

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 195**

51 Int. Cl.:

C09B 61/00	(2006.01)
A61Q 1/02	(2006.01)
A61Q 1/10	(2006.01)
A61K 8/49	(2006.01)
A61K 8/60	(2006.01)
A61K 8/97	(2007.01)
C09B 63/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2013 PCT/EP2013/067459**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14029842**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2013 E 13756364 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2888326**

54 Título: **Composición de maquillaje que comprende un pigmento azul**

30 Prioridad:

23.08.2012 FR 1257954
09.11.2012 US 201261724570 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHOISY, PATRICK y
MICHEL, MARTIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 648 195 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de maquillaje que comprende un pigmento azul

La presente invención se refiere a un procedimiento para maquillar materiales queratínicos humanos usando un polvo de colorante azul que comprende un antociano.

- 5 En años recientes, ha habido un creciente interés por compuestos naturales que se pueden usar como materias colorantes, especialmente en el sector cosmético.

10 El intervalo de color disponible entre los colorantes naturales no es tan amplio como el de los colorantes sintéticos, y muchos colorantes naturales muestran una mala estabilidad cuando se exponen a la luz. En particular, hay muy pocos colorantes azules naturales, y estos colorantes no son suficientemente fotoestables: su tono se desvanece, y no produce un efecto de color muy atractivo. El documento EP1798262 describe lacas azules que poseen una sustancia colorante natural (colorante obtenido por medio de la extracción de zanahoria negra), y a un procedimiento para prepararlas. El objetivo de la presente invención es así proporcionar un polvo de color azul que muestra buena fotoestabilidad sin ningún desvanecimiento del tono del color.

15 Los inventores han descubierto que tal polvo de colorante se obtiene estabilizando antocianos en presencia de ciertos iones metálicos y ácido tánico.

20 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para maquillar materiales queratínicos, que comprende la aplicación a los materiales queratínicos de un polvo de colorante que tiene un color azul que comprende al menos un antociano, iones metálicos escogidos del grupo de iones derivados de Al(III), Ca(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II) y Zn(II), y mezclas de los mismos, ácido tánico o un derivado de galotanino del mismo, o mezclas de los mismos. La invención se refiere también a una composición cosmética que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, (i) un polvo de colorante que tiene un color azul que comprende al menos un antociano, iones metálicos escogidos del grupo de iones derivados de Al(III), Ca(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II) y Zn(II), y mezclas de los mismos, ácido tánico o un derivado de galotanino del mismo, o mezclas de los mismos, y (ii) un aditivo cosmético escogido de perfumes, agentes conservantes, polímeros formadores de película, cargas, filtros de UV, espesantes, aceites de silicona, aceites vegetales, parafinas líquidas, ceras, hidratantes, vitaminas, proteínas, ceramidas, antioxidantes, depuradores de radicales libres, disolventes orgánicos, pigmentos minerales (dióxido de titanio u óxidos de hierro), y nácares.

30 El azul es el tono de aquella porción del espectro visible que se encuentra entre el verde y el índigo. Un método para medir el color, propuesto por la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) es la escala de color de CIE 1976 L*a*b*, abreviada aquí como CIELAB (CIE Technical Report, Colorimetry 2ª Edición, CIE 15.2 - 1986, reimpresión corregida 1996). El espacio de color de CIELAB se produce representando gráficamente las cantidades L*, a*, b* en coordenadas rectangulares. La coordenada L* de un objeto es la intensidad de la claridad, según se mide en una escala de 0 (negro) a 100 (blanco absoluto). Las coordenadas a* y b* no tienen límites numéricos específicos. El parámetro a* va desde el verde puro (a* negativo) al rojo puro (a* positivo), mientras que b* va del azul puro (b* negativo) al amarillo puro (b* positivo).

35 El ángulo del tono h_{ab} se calcula a partir de los valores de a* y b* como:

$$h_{ab} = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

en la que h_{ab} se encuentra entre 0° y 90° si b* y a* son ambos positivos, entre 90° y 180° si b* es positivo y a* es negativo, entre 180° y 270° si b* y a* son ambos negativos, y entre 270° y 360° si b* es negativo y a* es positivo.

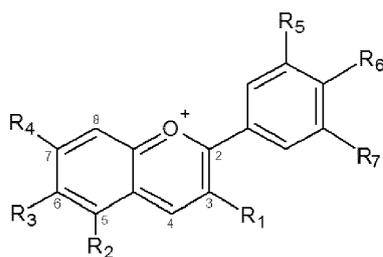
- 40 "Azul", dentro del alcance de la presente invención, se refiere a un ángulo del tono CIELAB h_{ab} entre 210° y 325°, por ejemplo entre 225° y 315°.

El polvo de colorante usado según la invención comprende al menos un antociano.

Como se sabe, los antocianos son glicósidos de antocianidoles (Jin-Ming Kong et al., Phytochemistry, 64, 923-933 (2003)).

- 45 En la naturaleza existen más de 500 antocianos diferentes. Sus diferencias principales se refieren al número de grupos hidroxilo y de grupos metoxi, la naturaleza y número de unidades de azúcar presentes, los grupos carboxilato alifáticos o aromáticos unidos a los azúcares en la molécula, y la posición de estos enlaces (A Castañeda-Ovando et al., Food Chemistry, 113, 859-871 (2009)).

Los antocianidoles son compuestos de fórmula (I) a continuación:



(I)

en la que los radicales R₁ a R₇ representan independientemente H, OH u OMe.

Los seis antocianidoles más comunes están indicados en la Tabla 1 a continuación, con su nombre, abreviatura y sustituyentes en la fórmula (I) descritos previamente.

5

Tabla 1: Antocianidoles comunes

Nombre (abreviatura)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
Cianidina (Cy)	OH	OH	H	OH	OH	OH	H
Delfinidina (Dp)	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH
Pelargonidina (Pg)	OH	OH	H	OH	H	OH	H
Peonidina (Pn)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H
Petunidina (Pt)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH
Malvidina (Mv)	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OMe

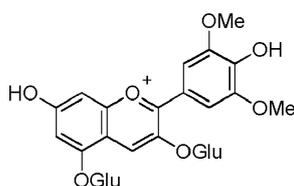
Teniendo en cuenta su abundancia, los azúcares enlazados a los antocianidoles son especialmente glucosa, ramnosa, galactosa, xilosa, arabinosa y ácido glucurónico.

10 Los derivados glicosídicos principales en la naturaleza son 3-monósidos, 3-biósidos, 3,5-diglucósidos y 3,7-diglucósidos. Los antocianos pueden también estar acetilados, y los azúcares se pueden acilar con sustituyentes metílicos o malónicos, ácido p-cumárico, ácido ferúlico, ácido sinapílico o ácido cafeico (F.J. Francis, Colorants, p. 56, Eagan Press (1999)). El antociano más común es cianidin-3-O-glucósido.

15 Ventajosamente, los antocianos usados según la presente invención se pueden escoger de aquellos de fórmula (I) en la que R₁, R₂ y R₄ representan independientemente H, OH, OMe, una unidad de azúcar o una unidad de azúcar acilada (grupo acilo derivado de ácido malónico, ácido p-cumárico, ácido ferúlico o ácido cafeico), y R₃, R₅, R₆ y R₇ representan independientemente H, OH u OMe.

Los antocianos pueden ser de origen natural o sintético.

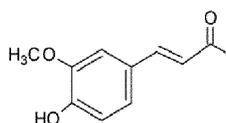
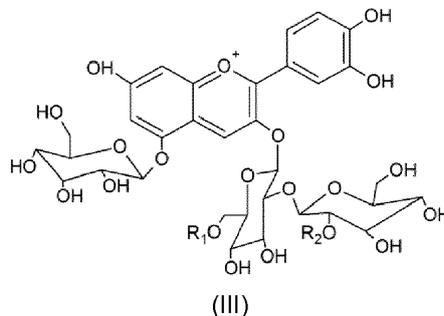
20 Un cierto número de plantas son ricas naturalmente en antocianos. Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen la zanahoria negra, saúco, hibisco, grosella negra, maíz morado y patata negra. Los cuatro antocianos principales presentes en la grosella negra son cianidin-3-O-rutinósido, cianidin-3-O-rutinósido, delfinidin-3-O-glucósido y delfinidin-3-O-rutinósido. La uva negra y la col roja son las dos fuentes más importantes de antocianos en la naturaleza. Las unidades de antocianidina de los antocianos presentes en la uva negra son cianidina, peonidina, malvidina, petunidina y delfinidina; y los ácidos orgánicos presentes son ácido acético, ácido cumárico y ácido cafeico. El único azúcar presente es glucosa (F.J. Francis, Colorants, p. 56, Eagan Press (1999)). Un antociano de uva, malvidin-3,5-diglucósido, corresponde a la fórmula (II) a continuación, en la que Glu es glucosa y Me es el radical metilo.



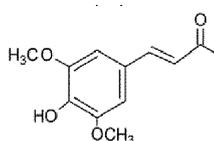
(II)

Los antocianos usados según la presente invención pueden ser cianidin-3-O-rutinósido, delphinidin-3-O-rutinósido, cianidin-3-O-glucósido o malvidin-3,5-O-diglucósido.

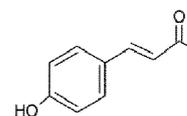
5 En la fórmula III se describen siete de los antocianos presentes en la col roja. Estos antocianos comprenden la estructura básica cianidin-3-diglucósido, pero comprenden diferentes grupos R₁ y R₂. Los grupos R₁ y R₂ de estos siete antocianos son sinapilo, ferulilo o p-cumarilo, como se indica en la Tabla 1.



Ferulilo



P-cumarilo



Sinapilo

Tabla 1		
	R ₁	R ₂
A	H	Sinapilo
B	Sinapilo	H
C	Ferulilo	H
D	p-Cumarilo	H
E	Sinapilo	Sinapilo
F	Ferulilo	Sinapilo
G	p-Cumarilo	Sinapilo

10 Los antocianos usados según la presente invención pueden ser uno o más de los cianidin-3-diglucósidos A a G descritos previamente.

Los antocianos se pueden añadir en forma de materia vegetal, o un extracto de materia vegetal. Puede ser ventajoso evitar la purificación innecesaria de la materia vegetal. De este modo, los otros componentes de la materia vegetal pueden ser ventajosos para el polvo de colorante. Por ejemplo, otros componentes de la materia vegetal, por ejemplo flavonoides, son ventajosos por sus propiedades antioxidantes.

15 La materia vegetal puede ser, por ejemplo, legumbres, frutos o flores. La materia vegetal se puede escoger de col roja, cebolla roja, patata morada, uva, arándano rojo, fresa, frambuesa, aronia, soja negra, grosella negra, saúco, hibisco, rábano, grosella silvestre, arándano, cereza, berenjena, zanahoria negra y arroz negro.

20 El antociano puede estar presente en el polvo de colorante en un contenido que oscila de 0,05% a 50% en peso, preferiblemente que oscila de 0,3% a 25% en peso, y preferentemente que oscila de 5% a 15% en peso con respecto al peso total de sólidos del polvo de colorante.

El polvo de colorante según la invención comprende iones metálicos escogidos de iones derivados de Al(III), Ca(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II) y Zn(II), y mezclas de los mismos. Los iones metálicos se escogen preferiblemente de iones derivados de Fe(II), Fe(III) y Mg(II), y mezclas de los mismos. Se prefiere el ion derivado de Fe(II).

25 Estos iones metálicos hacen posible estabilizar los antocianos mediante formación de complejos, y efectuar un desplazamiento batocrómico hacia tonos azules.

- Las sales de estos iones metálicos son bien conocidas, con aniones tales como gluconato, cloruro, sulfato, hidróxido y acetato. Por ejemplo, el gluconato de calcio contiene el ion (Ca^{2+}) derivado de $\text{Ca}(\text{II})$; el cloruro de magnesio, MgCl_2 , o el gluconato de magnesio contiene iones de $\text{Mg}(\text{II})$ (Mg^{2+}); el sulfato ferroso, FeSO_4 , gluconato de hierro ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$) $_2\text{Fe}$, contienen iones de $\text{Fe}(\text{II})$ (Fe^{2+}); el sulfato férrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, contiene iones de $\text{Fe}(\text{III})$ (Fe^{3+}); y el sulfato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, contiene iones de $\text{Al}(\text{III})$ (Al^{3+}).
- Los iones metálicos pueden estar presentes en el polvo de colorante en una relación en peso de ion metálico/antociano que oscila de 0,01/1 a 10/1, y preferiblemente que oscila de 0,05/1 a 5/1 en peso.
- La composición colorante comprende ácido tánico o un derivado de galotanino del mismo, o mezclas de los mismos.
- El ácido tánico (o galotanino hidrolizable) es una mezcla de poligaloilglucosos o de ésteres del ácido poligaloilquínico, con un número de unidades de galoilo por molécula que oscila de 2 a 12, dependiendo de la fuente vegetal usada para extraer el ácido tánico.
- La fórmula química del ácido tánico comercial que se da habitualmente es $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$, que corresponde a decagaloilglucosa.
- La expresión "derivados de galotanino de ácido tánico" significa los compuestos de poligaloilglucosa y los ésteres de ácido poligaloilquínico descritos previamente.
- El ácido tánico comercial se extrae habitualmente de semillas de la cáscara de tara (*Caesalpinia spinosa*), agallas o sus excrescencias que se forman en las ramas jóvenes de *Quercus infectoria* y que pertenece a la especie de *Quercus* L. (Fam. *Fagaceae*), o agallas de diversas especies de zumaque.
- El ácido tánico o un derivado de galotanino del mismo, y mezclas de los mismos, pueden estar presentes en el polvo de colorante en una relación en peso de ácido tánico o derivado de galotanino/antociano que oscila de 0,05/1 a 20/1, y preferiblemente que oscila de 0,1/1 a 10/1.
- Además de los ingredientes mencionados previamente, el polvo de colorante puede comprender ingredientes adicionales como se describen más abajo.
- El polvo de colorante puede comprender un aminoácido, que se puede escoger de taurina, prolina y arginina. Este aminoácido actúa como un agente batocrómico.
- El aminoácido puede estar presente en el polvo de colorante en una relación en peso de aminoácido/antociano que oscila de 0,1/1 a 25/1, preferiblemente que oscila de 0,5/1 a 20/1, y preferentemente que oscila de 1/1 a 16,5/1.
- El polvo de colorante puede comprender un fosfolípido, y en particular fosfatidilcolina (también conocida como lecitina). Este fosfolípido permite una buena interacción entre el antociano, los iones metálicos y el ácido tánico.
- Los fosfolípidos son una clase de lípidos que son componentes predominantes de las membranas celulares y que forman bicapas lipídicas. Una molécula de fosfolípido está construida con cuatro componentes: ácidos grasos, una cadena principal sobre la que se unen los ácidos grasos, y un éster de fosfato.
- La cadena principal del fosfolípido puede ser glicerol o esfingosina.
- Los fosfolípidos a base de glicerol son conocidos como fosfoglicéridos (Biochemistry 5ª Edición, J. Berg et al., W.H. Freeman & Co (2002)). Los ejemplos de fosfolípidos que se pueden mencionar incluyen ácido fosfatídico, fosfatidiletanolamina, fosfatidilcolina, fosfatidilserina, fosfatidilinositol, fosfato de fosfatidilinositol, bifosfato de fosfatidilinositol, trifosfato de fosfatidilinositol, fosforilcolina de ceramida, fosforiletanolamina de ceramida, y fosforilglicerol de ceramida.
- Los fosfolípidos son uno de los constituyentes de lecitina. La lecitina está presente en la yema de huevo, y también se puede extraer de aceites de semillas.
- Los fosfolípidos usados en la presente invención pueden ser una lecitina de girasol o de soja.
- Los fosfolípidos principales de lecitina de soja o de girasol son fosfatidilcolina, fosfatidilinositol, fosfatidiletanolamina y ácido fosfatídico.
- Preferiblemente, el fosfolípido puede ser fosfatidilcolina. Por ejemplo, se hace uso del producto vendido con el nombre comercial Ultralec por la compañía ADM.
- El fosfolípido puede estar presente en el polvo de colorante en una relación en peso de fosfolípido/antociano que oscila de 0,1/1 a 50/1, y preferiblemente que oscila de 0,5/1 a 30/1.
- La composición puede comprender un ácido monocarboxílico o dicarboxílico que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, escogido especialmente de ácido acético, ácido málico y ácido tartárico. Este ácido está presente ventajosamente para ajustar el pH de la preparación de la composición colorante entre 3,5 y 8. Ventajosamente, el

pH de la preparación colorante está entre 3,5 y 7, preferiblemente entre 4 y 6, y preferentemente entre 4 y 5,5.

El polvo de colorante se puede preparar en una primera etapa mezclando en agua el antociano (especialmente en forma de extracto vegetal), mientras se ajusta el pH a entre 3,5 y 8,0, los iones metálicos en forma salina, el ácido tánico o derivados de galotanino del mismo, y los otros ingredientes adicionales.

5 En una segunda etapa, la fase sólida de la mezcla obtenida en la primera etapa se aísla, especialmente mediante centrifugación, y entonces se congela, y después se seca, por ejemplo mediante liofilización para recuperar el polvo de colorante. Como alternativa, se puede añadir a la mezcla obtenida en la primera etapa un soporte tal como maltodextrina, y la composición se puede atomizar para recuperar un polvo de colorante.

10 La composición cosmética que comprende el polvo de colorante también comprende un medio fisiológicamente aceptable, es decir, un medio que es compatible con materiales queratínicos humanos y/o fibras, por ejemplo, de manera no limitante, la piel, membranas mucosas, las uñas, el cuero cabelludo y/o el cabello.

La composición según la invención también puede contener aditivos cosméticos como se describe previamente.

15 Las cantidades de estos diversos aditivos son las usadas convencionalmente en el campo cosmético, y pueden oscilar, por ejemplo, de 0,01% a 30% del peso total de la composición. En general, las cantidades se ajustan como una función de la formulación preparada.

Una composición cosmética según la invención puede estar en forma de un producto de maquillaje para el cabello (en particular para revestir el cabello de forma coloreada), las pestañas, las cejas, la piel, los labios o las uñas.

20 Otras características y ventajas de la invención surgirán más claramente a partir de los ejemplos que siguen, que se dan como ilustraciones no limitantes. En el texto aquí más abajo o aquí anteriormente, las proporciones se dan como porcentajes en peso, excepto que se indique de otro modo.

Ejemplos 1 a 9

Se prepararon pigmentos azules a partir de las siguientes composiciones:

	Antociano (g/l) (extracto de arándano)	Amortiguador de acetato (0,01M)	Ácido málico (g/l)	FeSO4 (g/l)	MgSO4 (g/l)	Ácido tánico (g/l)	Fosfatidicolina (g/l)	Prolina (g/l)
Pigmento 1	3	1		9		3	3,4	
Pigmento 2	3	1		18		3	3,4	
Pigmento 3	3	1		9		3		
Pigmento 4	3	1		9	9	3	3,4	3
Pigmento 5	3	1	3	18		3		3
Pigmento 6	3	1	3	18		12		
Pigmento 7	3	1	3	18		24		
Pigmento 8	3	1		18		3		
Pigmento 9	3	1		18		6		

25 En primer lugar, se prepararon las siguientes disoluciones en amortiguador de acetato de sodio pH 5 0,1 M en agua desionizada.

Extracto de arándano: mezcla de extracto acuoso-alcohólico de fruto de arándano y de maltodextrina (fruto de arándano PE 25% de antocianósidos de Naturex): 0,2 g de material activo de antociano en 50 ml de

amortiguador

Ácido málico: 0,24 g en 20 ml de amortiguador

Ácido tánico: 0,39 g en 20 ml de amortiguador

Sulfato de hierro: 0,14 g en 20 ml de amortiguador

5 Sulfato de magnesio: 0,18 g en 20 ml de amortiguador

Fosfatidilcolina (Ultralec® U de ADM): 2,4 g en 20 ml de amortiguador

Prolina: 0,27 g en 20 ml de amortiguador

Método de preparación del pigmento:

10 El extracto de arándano colocado en el amortiguador se mezcló con sulfato de hierro o sulfato de magnesio y opcionalmente con ácido málico; la mezcla se agitó durante 2 horas en la oscuridad, a 25°C; entonces se añadió ácido tánico, y la mezcla se agitó entonces durante otras 2 horas en las mismas condiciones; a continuación, la mezcla se calentó durante 3 horas a 75°C. Entonces se añadieron opcionalmente fosfatidilcolina y prolina, y la mezcla se agitó durante 72 horas a 25°C.

15 A continuación, la mezcla se centrifugó opcionalmente para recuperar la fase sólida final. Esta fase sólida se congeló entonces a -22°C, y después se liofilizó.

Se recuperaron así pigmentos azules.

Ejemplo 10:

Se preparó un pigmento azul según el siguiente procedimiento:

20 Se diluyeron 1,5 kg de extracto de col roja (Red Cabbage Anthocyanins ELCHRO7017 de Diana Naturals) en 8 litros de agua, y se enfrió hasta 4°C. Se añadieron lentamente 270 g de hidrogenofosfato disódico, y se midió el pH. El pH de la mezcla se ajustó hasta alrededor de 5,5 añadiendo bicarbonato de sodio. Con agitación, se añadieron 195 g de sulfato de hierro heptahidratado. El pH se midió y se ajustó para que estuviese entre 5,5 y 6,0 mediante adición de bicarbonato sódico. La mezcla se agitó durante 2 horas a una temperatura de 4°C. Se disolvieron 170 g de ácido tánico (*Ajinomoto ominichem*) en agua, y se añadió lentamente a la mezcla. Tras esta adición, el pH se comprobó y se ajustó a entre 5,5 y 6,0. El total de las adiciones de bicarbonato de sodio fue 100 g. El volumen total de la mezcla se ajustó a 10 litros, y se agitó durante 16 horas a 4°C. Se disolvió 1 kg de maltodextrina 20 DE en la mezcla, y después se pasteurizó a 75°C durante 1 hora. La mezcla se enfrió y se agitó durante 48 horas a 4°C, y después se atomizó para obtener un polvo. Se obtuvo así un pigmento azul.

Ejemplo 11: Estudio de la fotoestabilidad de los pigmentos azules

30 La fotoestabilidad de los pigmentos preparados en los Ejemplos 1 a 10 se midió según el siguiente protocolo:

Se preparó la emulsión de agua en aceite que tiene la siguiente composición:

5% de pigmento a ensayar

6,55% de mezcla de polimetilcetil dimetil metilsiloxano oxietilenado, isoestearato de poliglicerilo (4 moles de OE) y laurato de hexilo (Abil WE 09 de Evonik-Goldschmidt)

35 0,51% de acetilestearato de etilenglicol

0,03% de 2-oleamido-1,3-octadecanodiol

5,82% de esmectita en ciclopentadimetilsiloxano y etanol (18/77/5) (Bentone Gel VS 5 V de Elementis)

10,35% de ciclopentadimetilsiloxano

2,91% de dimeticona 10 cSt

40 1,89% de isododecano

0,7% de sulfato de magnesio

5% de propilenglicol

c.s. agentes conservantes

c.s. 100% de agua

La emulsión preparada se extendió sobre una tarjeta de contraste.

5 La emulsión que contiene el pigmento a ensayar se aplicó a una tarjeta de contraste Erichsen de 50 µm de grosor ref. Typ 24/5, y entonces se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas; el color (medido a t0 de L0, a0, b0) del depósito obtenido extendido sobre la parte blanca de la tarjeta de contraste se midió en tres puntos usando un colorímetro Minolta CM2600d.

El depósito obtenido se sometió entonces a irradiación bajo un simulador solar Lot Oriel durante 1 hora (potencia 1600 W).

10 Tras la irradiación, el color del depósito extendido sobre la parte blanca de la tarjeta de contraste se midió con el colorímetro, teniendo cuidado de evitar las zonas leídas previamente para la medida a t0 (medida a t1 de L1, a1, b1).

La fotoestabilidad se determina calculando la diferencia ΔE entre las medidas del color antes y después de la irradiación llevadas a cabo sobre el fondo blanco de la tarjeta de contraste:

$$\text{Fotoestabilidad} = \Delta E = ((L1^* - L0^*)^2 + (a1^* - a0^*)^2 + (b1^* - b0^*)^2)^{1/2}$$

15 La fotoestabilidad es proporcionalmente mejor cuanto más próximo a 0 sea el valor de la diferencia de color ΔE así determinada.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Pigmento ensayado	Fotoestabilidad ΔE
Ej. 1	3,91
Ej. 2	3,26
Ej. 3	3,80
Ej. 4	3,43
Ej. 5	1,56
Ej. 6	1,88
Ej. 7	0,55
Ej. 8	2,12
Ej. 9	0,54
Ej. 10	2,02

Los resultados obtenidos muestran que los pigmentos de los Ejemplos 1 a 10 tienen una buena estabilidad (ΔE < 4).

Ejemplo 12: ejemplo de sombra de ojos

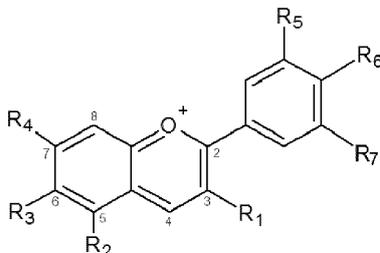
- 20 Estearato de magnesio 4%
- Talco 30%
- Triisoestearato de glicerilo 5%
- Polideceno hidrogenado 5%
- Pigmento azul c.s. 100%

25 La sombra de ojos aplicada a los párpados tiene un bonito color azul.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para maquillar materiales queratínicos, que comprende la aplicación a los materiales queratínicos de un polvo de colorante que tiene un color azul que comprende al menos un antociano, iones metálicos escogidos del grupo de iones derivados de Al(III), Ca(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II) y Zn(II), y mezclas de los mismos, ácido tánico o un derivado de galotanino del mismo, o mezclas de los mismos.

2. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que el antociano es un compuesto de fórmula (I):



en la que R₁, R₂ y R₄ representan independientemente H, OH, OMe, una unidad de azúcar o una unidad de azúcar acilada (grupo acilo derivado de ácido malónico, ácido p-cumárico, ácido ferúlico o ácido cafeico), y R₃, R₅, R₆ y R₇ representan independientemente H, OH u OMe.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el antociano deriva de materia vegetal escogida de col roja, cebolla roja, patata morada, uva, arándano, fresa, frambuesa, aronia, soja negra, grosella negra, saúco, hibisco, rábano, grosella silvestre, arándano, cereza, berenjena, zanahoria negra y arroz negro.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los iones metálicos se escogen de iones derivados de Fe(II), Fe(III) y Mg(II), y mezclas de los mismos.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el antociano está presente en el polvo de colorante en un contenido que oscila de 0,05% a 50% en peso, preferiblemente que oscila de 0,3% a 25% en peso, y preferentemente que oscila de 5% a 15% en peso con respecto al peso total de sólidos del polvo de colorante.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los mencionados iones metálicos están presentes en el polvo de colorante en una relación en peso de ion metálico/antociano que oscila de 0,01/1 a 10/1, y preferiblemente que oscila de 0,05/1 a 5/1.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido tánico o un derivado de galotanino del mismo, o mezclas de los mismos, está presente en el polvo de colorante en una relación en peso de ácido tánico o derivado de galotanino/antociano que oscila de 0,05/1 a 20/1, y preferiblemente que oscila de 0,1/1 a 10/1.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polvo de colorante comprende un ingrediente adicional escogido de:

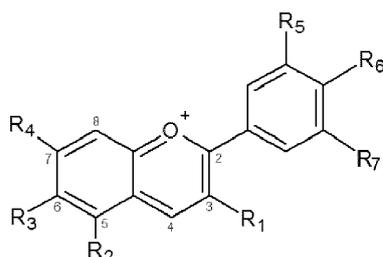
un aminoácido escogido de taurina, prolina y arginina;

un fosfolípido;

un ácido monocarboxílico o dicarboxílico que contiene de 2 a 6 átomos de carbono.

9. Composición cosmética que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, (i) un polvo de colorante que tiene un color azul que comprende al menos un antociano, iones metálicos escogidos del grupo de iones derivados de Al(III), Ca(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II) y Zn(II), y mezclas de los mismos, ácido tánico o un derivado de galotanino del mismo, o mezclas de los mismos, y (ii) un aditivo cosmético escogido de perfumes, agentes conservantes, polímeros formadores de película, cargas, filtros de UV, espesantes, aceites de silicona, aceites vegetales, parafinas líquidas, ceras, hidratantes, vitaminas, proteínas e hidrolizados de las mismas, ceramidas, antioxidantes, depuradores de radicales libres, disolventes orgánicos, pigmentos minerales, y nácares.

10. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que el antociano es un compuesto de fórmula (I):



en la que R₁, R₂ y R₄ representan independientemente H, OH, OMe, una unidad de azúcar o una unidad de azúcar acilada (grupo acilo derivado de ácido malónico, ácido p-cumárico, ácido ferúlico o ácido cafeico), y R₃, R₅, R₆ y R₇ representan independientemente H, OH u OMe.

- 5 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, caracterizada por que el antociano deriva de materia vegetal escogida de col roja, cebolla roja, patata morada, uva, arándano rojo, fresa, frambuesa, aronia, soja negra, grosella negra, saúco, hibisco, rábano, grosella silvestre, arándano, cereza, berenjena, zanahoria negra y arroz negro.
- 10 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada por que los iones metálicos se escogen de iones derivados de Fe(II), Fe(III) y Mg(II), y mezclas de los mismos.
13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizada por que el antociano está presente en el polvo de colorante en un contenido que oscila de 0,05% a 50% en peso, preferiblemente que oscila de 0,3% a 25% en peso, y preferentemente que oscila de 5% a 15% en peso con respecto al peso total de sólidos del polvo de colorante.
- 15 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizada por que los mencionados iones metálicos están presentes en el polvo de colorante en una relación en peso de ion metálico/antociano que oscila de 0,01/1 a 10/1, y preferiblemente que oscila de 0,05/1 a 5/1.
- 20 15. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizada por que el ácido tánico o un derivado de galotanino del mismo, y mezclas de los mismos, está presente en el polvo de colorante en una relación en peso de ácido tánico o derivado de galotanino/antociano que oscila de 0,05/1 a 20/1, y preferiblemente que oscila de 0,1/1 a 10/1.