

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 900**

51 Int. Cl.:

A61K 8/36 (2006.01)
A61K 8/49 (2006.01)
A61K 8/60 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)
A61K 8/368 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2013 PCT/EP2013/077937**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14102251**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2013 E 13821484 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2938321**

54 Título: **Método para la coloración del cabello empleando un colorante cromeno o cromano y un ácido polifenólico específico**

30 Prioridad:

27.12.2012 FR 1262868
25.02.2013 US 201361768579 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LALLEMAN, BORIS

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

Observaciones:

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

ES 2 643 900 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

Método para la coloración del cabello empleando un colorante cromeno o cromano y un ácido polifenólico específico

5 La presente invención se refiere a un método para colorear fibras queratínicas que comprende la aplicación secuencial a dichas fibras de una composición (a) que comprende uno o más colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano, en combinación con una composición (b) que comprende uno o más ácidos polifenólicos específicos. La invención también se refiere a una composición que es apropiada para la aplicación de dicho método, y a un kit que contiene dichas composiciones.

10

Es una técnica conocida teñir las fibras queratínicas, y más en particular el cabello humano, con composiciones de tinción que contienen precursores de colorantes de oxidación, referidas generalmente como bases de oxidación, tales como orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación se combinan generalmente con acopladores. Estas bases y acopladores 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. Este tipo de coloración por oxidación da lugar a coloraciones permanentes, pero provoca la degradación de las fibras queratínicas como resultado del uso de agentes oxidantes.

15

20 También se conoce la técnica de teñir las fibras queratínicas, y más en particular el cabello, con composiciones de tinción que comprenden colorantes directos. Los colorantes convencionales que se utilizan son, en particular, colorantes de nitrobenzoceno, antraquinona, nitropiridina, azo, xanteno, acridina, azina y triarilmetano o colorantes naturales. Estos colorantes son moléculas coloreadas o colorantes que tienen cierta afinidad por las fibras queratínicas. El documento CN102048670 describe un método natural y no tóxico de teñido de pelo aplicando una composición obtenida mezclando hematoxilina y ácido gálico. Las composiciones que comprenden uno o más colorantes directos se aplican a las fibras queratínicas durante un tiempo requerido para que se obtenga la coloración deseada y a continuación se enjuagan. Las coloraciones resultantes son en particular coloraciones cromáticas que, sin embargo, son de carácter temporal o semipermanente, ya que el tipo de interacciones que unen los colorantes directos con la fibra queratínica, y su desorción de la superficie y/o núcleo de la fibra, son responsables de su bajo poder de tinción y de su pobre resistencia al lavado o al sudor.

30

Existe, además, una creciente demanda de métodos de coloración del cabello que utilicen productos naturales.

35 Por lo tanto, existe una necesidad real de desarrollar métodos de coloración del cabello que den lugar a coloraciones potentes y brillantes de baja selectividad, que sean resistentes a agentes externos (como, por ejemplo, la luz, clima adverso, champús, transpiración) respetando la naturaleza del cabello, sobre la base de composiciones que contienen colorantes naturales. En particular, se requieren coloraciones con mayor resistencia al champú.

40

También cada vez tienen más demanda métodos de coloración que producen dichos resultados de una manera satisfactoria sin necesidad específica de emplear agentes oxidantes químicos.

45

Estos objetivos se alcanzan por la presente invención, que proporciona un método para colorear las fibras queratínicas, tales como fibras queratínicas humanas, y más en particular el cabello, caracterizado porque se lleva a cabo en al menos dos etapas, por aplicación secuencial a las fibras queratínicas de:

50

- una composición de tinción (a) que comprende uno o más colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano, y
- una composición (b) que comprende uno o más ácidos polifenólicos seleccionados entre ácido tánico, ácido gálico, ácido elágico y las sales de estos ácidos.

55

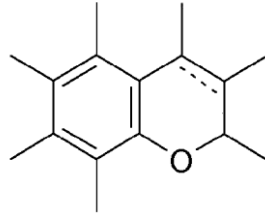
La presente invención proporciona adicionalmente una composición de tinción y un dispositivo que comprende una pluralidad de compartimentos, o kit de teñido, que es apropiado para la aplicación del método de acuerdo con la invención.

Otras características, aspectos y ventajas de la presente invención emergerán de una lectura de la descripción detallada a continuación.

Los colorantes utilizados en el método de acuerdo con la invención son colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano.

60

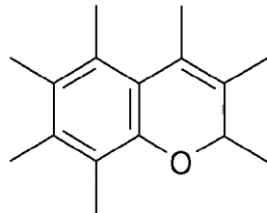
Según la invención, los términos "colorante de cromeno" y "colorante de cromano" significan colorantes que comprenden en su estructura al menos un sistema bicíclico de fórmula (A) siguiente:



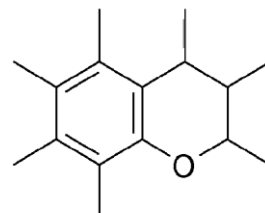
A

5

en la que el enlace endocíclico ---- representa un enlace simple carbono-carbono o bien un doble enlace carbono-carbono, como se ilustra por la fórmula A1, que representa la clase de los cromenos, y por la fórmula A2, que representan la clase de los cromanos, a continuación:



A1



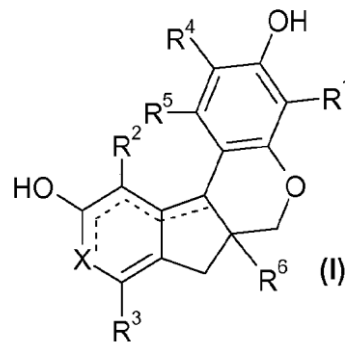
A2

10

Los colorantes de fórmula (A) se seleccionan más en particular a partir de los compuestos de fórmulas siguientes:

(i) los compuestos de fórmula (I), que comprenden en su estructura el sistema bicíclico de fórmula A2,

15



(I)

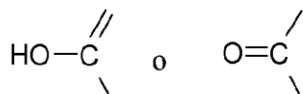
en la que:

20 - ---- representa un enlace simple carbono-carbono o un doble enlace carbono-carbono, la secuencia de estos enlaces

- ----- que representa dos enlaces simples carbono-carbono y dos dobles enlaces carbono-carbono, dichos enlaces que están conjugados,

25

- X representa un grupo:

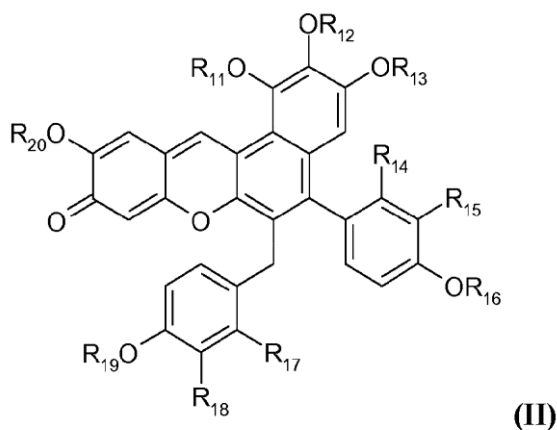


- R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶, que son iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido o alcoxi opcionalmente sustituido, o un grupo aciloxi opcionalmente sustituido,

y también sus formas tautoméricas y/o mesoméricas, sus estereoisómeros, sus sales de adición con un ácido o base cosméticamente aceptables, y sus hidratos, y

10

(ii) los compuestos de fórmula (II), que comprenden en su estructura el sistema bicíclico de fórmula A1:



15 en la que:

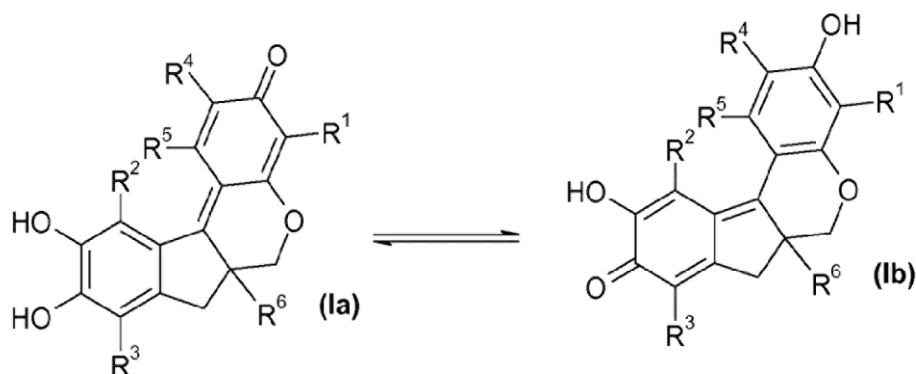
- R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₆, R₁₉ y R₂₀, que son iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄,

- R₁₄, R₁₅, R₁₇ y R₁₈, que son iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alcoxi C₁-C₄,

20

y también sus formas tautoméricas y/o mesoméricas, sus estereoisómeros, sus sales de adición con un ácido o base cosméticamente aceptables, y sus hidratos.

25 Con respecto a los compuestos de fórmula (I) definidos anteriormente, pueden estar en dos formas tautómeras, marcadas como (Ia) y (Ib):



Los radicales alquilo a los que se hace referencia en las definiciones anteriores de los sustituyentes son generalmente radicales hidrocarbonados saturados, lineales o ramificados, C₁-C₂₀, en particular C₁-C₁₀ y 5 preferentemente C₁-C₆, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo.

Los radicales alcoxi son radicales alquil-oxi con los radicales alquilo como se define anteriormente, y los radicales alcoxi son preferentemente radicales C₁-C₁₀, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.

10 Los radicales alquilo o alcoxi, cuando están sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente soportado por al menos un átomo de carbono, seleccionado entre:

- un átomo de halógeno;
- un grupo hidroxilo;

15 - un radical alcoxi C₁-C₂;

- un radical alcoxycarbonilo C₁-C₁₀;
- un radical (poli)-hidroxi-alcoxi C₂-C₄;
- un radical amino;

- un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;

20 - un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros, opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, que está opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo;

- un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ iguales o diferentes que opcionalmente llevan al menos:

25 * un grupo hidroxilo,

* un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, siendo posible que dichos radicales alquilo con el átomo de nitrógeno al que están unidos, formen un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros de la cadena, que está saturado o insaturado y está opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo igual o diferente del nitrógeno,

30 * Un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R'''M- para los que R', R'' y R''', que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; y M- representa el contraión del ácido orgánico o inorgánico o el haluro correspondiente,

* o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros que opcionalmente es catiónico, preferentemente imidazolio, y está opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo;

35

- un radical acilamino (-NR-COR') en la que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente tiene al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂;

- un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en la que los radicales R, que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo;

40 - un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) en la que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente lleva al menos un grupo hidroxilo, y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄ o un radical fenilo;

- un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en la que los radicales R, que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que opcionalmente tiene al menos un grupo hidroxilo;

45 - un radical carboxilo en forma ácida o salificada (preferentemente salificado con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);

- un grupo ciano;
 - un grupo nitro;
 - un grupo carboxilo o glicosilcarbonilo;
 - un grupo fenilcarbonilo que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- 5 - un grupo glicosilo; y
- un grupo fenilo que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.

El término "radical glicosilo" significa un radical derivado de un monosacárido o polisacárido.

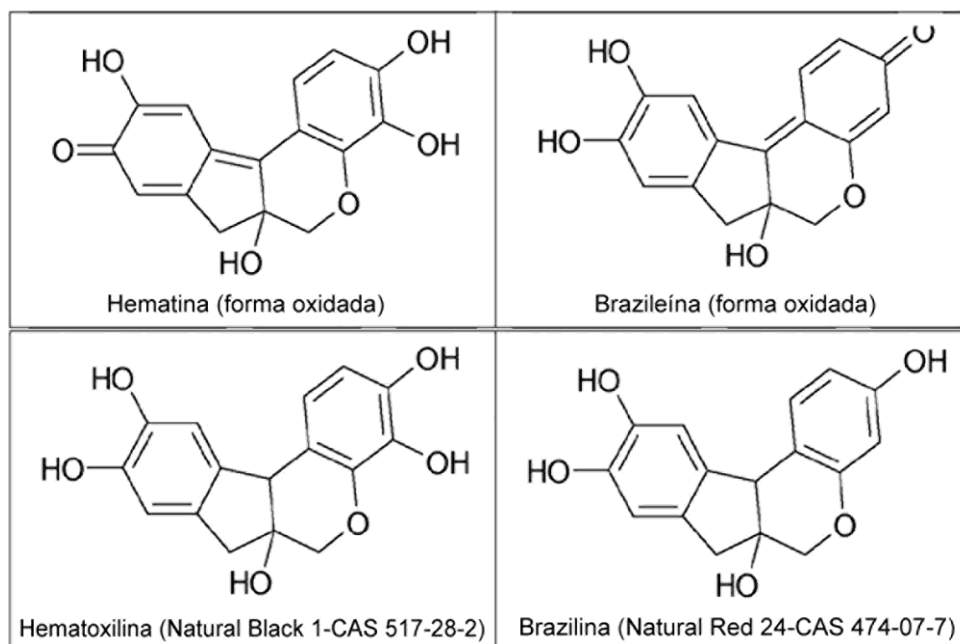
10 Preferentemente, los radicales alquilo o alcoxi de fórmula (I) no están sustituidos.

Según una realización particular de la invención, los compuestos de fórmula (I) comprenden un radical R⁶ que representa un grupo hidroxilo.

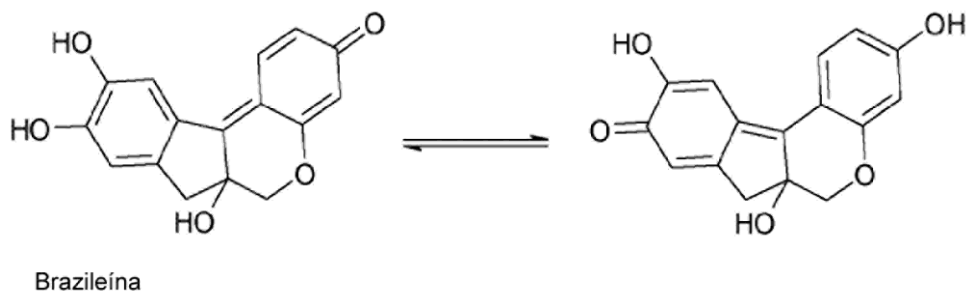
15 Otra realización particular de la invención concierne a los compuestos de fórmula (I) para los cuales el radical R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo.

Más en particular, el método para colorear las fibras queratínicas emplea, en la composición (a), uno o más colorantes de fórmula (I) seleccionados entre la hematoxilina, la hematina, la brazileína y la brazileína.

20



La brazileína es una forma conjugada de un compuesto de cromano de fórmula A2. Las estructuras tautómeras (1a) y (1b) ilustradas anteriormente se encuentran en el esquema siguiente.



Los compuestos de hematoxilina/hematina y brazilina/brazileína incluyen, a título de ejemplo, hematoxilina (Natural Black 1 según la denominación INCI) y brazilina (Natural Red 24 según la denominación INCI), que son compuestos de la clase de los indocromanos, y están disponibles en el mercado. Estos compuestos pueden existir en forma oxidada y se pueden obtener sintéticamente o mediante extracción de plantas o verduras conocidas por ser ricas en estos compuestos.

Los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar más en particular en forma de extractos. Se pueden utilizar los siguientes extractos de plantas (género y especie): *Haematoxylon campechianum*, *Haematoxylon brasiletto*, *Caesalpinia echinata*, *Caesalpinia sappan*, *Caesalpinia spinosa* y *Caesalpinia brasiliensis*.

Los extractos se obtienen extrayendo las diversas partes de la planta, por ejemplo la raíz, la madera, la corteza o las hojas.

De acuerdo con una realización particular de la invención, los compuestos naturales de fórmula (I) se derivan de madera de campeche, madera de pambuco, madera de sappan y madera de Brasil.

Con respecto a los compuestos de fórmula (II), los compuestos utilizados en la presente invención preferentemente son aquellos en los cuales R₁₁ y R₁₃ representan un radical alquilo, preferentemente metilo.

Preferentemente, R₁₂, R₁₆, R₁₉ y R₂₀ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, preferentemente metilo.

Preferentemente, R₁₄ y R₁₇ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alcoxi, preferentemente metoxi.

Preferentemente, R₁₈ y R₁₅ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alcoxi, preferentemente metoxi.

Una primera clase particularmente preferida de compuestos adecuados para la presente invención es la de los compuestos conformes a la fórmula (II) anterior para los que R₁₂, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₉ y R₂₀ representan cada uno un átomo de hidrógeno. R₁₁ y R₁₃ representan cada uno un radical metilo, y R₁₄ representa un radical metoxi.

Los compuestos preferidos de esta primera clase incluyen aquellos para los que R₁₈ representa un radical metoxi (santalina B) o un radical hidroxilo (santalina A).

Una segunda clase particularmente preferida de compuestos adecuados para la presente invención es la de los compuestos que se ajustan a la fórmula (II) anterior para la cual:

- R₁₁ y R₁₃ representan cada uno un radical metilo,

- R₁₇ representa el radical metoxi.

Un compuesto preferido de esta segunda clase es aquel para el que, adicionalmente, R₁₉ representa un radical metilo, R₂₀, R₁₂, R₁₄, R₁₈ y R₁₆ representan cada uno un átomo de hidrógeno, y R₁₅ representa el radical hidroxilo (santarubina A).

Un segundo compuesto preferido de esta segunda clase es aquel para el que R₁₈, R₂₀, R₁₂, R₁₄ y R₁₆ representan un átomo de hidrógeno, R₁₅ representa un radical metoxi, y R₁₉ representa un radical metilo (santarubina B).

Un tercer compuesto preferido de esta segunda clase es aquel para el que R₂₀, R₁₂, R₁₄, R₁₅, R₁₆ y R₁₉ representan un átomo de hidrógeno y R₁₈ representa el radical hidroxilo (santarubina C).

Otro compuesto preferido de esta segunda clase es aquel para el que R₁₅ representa un radical metoxi, y R₁₈ y R₁₄ representan un átomo de hidrógeno, y R₂₀, R₁₂, R₁₆ y R₁₉ representan un radical metilo (tetra-O-metilcantarubina).

Los compuestos de fórmula (II) se pueden usar más en particular en forma de extractos. Se pueden utilizar extractos de plantas de maderas rojas, que generalmente engloban las especies de madera roja asiática y de África occidental del género *Pterocarpus* y del género *Baphia*. Estas maderas son, por ejemplo, *Pterocarpus santalinus*, *Pterocarpus osun*, *Pterocarpus soyauxii*, *Pterocarpus erinaceus*, *Pterocarpus indicus* o bien *Baphia nitida*. Estas maderas también se pueden llamar padauk, sándalo, narrao, camwood o barwood.

Por consiguiente, los extractos que se pueden usar en la presente invención, que contienen compuestos de fórmula (II), se pueden obtener, por ejemplo, de madera de sándalo rojo (*Pterocarpus santalinus*), mediante extracción básica acuosa, tal como el producto vendido bajo la marca comercial Santal Concentré SL 709C por la empresa Copiaa, o mediante extracción con disolvente de polvo de sándalo, como el producto vendido bajo la marca comercial Santal Poudre SL por la misma empresa Copiaa. También se incluye el extracto acuoso-alcohólico de sándalo rojo en forma de polvo, de la empresa Alban Muller.

También se pueden obtener extractos adecuados para la presente invención a partir de maderas tales como camwood (*Baphia nitida*) o bien barwood (*Pterocarpus soyauxii*, *Pterocarpus erinaceus*); este último se fracciona de este modo y a continuación se muele; entonces se lleva a cabo una extracción alcohólica convencional o una extracción por percolación sobre este material triturado, para dar un extracto pulverulento que es particularmente adecuado para la puesta en práctica de la presente invención.

Las sales de los compuestos de fórmula (I) y (II) de la invención pueden ser sales de ácidos o bases cosméticamente aceptables.

Los ácidos pueden ser inorgánicos u orgánicos. Preferentemente, el ácido es ácido clorhídrico, lo que da lugar a cloruros.

Las bases pueden ser inorgánicas u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio, que da lugar a sales de sodio.

El compuesto o compuestos de fórmula (I) y/o (II) que se emplean en el método de acuerdo con la invención preferentemente se derivan de extractos de plantas. También se pueden utilizar mezclas de extractos de plantas.

Los extractos naturales según la invención se pueden proporcionar en forma de polvos o líquidos. Los extractos de la invención preferentemente están en forma de polvo.

Los colorantes de cromeno o cromano usados se seleccionan preferentemente entre hematina, hematoxilina, brazileína, brazilina, santalina A y sus mezclas. Más preferentemente aún, se da preferencia al uso de los colorantes de fórmula (I), y especialmente a hematina, hematoxilina y mezclas de las mismas.

El colorante o los colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano están presentes preferentemente en una cantidad del 0,001 % al 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición que los contiene, preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso, y más preferentemente todavía del 0,1 % al 5 % en peso.

El método según la invención también emplea una composición (b) que comprende uno o más ácidos polifenólicos seleccionados entre el ácido tánico, el ácido gálico, el ácido elágico y las sales de estos ácidos.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, el ácido polifenólico se selecciona entre el ácido tánico y sus sales.

Dicho ácido o ácidos polifenólicos están presentes preferentemente en una cantidad del 0,1 % al 40 % en peso, con relación al peso total de la composición que lo contiene, preferentemente del 0,5 % al 30 % en peso, más preferentemente del 1 % al 30 % en peso, y más preferentemente todavía del 5 % al 25 % en peso.

Las composiciones empleadas en el método de acuerdo con la invención pueden estar, independientemente entre sí, en diversas formas de formulación, tales como un polvo, una loción, una espuma o *mousse*, una crema, un gel o en cualquier otra forma apropiada para llevar a cabo el teñido de las fibras queratínicas. También pueden empaquetarse en un dispensador de bomba sin propelente o bajo presión en un dispensador de aerosol en presencia de un propulsor y formar una espuma o *mousse*.

Estas composiciones comprenden ventajosamente agua, una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos o bien una mezcla de disolventes orgánicos, cuando las composiciones están en forma líquida.

De acuerdo con una realización particular de la invención, las composiciones según la invención comprenden agua.

Los disolventes orgánicos incluyen, por ejemplo, alcoholes inferiores C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol; polioles y polioléteres tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol y éter monometílico, y hexilenglicol.

De acuerdo con una realización preferida, al menos una de las composiciones de la invención también comprende uno o más compuestos orgánicos líquidos que tienen un parámetro de solubilidad Hansen δH menor o igual a $16 \text{ Mpa}^{1/2}$, de forma preferente estrictamente inferior a $16 \text{ Mpa}^{1/2}$.

5

Estos compuestos son líquidos a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión atmosférica (760 mmHg).

El compuesto o compuestos orgánicos que tienen un parámetro de solubilidad de Hansen δH como se ha definido anteriormente se describen, por ejemplo, en el trabajo de referencia "Hansen solubility parameters. A user's handbook, Charles M. Hansen", CRC Press, 2000, páginas 167 a 185, o bien en "Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters", CRC Press, páginas 95 a 121 y páginas 177 a 185.

10

Este parámetro de solubilidad δH se asocia con la formación de enlaces de hidrógeno.

Más en particular, "Handbook of Solubility Parameters y otros parámetros de cohesión", CRC Press, páginas 95 a 121 y páginas 177 a 185, da la ecuación $\delta H = (\sum^{-2}U_h/V)^{1/2}$

15

en la que:

2U_h (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) describe las contribuciones del grupo funcional en cuestión en los parámetros de solubilidad vinculados a los enlaces de hidrógeno (valores de la Tabla 14, página 183); este parámetro 2U_h también se describe en el siguiente trabajo: "The relation between surface tension and solubility parameter in liquids", Bagda, E, Farbe Lack, 84, 212, 1978; y V es el volumen de la molécula.

20

El valor del parámetro de solubilidad δH se da habitualmente a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dicho compuesto o compuestos orgánicos líquidos se pueden seleccionar entre alcanoles, ésteres alifáticos, éteres, alcoholes aromáticos, alcoholes alquilarílicos, ácidos aromáticos, ácidos alifáticos, carbonatos de alquileo tales como carbonato de propileno, lactonas tales como γ -butirolactona y sus mezclas.

30

Preferentemente, dicho compuesto o compuestos orgánicos líquidos se seleccionan entre alcohol bencílico, fenilpropanol, feniletanol, fenoxietanol, alcoholes lineales que contienen de 5 a 12 átomos de carbono (y, entre estos últimos, más preferentemente pentanol, octanol, decanol y sus mezclas) y sus mezclas.

35

Dicho compuesto o compuestos orgánicos líquidos pueden estar presentes en proporciones que oscilan preferentemente entre el 1 % y el 40 % en peso, con relación al peso total de cada composición que lo comprende y más preferentemente del 2 % al 20 % en peso.

De acuerdo con otra realización de la invención, al menos una de las composiciones utilizadas en el método de la invención es anhidra y puede estar en forma pulverulenta o pastosa.

40

Cuando la composición está en forma pulverulenta, puede contener ingredientes pulverulentos.

Cuando la composición está en forma de pasta, opcionalmente puede contener uno o más líquidos orgánicos inertes, seleccionados preferentemente entre vaselina líquida, polidecenos y ésteres grasos que son líquidos a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) y a presión atmosférica (760 mmHg , o $1,013 \text{ bares}$ - $101,3 \text{ kPa}$ -).

45

De acuerdo con una realización que también se prefiere, al menos una de las composiciones de acuerdo con la invención también comprende una o más sales metálicas y/u óxidos metálicos.

50

El óxido o los óxidos metálicos y/o la sal o sales se seleccionan preferentemente entre las sales y/u óxidos de zinc, manganeso, hierro, cobre o aluminio.

Las sales son particularmente preferidas. Las sales incluyen haluros tales como cloruros, fluoruros y yoduros; sulfatos y fosfatos; nitratos; percloratos y sales carboxílicas y sales poliméricas, y también sus mezclas.

55

Las sales carboxílicas que se pueden usar en la invención también incluyen sales hidroxicarboxílicas tales como gluconato, o sales amino carboxílicas tales como glicinato.

60

Ejemplos de sales poliméricas incluyen pirrolidoncarboxilato de manganeso.

Los ejemplos no limitantes de sales de manganeso incluyen cloruro de manganeso, fluoruro de manganeso, acetato de manganeso tetrahidratado, lactato de manganeso trihidratado, fosfato de manganeso, yoduro de manganeso,
5 nitrato de manganeso trihidratado, bromuro de manganeso, perclorato de manganeso tetrahidratado, sulfato de manganeso monohidratado, gluconato de manganeso, y glicinato de manganeso. Las sales de manganeso usadas ventajosamente son glicinato de manganeso y acetato de manganeso.

Las sales de zinc, hierro, cobre o aluminio incluyen sulfatos, gluconatos, cloruros, lactatos, acetatos, glicinatos,
10 aspartatos y citratos.

El óxido u óxidos y/o la sal o sales metálicos se pueden introducir en forma sólida en las composiciones o bien pueden provenir de un agua natural, mineral o térmica, rica en estos iones, o bien de agua de mar (especialmente del Mar Muerto). También pueden provenir de compuestos minerales, por ejemplo tierras, ocre tales como arcillas
15 (arcilla verde, por ejemplo) o incluso de un extracto vegetal que los contiene (véase por ejemplo el documento de patente FR2 814 943).

Los óxidos y/o sales metálicos de la invención se encuentran preferentemente en estado de oxidación 2.

20 La sal o sales metálicas particularmente preferidas se seleccionan entre glicinato de zinc, glicinato de manganeso, cloruro de manganeso, sulfato de hierro y sus mezclas.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el óxido u óxidos y/o la sal o sales metálicos empleados representan del 0,001 % al 10 % en peso del peso total de la composición o composiciones que contienen este o
25 estos óxidos y/o sales metálicos, y más preferentemente todavía de 0,05 % al 5 % en peso.

El método de acuerdo con la invención presenta, además, la ventaja de proporcionar excelentes resultados, incluyendo cuando se aplica en ausencia de un agente oxidante químico.

30 Por consiguiente, de acuerdo con una realización, el método de acuerdo con la invención no emplea un oxidante químico, es decir, un agente oxidante distinto del oxígeno atmosférico.

Un agente oxidante químico representa más en particular peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromuros de metales alcalinos y persales tales como perboratos y persulfatos.

35 En esta realización, ninguna de las composiciones de la invención contiene un agente oxidante químico.

Las composiciones empleadas en el método de coloración de acuerdo con la invención también pueden comprender diversos adyuvantes utilizados convencionalmente en composiciones para teñir el cabello, tales como tensioactivos
40 aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o bipolares o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o bipolares o sus mezclas, espesantes orgánicos o inorgánicos, y más en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes acondicionadores tales como siliconas volátiles o no volátiles modificadas o no modificadas, formadores de película, ceramidas, conservantes y opacificantes.

45 Preferentemente, dichos adyuvantes se seleccionan entre tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos y no iónicos o sus mezclas y entre espesantes orgánicos o inorgánicos.

Los adyuvantes anteriores generalmente están presentes en una cantidad, para cada uno de ellos, de entre el
50 0,01 % y el 40 % en peso, con relación al peso de la composición o composiciones que los contienen, preferentemente entre el 0,1 % y el 20 % en peso, con relación al peso de la composición o composiciones que los comprenden.

Huelga decir que los expertos en la técnica tendrán cuidado de seleccionar este o estos compuestos adicionales
55 opcionales de modo que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con la composición que son útiles en el proceso de tinción de acuerdo con la invención no sean, o no se vean sustancialmente, afectadas de forma negativa por la o las adiciones previstas.

El método de acuerdo con la invención puede emplear uno o más colorantes adicionales que pueden estar
60 presentes dentro de cualquiera de las composiciones de acuerdo con la invención.

Estos colorantes adicionales pueden ser más en particular colorantes directos, que se seleccionan, por ejemplo, entre los utilizados convencionalmente en el teñido directo, y que incluyen todos los colorantes aromáticos y/o no aromáticos en uso actualmente, tales como colorantes neutros, ácidos o catiónicos directos de nitrobenzono, 5 colorantes neutros, ácidos o catiónicos directos azoicos, quinonas neutras, ácidas o catiónicas, y más en particular antraquinona, colorantes directos, colorantes directos de azina, triarilmetano e indoamina, metinas, estililos, porfirinas, metaloporfirinas, ftalocianinas, cianinas metílicas, colorantes fluorescentes y colorantes naturales distintos de los cromanos y cromenos.

10 Los colorantes directos naturales incluyen lawsona, juglona, añil, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina y orceínas. También se pueden utilizar extractos o decocciones que comprenden estos colorantes naturales y en particular cataplasmas o extractos a base de henna.

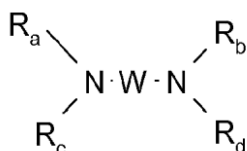
El colorante o colorantes adicionales representan preferentemente del 0,001 % al 10 % en peso, aproximadamente, 15 del peso total de la composición o composiciones que la contienen.

Cuando el colorante o colorantes de cromo y/o cromano están presentes en una composición acuosa, el pH de esta composición acuosa oscila ventajosamente de 2 a 12. Este pH es preferentemente neutro, lo que significa que oscila de 6 a 8 y más preferentemente de 6,5 a 7,5.

20 Este pH se puede ajustar al valor deseado por medio de agentes acidificantes o alcalinizantes que se usan comúnmente en el teñido de las fibras queratínicas, o bien por medio de sistemas tamponantes convencionales.

Los agentes acidificantes incluyen, por ejemplo, ácidos inorgánicos u orgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido 25 ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos tales como ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido láctico y ácidos sulfónicos.

El agente o agentes alcalinizantes se pueden seleccionar más en particular entre amoniaco acuoso, carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas tales como mono-, di- y trietanolaminas y también derivados de los mismos, 30 hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, y los compuestos de la fórmula siguiente:



en la que W es un resto propileno opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un radical alquilo C₁-C₄; R_a, R_b, 35 R_c y R_d, que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ o hidroxialquilo C₁-C₄.

El método de coloración se lleva a cabo en al menos dos etapas, por aplicación secuencial a las fibras queratínicas de las composiciones (a) y (b) como se ha definido anteriormente.

40 Estas etapas pueden o pueden no estar separadas por aclarado provisional. En ausencia de dicho aclarado provisional, se puede realizar el secado, con una toalla o con papel, para eliminar la composición en exceso.

En una primera variante, el método de acuerdo con la invención comprende una primera etapa de aplicar a dichas 45 fibras una composición de tinción (a) como se ha definido anteriormente, a continuación una segunda etapa de aplicar a dichas fibras una composición (b) como se ha descrito anteriormente.

En una segunda variante, el método de acuerdo con la invención comprende una primera etapa de aplicar a dichas 50 fibras una composición (b) como se ha descrito anteriormente, a continuación una segunda etapa de aplicar a dichas fibras una composición de tinción (a) como se ha descrito anteriormente.

Se prefiere la primera variante anterior.

Para ambas variantes, el tiempo de reposo después de la aplicación de la composición para la primera etapa 55 generalmente es de 3 a 120 minutos, preferentemente de 10 a 60 minutos, y más preferentemente de 15 a 45

minutos. El tiempo de reposo después de la aplicación de la composición para la segunda etapa generalmente es de 3 a 120 minutos, preferentemente de 3 a 60 minutos, y más preferentemente de 5 a 30 minutos.

5 La temperatura a la que se aplican las composiciones de la invención generalmente se sitúa entre temperatura ambiente (15 a 25 °C) y 80 °C y más en particular entre 15 y 45 °C. Por lo tanto, después de la aplicación de la composición de acuerdo con la invención, es posible, ventajosamente, someter el cabello a tratamiento térmico por calentamiento a una temperatura entre 30 y 60 °C. En la práctica, esta operación puede llevarse a cabo usando una campana de peinado, un secador de pelo, un dispensador de radiación infrarroja y otros aparatos de calefacción convencionales.

10 También es posible utilizar pinzas calefactoras, tanto como medio de calentamiento como medio para alisar el cabello, a una temperatura entre 60 y 220 °C y preferentemente entre 120 y 200 °C.

La invención se refiere además a una composición cosmética de dos partes que comprende:

15 - una composición de tinción (a) como se ha descrito anteriormente, y que comprende uno o más colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano, y
 - una composición (b) como se ha descrito anteriormente, y que comprende uno o más ácidos polifenólicos seleccionados entre ácido tánico, ácido gálico, ácido elágico y las sales de estos ácidos.

20 La composición de acuerdo con la invención es particularmente apropiada para la aplicación del método de la invención como se ha descrito anteriormente, y puede incluir cualquier compuesto adicional, tal como, entre otros, los descritos anteriormente.

25 La invención se refiere además al uso de las composiciones según la invención para teñir las fibras queratínicas tales como las fibras queratínicas humanas, y más en particular el cabello.

La composición de acuerdo con la invención puede ser envasada ventajosamente en un kit, es decir un dispositivo que tiene una pluralidad de compartimentos.

30 Por lo tanto, la presente invención proporciona adicionalmente un kit o dispositivo para el teñido de fibras queratínicas, que comprende al menos dos compartimentos:

35 - un primer compartimento que contiene una composición de tinción (a) que comprende uno o más colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano; y
 - un segundo compartimento que contiene una composición (b) que comprende uno o más ácidos polifenólicos seleccionados entre ácido tánico, ácido gálico, ácido elágico y las sales de estos ácidos.

40 De acuerdo con una variante de la invención, el kit comprende además una composición adicional que comprende uno o más agentes de tratamiento. Las composiciones del kit se envasan en compartimentos separados, que pueden estar opcionalmente acompañados por medios de aplicación adecuados, que son iguales o diferentes, tales como cepillos o esponjas finos o gruesos.

45 El kit mencionado anteriormente también puede estar equipado con medios que permitan el suministro al cabello de la mezcla deseada, tal como, por ejemplo, el dispositivo descrito en la patente FR2 586 913.

50 La evaluación de la coloración se puede realizar visualmente o se puede leer en un espectrocolorímetro (como Minolta CM3600d, iluminante D65, ángulo 10°, valores SCI) para las mediciones colorimétricas L*, a*, b*. En este sistema L*, a*, b*, L* representa la intensidad del color, a* indica el eje de color verde/rojo y b* indica el eje de color azul/amarillo. Cuanto menor sea el valor de L, más oscuro o más intenso será el color. Cuanto mayor sea el valor de a*, más rojo será el tono; cuanto mayor sea el valor de b*, más amarillo será el tono. La variación de color entre las mechas coloreadas de pelo blanco natural (NW) que no se trata (control) y después del tratamiento o coloración se define por ΔE*, que corresponde a la absorción de color sobre las fibras queratínicas, de acuerdo con la siguiente ecuación:

55

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

En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos después de la coloración del pelo natural que comprende el 90 % de pelos blancos y L_0^* , a_0^* y b_0^* representan los valores medidos para el pelo natural sin tratar que comprende el 90 % de pelos blancos.

- 5 Cuanto mayor es el valor de ΔE^* , mayor es la diferencia de color entre las mechas de control y las mechas teñidas y mayor es la captación de color.

Por otra parte, para evaluar la selectividad del color entre la raíz y la punta de la fibra queratínica, la medición se puede realizar sobre cabellos blancos permanentes o sensibilizados (PW) y cabellos blancos naturales, en los que la

- 10 variación de coloración entre las mechas coloreadas PW y el cabello blanco natural coloreado definido por ΔE^* , correspondiente a la selectividad del color, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

- 15 En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos después de teñir el cabello natural que comprende el 90 % de pelos blancos y L_0^* , a_0^* y b_0^* representan los valores medidos después de teñir el cabello permanente o sensibilizado. El ΔE^* más bajo es la mejor homogeneidad del color del pelo.

- Si se investiga la resistencia a la luz, también se calcula ΔE^* para las mediciones L_0^* , a_0^* , b_0^* y L^* , a^* , b^* de las mechas antes y después de la exposición a la luz, respectivamente.

20 La cromaticidad en el sistema colorimétrico CIE L^* , a^* , b^* se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

- 25 Cuanto mayor sea el valor de C^* , mayor será la cromaticidad.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención sin ser, no obstante, de naturaleza limitante.

30 **EJEMPLO:**

Las composiciones (a) y (b) siguientes se preparan a partir de los ingredientes detallados a continuación, cuyas proporciones se indican en gramos.

	Composición (a)
Extracto de madera de campeche oxidado que contiene el 9 % de hematina y el 5 % de hematoxilina	4 g
Alcohol bencílico	4,8 g
Etanol	14,4 g
Bentone	3,8 g
Fragancia	cs
Agua	cs 100 g

35

	Composición (b)
Ácido tánico	20 g
Etanol	9,7 g
Agua	cs 100 g

Los pares de mechas de cabello caucásico natural y permanentado con un 90 % de pelos blancos se tratan en sucesión con:

- 40 1. la composición (a), que se deja en reposo durante 45 minutos a 40 °C, seguido por enjuague y escurrido, y
2. la composición (b), que se deja en reposo durante 15 minutos a 40 °C.

Después de la aplicación de estos tratamientos, las mechas se enjuagan, se escurren y se secan.

Se obtienen mechas con una intensa coloración rojo cobre que son muy brillantes.

El cabello a continuación se somete a una prueba de tenacidad después de nueve lavados con champú.

5

Se observa que el pelo coloreado usando el método de acuerdo con la invención exhibe un alto nivel de tenacidad de champú, con el color que conserva un alto nivel de intensidad y brillo.

REIVINDICACIONES

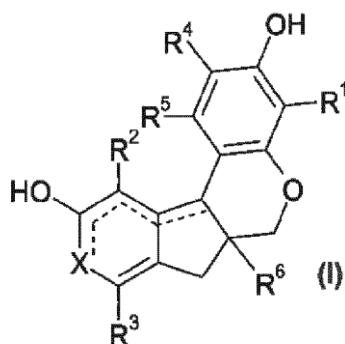
1. Método de coloración de fibras queratínicas, tales como las fibras queratínicas humanas, y más en particular el pelo, **caracterizado por que** se lleva a cabo en al menos dos etapas, por aplicación secuencial a las 5 fibras queratínicas de:

- una composición de tinción (a) que comprende uno o más colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano, y

10 - una composición (b) que comprende uno o más ácidos polifenólicos seleccionados entre ácido tánico, ácido gálico, ácido elágico y las sales de estos ácidos.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el colorante o colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano se seleccionan entre los compuestos de fórmulas siguientes:

15 (i) los compuestos de fórmula (I):

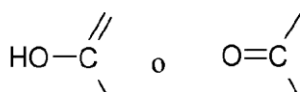


en la que:

20

- ---- representa un enlace simple carbono-carbono o un doble enlace carbono-carbono, la secuencia de estos enlaces - - - - que representa dos enlaces simples carbono-carbono y dos dobles enlaces carbono-carbono, dichos enlaces que están conjugados,

25 - X representa un grupo:

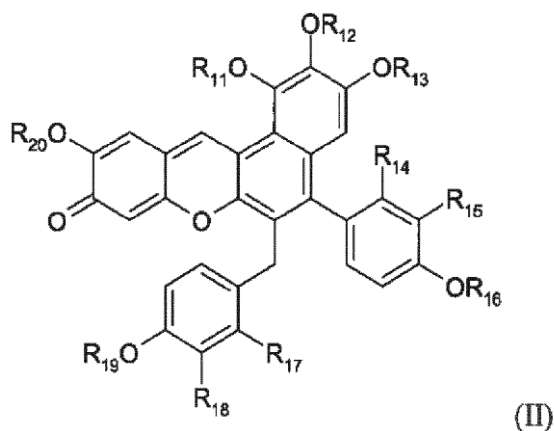


30 - R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶, que son iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido o alcoxi opcionalmente sustituido, o un grupo aciloxi opcionalmente sustituido,

y también sus formas tautoméricas y/o mesoméricas, sus estereoisómeros, sus sales de adición con un ácido o base cosméticamente aceptables, y sus hidratos, y

35

(ii) los compuestos de fórmula (II):



en la que:

- 5 - R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₆, R₁₉ y R₂₀, que son iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄,
 - R₁₄, R₁₅, R₁₇ y R₁₈, que son iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alcoxi C₁-C₄,
- 10 y también sus formas tautoméricas y/o mesoméricas, sus estereoisómeros, sus sales de adición con un ácido o base cosméticamente aceptables, y sus hidratos.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el colorante o colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano se seleccionan entre hematina, hematoxilina, 15 brazileína, brazilina, santalina A y sus mezclas y más preferentemente entre hematina, hematoxilina y sus mezclas.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el colorante o colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano representan del 0,001 % al 20 % en peso, con relación al peso total de la composición que los contiene, preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso, y más 20 preferentemente todavía del 0,1 % al 5 % en peso.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido polifenólico se selecciona entre el ácido tánico y sus sales.
- 25 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido o los ácidos polifenólicos representan del 0,1 % al 40 % en peso, con relación al peso total de la composición que lo contiene, preferentemente del 0,5 % al 30 % en peso, más preferentemente del 1 % al 30 % en peso, y más preferentemente todavía del 5 % al 25 % en peso.
- 30 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una de las composiciones empleadas comprende agua.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una de las composiciones empleadas también comprende uno o más compuestos orgánicos líquidos que tienen un parámetro 35 de solubilidad de Hansen δH inferior o igual a 16 Mpa^{1/2}, de forma preferente estrictamente inferior a 16 Mpa^{1/2}, seleccionado preferentemente entre alcohol bencílico, fenilpropanol, feniletanol, fenoxietanol, alcoholes lineales que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, y sus mezclas.
9. Método según la reivindicación anterior, en el que dicho compuesto o compuestos orgánicos líquidos 40 están presentes en proporciones que oscilan entre el 1 % y el 40 % en peso, con relación al peso total de cada composición que lo comprende y más preferentemente del 2 % al 20 % en peso.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una de las composiciones empleadas también comprende una o más sales metálicas y/u óxidos metálicos seleccionados

preferentemente entre sales y/u óxidos de zinc, manganeso, hierro, cobre o aluminio, y más preferentemente entre glicinato de zinc, glicinato de manganeso, cloruro de manganeso, sulfato de hierro y sus mezclas.

11. Método según la reivindicación anterior, en el que la sal o sales metálicas y/u óxidos u óxidos metálicos utilizados representan del 0,001 % al 10 % en peso del peso total de la composición o composiciones que comprende esta sal o sales metálicas y/u óxido u óxidos metálicos, y más preferentemente todavía del 0,05 % al 5 % en peso.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que ninguna de las composiciones empleadas contiene un agente oxidante químico.
13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una primera etapa de aplicación a las fibras queratínicas de la composición de tinción (a), después de una segunda etapa de aplicación a las fibras queratínicas de la composición (b).
14. Kit para el teñido de fibras queratínicas, que comprende al menos dos compartimentos:
- un primer compartimento que contiene una composición de tinción (a) que comprende uno o más colorantes seleccionados entre colorantes de cromeno y colorantes de cromano; y
 - un segundo compartimento que contiene una composición (b) que comprende uno o más ácidos polifenólicos seleccionados entre el ácido tánico, el ácido gálico, el ácido elágico y las sales de estos ácidos.