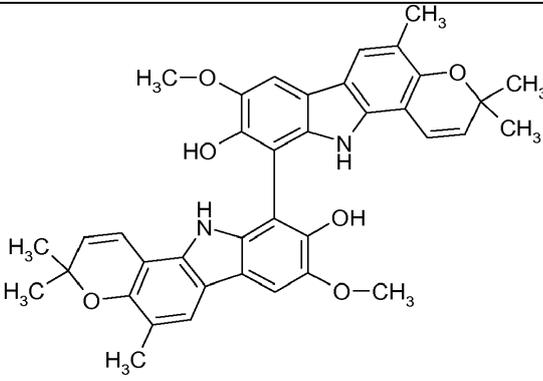
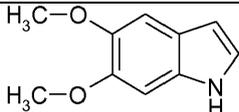
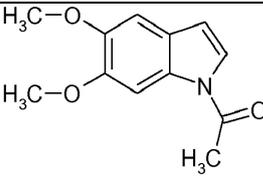
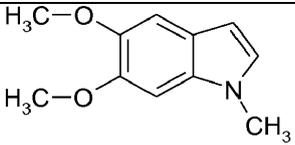
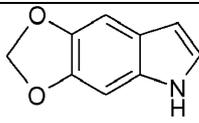
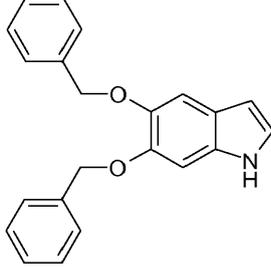
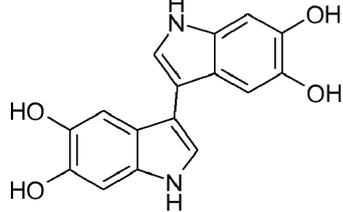
y también las sales de estos compuestos.

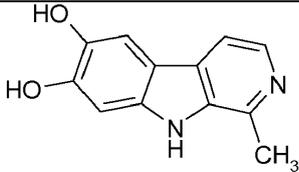
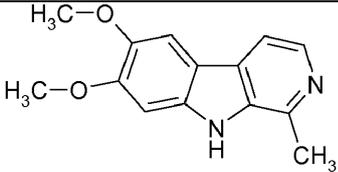
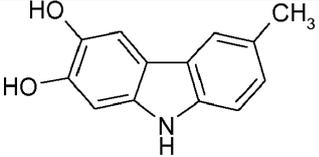
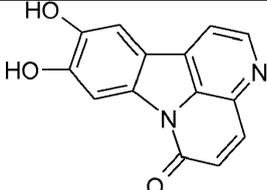
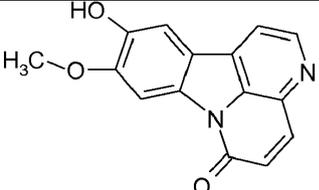
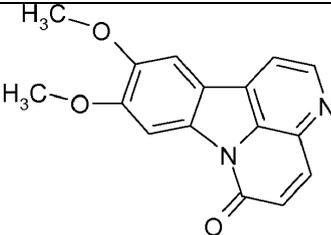
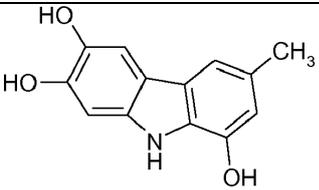
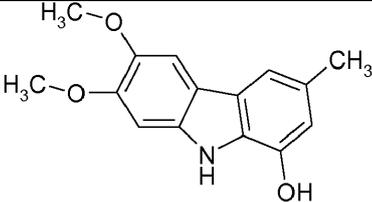
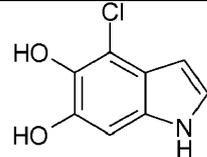
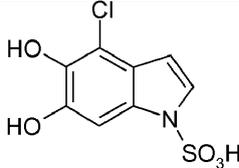
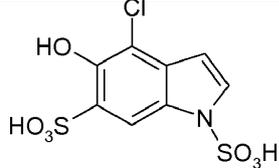
35 Como compuestos indólicos ventajosos de fórmula (I) o (Ia) según la invención, se puede hacer mención de 5,6-dihidroxiindol, 2-metil-5,6-dihidroxiindol, 3-metil-5,6-dihidroxiindol, 4-hidroxiindol, 2,3-dimetil-5,6-dihidroxiindol, 6-hidroxi-5-metoxiindol, 6-hidroxiindol, 5-hidroxiindol, 7-hidroxiindol, 7-aminoindol, 5-aminoindol, ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico, 5-aminoindol, 1-metil-5,6-dihidroxiindol, 5-acetiloxi-6-hidroxiindol, 6-acetil-5-hidroxiindol y 5,6-diacetiloxiindol, y sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales.

40 Según otra variante de la invención, los compuestos indólicos se escogen de los siguientes compuestos:

	
5,6-dihidroxiindol, <b>(1)</b>	2-metil-5,6-dihidroxiindol, <b>(2)</b>
	
3-metil-5,6-dihidroxiindol, <b>(3)</b>	4-hidroxiindol, <b>(4)</b>
	
2,3-dimetil-5,6-dihidroxiindol, <b>(5)</b>	6-hidroxi-5-metoksiindol, <b>(6)</b>
	
6-hidroxiindol, <b>(7)</b>	5-hidroxiindol, <b>(8)</b>
	
7-hidroxiindol, <b>(9)</b>	7-aminoindol, <b>(10)</b>
	
5-aminoindol, <b>(11)</b>	6-aminoindol, <b>(12)</b>
	
5,6-diaminoindol, <b>(13)</b>	4-aminoindol, <b>(14)</b>
	
Ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico, o ácido 5,6-dihidroxi-	5-acetiloxi-6-hidroxiindol <b>(16)</b>

1 <i>H</i> -indol-2-carboxílico (15)		
5,6-dimetilcarboniloxi-1-metil-1 <i>H</i> -indol (17)		6-acetiloxi-5-hidroxiindol (18)
5,6-diacetiloxiindol (19)		5,6-dihidroxi-1-metil-1 <i>H</i> -indol o 1-metil-5,6-dihidroxiindol (20)
6-hidroxi-5-metoxiindol (21)		5-hidroxi-6-metoxiindol (22)
		
1,6,7-trihidroxi-9 <i>H</i> -carbazol-3-carboxaldehído (23)	1,7-dihidroxi-6-metoxi-9 <i>H</i> -carbazol-3-carboxaldehído (24)	
		
5,6-dihidroxi-1 <i>H</i> -indol-2-ilcarboxilato de etilo (25)	Ácido 5,6-dimetoxi-1 <i>H</i> -indol-2-carboxílico (26)	
		
5,6-dimetoxi-1 <i>H</i> -indol-2-ilcarboxilato de metilo (27)	5,6-dihidroxitriptamina (28)	
		
6-hidroxi-5-metoxitriptamina (29)	6-hidroxi melatonina (30)	

	
<p>5-hidroxi-6-metoxitriptamina <b>(31)</b></p>	<p>5,6-dibenzoxitriptamina <b>(32)</b></p>
	
<p>Ancorinato B <b>(33)</b></p>	
	
<p>8,8'-bikoenigina <b>(34)</b></p>	
	
<p>5,6-dimetoksiindol <b>(35)</b></p>	<p>5,6-dimetoksi-1-acetil-1<i>H</i>-indol <b>(36)</b></p>
	
<p>5,6-dimetoksi-1-metil-1<i>H</i>-indol <b>(37)</b></p>	<p>5,6-metilendioxiindol <b>(38)</b></p>
	
<p>5,6-dibenzoxiindol <b>(39)</b></p>	<p>3,3'-bi-1<i>H</i>-indol-5,5',6,6'-tetrol <b>(40)</b></p>

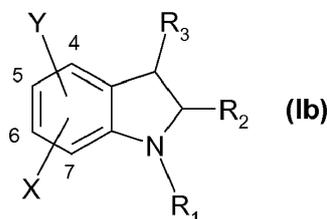
	
6,7-dihidroxi-1-metil- -carbolina o 1-metil-9 <i>H</i> -pirido[3,4- <i>b</i> ]indol-6,7-diol ( <b>41</b> )	6,7-dimetoxi-1-metil- -carbolina o 1-metil-9 <i>H</i> -pirido[3,4- <i>b</i> ]indol-6,7-dimetoxi
	<b>(42)</b>
	
1,2,3,4-tetrahidro-6,7-dimetoxi-1-metil- -carbolina ( <b>43</b> )	2,3-dihidroxi-6-metil-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>44</b> )
	
9,10-dihidroxicantin-6-ona ( <b>45</b> )	10-hidroxi-9-metoxicantin-6-ona ( <b>46</b> )
	
9,10-dimetoxicantin-6-ona ( <b>47</b> )	1,6,7-trihidroxi-3-metilcarbazol ( <b>48</b> )
	
1-hidroxi-6,7-dimetoxi-3-metilcarbazol ( <b>49</b> )	4-cloro-5,6-dihidroxiindol ( <b>50</b> )
	
Ácido 4-cloro-5,6-dihidroxi-1 <i>H</i> -indol-1-sulfónico ( <b>51</b> )	Ácido 4-cloro-5-hidroxi-1 <i>H</i> -indol-1,6-disulfónico ( <b>52</b> )

y también sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales.

Según otra realización ventajosa de la invención, los compuestos de fórmula (I) son compuestos indólicos,

representando el enlace  $\text{---}$  entre los átomos de carbono que portan los radicales  $R_2$  y  $R_3$  un enlace sencillo.

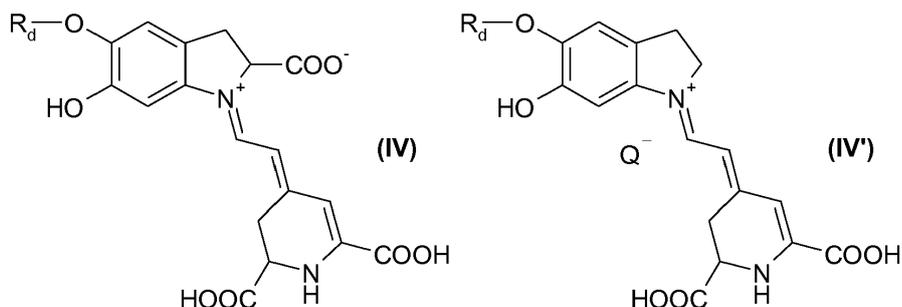
Preferentemente, los compuestos indólicos que se pueden usar en la composición tintórea (A) definida anteriormente pueden corresponder a la fórmula (Ib) a continuación:



- 5 fórmula (Ib) en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X e Y tienen los mismos significados como los indicados anteriormente para los compuestos de fórmula (Ia), y también los enantiómeros, diastereoisómeros y sales de estos compuestos.

- Entre los compuestos indolínicos preferentes de fórmulas (I) y (Ib), se puede hacer mención de 5,6-dihidroxiindolina, N-metil-5,6-dihidroxiindolina, N-etil-5,6-dihidroxiindolina, N-butil-5,6-dihidroxiindolina, 4-hidroxi-5-metoxiindolina, 6-hidroxi-7-metoxiindolina, 6,7-dihidroxiindolina, 4,5-dihidroxiindolina y 5-metoxi-6-hidroxiindolina, y sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales.

Según otra variante de la invención, los compuestos indólicos se escogen de los compuestos de fórmula (IV), y la forma descarboxilada (IV'):



- 15 fórmula (IV) en la que  $R_d$  representa un átomo de hidrógeno (betanidina o betacianina), un radical glucosílico (betanina) o un radical 6'-O-malonilglucosílico (filocactina),  $Q^-$  es un contraión aniónico o está ausente si uno de los grupos carboxílicos está en forma aniónica  $\text{---COO}^-$ ; y también sus enantiómeros, diastereoisómeros y tautómeros, y sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales.

preferiblemente, los compuestos indólicos o indolínicos se escogen de compuestos indólicos tales como los escogidos de (1), (2), (3), (5), (7), (8), (16), (18) y (19).

- 20 Incluso más preferentemente, el compuesto de fórmula (I) es 5,6-dihidroxiindol (1), y también sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales.

Los compuestos indólicos o indolínicos de la invención pueden ser de origen natural. La invención se puede llevar a cabo entonces usando uno o más extractos naturales de animales, bacterias, hongos, algas o plantas, que comprenden uno o más compuestos indólicos o indolínicos.

- 25 Según la invención, los compuestos indólicos y/o indolínicos como se definen previamente están presentes preferiblemente en una concentración que oscila de 0,0005% a 10% en peso con respecto al peso total de la composición tintórea (A). Incluso más preferentemente, esta concentración oscila de 0,005% a 5% en peso, y todavía mejor, de 0,01% a 3% en peso, con respecto al peso total de la composición tintórea (A).

Para los fines de la presente invención, y excepto que se indique de otro modo:

- 30 Los anillos saturados o insaturados, opcionalmente condensados, también pueden estar opcionalmente sustituidos.

Los radicales "alquilo" son radicales al base de hidrocarburos lineales o ramificados, saturados, generalmente de  $C_1$ - $C_{20}$ , particularmente de  $C_1$ - $C_{10}$ , preferiblemente radicales alquílicos de  $C_1$ - $C_6$ , tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo.

- 35 Los radicales "alqueno" son radicales a base de hidrocarburos de  $C_2$ - $C_{20}$  lineales o ramificados, insaturados, que comprenden preferiblemente uno o más dobles enlaces conjugados o no conjugados, tales como etileno, propileno, butileno, pentileno, 2-metilpropileno, decileno y  $\text{=CH-CH=}$ .

Los radicales "arilo" son radicales a base de carbono monocíclicos o policíclicos, condensados o no condensados, que comprenden preferentemente de 6 a 30 átomos de carbono, y de los cuales al menos un anillo es aromático; el radical arilo es preferentemente un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno o tetrahidronaftilo.

5 Los radicales "alcoxi" son radicales alquil-oxi, con alquilo como se define previamente, preferiblemente de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.

Los radicales "alcoxialquilo" son preferiblemente radicales alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), tales como metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, etc.

10 Los radicales "cicloalquilo" son generalmente radicales cicloalquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente radicales ciclopentilo y ciclohexilo. Los radicales cicloalquilo pueden ser radicales cicloalquilo sustituidos, en particular sustituidos con grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina y cetona.

Los radicales "alquilo" o "alqueno", cuando están opcionalmente sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono, escogido de:

- un átomo de halógeno;
- un grupo hidroxilo;
- 15 - un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
- un radical alcoxicarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;
- un radical (poli)hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;
- un radical amino;
- 20 - un grupo de amonio cuaternario -N<sup>+</sup>R'R''R''', M', para el cual R', R'' y R''' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y M' representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del haluro correspondiente;
- 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(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferentemente metilo;
- 25 - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos:
  - \* un grupo hidroxilo;
  - \* un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> opcionalmente sustituido, 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 algún otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno,
  - \* un grupo de amonio cuaternario -N<sup>+</sup>R'R''R''', M' como se define previamente,
  - \* o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferentemente metilo;
- 35 - un radical acilamino (-NR-C(O)R'), en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; un radical carbamoilo ((R)<sub>2</sub>N-CO-), en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'S(O)<sub>2</sub>-NR-), en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)<sub>2</sub>N-S(O)<sub>2</sub>-), en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo,
- 40 - un radical carboxílico en forma ácida o salina (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
- 45 - un grupo ciano;
- un grupo nitro;

## ES 2 640 643 T3

- un grupo carboxilo o glicosilcarbonilo;
  - un grupo fenilcarbonilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
  - un grupo glicosilo; y
  - un grupo fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.
- 5 Los radicales arilo o heteroarilo o heterocíclico, o la parte arílica o heteroarílica o heterocíclica de los radicales, cuando están opcionalmente sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono, escogido de:
- un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, y preferiblemente de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, opcionalmente sustituido con uno o más radicales escogidos de hidroxilo, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poli)hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, o formando posiblemente los dos radicales, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros, y preferiblemente 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno;
  - un átomo de halógeno;
- 10
- un grupo hidroxilo;
  - un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;
  - un radical alcoxycarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;
  - un radical (poli)hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;
  - un radical amino;
- 15
- 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(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferentemente metilo;
  - un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos:
- 20
- \* un grupo hidroxilo;
  - \* un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> opcionalmente sustituido, 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 algún otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno,
- 25
- \* un grupo de amonio cuaternario -N<sup>+</sup>R'R''R''', M<sup>-</sup>, para el cual R', R'' y R''' que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y M<sup>-</sup> representa el contraión del ácido orgánico o mineral o del haluro correspondiente;
  - \* o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferentemente metilo;
- 30
- un radical acilamino (-NR-C(O)R'), en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; un radical carbamoilo ((R)<sub>2</sub>N-CO-), en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'-S(O)<sub>2</sub>-NR-), en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)<sub>2</sub>N-S(O)<sub>2</sub>-), en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo,
- 35
- un radical carboxílico en forma ácida o salina (preferiblemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
  - un grupo ciano;
  - un grupo nitro;
- 40
- 45

- un grupo polihaloalquilo, preferentemente trifluorometilo;
  - un grupo carboxilo o glicosilcarbonilo;
  - un grupo fenilcarbonilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
  - un grupo glicosilo; y
- 5 - un grupo fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.

La expresión "radical glicosilo" significa un radical derivado de un monosacárido o polisacárido.

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

10 Los radicales "heterocíclicos" son radicales de 3 a 22 miembros, generalmente cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden en al menos un anillo uno o más heteroátomos escogidos de O, N y S, preferiblemente O o N, opcionalmente sustituidos especialmente 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 de la parte no aromática. Los heterociclos incluyen grupos heteroarilo, heterocicloalquilo o heterocicloalquenilo.

15 Los radicales "heterocicloalquilo" representan grupos de 3 a 22 miembros, y preferentemente 3 a 7 miembros, saturados, monocíclicos o policíclicos, condensados o no condensados, opcionalmente catiónicos, tales como morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidilo, piperazinilo, pirrolidinilo, tetrahidrofurilo o azepanilo, preferentemente pirrolidinilo y morfolinilo.

20 Los radicales "heterocicloalquenilo" representan grupos de 3 a 22 miembros, y preferentemente 5 a 7 miembros, insaturados, monocíclicos o policíclicos, condensados o no condensados, opcionalmente catiónicos, que comprenden de 1 a 3 dobles enlaces conjugados o no conjugados; particularmente, los heterocicloalquenilos son piperazenilo, tal como piperazin-2-en-4-ilo, opcionalmente sustituidos, especialmente con dos grupos carboxilo en las posiciones 2 y 6 de dicho heterocicloalquenilo.

25 Los radicales "heteroarilo" representan grupos monocíclicos o policíclicos de 5 a 22 miembros, condensados o no condensados, opcionalmente catiónicos, que comprenden de 1 a 6 heteroátomos escogidos de nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio, y de los cuales al menos un anillo es aromático; preferentemente, un radical heteroarilo se escoge de acridinilo, bencimidazolilo, benzobistiazolilo, benzopirazolilo, benzopiridazinilo, benzoquinolilo, benzotiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, piridilo, tetrazolilo, dihidrotiazolilo, imidazopiridilo, imidazolilo, indolilo, isoquinolilo, naftoimidazolilo, naftooxazolilo, naftopirazolilo, oxadiazolilo, oxazolilo, oxazolopiridilo, fenazinilo, fenoxazolilo, pirazinilo, pirazolilo, pirazolotriazolilo, piridilo, piridinoimidazolilo, pirrolilo, quinolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, tiazolopiridilo, tiazolimidazolilo, tiopiridilo, triazolilo, xantilo, y sus sales de amonio.

Entre los radicales heterocíclicos que se pueden usar, se puede hacer mención de grupos furilo, piranilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo y tienilo.

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

40 La expresión "sal de un ácido orgánico o mineral" significa una sal derivada de, por ejemplo, i) ácido clorhídrico HCl, ii) ácido bromhídrico HBr, iii) ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ , iv) ácidos alquilsulfónicos:  $Alk-S(O)_2OH$ , tales como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico; v) ácidos arilsulfónicos:  $Ar-S(O)_2OH$ , tales como ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico; vi) ácido cítrico; vii) ácido succínico; viii) ácido tartárico; ix) ácido láctico; x) ácidos alcoxisulfónicos:  $Alk-O-S(O)OH$ , tales como ácido metoxisulfínico y ácido etoxisulfínico; xi) ácidos ariloxisulfónicos, tales como ácido toluenoxisulfínico y ácido fenoxisulfínico; xii) ácido fosfórico  $P(O)(OH)_3$ ; xiii) ácido acético  $CH_3C(O)OH$ ; xiv) ácido triflico  $CF_3S(O)_2OH$ ; y xv) ácido tetrafluorobórico  $HF_4$ .

45 La expresión "sal de una base orgánica o mineral" significa una sal derivada de, por ejemplo, bases minerales tales como i) hidróxido de sodio NaOH, ii) hidróxido de potasio KOH, o de bases orgánicas tales como iii) amoníaco acuoso; iv) aminas e hidroxiaminas tales como (tri)alquilamina( $C_1-C_6$ ), (tri)hidroxialquilamina( $C_1-C_6$ ), o v) sales derivadas de metales alcalinos y metales alcalino-térreos.

50 Los "contraiones aniónicos" son aniones o grupos aniónicos asociados con la carga catiónica del tinte; más particularmente, el contraión aniónico se escoge de: i) haluros tales como cloruro o bromuro; ii) nitratos; iii) sulfonatos, incluyendo alquilsulfonatos de  $C_1-C_6$ :  $Alk-S(O)_2O^-$ , tales como metanosulfonato o mesilato, y etanosulfonato; iv) arilsulfonatos:  $Ar-S(O)_2O^-$ , tales como bencenosulfonato y toluenosulfonato o tosilato; v) citrato; vi) succinato; vii) tartrato; viii) lactato; ix) alquilsulfatos:  $Alk-O-S(O)O^-$ , tales como metilsulfato y etilsulfato; x) arilsulfatos:  $Ar-O-S(O)O^-$ , tales como bencenosulfato y toluenosulfato; xi) alcoxisulfatos:  $Alk-O-S(O)_2O^-$ , tales como metoxisulfato y etoxisulfato; xii) ariloxisulfatos:  $Ar-O-S(O)_2O^-$ ; xiii) fosfato; xiv) acetato; xv) triflato; y xvi) boratos, tales como tetrafluoroborato.

Orto-difenoles adicionales

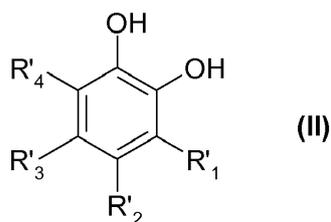
5 En el procedimiento de la invención, los compuestos indólicos y/o indolínicos como se definen previamente se pueden usar en combinación con orto-difenoles, distintos de los compuestos indólicos e indolínicos, preferiblemente con orto-difenoles que comprenden al menos un anillo aromático, preferiblemente un anillo bencénico, que comprende al menos dos grupos hidroxilo (OH) portados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático.

10 El anillo aromático puede ser más particularmente un anillo arílico condensado o heteroarílico 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 portados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. Preferentemente, el anillo aromático de los derivados orto-difenólicos según la invención es un anillo bencénico.

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 a otro anillo.

15 Los orto-difenoles adicionales según la invención pueden estar o no salificados. También pueden estar en forma de aglicona (sin azúcar unido), o en forma de compuestos glicosilados.

Más particularmente, los derivados orto-difenólicos representan compuestos de fórmula (II), distintos de los compuestos indólicos e indolínicos como se definen previamente, o su oligómero, en forma salificada o no salificada:



20 fórmula (II) en la que los sustituyentes:

\*  $R'_1$  a  $R_4$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno,
- un átomo de halógeno,
- un radical hidroxilo,
- 25 - un radical carboxilo,
- un radical alquilcarboxilato o alkoxycarbonilo,
- un radical amino opcionalmente sustituido,
- un radical alquilo, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido,
- un radical alquenilo, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido,
- 30 - un radical cicloalquilo opcionalmente sustituido,
- un radical alcoxi,
- un radical alcoialquilo,
- un radical alcoxiarilo, estando posiblemente el grupo arilo opcionalmente sustituido,
- un radical arilo,
- 35 - un radical arilo sustituido,
- un radical heterocíclico saturado o insaturado, que porta opcionalmente una carga catiónica o aniónica, opcionalmente sustituido y/u opcionalmente condensado con un anillo aromático, preferiblemente un anillo bencénico, estando dicho anillo aromático opcionalmente sustituido, particularmente con uno o más grupos hidroxilo o glicosiloxi,

- un radical que contiene uno o más átomos de silicio,

\* en la que dos de los sustituyentes portados por dos átomos de carbono adyacentes  $R'_1 - R'_2$ ,  $R'_2 - R'_3$  o  $R'_3 - R'_4$  forman, junto con los átomos de carbono que los portan, un anillo 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. Particularmente,  $R'_1$  a  $R'_4$  forman juntos de uno a cuatro anillos.

5

Una realización particular de la invención se refiere a derivados orto-difenólicos de fórmula (II) en la que dos sustituyentes adyacentes  $R'_1 - R'_2$ ,  $R'_2 - R'_3$  o  $R'_3 - R'_4$  no pueden formar, con los átomos de carbono que los poseen, un radical pirrolilo o pirrolidinilo. Más particularmente,  $R'_2$  y  $R'_3$  no pueden formar un radical pirrolilo o pirrolidinilo condensado al anillo bencénico que posee los dos grupos hidroxilo.

10

Los orto-difenoles adicionales que son útiles en el procedimiento de la invención pueden ser naturales o sintéticos. Entre los orto-difenoles naturales adicionales están los compuestos que se pueden presentar en la naturaleza y que se pueden reproducir mediante (semi)síntesis química.

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

15

Las bases pueden ser minerales u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio, que conducen a sales sódicas.

Según una realización particular de la invención, la composición comprende como ingrediente i) uno o más derivados orto-difenólicos sintéticos que no existen en la naturaleza.

20

Según otra realización de la invención, el procedimiento para teñir fibras queratínicas usa uno o más derivados orto-difenólicos naturales adicionales distintos de los compuestos indólicos e indolínicos como se definen previamente.

Más particularmente, los orto-difenoles adicionales que se pueden usar en el procedimiento de la invención son en particular:

- flavanoles, por ejemplo catequina y galato de epicatequina,

25

- flavonoles, tales como quercetina,

- antocianidinas, por ejemplo cianidina, delphinidina y petunidina,

- antocianinas o antocianos, por ejemplo mirtilina,

- orto-hidroxibenzoatos, por ejemplo sales de ácido gálico,

- flavonas, tales como luteolina,

30

- hidroxiestilbenos, por ejemplo tetrahidroxi-3,3',4,5'-estilbeno, opcionalmente oxilados (por ejemplo glucosilados),

- 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

- 2,3-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

- 4,5-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

35

- dihidroxicinamatos, tales como ácido cafeico y ácido clorogénico,

- orto-polihidroxicumarinas,

- orto-polihidroxiisocumarinas,

- orto-polihidroxicumaronas,

- orto-polihidroxiisocumaronas,

40

- orto-polihidroxicalconas,

- orto-polihidroxicromonas,

- orto-polihidroxiquinonas,

- orto-polihidroxixantonas,

- 1,2-dihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,4-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,3-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 2,4,5-trihidroxitolueno y sus derivados,
- 5 - proantocianidinas, y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
- proantocianinas,
- ácido tánico,
- ácido elágico,
- orto-hidroxicumestanos,
- 10 - orto-hidroxiptero-carpanos,
- orto-hidroxineoflavanos,
- y mezclas de los compuestos anteriores.

Quando los precursores del tinte tienen las formas D y L, las dos formas se pueden usar en las composiciones según la invención, como también se pueden usar las mezclas racémicas.

- 15 Según una realización, los orto-difenoles naturales adicionales derivan de extractos de animales, bacterias, hongos, algas o plantas, usados en su totalidad o parcialmente. En particular con respecto a las plantas, los extractos derivan de plantas o partes vegetales tales como el fruto, incluyendo el fruto cítrico, legumbres, árboles y arbustos. También se pueden usar mezclas de estos extractos que son ricos en orto-difenoles como se definen previamente.

- 20 Preferiblemente, el orto-difenol u orto-difenoles naturales adicionales de la invención derivan de extractos de plantas o partes vegetales.

Para los fines de la invención, dichos extractos se asimilarán en su totalidad como compuesto i).

Los extractos se obtienen mediante extracción de diversas partes vegetales, por ejemplo la raíz, la madera, la corteza, la hoja, la flor, el fruto, la semilla, la vaina o la piel.

- 25 Entre los extractos vegetales, se puede hacer mención de extractos de hojas de té y extractos de rosa, extractos de hojas de romero y extractos de hojas de mate.

Entre los extractos de frutos, se puede hacer mención de extractos de manzana, de uva (en particular de semilla de uva) o extractos de habas y/o vainas de cacao.

Entre los extractos de legumbres, se puede hacer mención de extractos de patata o de piel de cebolla.

- 30 Entre los extractos de madera de árbol, se puede hacer mención de extractos de corteza de pino, extractos de madera de palo de Campeche, extractos de madera de quebracho, extractos de madera de palo de Brasil, y extractos de nuez de agallas.

También se pueden usar mezclas de extractos vegetales.

- 35 Según una realización particular de la invención, el derivado o derivados orto-difenólicos adicionales son extractos naturales, ricos en orto-difenoles. Según un modo preferido, el derivado o derivados orto-difenólicos adicionales son exclusivamente extractos naturales.

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

- 40 Según la invención, el derivado o derivados orto-difenólicos sintéticos, naturales, y/o el extracto o extractos naturales usados que los contienen, representan preferiblemente de 0,001% a 20% en peso con respecto al peso total de la composición (A).

Con respecto a los orto-difenoles adicionales puros, el contenido en la composición (A) que los contiene está preferiblemente entre 0,001% y 5% en peso de cada uno de esta composición.

Con respecto a los extractos, el contenido en la composición (A) que contiene los extractos per se está preferiblemente entre 0,5% y 20% en peso de esta composición.

ii) sal metálica

El procedimiento de la invención usa uno o más ingredientes que son sales metálicas.

Particularmente, las sales metálicas se escogen de sales de manganeso (Mn) y de cinc (Zn).

5 Para los fines de la presente invención, el término "sales" significa los óxidos de estos metales y sales per se derivadas especialmente de la acción de un ácido sobre un metal. Preferiblemente, las sales no son óxidos. Entre las sales, se puede hacer mención de haluros, tales como cloruros, fluoruros y yoduros; sulfatos, fosfatos; nitratos; percloratos y sales de ácidos carboxílicos, y complejos poliméricos que pueden dar soporte a dichas sales, y también sus mezclas.

10 Más particularmente, la sal de manganeso es distinta de carbonato de manganeso, hidrogenocarbonato de manganeso, o dihidrogenocarbonato de manganeso.

Como ejemplos de complejos poliméricos que pueden dar soporte a dichas sales, se puede hacer mención de pirrolidoncarboxilato de manganeso.

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

15 A título de ejemplo, se puede hacer mención de cloruro de manganeso, fluoruro de manganeso, acetato de manganeso tetrahidratado, lactato de manganeso trihidratado, fosfato de manganeso, yoduro de manganeso, nitrato de manganeso trihidratado, bromuro de manganeso, perclorato de manganeso tetrahidratado, sulfato de manganeso monohidratado, y gluconato de manganeso. Las sales usadas ventajosamente son gluconato de manganeso y cloruro de manganeso.

20 Entre las sales de cinc, se puede hacer mención de sulfato de cinc, gluconato de cinc, cloruro de cinc, lactato de cinc, acetato de cinc, glicinato de cinc y aspartato de cinc.

25 Las sales de manganeso y de cinc se pueden introducir en forma sólida en las composiciones, o pueden derivar de agua natural, mineral o de manantial que sea rica en estos iones, o como alternativa, de agua marina (especialmente el Mar Muerto). También se pueden originar a partir de compuestos minerales, por ejemplo tierras, ocreas tales como arcillas (por ejemplo arcilla verde), o incluso a partir de un extracto vegetal que las contiene (véase, por ejemplo, la patente FR 2 814 943).

Particularmente, las sales metálicas de la invención están en un estado de oxidación II, tal como Mn (II) y Zn (II).

Incluso más preferentemente, la sal metálica de la invención es una sal de manganeso, y más particularmente Mn(II).

30 Según una realización preferida de la invención, las sales metálicas usadas representan de 0,001% a 10% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición o composiciones que contienen esta o estas sales metálicas, e incluso más preferentemente de 0,05% a 0,1% en peso aproximadamente.

iii) Peróxido de hidrógeno o sistemas que generan peróxido de hidrógeno

35 En el contexto de la presente invención, el tercer constituyente de la composición (A), o del procedimiento, es iii) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno, tal como:

a) peróxido de urea;

b) complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno, tales como polivinilpirrolidona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en particular en forma de polvos, y los otros complejos poliméricos descritos en los documentos US 5008093; US 3376110; US 5183901;

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 metálicos que generan peróxido de hidrógeno en agua, por ejemplo peróxido de calcio o peróxido de magnesio;

e) perboratos; o

45 f) percarbonatos.

Según una realización preferida de la invención, la composición contiene uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno, escogidos de a) peróxido de urea, b) complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno, escogidos de polivinilpirrolidona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; c) oxidasas; e) perboratos; y f) percarbonatos.

Particularmente, el tercer constituyente de la composición (A) es peróxido de hidrógeno.

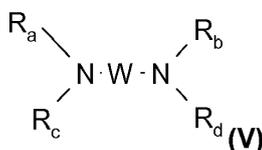
Según un modo particular de la invención, el peróxido de hidrógeno usado, o el sistema o sistemas usados que generan peróxido de hidrógeno, representa preferiblemente de 0,001% a 12% en peso, expresado como peróxido de hidrógeno con respecto al peso total de la composición o composiciones que lo contienen, e incluso más preferentemente, de 0,2% a 2,7% en peso.

iv) Agentes basificantes

La composición (B) del procedimiento de la invención comprende uno o más agentes basificantes.

El agente o agentes basificantes puede ser mineral u orgánico.

Entre los agentes basificantes orgánicos, se puede hacer mención de aminas orgánicas, y en particular alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, aminoácidos, en particular aminoácidos básicos tales como lisina y arginina, y alquilendiaminas opcionalmente sustituidas de fórmula (V) a continuación:



en la que W es un resto propilénico opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; por ejemplo, diaminas tales como diaminopropano.

Preferiblemente, el agente o agentes basificantes orgánicos se escogen de aminoácidos básicos. Más preferentemente, el agente basificante orgánico es arginina.

Entre los agentes basificantes minerales, se puede hacer mención de amoníaco acuoso, hidróxidos, fosfatos, monohidrogenofosfatos y (bi)carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos.

En el contexto de la presente invención, el agente basificante preferido se escoge de (bi)carbonatos.

El término "(bi)carbonatos" significa:

a) carbonatos de metales alcalinos (Met<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), de metales alcalino-térreos (Met'<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), de amonio ((R"<sub>4</sub>N<sup>+</sup>)<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), o de fosfonio ((R"<sub>4</sub>P<sup>+</sup>)<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), representando Met' un metal alcalino-térreo, y representando Met un metal alcalino, y R", que puede ser idéntico o diferente, representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) opcionalmente sustituido tal como hidroxietilo,

y

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

> R'<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, representando R' un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio R"<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, o un grupo fosfonio R"<sub>4</sub>P<sup>+</sup>, en los que R", que puede ser idéntico o diferente, representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) opcionalmente sustituido tal como hidroxietilo, y, cuando R' representa un átomo de hidrógeno, el hidrogenocarbonato es conocido entonces como un dihidrogenocarbonato (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O); y

> Met'<sup>2+</sup> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>, representando Met' un metal alcalino-térreo.

Más particularmente, el agente alcalino se escoge de (bi)carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos, preferentemente (bi)carbonatos de metales alcalinos.

Se puede hacer mención de carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, K, Mg y Ca, y sus mezclas, y en particular hidrogenocarbonato de sodio. Estos hidrogenocarbonatos se pueden originar de un agua natural, por ejemplo una fuente de agua de la cuenca de Vichy, agua La Roche Posay, o agua Badoit (véase, por ejemplo, la patente FR 2814943). Particularmente, se puede hacer mención de carbonato de sodio [497-19-8] = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, hidrogenocarbonato de sodio o bicarbonato de sodio [144-55-8] = NaHCO<sub>3</sub>, y dihidrogenocarbonato de sodio = Na(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

En una variante particular de la invención, la composición (B) comprende uno o más agentes basificantes minerales y uno o más agentes basificantes orgánicos.

Más preferentemente, la composición (B) comprende uno o más (bi)carbonatos y uno o más aminoácidos básicos tales como arginina.

Según la invención, el agente o agentes basicantes usados representan preferiblemente de 0,001% a 10% en peso con respecto al peso total de la composición (B), e incluso más preferentemente de 0,005% a 5% en peso.

iv) Composiciones cosméticas

- 5 Las composiciones cosméticas según la invención son cosméticamente aceptables, es decir, comprenden un soporte de tinte que generalmente contiene agua o una mezcla de agua y de uno o más disolventes orgánicos, o una mezcla de disolventes orgánicos.

La expresión "disolvente orgánico" significa una sustancia orgánica que es capaz de disolverse o dispersarse en otra sustancia sin modificarla químicamente.

Disolventes orgánicos:

- 10 Los ejemplos de disolventes orgánicos que se pueden mencionar incluyen alcoholes inferiores de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como etanol e isopropanol; polioles y éteres de poliol tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetilico y éter monometílico de dietilenglicol, hexilenglicol, y también alcoholes aromáticos, por ejemplo alcohol bencílico o fenoxietanol.

- 15 Los disolventes orgánicos están presentes en proporciones preferiblemente de entre 1% y 40% en peso aproximadamente, e incluso más preferentemente entre 5% y 30% en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición tintórea.

Adyuvantes:

- 20 La composición o composiciones del procedimiento de tinción según la invención también puede contener diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones de tinte para el cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o bipolares, o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o bipolares, o sus mezclas, espesantes minerales u orgánicos, y en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, amortiguadores, dispersantes, agentes acondicionadores, por ejemplo siliconas modificadas o no modificadas, volátiles o no volátiles, agentes formadores de película, ceramidas, agentes conservantes y opacificantes.

- 25 Dichos adyuvantes se escogen preferiblemente de tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos o no iónicos, o sus mezclas, y espesantes minerales u orgánicos.

Los adyuvantes anteriores están presentes generalmente en una cantidad, para cada uno de ellos, de 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.

- 30 Obviamente, una persona experta en la técnica tendrá cuidado de seleccionar este o estos compuestos adicionales de manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con la composición o composiciones que son útiles en el procedimiento de coloración según la invención no se vean afectadas adversamente, o no se vean afectadas sustancialmente de forma adversa, por la adición o adiciones concebidas.

Tintes adicionales:

- 35 El procedimiento que usa las composiciones (A) y (B) y los ingredientes i) a iv) como se definen previamente también se puede usar o comprende uno o más tintes directos adicionales. Estos tintes directos se escogen, por ejemplo, de los usados convencionalmente en la tinción directa, y entre los cuales se puede hacer mención de cualquier tinte aromático y/o no aromático usado normalmente, tales como tintes directos nitrobencénicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azoicos naturales, ácidos o catiónicos, tintes directos naturales distintos de orto-difenoles, tintes directos de quinona neutros, ácidos o catiónicos, y en particular tintes directos de antraquinona, tintes directos de azina, de triarilmetano, de indoamina, de metina, de estirilo, de porfirina, de metaloporfirina, de ftalocianina, de cianina y de metina, y tintes fluorescentes. Todos estos tintes adicionales son distintos de los derivados orto-difenólicos según la invención.

- 45 Entre los tintes directos naturales, se puede hacer mención de lawsona, juglona, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina y orceínas. También se pueden usar extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales, y en particular cataplasmas o extractos a base de henna.

El tinte o tintes directos adicionales usados en la composición o composiciones representan preferiblemente de 0,001% a 10% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición o composiciones que los contienen, e incluso más preferentemente de 0,05% a 5% en peso aproximadamente.

- 50 Las composiciones del procedimiento que usan los ingredientes i) a iv) como se definen previamente también pueden usar o comprender una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores usados convencionalmente para la tinción de fibras queratínicas.

Entre las bases de oxidación, se puede hacer mención de para-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y sus sales de adición.

Entre estos acopladores, se puede hacer mención especialmente de meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores a base de naftaleno y acopladores heterocíclicos, y sus sales de adición.

- 5 La base o bases de oxidación presentes en la composición o composiciones están presentes cada una generalmente en una cantidad de entre 0,001% y 10% en peso con respecto al peso total de las composiciones correspondientes.

- 10 La composición o composiciones cosméticas de la invención pueden estar en diversas formas galénicas, tales como un polvo, una loción, una espuma, una crema o un gel, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras queratínicas. También se pueden acondicionar en una botella dispensadora mediante bomba sin un propelente, o a presión en una bote de aerosol en presencia de un propelente y formar una espuma.

pH de la composición o composiciones

Según un modo particular de la invención, el pH de la composición o composiciones que contienen el agente o agentes basificantes es mayor que 7, y preferiblemente entre 8 y 12. Particularmente está entre 8 y 10.

- 15 El pH de la composición que contiene peróxido de hidrógeno o un sistema que genera peróxido de hidrógeno, es decir, la composición (A), es preferiblemente menor que 7, más particularmente está entre 1 y 5.

El pH de estas composiciones se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o basificantes usados generalmente en la tinción de fibras queratínicas, o como alternativa, usando sistemas amortiguadores estándar.

- 20 Entre los agentes acidificantes 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.

vii) Procedimiento de tinción

- 25 El procedimiento de tinción de la invención es un procedimiento en el que las fibras queratínicas, más particularmente fibras queratínicas humanas tales como el cabello, se tratan:

- con una composición (A) que comprende
  - i) uno o más compuestos indólicos o indolínicos,
  - ii) una o más sales metálicas,
  - iii) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno; y después

- 30 ▪ con una composición (B) que comprende
  - iv) uno o más agentes basificantes.

El tiempo que se deja puesto tras la aplicación de las composiciones (A) y (B) se ajusta entre 3 y 120 minutos, preferentemente entre 10 y 60 minutos, y más preferentemente entre 15 y 45 minutos.

Las fibras queratínicas se pueden humedecer o no de antemano.

- 35 Según un procedimiento de tinción particular de la invención, dicho procedimiento puede ser seguido de etapas de post-tratamiento tales como aplicación de champú usando un champú estándar, aclarado, por ejemplo con agua, y/o secado de las fibras queratínicas mediante tratamiento con calor como se define más abajo.

Preferentemente, dicho procedimiento no implica el aclarado intermedio entre las aplicaciones de las composiciones (A) y (B).

- 40 Preferiblemente, entre la aplicación de la composición (A) y la aplicación de la composición (B) del procedimiento de tinción de la invención, las fibras se:

- a) limpian mecánicamente como se describe más abajo,
- b) o se secan por calor con un tratamiento térmico como se describe más abajo,
- c) o no se aclaran, es decir, las etapas 1 y 2 se realizan sucesivamente.

- 45 Según un procedimiento particularmente preferido de la invención, justo antes de la etapa que usa el ingrediente iv),

las fibras se a) limpian mecánicamente.

Más preferentemente, entre la primera y segunda etapa, las fibras se limpian, preferiblemente usando una toalla o papel absorbente, o se secan por calor con un tratamiento térmico a una temperatura particularmente entre 60 y 220°C, y preferiblemente entre 120 y 200°C.

5 Independientemente del método de aplicación, la temperatura de aplicación está generalmente entre la temperatura ambiente (15 a 25°C) y 80°C, y más particularmente entre 15 y 45°C. De este modo, tras la aplicación de la composición según la invención, la cabeza del cabello se puede someter ventajosamente a un tratamiento térmico calentando hasta una temperatura de entre 30 y 60°C. En la práctica, esta operación se puede llevar a cabo usando un secador de pelo de estilo campana, un secador de pelo, un dispensador de rayos infrarrojos, u otros aparatos calefactores estándar.

Es posible usar, tanto como medio calefactor como medio alisador del cabello, una plancha calefactora a una temperatura de entre 60 y 220°C, y preferiblemente entre 120 y 200°C.

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

15 En todos los modos particulares y variantes de los procedimientos descritos previamente, las composiciones (A) y (B) mencionadas son composiciones listas para el uso que pueden resultar del mezclamiento extemporáneo de dos o más composiciones, y especialmente de composiciones presentes en kits de tinción. Esto es especialmente cierto para la composición (A), que puede derivar del mezclamiento de una composición (A1), que comprende iii) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno, y una composición (A2), que comprende i)

viii) Etapa o etapas de limpieza mecánica y/o secado

25 Según un modo particular de la invención, el procedimiento para teñir fibras queratínicas comprende al menos una etapa intermedia de limpieza mecánica de las fibras y/o de secado y/o sin aclarado. Las etapas de limpieza mecánica y secado intermedias también son conocidas como "no aclarado controlado", para distinguirlas de "aclarado abundante estándar con agua" y "sin aclarado".

La expresión "limpieza mecánica de las fibras" significa frotar un artículo absorbente sobre las fibras y eliminar físicamente, por medio del artículo absorbente, el ingrediente o ingredientes en exceso que no han penetrado en las fibras. El artículo absorbente puede ser un trozo de tejido tal como una toalla, particularmente toalla de rizo, una tela o papel absorbente tal como toalla de rollo doméstica.

30 Según un procedimiento particularmente ventajoso de la invención, la limpieza mecánica se realiza sin secado total de la fibra, dejando húmeda la fibra.

35 El término "secado" significa la acción de evaporar los disolventes orgánicos y/o el agua que están en una o más composiciones usadas en el procedimiento de la invención, que comprenden o no comprenden uno o más ingredientes i) a iv) como se definen previamente. El secado se puede realizar con una fuente de calor (convección, conducción o radiación) enviando, por ejemplo, una corriente de gas caliente tal como aire necesario para evaporar el disolvente o disolventes. Las fuentes de calor que se pueden mencionar incluyen un secador de pelo, un secador de pelo de tipo campana, una plancha alisadora del cabello, un dispensador de rayos infrarrojos, u otros aparatos calefactores estándar.

### EJEMPLOS DE TINCIÓN

40 Las composiciones **A** y **B** se prepararon como sigue:

Composición A	A1 Comparativo	A2 Invención
5,6-Dihidroxiindol,	0,25 g	0,25g
Hexilenglicol	5 g	5 g
Alquil (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) poliglucósido (60% AM)	10,33 g	10,33 g
Gluconato de manganeso (es decir, 0,006 % en peso de metal equivalente Mn <sup>2+</sup> )	0,05 g	0,05 g
Peróxido de hidrógeno	-	1,2 g
Agua desmineralizada	cs 100 g	cs 100 g

Composición B	B1	B2
Bicarbonato de sodio	5g	5g
Peróxido de hidrógeno	1,2 g	-
Agua desmineralizada	cs 100 g	cs 100 g

Para ensayos 1 y 2:

- 5 La composición **A** se aplica a mechadas de cabello seco permanentado que contiene 90% de cabellos blancos, con una relación de lavado de 5 g de fórmula por 1 g de cabello. La composición se deja reposar entonces en las mechadas durante 30 minutos a temperatura ambiente.

Después de esto, el cabello impregnado con la primera composición se limpia usando una toallita de papel absorbente, para eliminar la fórmula en exceso.

- 10 Después, se aplica la composición **B** al cabello, con una relación de lavado de 4 g por 1 g de mechadas; el tiempo que se deja puesto es 2 minutos a temperatura ambiente. Después de unos pocos minutos, aparece una coloración muy intensa.

Resultados colorimétricos:

La coloración del cabello se evalúa visualmente y se lee en un espectrocolorímetro Minolta (CM3600d, iluminant D65, ángulo 10°, valores SCI) para las medidas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

- 15 En este sistema  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  representa la intensidad del color,  $a^*$  indica el eje de color verde/rojo, y  $b^*$  el eje de color azul/amarillo. Cuanto menor es el valor de  $L^*$ , más oscuro o más intenso es el color. Cuanto mayor es el valor de  $a^*$ , más rojo es el tono; y cuanto mayor es el valor de  $b^*$  más amarillo es el tono.

La variación en la coloración entre las mechadas teñidas de cabello gris natural/permanentado que no están tratadas (control) y después del tratamiento se define mediante ( $\Delta E^*$ ) según la siguiente ecuación:

$$20 \quad \Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

En esta ecuación,  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  representan los valores medidos tras teñir cabello permanentado que contiene 90% de cabellos blancos, y  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  y  $b_0^*$  representan los valores medidos para cabello permanentado no tratado que contiene 90% de cabellos blancos.

- 25 Cuando mayor es el valor de  $\Delta E$ , mayor es la diferencia en el color entre las mechadas del control y las mechadas teñidas.

Tras aclarar, aplicar el champú y secar las mechadas bajo una campana, la coloración del cabello se evalúa visualmente y se lee en un espectrocolorímetro Minolta (CM3600d, iluminant D65, ángulo 10°, valores SCI) para las medidas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

Ejemplos (sobre pelo natural permanentado que contiene 90% de cabellos blancos)	Control (pelo no tratado)	1 Comparativo	2 Invención
Composición A etapa 1	-	A1	A2
Composición B etapa 2	-	B1	B2
Tonos en el cabello	-	Gris dorado	Gris oscuro natural
$L^*$	60,8	34,3	<b>28,2</b>
$a^*$	1,1	-0,7	0,2
$b^*$	15,4	1,2	-0,2
$\Delta E$	-	30,1	<b>36,2</b>
$\Delta L^*$	-	-26,5	<b>-32,6</b>

A partir de los resultados de la tabla anterior se observa que el procedimiento según la invención hace posible obtener una coloración significativamente más oscura ( $L$  y  $\Delta L$  significativamente menores) que la obtenida vía el procedimiento comparativo.

- 5 Además, el procedimiento según la invención tiene un mayor poder de tinción que el del procedimiento comparativo (significativamente mayor  $\Delta E$  para el procedimiento de la invención).

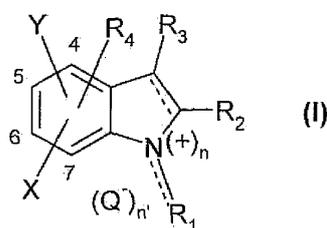
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para teñir fibras queratínicas, en el que dichas fibras se tratan:

- con una composición (A) que comprende
  - i) uno o más compuestos indólicos o indolínicos,
  - 5 ii) una o más sales metálicas,
  - iii) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas que generan peróxido de hidrógeno; y después
- con una composición (B) que comprende
  - iv) uno o más agentes basificantes.

2. El procedimiento de tinción como se reivindica en la reivindicación anterior, en el que el compuesto o compuestos indólicos se escogen de los compuestos de fórmula (I) a continuación:

10



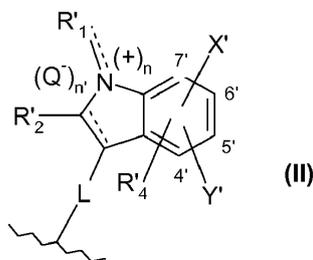
y también sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales, sus isómeros ópticos: enantiómeros y diastereoisómeros, sus isómeros geométricos y tautómeros, o su oligómero, y sus solvatos tales como hidratos; fórmula (I) en la que:

15 -  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), alqueno ( $C_2-C_6$ ), alquil ( $C_1-C_6$ )-carbonilo, alqueni ( $C_2-C_6$ )-carbonilo, alquil ( $C_1-C_6$ )-tiocarbonilo, alqueni ( $C_2-C_6$ )-tiocarbonilo o  $R_9-O-S(O)_x$ , representando  $R_9$  un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalino-térreo, o un alquilo ( $C_1-C_4$ ), y siendo  $x$  1 o 2, estando dichos grupos alquilo o alqueno opcionalmente sustituidos,

20 -  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), o  $-C(Z)-Z'-R_a$ , tal como  $-C(O)OH$  o  $-COO^-$ ; representando  $R_a$  un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalino-térreo, o un radical alquilo ( $C_1-C_6$ );  $Z$  y  $Z'$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de oxígeno o de azufre, un grupo  $NR_b$  o  $N^+R_bR_c$ ,  $Q^-$ ;  $Z'$  también puede representar un enlace covalente  $\sigma$ , representando  $R_b$  y  $R_c$ , que pueden ser iguales o diferentes, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ), y  $Q^-$  representa un contraión aniónico;

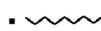
-  $R_3$  representa:

- 25 i) un átomo de hidrógeno;
- ii) un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ) opcionalmente sustituido, especialmente con un grupo  $-NR_bR_c$ ,  $N^+R_aR_bR_c$ ,  $Q^-$  o  $-C(Z)-Z'-R_a$ , siendo  $Z$ ,  $Z'$ ,  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  y  $Q^-$  como se han definido anteriormente;
- iii) un radical (II)



30 radical (II) en el que:

- $L$  representa un enlace covalente  $\sigma$ , o un grupo divalente seleccionado de  $-Z-$  y  $-C(Z)Z'-$ , o un grupo alqueno ( $C_1-C_6$ ) divalente, con  $Z$  y  $Z'$  como se han definido anteriormente; particularmente,  $L$  representa un enlace  $\sigma$ ,
- $R'_1$ ,  $R'_2$  y  $R'_4$  representan los mismos átomos o radicales que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_4$ , respectivamente;

▪  representa el punto de unión del radical (II) al resto de la molécula;

- o como alternativa,  $R_1$  y  $R_2$  y/o  $R_2$  y  $R_3$  forman, junto con los átomos que los portan, un grupo heterocíclico condensado, opcionalmente sustituido; o  $R_2$  y  $R_3$  forman, junto con los átomos de carbono los portan, un grupo arilo condensado, opcionalmente sustituido;

5 -  $R_4$  representa:

- i) un átomo de hidrógeno,
- ii) un átomo de halógeno, tal como cloro,
- iii) un grupo -NRR', tal como -NH<sub>2</sub>,
- iv) un grupo -OH,

10 v) un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>),

vi) un radical alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>),

vii) un radical alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-tio,

viii) un radical ariloxi,

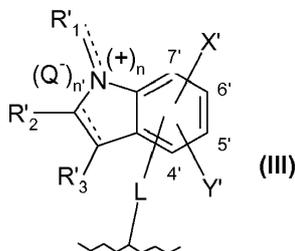
viii) un radical ariltio,

15 ix) un radical aril-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) tal como benzoxi,

x) un radical aril-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-tio, y

xi) un radical  $R_aC(Z_a)-Z_b-$ , representando  $Z_a$  y  $Z_b$  un átomo de oxígeno o de azufre o NR<sub>b</sub>, siendo  $R_a$  y  $R_b$  como se han definido anteriormente;

xii) un radical (III):



20

radical (III) en el que:

- **L** es como se define anteriormente,
- $R'_1$ ,  $R'_2$  y  $R'_3$  representan los mismos átomos o radicales que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , respectivamente;
-  representa el punto de unión del radical (III) a resto de la molécula;

25 - **X** y **X'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical escogido de -NRR', tal como -NH<sub>2</sub>, -OR<sub>e</sub>, -SR<sub>e</sub>, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), y  $R_aC(Z_a)-Z_b-$  como se ha definido anteriormente, y representando  $R_e$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), arilo, aril-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);

30 - **Y** y **Y'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo escogido de -OR'<sub>e</sub>, -SR'<sub>e</sub>, -NRR', tal como -NH<sub>2</sub>,  $R_aC(Z_a)-Z_b-$  como se ha definido anteriormente,  $R_f-O-S(O)_x-Z_d-$  y  $R_f-O-S(O)_x-$ , representando  $R_f$  un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalino-térreo, o un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), representando  $Z_d$  un átomo de oxígeno o un grupo NR, siendo R como se ha definido anteriormente, x como se ha definido anteriormente, y representando  $R'_e$  los mismos átomos o radicales que  $R_e$ ; o como alternativa, los radicales  $R_e$  y  $R'_e$  de dos grupos contiguos X y X' y/o grupos contiguos Y y Y' forman, junto con el átomo de oxígeno o de azufre, un grupo heterocíclico;

35 estando los radicales **X**, **Y**, **X'** y **Y'** localizados en cualquiera de los átomos de carbono 4 a 7 y 4' a 7', respectivamente; particularmente, **X** y **Y** están en la posición 5 y 6; **X'** y **Y'** están en la posición 5' y 6', y preferiblemente **X** y **Y**; **X'** y **Y'** representan un grupo hidroxilo o  $R_aC(O)-O-$ ;

- **R** y **R'**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) opcionalmente sustituido, tal como alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

- --- representa un enlace sencillo o un doble enlace;

- **n** es 0 cuando el enlace entre  $R_1$  y N o  $R'_1$  y N no es un enlace sencillo;

- **n** es 1 cuando el grupo  $R_1$  o  $R'_1$  representa un grupo alqueno y cuando el extremo conectado al átomo de nitrógeno es un doble enlace;

5 -  $Q^-$  representa un contraión aniónico;

-  $n'$  es 0 o 1;

entendiéndose que:

▪  $R_3$  no puede representar el radical (II) cuando  $R_4$  representa un radical (III), y

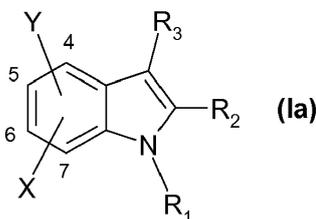
10 ▪ cuando **n** es 0, entonces  $n'$  es 0, cuando **n** es 1, entonces  $n'$  es 1, o  $n'$  es 0, en cuyo caso un radical  $-C(Z)Z'-R_a$  está en la forma aniónica  $-C(Z)-Z'^-$ .

3. El procedimiento de tinción como se reivindica en la reivindicación anterior, en el que el compuesto o compuestos de fórmula (I) son monómeros, es decir,  $R_3$  representa i) un átomo de hidrógeno, o ii) un radical alquilo ( $C_1-C_6$ ) opcionalmente sustituido.

15 4. El procedimiento de tinción como se reivindica en la reivindicación 2, en el que el compuesto o compuestos de fórmula (I) son dímeros, es decir,  $R_3$  representa un radical (II), o  $R_4$  representa un radical (III).

5. Un procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto o compuestos (I) son compuestos indólicos, representando el enlace --- entre los átomos de carbono que portan los radicales  $R_2$  y  $R_3$  un doble enlace.

20 6. El procedimiento de tinción como se reivindica en la reivindicación anterior, en el que el compuesto o compuestos de fórmula (I) son compuestos indólicos de fórmula (Ia) a continuación:



fórmula (Ia) en la que:

-  $R_1$  y  $R_3$ , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_4$ ;

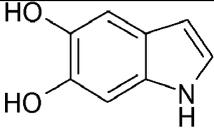
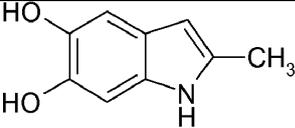
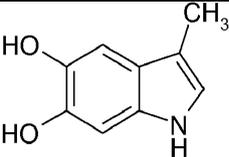
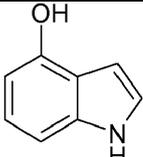
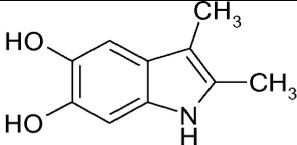
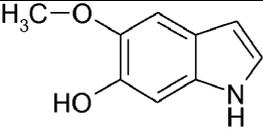
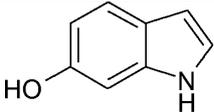
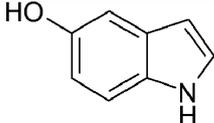
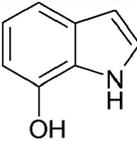
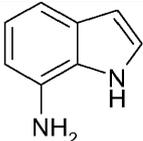
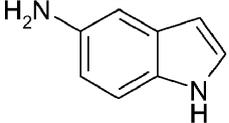
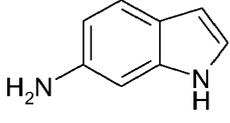
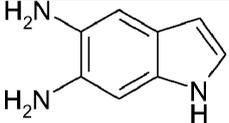
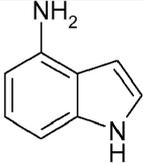
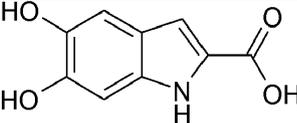
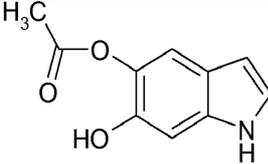
-  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de  $C_1-C_4$  o  $-COOH$ ;

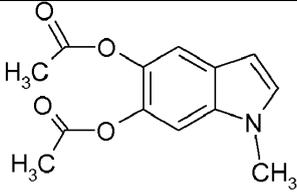
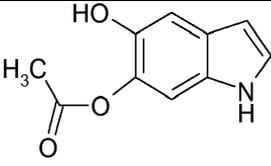
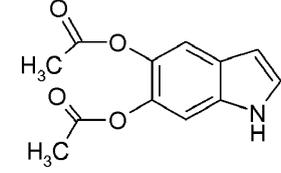
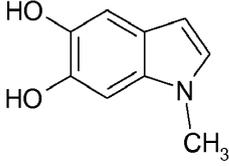
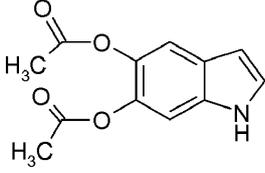
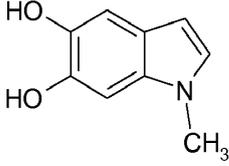
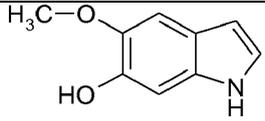
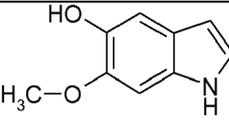
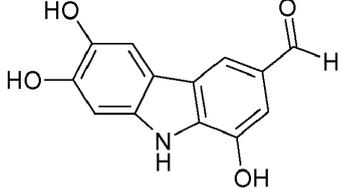
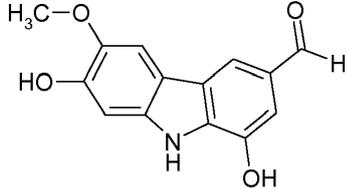
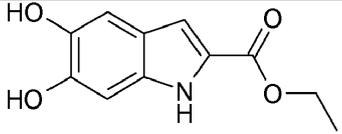
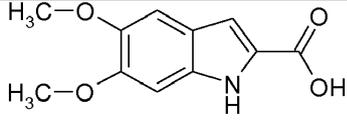
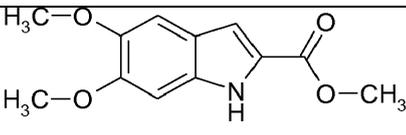
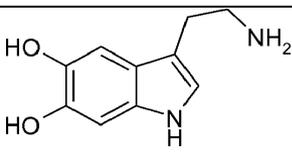
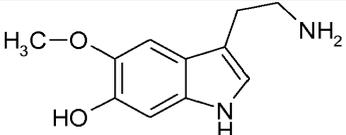
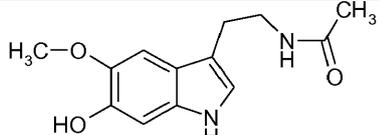
25 -  $X$  representa un átomo de hidrógeno,  $-NH_2$ ,  $-OH$ , un radical alquilo de  $C_1-C_4$ , un radical alcoxi de  $C_1-C_4$  o un radical  $-O-C(O)R$ , representando R H o alquilo de  $C_1-C_4$ , tal como metilo;

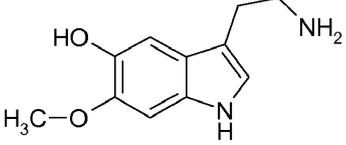
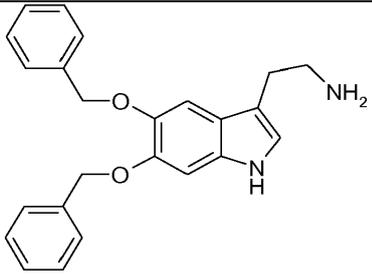
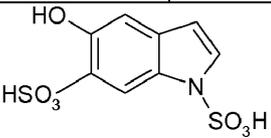
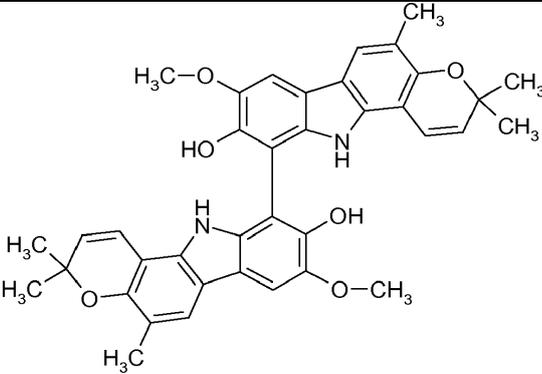
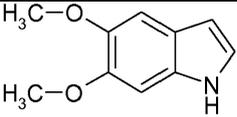
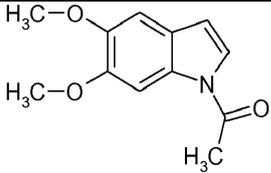
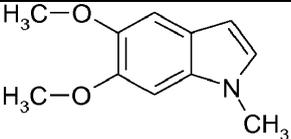
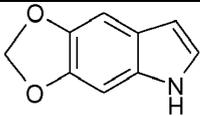
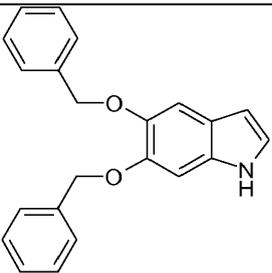
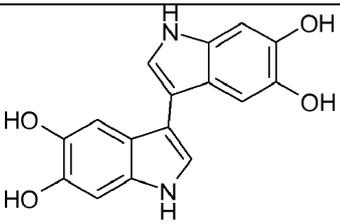
-  $Y$  representa  $-OH$ ,  $-NH_2$  o un radical  $-O-C(O)R$ , con R como se define anteriormente;

y también las sales de estos compuestos.

30 7. El procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto o compuestos indólicos se escogen de aquellos de la siguiente lista:

	
5,6-dihidroxiindol, <b>(1)</b>	2-metil-5,6-dihidroxiindol, <b>(2)</b>
	
3-metil-5,6-dihidroxiindol, <b>(3)</b>	4-hidroxiindol, <b>(4)</b>
	
2,3-dimetil-5,6-dihidroxiindol, <b>(5)</b>	6-hidroxi-5-metoksiindol, <b>(6)</b>
	
6-hidroxiindol, <b>(7)</b>	5-hidroxiindol, <b>(8)</b>
	
7-hidroxiindol, <b>(9)</b>	7-aminoindol, <b>(10)</b>
	
5-aminoindol, <b>(11)</b>	6-aminoindol, <b>(12)</b>
	
5,6-diaminoindol, <b>(13)</b>	4-aminoindol, <b>(14)</b>
	

<p>Ácido 5,6-dihidroxiindol-2-carboxílico, o ácido 5,6-dihidroxi-1<i>H</i>-indol-2-carboxílico (15)</p> 	<p>5-acetiloxi-6-hidroxiindol (16)</p> 
<p>5,6-dimetilcarboniloxi-1-metil-1<i>H</i>-indol (17)</p> 	<p>6-acetiloxi-5-hidroxiindol (18)</p> 
<p>5,6-diacetiloxiindol (19)</p> 	<p>5,6-dihidroxi-1-metil-1<i>H</i>-indol o 1-metil-5,6-dihidroxiindol (20)</p> 
<p>6-hidroxi-5-metoxiindol (21)</p> 	<p>5-hidroxi-6-metoxiindol (22)</p> 
<p>1,6,7-trihidroxi-9<i>H</i>-carbazol-3-carboxaldehído (23)</p> 	<p>1,7-dihidroxi-6-metoxi-9<i>H</i>-carbazol-3-carboxaldehído (24)</p> 
<p>5,6-dihidroxi-1<i>H</i>-indol-2-ilcarboxilato de etilo (25)</p> 	<p>Ácido 5,6-dimetoxi-1<i>H</i>-indol-2-carboxílico (26)</p> 
<p>5,6-dimetoxi-1<i>H</i>-indol-2-ilcarboxilato de metilo (27)</p> 	<p>5,6-dihidroxitriptamina (28)</p> 
<p>6-hidroxi-5-metoxitriptamina (29)</p> 	<p>6-hidroxi-melatonina (30)</p> 

	
<p>5-hidroxi-6-metoxitriptamina <b>(31)</b></p>	<p>5,6-dibenzoxitriptamina <b>(32)</b></p>
	
<p>Ancorinolato B <b>(33)</b></p>	
	
<p>8,8'-bikoenigina <b>(34)</b></p>	
	
<p>5,6-dimetoksiindol <b>(35)</b></p>	<p>5,6-dimetoksi-1-acetil-1<i>H</i>-indol <b>(36)</b></p>
	
<p>5,6-dimetoksi-1-metil-1<i>H</i>-indol <b>(37)</b></p>	<p>5,6-metilendioxiindol <b>(38)</b></p>
	
<p>5,6-dibenzoxiindol <b>(39)</b></p>	<p>3,3'-bi-1<i>H</i>-indol-5,5',6,6'-tetrol <b>(40)</b></p>

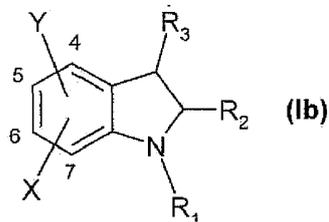
6,7-dihidroxi-1-metil-5-D-carbolina o 1-metil-9H-pirido[3,4-b]indol-6,7-diol <b>(41)</b>	6,7-dimetoxi-1-metil-5-carbolina o 1-metil-9H-pirido[3,4-b]indol-6,7-dimetoxi <b>(42)</b>
1,2,3,4-tetrahidro-6,7-dimetoxi-1-metil-5-carbolina <b>(43)</b>	2,3-dihidroxi-6-metil-9H-carbazol <b>(44)</b>
9,10-dihidroxicantín-6-ona <b>(45)</b>	10-hidroxi-9-metoxicantín-6-ona <b>(46)</b>
9,10-dimetoxicantín-6-ona <b>(47)</b>	1,6,7-trihidroxi-3-metilcarbazol <b>(48)</b>
1-hidroxi-6,7-dimetoxi-3-metilcarbazol <b>(49)</b>	4-cloro-5,6-dihidroindol <b>(50)</b>
Ácido 4-cloro-5,6-dihidroxi-1H-indol-1-sulfónico <b>(51)</b>	Ácido 4-cloro-5-hidroxi-1H-indol-1,6-disulfónico <b>(52)</b>

y también sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales.

8. El procedimiento de tinción como se reivindica en la reivindicación 2, 3 o 4, en el que el compuesto o compuestos

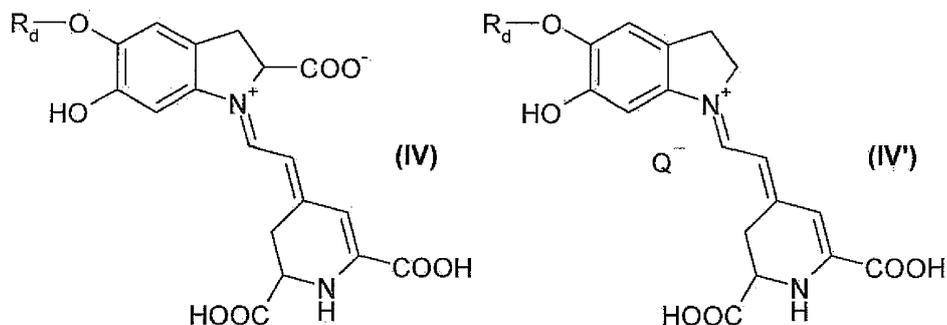
de fórmula (I) son compuestos indólicos, representando el enlace  $\equiv$  entre los átomos de carbono que portan los radicales  $R_2$  y  $R_3$  un enlace sencillo.

9. El procedimiento de tinción como se reivindica en la reivindicación anterior, en el que el compuesto o compuestos de fórmula (I) son compuestos indólicos de fórmula (Ib) a continuación:



5 fórmula (Ib) en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $X$  e  $Y$  tienen los mismos significados como los indicados en la reivindicación 6 para los compuestos de fórmula (Ia), y también los enantiómeros, diastereoisómeros y sales de estos compuestos.

10 El procedimiento de tinción como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 3, 8 y 9, en el que el compuesto o compuestos indolínicos se escogen de 5,6-dihidroxiindolina, *N*-metil-5,6-dihidroxiindolina, *N*-etil-5,6-dihidroxiindolina, *N*-butil-5,6-dihidroxiindolina, 4-hidroxi-5-metoxiindolina, 6-hidroxi-7-metoxiindolina, 6,7-dihidroxiindolina, 4,5-dihidroxiindolina y 5-metoxi-6-hidroxiindolina, y los compuestos (IV) y la forma descarboxilada (IV'):



15 fórmulas (IV) y (IV') en las que  $R_d$  representa un átomo de hidrógeno (betanidina o betacianina), un radical glucosílico (betanina) o un radical 6'-O-malonilglucosílico (filocactina),  $Q^-$  es un contraión aniónico, o está ausente si uno de los grupos carboxílicos está en forma aniónica  $-COO^-$ ;

y también sus enantiómeros, diastereoisómeros y tautómeros, y sus sales de ácidos o bases orgánicos o minerales.

11. El procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto o compuestos indólicos o indolínicos están en forma de extractos de animales, bacterianos, fúngicos, de algas o vegetales.

20 12. El procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que usa uno o más orto-difenoles naturales adicionales distintos de los compuestos indólicos o indolínicos como se definen en las reivindicaciones 1 a 6.

13. El procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal o sales metálicas contenidas ii) se escogen de sales de Mn y de Zn.

25 14. El procedimiento de tinción como se reivindica en la reivindicación anterior, en el que las sales de Mn y de Zn se escogen de los haluros, sulfatos, fosfatos, nitratos y percloratos, y sales de ácidos carboxílicos tales como gluconatos, y también sus mezclas.

15. El procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición que comprende como ingrediente iii) contiene peróxido de hidrógeno o peróxido de urea.

30 16. El procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la composición que comprende como ingrediente iii)

- complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno, escogidos de polivinilpirrolidona/ $H_2O_2$ ;
- oxidasas que producen peróxido de hidrógeno en presencia de un sustrato adecuado;
- perboratos; o

- percarbonatos.

17. El procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que iv) el agente o agentes basificantes se escogen de agentes basificantes minerales u orgánicos escogidos particularmente de (bi)carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos.
- 5 18. El procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es seguido de etapas de post-tratamiento tales como aplicación de champú con un champú estándar, aclarado, por ejemplo con agua, y/o secado de las fibras queratínicas mediante tratamiento térmico; entendiéndose que dicho procedimiento no implica el aclarado inmediato justo antes de la etapa que usa la composición (B).
- 10 19. El procedimiento de tinción como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fibras queratínicas, justo antes de la etapa que usa la composición (B) que comprende el ingrediente iv):
- a) se limpian mecánicamente,
  - b) o se secan mediante calor.