



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 665 001

51 Int. Cl.:

A61K 8/49

A61Q 5/10 (2006.01) A61K 8/19 (2006.01) A61K 8/22 (2006.01) A61K 8/27 (2006.01) A61K 8/36 (2006.01) A61K 8/41 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 22.06.2012 PCT/EP2012/062104

(87) Fecha y número de publicación internacional: 27.12.2012 WO12175684

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.06.2012 E 12730900 (3)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 14.02.2018 EP 2723451

(54) Título: Proceso de teñido del cabello que emplea al menos un dihidroxiflavanol, una sal de manganeso o zinc, peróxido de hidrógeno, (bi)carbonato, un agente alcalino y una sal de magnesio, molibdeno o calcio

(30) Prioridad:

23.06.2011 FR 1155525 26.09.2011 US 201161539103 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 24.04.2018 (73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

RONDOT, CHRISTOPHE y CHOISY, PATRICK

(74) Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

DESCRIPCIÓN

Proceso de teñido del cabello que emplea al menos un dihidroxiflavanol, una sal de manganeso o zinc, peróxido de hidrógeno, (bi)carbonato, un agente alcalino y una sal de magnesio, molibdeno o calcio

5

La presente invención se refiere a un proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras humanas de queratina tales como el cabello, en el cual dichas fibras se tratan mediante el uso de una o más composiciones cosméticas que comprenden a) uno o más derivados de dihidroxiflavanol, b) una o más sales de manganeso o zinc, c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas de generación de peróxido de hidrógeno, d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas de generación de (bi)carbonato, e) uno o más agentes alcalinizantes distintos del(de los) (bi)carbonato(s) y f) una o más sales de metal elegidas de sales de magnesio, molibdeno y calcio, se entiende que el ingrediente f) se aplica junto, es decir, como tratamiento conjunto, con al menos uno de los otros ingredientes a) a e).

15 Es una práctica conocida el obtener coloraciones "permanentes" con composiciones de teñido que contienen precursores de tintes de oxidación, que se conocen generalmente como bases de oxidación, tales como orto- o parafenilendiaminas, orto- o paraaminofenoles 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 conoce que los tonos obtenidos pueden variarse mediante la combinación de estas bases de oxidación con acopladores o modificadores de la coloración, el último se elige especialmente de meta-diaminas, metaminofenoles, metadifenoles aromáticos y determinados compuestos heterocíclicos tales como compuestos indol. Este proceso de teñido por oxidación consiste en aplicar, a las fibras de queratina, bases o una mezcla de bases y acopladores con peróxido de hidrógeno (H₂O₂ o solución acuosa de peróxido de hidrógeno), como agente oxidante, dejarlas difundir, y después enjuagar las fibras. Las coloraciones que resultan de lo anterior son permanentes, fuertes y resistentes a agentes externos, especialmente a la luz, al mal tiempo, al lavado, a la transpiración y al frotamiento.

Sin embargo, los colorantes comerciales del cabello que los contienen generalmente tienen el inconveniente de manchar la ropa, de provocar problemas de olor y de confort, y de dañar las fibras de queratina. Este es 30 particularmente el caso con los tintes de oxidación.

Sin embargo, las coloraciones obtenidas no son lo suficientemente fuertes y no son muy cromáticas, en particular en el caso de las fibras del cabello.

- 35 Además, es una práctica conocida usar metales a pH ácido para teñir fibras de queratina en cantidades similares a las empleadas para tintes mediante el uso de un proceso de mordentado, que consiste en preparar las fibras antes de llevar a cabo el teñido para obtener colores persistentes (ver, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia, "Metal and Dyes", 2005, § 5.1, p.8).
- 40 Sin embargo, generalmente este proceso tiene el inconveniente de no siempre respetar el aspecto cosmético de la fibra de queratina. Además, los metales usados, tales como hierro, dan como resultado tonos neutros que no son muy cromáticos. Generalmente, tales metales no hacen posible obtener tonos cromáticos.
- Como ejemplos, las patentes EP 2 196 180 y EP 2 196 181 se refieren a procesos de teñido donde se aplica una 45 composición que comprende derivados de ortodifenol y sales de metal elegidas de sales de manganeso y zinc a fibras de queratina. Sin embargo, la coloración obtenida de este modo no es suficiente.

Por lo tanto, existe una necesidad real de desarrollar procesos de teñido que hagan posible obtener coloraciones fuertes, persistentes y/o cromáticas mediante el uso de dihidroxiflavanoles que sean menos agresivos para las fibras 50 de queratina. En particular, existe una necesidad de obtener coloraciones que resistan satisfactoriamente a los agentes externos (luz, mal tiempo, lavado con champú) y que sean persistentes y homogéneas, es decir, que tengan una selectividad de coloración débil entre la raíz y la punta, mientras que permanezcan fuertes y/o cromáticas.

Este objetivo se logra mediante la presente invención, cuyo objeto es un proceso para teñir fibras de queratina, en 55 particular fibras humanas de queratina tales como el cabello, en el cual:

una primera etapa consiste en aplicar a dichas fibras de queratina una composición que comprende los siguientes ingredientes:

60 a) uno o más derivados de dihidroxiflavanol, representados por compuestos de la siguiente fórmula (I) y también sales ácidas orgánicas o inorgánicas de estos, isómeros ópticos, geométricos y tautoméricos de estos, y solvatos de estos tales como los hidratos:

$$R^{2}$$
 R^{1}
 R^{9}
 R^{8}
 R^{7}
 R^{6}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{5}
 R^{6}
 R^{6}
 R^{1}
 R^{1}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{6}

en la cual:

- 5 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹, que son idénticos o diferentes, representan:
 - un átomo de hidrógeno,
 - un átomo de halógeno,
 - un grupo hidroxilo,
- 10 un grupo (C₁-C₆)alquilo,
 - un grupo (C₁-C₆)alcoxi,
 - un grupo (C₁-C₆)alquiltio,
 - un grupo carboxilo,
- un grupo alcoxicarbonilo.
 - un grupo amino opcionalmente sustituido,
 - un grupo alquenilo lineal o ramificado opcionalmente sustituido,
 - un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido,
 - un grupo arilo,
- 20 un grupo arilo sustituido,
 - un grupo que contiene uno o más átomos de silicio.
 - un grupo (di)((hidroxi)(C₁-C₆)alquil)amino.
 - un grupo -O-azúcar, tal como -O-glucósido.
- 25 un grupo R-Z-C(X)-Y- donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆)alquilo, Y y Z, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un enlace, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo -N(R')- donde R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆)alquilo, Y posiblemente representa también un grupo (C₁-C₆)alquileno, y X representa un átomo de oxígeno o azufre, o N-R" donde R" representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆alquilo;
- se entiende que al menos dos radicales adyacentes elegidos de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁶ y R⁹ representan un grupo hidroxilo,
 - b) una o más sales de manganeso o una o más sales de zinc,
 - c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas de generación de peróxido de hidrógeno, y
- 35 f) una o más sales de metal elegidas de sales de magnesio, molibdeno y calcio:
 - y después, una segunda etapa consiste en aplicar a dichas fibras de queratina una composición que comprende los siguientes ingredientes:
- 40 d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas de generación de (bi)carbonato, y
 - e) uno o más agentes alcalinizantes distintos del(de los) bicarbonato(s);

se entiende que:

- 45 al menos una de las composiciones usadas durante dicho proceso de teñido tiene un pH alcalino, es decir, mayor que 7, y
 - la composición que comprende el ingrediente a) es acuosa.

Otro objeto de la presente invención es una composición cosmética para el teñido de fibras de queratina, que 50 comprende:

- a) uno o más derivados de dihidroxiflavanol como se mencionó anteriormente,
- b) una o más sales de manganeso o una o más sales de zinc,
- c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas de generación de peróxido de hidrógeno,
- 55 d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas de generación de (bi)carbonato,
 - e) uno o más agentes alcalinizantes distintos del(de los) bicarbonato(s), y

f) una o más sales de metal elegidas de sales de magnesio, molibdeno y calcio,

se entiende que el pH de la composición es alcalino, es decir, mayor que 7, y preferentemente entre 8 y 12. Se encuentra en particular entre 8 y 10,5.

La composición cosmética es acuosa.

5

25

40

50

El proceso de acuerdo con la invención tiene la ventaja de teñir fibras humanas de queratina, con resultados de teñido persistentes y, sorprendentemente, cromáticos. En particular, el proceso de teñido de acuerdo con la 10 invención hace posible producir coloraciones que son resistentes al lavado, a la transpiración, al sebo y a la luz sin modificar perjudicialmente las fibras. Además, el proceso de teñido empleado hace posible inducir una "captación" satisfactoria de la coloración.

Por lo tanto, otro objeto de la invención es el uso de una o más sales de metal f) para mejorar la cromaticidad de las 15 fibras de queratina, en particular las fibras humanas de queratina tales como el cabello, mediante el uso de uno o más derivados de dihidroxiflavanol como se definió anteriormente.

Otros objetos, características, aspectos y ventajas de la presente invención surgirán aún más claramente con la lectura de la descripción y los ejemplos que siguen.

20
Para los propósitos de la presente invención, y a menos que se indique de cualquier otra manera:

Los "anillos saturados o insaturados, opcionalmente fusionados" también pueden encontrarse opcionalmente sustituidos.

Los radicales "alquilo" son saturados, lineales o ramificados, generalmente C_1 - C_{20} , particularmente C_1 - C_{10} , radicales hidrocarbonados, preferentemente radicales C_1 - C_6 alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo.

Los radicales "alquenilo" son radicales hidrocarbonados C₂-C₂₀ insaturados, lineales o ramificados; que comprenden preferentemente al menos un doble enlace, tales como etileno, propileno, butileno, pentileno, 2-metilpropileno y decileno.

Los radicales "arilo" son radicales basados en carbono monocíclicos o policíclicos fusionados o no fusionados, que comprenden de forma preferencial de 6 a 30 átomos de carbono, de los cuales al menos un anillo es aromático; la 35 elección se realiza preferentemente, del radical arilo, de un fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antracenilo y tetrahidronaftilo.

Los radicales "alcoxi" son radicales alquil-oxi con alquilo como se definió anteriormente, preferentemente un C_1 - C_{10} alquilo, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.

Los radicales "alquiltio" son radicales alquil-S con alquilo como se definió anteriormente, preferentemente un C₁-C₁₀ alquilo, tales como metiltio, etiltio, propiltio y butiltio.

Los radicales "alcoxialquilo" son preferentemente radicales (C₁-C₂₀)alcoxi(C₁-C₂₀)alquilo, tales como metoximetilo, 45 etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, etoxietil

Los radicales "cicloalquilo" son generalmente radicales C₄-C₈ cicloalquilo, preferentemente los radicales ciclopentilo y ciclohexilo. Los radicales cicloalquilo pueden ser radicales cicloalquilo sustituidos, en particular sustituidos por grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina y cetona.

Los radicales "alquilo" o "alquenilo", cuando se encuentran "opcionalmente sustituidos", pueden sustituirse por al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono, elegido de:

- un átomo de halógeno;
- 55 un grupo hidroxilo;
 - un radical C₁-C₂ alcoxi;
 - un radical C₁-C₁₀ alcoxicarbonilo;
 - un radical C2-C4 (poli)hidroxialcoxi;
 - un radical amino:
- 60 un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;
 - un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, de forma preferencial imidazolio, opcionalmente sustituido por un radical (C₁-C₄)alquilo, de forma preferencial metilo;
 - un radical amino sustituido por uno o dos radicales C_1 - C_6 alquilo idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos:

* un grupo hidroxilo,

- * un grupo amino opcionalmente sustituido por uno o dos radicales C₁-C₃ alquilo opcionalmente sustituidos, dichos radicales alquilo que posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno al que se unen, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado que se sustituye opcionalmente y que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno,
- * un grupo de amonio cuaternario -N⁺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 C₁-C₄ alquilo; y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico, ácido inorgánico o haluro correspondiente,
 - * o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, de forma preferencial imidazolio, opcionalmente sustituido por un radical (C₁-C₄)alquilo, de forma preferencial metilo;
- un radical acilamino (-NR-COR') en el cual el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical C_1 - C_4 alquilo que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical C_1 - C_2 alquilo; un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en el cual los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical C_1 - C_4 alquilo que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-
- 15 NR-) en el cual el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical C₁-C₄ alquilo que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical C₁-C₄ alquilo o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en el cual los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical C₁-C₄ alquilo que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo:
- 20 un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
 - un grupo ciano;
 - un grupo nitro;
 - un grupo carboxilo o glucosilcarbonilo;
- 25 un grupo fenilcarboniloxi opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo;
 - un grupo glucosiloxi; y
 - un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo.

Se entiende que el término "carboxilatos" significa sal de ácido carboxílico.

30

10

Se entiende que el término "ácido carboxílico" significa un compuesto que comprende al menos un grupo -C(O)-OH de ácido carboxílico, preferentemente entre 1 y 4 grupos de ácido carboxílico, tal como 1 o 2. Más particularmente, el ácido carboxílico se elige de: i) (C₁-C₁₀)alquil-[C(O)-OH]_n y ii) het-[C(O)-OH]_n, con n un número entero entre 1 y 4 inclusive, preferentemente entre 1 y 2, het que representa un grupo heterocíclico, tal como pirrolidona, es posible que el grupo alquilo o het se encuentre opcionalmente sustituido por uno o más grupos elegidos en particular de OH, y (di)(C₁-C₆)(alquil)amino.

Los radicales "arilo" o "heterocíclico" o la parte arilo o heterocíclico de los radicales, cuando se sustituyen opcionalmente, pueden sustituirse por al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono, elegido 40 de:

- un C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₈, radical alquilo opcionalmente sustituido por uno o más radicales elegidos del radical hidroxilo, radical C₁-C₂alcoxi, radical (poli)hidroxi(C₂-C₄)alcoxi, radical acilamino, radical amino sustituido por dos radicales C₁-C₄alquilo idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, o los dos radicales que posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno al que se unen, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado y opcionalmente sustituido, preferentemente de 5 o 6 miembros que comprende
 - opcionalmente otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno; un átomo de halógeno;
 - un grupo hidroxilo;
- 50 un radical C1-C2 alcoxi;
 - un radical C₁-C₁₀ alcoxicarbonilo;
 - un radical (poli)hidroxi(C2-C4)alcoxi;
 - un radical amino:
 - un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros:
- 55 un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, de forma preferencial imidazolio, opcionalmente sustituido por un radical (C₁-C₄)alquilo, de forma preferencial metilo;
 - un radical amino sustituido por uno o dos radicales C_1 - C_6 alquilo idénticos o diferentes, que portan opcionalmente al menos:
- * un grupo hidroxilo,
 - * un grupo amino opcionalmente sustituido por uno o dos radicales C₁-C₃ alquilo opcionalmente sustituidos, dichos radicales alquilo que posiblemente forman, con el átomo de nitrógeno al que se unen, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo idéntico a o diferente de nitrógeno,

- * un grupo de amonio cuaternario -N⁺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 C₁-C₄ alquilo; y M⁻ representa el contraión del ácido orgánico, ácido inorgánico o haluro correspondiente,
- * o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, de forma preferencial imidazolio, opcionalmente sustituido por un radical (C₁-C₄)alguilo, de forma preferencial metilo;
- un radical acilamino (-NR-COR') en el cual el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical C_1 - C_4 alquilo que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical C_1 - C_2 alquilo; un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en el cual los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o
- 10 un radical C₁-C₄alquilo que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) en el cual el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical C₁-C₄ alquilo que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical C₁-C₄ alquilo o un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en el cual los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical C₁-C₄ alquilo que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo;
- 15 un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido);
 - un grupo ciano:
 - un grupo nitro;
 - un grupo polihaloalquilo, de forma preferencial trifluorometilo;
- 20 un grupo carboxilo o glucosilcarbonilo;
 - un grupo fenilcarboniloxi opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo;
 - un grupo glucosiloxi; y
 - un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos hidroxilo.
- 25 Los radicales "que contienen uno o más átomos de silicio" son preferentemente radicales polidimetilsiloxano, polidifenilsiloxano, polidimetilfenilsiloxano o estearoxidimeticona.

Los radicales "heterocíclicos" son generalmente radicales que comprenden, en al menos un anillo, uno o más heteroátomos elegidos de O, N y S, preferentemente O o N, opcionalmente sustituidos en particular por uno o más grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina o cetona. Estos anillos pueden contener uno o más grupos oxo en los átomos de carbono del heterociclo.

Entre los radicales "heterocíclicos" que pueden usarse, pueden mencionarse los grupos furilo, piranilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo y tienilo.

35

Con mayor preferencia, los grupos "heterocíclicos" son grupos fusionados, tales como grupos benzofurilo, cromenilo, xantenilo, indolilo, isoindolilo, quinolilo, isoquinolilo, cromanilo, isocromanilo, indolinilo, isoindolinilo, cumarinilo o isocumarinilo, estos grupos posiblemente que se sustituyen, en particular por uno o más grupos OH.

40 Se entiende que el término "heterósidos" o "glucósidos" significa cualquier compuesto que resulta de la condensación de monosacáridos y sustancias no glucídicas, también denominadas agliconas o geninas.

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

45 a) derivado de dihidroxiflavanol

De acuerdo con la presente invención, el proceso de teñido emplea uno o más derivados de dihidroxiflavanol de fórmula (I) como se definió anteriormente.

50 Una forma específica de la invención se refiere a derivados de dihidroxiflavanol o mezclas de compuestos.

De acuerdo con una modalidad, R⁶ y R⁷ representan un grupo hidroxilo.

Preferentemente, R¹, R³, R⁵, R⁸ y R⁹ representan átomos de hidrógeno y R² y R⁴ representan un grupo hidroxilo.

55

Los derivados de dihidroxiflavanol empleados durante el proceso de teñido de acuerdo con la invención pueden ser naturales o sintéticos.

Entre los derivados naturales de dihidroxiflavanol se encuentran los compuestos que pueden encontrarse en la 60 naturaleza y que se reproducen mediante (semi)síntesis química. Las sales de los derivados de dihidroxiflavanol de la invención pueden ser sales de ácidos o bases. Los ácidos pueden ser inorgánicos u orgánicos.

Preferentemente, el ácido es ácido clorhídrico, que da como resultado cloruros.

65 Las bases pueden ser inorgánicas u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de sodio, que dan como resultado sales de sodio.

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

5 De acuerdo con otra modalidad preferida de la invención, la composición de uso en el proceso de teñir fibras de queratina comprende, como ingrediente a), uno o más derivados naturales de dihidroxiflavanol.

Más particularmente, los derivados de dihidroxiflavanol a) que pueden usarse en el proceso de teñido de acuerdo con la invención son en particular:

10

- dihidroxiflavanoles tales como galato de catequina y epicatequina, sus oligómeros y polímeros llamados proantocianidoles o taninos condensados tales como teaflavina, teaflavina 3'-O-galato, teaflavina 3,3'-O-digalato, y proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1;
- y mezclas de los compuestos anteriores.

15

Aún con mayor preferencia, los derivados de dihidroxiflavanol son catequina y proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1.

Cuando los precursores de teñido tienen las formas D y L, las dos formas pueden usarse en las composiciones de 20 acuerdo con la invención, al igual que las mezclas racémicas.

De acuerdo con una modalidad, los derivados naturales de dihidroxiflavanol se derivan de extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas y de frutas, usados en su totalidad o parcialmente. En particular con respecto a las plantas, los extractos se derivan de frutas, que incluyen frutas cítricas, de verduras, de árboles y de 25 arbustos. También pueden usarse mezclas de estos extractos que son ricos en derivados de dihidroxiflavanol como se definió anteriormente.

Preferentemente, los derivados naturales de dihidroxiflavanol de la invención se derivan de extractos de plantas o partes de plantas.

30

Para los propósitos de la invención, estos extractos se pondrán en la misma categoría que los compuestos a).

Los extractos se obtienen mediante la extracción a partir de diversas partes de plantas, por ejemplo, la raíz, la madera, la corteza, la hoja, la flor, la fruta, la semilla, la vaina o la cáscara.

35

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

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

40

Entre los extractos vegetales, pueden mencionarse extractos de patata o de cáscara de cebolla.

Entre los extractos de madera de árbol, pueden mencionarse extractos de corteza de pino o extractos de palo de tinte

45

También pueden usarse mezclas de extractos de plantas.

De acuerdo con una modalidad particular de la invención, los derivados de dihidroxiflavanol son extractos naturales, ricos en derivados de dihidroxiflavanol. De acuerdo con una forma preferida, los derivados de dihidroxiflavanol son únicamente extractos naturales.

Los extractos naturales de acuerdo con la invención pueden encontrarse en forma de polvos o líquidos. Preferentemente, los extractos de la invención se encuentran en forma de polvos.

- 55 De acuerdo con la invención, el(los) derivado(s) natural(es), sintético(s) de dihidroxiflavanol y/o el(los) extracto(s) natural(es) usado(s) como ingrediente a) en una o más composiciones de uso en el proceso de acuerdo con la invención representa(n) preferentemente de 0,001 % a 20 % en peso del peso total de la(s) composición(es) que contiene(n) el(los) derivado(s) de dihidroxiflavanol o el(los) extracto(s).
- 60 Con respecto a los derivados puros de dihidroxiflavanol, el contenido en la(s) composición(es) que los contienen se encuentra preferentemente entre el 0,001 % y el 5 % en peso de cada una de estas composiciones.

Con respecto a los extractos, el contenido en la(s) composición(es) que contiene(n) los extractos en sí, se encuentra preferentemente entre el 0,5 % y el 20 % en peso de cada una de estas composiciones.

65

Preferentemente, el derivado de dihidroxiflavanol es categuina.

Derivado de orto-difenol adicional

De acuerdo con una modalidad particular de la invención, el proceso de teñido puede usar uno o más derivados de 5 orto-difenol distintos del(de los) derivado(s) de dihidroxiflavanol a).

El(los) derivado(s) de orto-difenol pueden encontrarse en una o más composiciones cosméticas usadas durante el proceso de teñido.

10 Una modalidad particular de la invención se refiere a derivados de orto-difenol o mezclas de compuestos que comprenden uno o más anillos aromáticos, preferentemente un anillo de benceno, que comprenden al menos dos grupos hidroxilo (OH) portados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático.

El anillo aromático puede ser más particularmente un arilo fusionado o un anillo heteroaromático fusionado, 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, tetrahidroquinolina e isoquinolina, dicho anillo aromático que comprende al menos dos grupos hidroxilo portados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. De forma preferencial, el anillo aromático de los derivados de orto-difenol de acuerdo con la invención es un anillo de 20 benceno.

El término "anillo fusionado" significa que al menos dos anillos saturados o insaturados y heterocíclicos o no heterocíclicos tienen un enlace común, es decir, que al menos un anillo se coloca al lado de otro anillo.

25 Los orto-difenoles de acuerdo con la invención pueden encontrarse salificados o no. También pueden encontrarse en forma de aglicona (sin azúcares añadidos) o en forma de compuestos glicosilados.

Más particularmente, el derivado de orto-difenol es diferente de los derivados de dihidroxiflavanol y es de fórmula (II), o un oligómero de esta, en forma salificada o no salificada:

en cuya fórmula (II) los sustituyentes:

- 35 R₁ a R₄, que son idénticos o diferentes, representan:
 - un átomo de hidrógeno,
 - un átomo de halógeno,
 - un radical hidroxilo,

- un radical carboxilo,
- 40 un radical alcoxicarbonilo,
 - un radical amino opcionalmente sustituido,
 - un radical alquilo lineal o ramificado opcionalmente sustituido,
 - un radical alquenilo lineal o ramificado opcionalmente sustituido,
 - un radical cicloalquilo opcionalmente sustituido,
- 45 un radical alcoxi,
 - un radical alcoxialquilo,
 - un radical alcoxiarilo, posiblemente el grupo arilo sea opcionalmente sustituido,
 - un radical arilo,
 - un radical arilo sustituido,
- 50 un radical heterocíclico saturado o insaturado, que porta opcionalmente una carga catiónica o aniónica, opcionalmente sustituido y/u opcionalmente fusionado con un anillo aromático, preferentemente un anillo de benceno, dicho anillo aromático que se sustituye opcionalmente, en particular por uno o más grupos hidroxilo o glucosiloxi.
 - un radical que contiene uno o más átomos de silicio,
- 55 o dos de los sustituyentes portados por dos átomos de carbono adyacentes R₁- R₂, R₂ R₃ o R₃ R₄ forman, junto con los átomos de carbono que los portan, un anillo saturado o insaturado, aromático o no aromático, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y que se fusiona opcionalmente con uno o más anillos saturados o

insaturados que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos. Particularmente, R_1 a R^4 juntos forman de uno a cuatro anillos.

Una modalidad particular de la invención se refiere a derivados de orto-difenol de fórmula (II) en la cual dos 5 sustituyentes adyacentes R₁ - R₂, R₂ - R₃ o R₃ - R₄ no pueden formar, con los átomos de carbono que los portan, un radical pirrolilo. Más particularmente, R₂ y R₃ no pueden formar un radical pirrolilo fusionado al anillo de benceno que porta los dos hidroxilos.

Los orto-difenoles de uso en el proceso de la invención pueden ser naturales o sintéticos. Entre los orto-difenoles 10 naturales se encuentran los compuestos que pueden encontrarse en la naturaleza y que se reproducen mediante (semi)síntesis química.

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

15

Las bases pueden ser inorgánicas u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de sodio, que dan como resultado sales de sodio.

De acuerdo con una modalidad particular de la invención, la composición comprende uno o más derivados sintéticos 20 de orto-difenol que no existen en la naturaleza.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la invención, la composición de uso en el proceso para teñir fibras de queratina comprende uno o más derivados naturales de orto-difenol.

- 25 Más particularmente, los orto-difenoles que pueden usarse en el proceso de la invención son en particular:
 - antocianidinas, por ejemplo, cianidina, delfinidina o petunidina,
 - antocianinas o antocianos, por ejemplo, mirtilina,
 - orto-hidroxibenzoatos, por ejemplo, sales de ácido gálico,
- 30 hidroxiestilbenos, por ejemplo 3,3',4,5'-tetrahidroxiestilbeno, opcionalmente oxilado (por ejemplo, glucosilado),
 - 3,4-dihidroxifenilalanina y derivados de esta,
 - 2,3-dihidroxifenilalanina y derivados de esta,
 - 4,5-dihidroxifenilalanina y derivados de esta,
 - dihidroxicinamatos, tales como ácido cafeico y ácido clorogénico,
- 35 orto-polihidroxicumarinas,
 - orto-polihidroxiisocumarinas,
 - orto-polihidroxicumaronas,
 - orto-polihidroxiisocumaronas,
 - orto-polihidroxichalconas,
- 40 orto-polihidroxicromonas,
 - quinonas,
 - hidroxixantonas,
 - 1,2-dihidroxibenceno y derivados de este,
 - 1,2,4-trihidroxibenceno y derivados de este,
- 45 1,2,3-trihidroxibenceno y derivados de este,
 - 2,4,5-trihidroxitolueno y derivados de este,
 - proantocianidinas y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
 - proantocianinas,
 - ácido tánico,
- 50 ácido elágico,
 - y mezclas de los compuestos anteriores.

Cuando los precursores de teñido tienen las formas D y L, las dos formas pueden usarse en las composiciones de acuerdo con la invención, al igual que las mezclas racémicas.

55

De acuerdo con una modalidad, los orto-difenoles naturales se derivan de extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas y de frutas, usados en su totalidad o parcialmente. En particular con respecto a las plantas, los extractos se derivan de frutas, que incluyen frutas cítricas, de verduras, de árboles y de arbustos. También pueden usarse mezclas de estos extractos que son ricos en orto-difenoles como se definió anteriormente.

60

Preferentemente, los orto-difenoles naturales de la invención se derivan de extractos de plantas o partes de plantas.

Para los propósitos de la invención, estos extractos se pondrán en la misma categoría que los derivados de ortodifenol adicionales.

Los extractos se obtienen mediante la extracción a partir de diversas partes de plantas, por ejemplo, la raíz, la madera, la corteza, la hoja, la flor, la fruta, la semilla, la vaina o la cáscara.

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

5

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

Entre los extractos vegetales, pueden mencionarse extractos de patata o de cáscara de cebolla.

10

Entre los extractos de madera de árbol, pueden mencionarse extractos de corteza de pino o extractos de palo de tinte.

También pueden usarse mezclas de extractos de plantas.

15

- De acuerdo con una modalidad particular de la invención, los derivados de orto-difenol son extractos naturales, ricos en orto-difenoles. De acuerdo con una modalidad preferida, los derivados de orto-difenol son únicamente extractos naturales.
- 20 De forma preferencial, los orto-difenoles de acuerdo con la invención se eligen de catequina, quercetina, hemateína, hematoxilina, brasilina, ácido gálico, y extractos naturales que los contienen elegidos de orujo de uva, corteza de pino, té verde, cebolla, grano de cacao, palo de tinte, secoya y roble.
- Aún con mayor preferencia, los orto-difenoles usados en una o más composiciones de acuerdo con la invención se 25 eligen de quercetina, ácido gálico y hematoxilina.

Los extractos naturales de acuerdo con la invención pueden encontrarse en forma de polvos o líquidos. Preferentemente, los extractos de la invención se encuentran en forma de polvos.

- 30 De acuerdo con la invención, el(los) derivado(s) natural(es) y sintético(s) de orto-difenol y/o el(los) extracto(s) natural(es) usado(s) como ingrediente a) en una o más composiciones cosméticas de uso en el proceso de acuerdo con la invención preferentemente representa(n) de 0,001 % a 20 % en peso del peso total de la(s) composición(es) que contiene(n) el(los) orto-difenol(es) o el(los) extracto(s).
- 35 Con respecto a los orto-difenoles puros, el contenido en la(s) composición(es) que los contienen se encuentra preferentemente entre el 0,001 % y el 5 % en peso de cada una de estas composiciones.

Con respecto a los extractos, el contenido en la(s) composición(es) que contiene(n) los extractos en sí, se encuentra preferentemente entre el 0,5 % y el 20 % en peso de cada una de estas composiciones.

40

b) sal de manganeso o zinc

El proceso de teñido de acuerdo con la invención usa una o más sales de manganeso (Mn) o una o más sales de zinc (Zn)

45

Para los propósitos de la presente invención, el término "sales de manganeso o zinc" significa los óxidos de estos metales, tales como óxidos de manganeso, y las sales en sí derivadas en particular de la acción de un ácido sobre un metal.

50 Preferentemente, las sales no son óxidos.

Entre las sales, pueden mencionarse los haluros, tales como cloruros, fluoruros y yoduros; sulfatos, fosfatos; nitratos; percloratos y sales de ácido carboxílico y sales de polímero, y también mezclas de estos.

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

Las sales de ácido carboxílico que pueden usarse en la invención también incluyen sales de ácidos carboxílicos hidroxilados tales como gluconato.

60

Como ejemplos de sales de polímero, puede mencionarse pirrolidonacarboxilato de manganeso.

A modo de ejemplo, pueden mencionarse cloruro de manganeso, fluoruro de manganeso, acetato de manganeso tetrahidratado, lactato de manganeso trihidratado, fosfato de manganeso, yoduro de manganeso, nitrato de 65 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.

Entre las sales de zinc, pueden mencionarse sulfato de zinc, gluconato de zinc, cloruro de zinc, lactato de zinc, 5 acetato de zinc, glicinato de zinc y aspartato de zinc.

Las sales de manganeso y zinc pueden introducirse en forma sólida en las composiciones o pueden derivarse de agua natural, mineral o térmica que es rica en estos iones o alternativamente de agua de mar (especialmente el Mar Muerto). También pueden obtenerse a partir de compuestos minerales, por ejemplo, tierras, ocres tales como arcillas 10 (por ejemplo, arcilla verde), o incluso a partir de un extracto de planta que los contienen (ver, por ejemplo, el documento de patente FR 2 814 943).

De acuerdo con una modalidad preferida de la invención, la(s) sal(es) de manganeso o zinc usada(s) representa(n) de 0,001 % a 0.1 % en peso, aproximadamente, del peso total de la(s) composición(es) que contienen dicha(s) sal(es) de metal, y aún de forma más preferencial de 0,05 % a 10 % en peso aproximadamente.

En particular, las sales de manganeso y zinc empleadas en la invención se encuentran en estado de oxidación II, tal como Mn(II) y Zn(II).

20 Preferentemente, el proceso de teñido de la invención emplea una o más sales de manganeso, en particular sales de metal de Mn(II).

Aún de forma más preferencial, la(s) sal(es) de manganeso se elige(n) de sales de ácido carboxílico de manganeso, en particular gluconato de manganeso; más particularmente gluconato de manganeso.

c) peróxido de hidrógeno o sistema de generación de peróxido de hidrógeno

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

30

25

- a) peróxido de hidrógeno de urea;
- b) complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno, tales como polivinilpirrolidona/H₂O₂, en particular en forma de polvos, y los otros complejos poliméricos descritos en las patentes US 5 008 093, US 3 376 110 y US 5 183 901:
- 35 c) oxidasas que producen peróxido de hidrógeno en presencia de un sustrato adecuado (por ejemplo, glucosa en el caso de glucosa oxidasa o ácido úrico con uricasa):
 - d) peróxidos de metal que generan peróxido de hidrógeno en agua, por ejemplo, peróxido de calcio o peróxido de magnesio;
 - e) perboratos; o
- 40 f) percarbonatos.

De acuerdo con una modalidad preferida de la invención, la composición contiene uno o más sistemas de generación de peróxido de hidrógeno elegidos de a) peróxido de hidrógeno de urea, b) complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno elegidos de polivinilpirrolidona/H₂O₂, c) oxidasas, e) perboratos y f) 45 percarbonatos.

En particular, el tercer constituyente es peróxido de hidrógeno.

Además, la(s) composición(es) que comprende(n) peróxido de hidrógeno o el generador de peróxido de hidrógeno 50 también pueden contener diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones de teñido para el cabello y como se define a continuación.

De acuerdo con una forma particular de la invención, el peróxido de hidrógeno usado o el(los) sistema(s) de generación de peróxido de hidrógeno usado(s) preferentemente representa(n) de 0,001 % a 12 % en peso de 55 peróxido de hidrógeno con relación al peso total de la(s) composición(es) que lo contiene(n), e incluso de forma más preferencial de 0,2 % a 2,7 % en peso.

- d) (bi)carbonato(s) o sistema de generación de (bi)carbonato
- 60 De acuerdo con la presente invención, el proceso de teñido usa uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas de generación de (bi)carbonato.
 - El término "sistema de generación de (bi)carbonato" significa un sistema que genera (bi)carbonato *in situ,* por ejemplo, dióxido de carbono en agua o mediante la amortiguación de carbonato con un ácido inorgánico u orgánico.
- 65 El(los) (bi)carbonato(s) o el(los) sistema(s) de generación de (bi)carbonato puede(n) usarse en una o más composiciones cosméticas durante el proceso de teñido.

El(los) (bi)carbonato(s) se eligen(n) de:

10

15

30

35

a) carbonatos de metales alcalinos (Met⁺2CO3²⁻), de metales alcalinotérreos (Met⁺2CO3²⁻), de amonio ((R⁺4N⁺)2CO3²⁻) o de fosfonio ((R⁺4P⁺)2CO3²⁻) con Met⁺ que representa un metal alcalinotérreo y Met que representa un metal alcalino, y R⁺, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆)alquilo opcionalmente sustituido, tal como hidroxietilo,

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

> R'+HCO₃- donde R' representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio R"₄N+- o un grupo fosfonio R"₄P+- en el cual R", que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆)alquilo opcionalmente sustituido, tal como hidroxietilo, y, cuando R' representa un átomo de hidrógeno, el hidrogenocarbonato entonces se conoce como dihidrogenocarbonato (CO₂, H₂O); y

> Met'²⁺ (HCO₃-)₂ con Met' que representa un metal alcalinotérreo.

Más particularmente, el(los) (bi)carbonato(s) se elige(n) de (bi)carbonatos de metal alcalino, metal alcalinotérreo o de amonio; de forma preferencial, (bi)carbonatos de metal alcalino o de amonio.

20 Pueden mencionarse los carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, K, Mg y Ca y mezclas de estos, y en particular hidrogenocarbonato de sodio. Estos hidrogenocarbonatos pueden proceder de un agua natural, por ejemplo, agua de manantial de la cuenca de Vichy o de agua de La Roche-Posay o de Badoit (ver, por ejemplo, el documento de patente FR 2 814 943). En particular, puede mencionarse carbonato de sodio [497-19-8] = Na₂CO₃, hidrogenocarbonato de sodio o bicarbonato de sodio [144-55-8] = NaHCO₃, y dihidrogenocarbonato de sodio = 25 Na(HCO₃)₂.

De acuerdo con la invención, el(los) agente(s) de (bi)carbonato usado(s) representa(n) preferentemente de 0,001 % a 10 % en peso del peso total de la(s) composición(es) que contiene(n) el(los) agente(s) de bicarbonato e incluso de forma más preferencial de 0,005 % a 5 % en peso.

Preferentemente, el ingrediente d) es un (bi)carbonato. Con mayor preferencia, el (bi)carbonato usado en la composición durante el proceso de teñido es (bi)carbonato de amonio o bicarbonato de sodio.

e) agente(s) alcalinizante(s) distinto(s) del(de los) bicarbonato(s)

El agente alcalinizante usado en el proceso de teñido de acuerdo con la invención como quinto ingrediente es diferente del(de los) (bi)carbonato(s) d) como se definió anteriormente. Es un agente que hace posible aumentar el pH de la(s) composición(es) en la(s) que se encuentra. El agente alcalinizante es una base de Bronsted, Lowry o Lewis. Puede ser inorgánico u orgánico.

En particular, dicho agente se elige de i) amoniaco acuoso, ii) alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y derivados de estas, iii) etilendiaminas oxietilenadas y/u oxipropilenadas, iv) hidróxidos inorgánicos u orgánicos, v) silicatos de metal alcalino tales como metasilicatos de sodio, vi) aminoácidos, preferentemente aminoácidos básicos tales como arginina, lisina, ornitina, citrulina e histidina, y vii) los compuestos de la fórmula (III) a continuación:

$$R_a$$
 $N \cdot W \cdot N$
 R_d
 R_d
(III)

en la cual:

50

55

60

- W es un grupo (C₁-C₈)alquileno divalente, preferentemente un grupo propileno, opcionalmente sustituido en particular por un grupo hidroxilo o un radical C₁-C₄ alquilo;

- R_a, R_b, R_c y Rd, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical C₁-C₄ alquilo o C₁-C₄ hidroxialquilo.

Los hidróxidos inorgánicos u orgánicos se eligen preferentemente de i) hidróxidos de un metal alcalino, ii) hidróxidos de un metal alcalinotérreo, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, iii) hidróxidos de un metal de transición, tales como hidróxidos de metales de los Grupo III, IV, V y VI, y iv) hidróxidos de lantánidos o de actínidos, hidróxidos de amonio cuaternario e hidróxido de guanidinio.

De forma preferencial, ya sea para la composición de acuerdo con la invención o el proceso implementado en la invención, el agente alcalinizante no es hidróxido de sodio NaOH. De forma más general y preferencial, ya sea para

la composición de acuerdo con la invención o el proceso implementado en la invención, el agente alcalinizante no es un hidróxido de metal alcalino XOH, con X = metal alcalino.

El hidróxido puede formarse *in situ,* por ejemplo, hidróxido de guanidina, mediante la reacción de hidróxido de calcio 5 con carbonato de guanidina.

El(los) agente(s) alcalinizante(s) e) como se define anteriormente representa(n) preferentemente de 0,001 % a 10 % en peso del peso de la(s) composición(es) que lo(s) contiene(n), más particularmente de 0,005 % a 8 % en peso de la composición.

10

Preferentemente, el(los) agente(s) alcalino(s) se elige(n) de alcanolaminas, en particular monoetanolamina.

- f) sales de magnesio, molibdeno o calcio
- 15 De acuerdo con la presente invención, el proceso de teñido de acuerdo con la invención emplea adicionalmente una o más sales de metal elegidas de sales de magnesio, sales de molibdeno y sales de calcio.

Se entiende que el término "sal de magnesio, molibdeno o calcio" significa, dentro del significado de la presente invención, los óxidos de estos metales y las sales propiamente hablando que resultan en particular de un ácido con 20 un metal.

Preferentemente, las sales de estos metales no son óxidos.

Entre las sales de estos metales, pueden mencionarse hidróxidos, haluros, sulfatos, fosfatos, nitratos y sales de 25 ácido carboxílico y sales de polímero, y también mezclas de estos.

Las sales de ácido carboxílico que pueden usarse en la invención también incluyen sales de ácidos carboxílicos hidroxilados tales como gluconato.

30 De acuerdo con una modalidad particular de la invención, el(los) derivado(s) de metal es(son) derivado(s) de magnesio (Mg).

Pueden mencionarse, entre las sales de magnesio, de hidróxidos, tales como hidróxido de magnesio, haluros, sulfatos, nitratos, tales como nitrato de magnesio, o sales de ácido carboxílico.

35

- En particular, las sales de ácido carboxílico de magnesio se eligen de acetato de magnesio, oxalato de magnesio, citrato de magnesio, lactato de magnesio, gluconato de magnesio, ascorbato de magnesio, formiato de magnesio dihidratado o estearato de magnesio.
- 40 En particular, los haluros se eligen de cloruro de magnesio, que puede ser hidratado o anhidro, bromuro de magnesio o yoduro de magnesio.

En particular, los sulfatos son sulfatos de magnesio hidratados o anhidros.

45 En particular, los fosfatos son fosfato de magnesio, hidrogenofosfato de magnesio o fosfato de magnesio tribásico Mg₃(PO₄)₂, que puede ser hidratado o anhidro.

En particular, la sal de magnesio es Sal del Mar Muerto [7647-14-5] obtenida mediante evaporación del agua del Mar Muerto, tal como la vendida por Tri Industries bajo el nombre "Dead Sea Salt" o por Sea Works Ltd bajo el nombre 50 "Dead Sea Bath Salt".

Preferentemente, las sales de magnesio se eligen de sulfatos de magnesio, sales de ácido carboxílico, en particular gluconato de magnesio y acetato de magnesio, y Sal del Mar Muerto.

55 En una forma preferida de la invención, la cantidad en moles de sales de magnesio usadas en el proceso o en la composición es equivalente en moles a la de los tintes.

La(s) sal(es) de magnesio se encuentra(n) en la(s) composición(es) cosmética(s) usada(s) en el proceso de acuerdo con la invención en un contenido en el intervalo de 0,001 % a 20 % en peso, con relación al peso total de la(s) 60 composición(s) en la(s) que se encuentra(n).

De acuerdo con una modalidad particular de la invención, el(los) derivado(s) de metal es(son) derivado(s) de molibdeno (Mo).

65 En particular, los derivados de metal de molibdeno muestran un estado de oxidación en el intervalo de (II) a (VI) y son como se describe en Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology Copyright © 2001 por John Wiley &

Sons Inc. Última actualización: 17 de septiembre de 2009, "Molybdenum compounds", Edward I. Stieffel, páginas 871-895, o Ullmann's Encyclopedia; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000-2005, "Molybdenum and Molybdenum Compounds".

- 5 Más particularmente:
- a) haluros binarios de molibdeno de estados de oxidación (II) a (VI), hexacoordinados con 6 halógenos de Mo(V), (IV) y (III), los átomos de molibdeno que se unen mediante enlaces de halógeno tal como haluro de Mo(II), que contiene grupos [Mo₆Hal₈]⁴⁺ unidos a átomos de halógeno para dar Mo₆Hal₁₂ con los Hal, que son idénticos o diferentes, que representan un átomo de halógeno, y más particularmente Hal representa CI;
 - b) tetrahaluros de molibdeno (Hal')₄Mo con los Hal['], que son idénticos o diferentes, que representan un átomo de halógeno, en particular MoCl₄:
 - c) derivados de sulfuro de molibdeno elegidos de:
- 15 disulfuros de molibdeno [1317-33-5], sulfuros de molibdeno(IV), MoS₂;
 - sesquisulfuro de molibdeno [12033-33-9]; trisulfuros de dimolibdeno(III), Mo₂S₃;
 - d) dímero de acetato de molibdeno [14221-06-8].
- 20 En una forma preferida de la invención, la cantidad en moles de sales de molibdeno usadas en el proceso o en la composición es equivalente en moles a la de los tintes.

Preferentemente, el derivado de metal de molibdeno se elige del dímero de acetato de molibdeno.

25 La(s) sal(es) de molibdeno se encuentra(n) en la(s) composición(es) cosmética(s) usada(s) en el proceso de acuerdo con la invención en un contenido en el intervalo de 0,001 % a 20 % en peso, con relación al peso total de la(s) composición(es) en la(s) que se encuentra(n).

De acuerdo con una modalidad particular de la invención, el(los) derivado(s) de metal se elige(n) de sales de calcio y 30 también los hidratos de estos y las formas soportadas de estos.

A modo de ejemplo, pueden mencionarse hidróxidos, sulfatos, haluros, carboxilatos, fosfatos, boratos y carbonatos.

En particular, los hidróxidos son hidróxido de calcio Ca(OH)₂.

35

50

En particular, los sulfatos se eligen de sulfato de calcio CaSO₄ o yeso.

En particular, los haluros se eligen de cloruro de calcio, bromuro de calcio o yoduro de calcio.

40 En particular, los carboxilatos se eligen de oxalato de calcio, diacetato de calcio, citrato de calcio, 2-hidroxipropanoato-1,2,3-tricarboxilato de tricalcio [813-94-5], lactato de calcio, 2-hidroxipropanoato de calcio, gluconato de calcio hidratado o anhidro, ascorbato de calcio, 2-etilbutanoato de calcio, formiato de calcio, levulinato de calcio, mesoxalato de calcio, oleato de calcio, palmitato de calcio, propionato de calcio, sacarato de calcio, estearato de calcio, estearoil-2-lactilato de calcio, succinato de calcio, tartrato de calcio y pirrolidonacarboxilato de 45 calcio.

En particular, los fosfatos de calcio se eligen de fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$, hidrogenofosfato de calcio hidratado o anhidro $CaHPO_4$, hidroxifosfato de calcio $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$, bis(dihidrogenofosfato) de calcio hidratado o anhidro $Ca(H_2PO_4)_2$, pirofosfato de calcio $Ca_2P_2O_7$, hidroxiapatita, fluorofosfato de calcio y glicerofosfato de calcio.

En particular, el derivado de calcio es borato de calcio.

De forma preferencial, el derivado de calcio se elige de sulfato de calcio CaSO₄, yeso, diacetato de calcio, gluconato de calcio hidratado o anhidro, fosfato de calcio Ca₃(PO₄)₂, hidrogenofosfato de calcio hidratado o anhidro CaHPO₄, bis(dihidrogenofosfato) de calcio hidratado o anhidro Ca(H₂PO₄)₂, pirrolidonacarboxilato de calcio e hidroxiapatita.

Aún con mayor preferencia, las sales de calcio se eligen de carboxilatos de calcio.

En particular, las sales de calcio se eligen de acetato de calcio monohidratado, gluconato de calcio hidratado y 60 pirrolidonacarboxilato de calcio.

En una forma preferida de la invención, la cantidad en moles de sales de calcio usadas en el proceso o en la composición es equivalente en moles a la de los tintes.

La(s) sal(es) de calcio se encuentra(n) en la(s) composición(es) cosmética(s) usada(s) en el proceso de acuerdo con la invención en un contenido en el intervalo de 0,001 % a 20 % en peso, con relación al peso total de la(s) composición(es) en la(s) que se encuentra(n).

5 De forma preferencial, las sales de metal f) de acuerdo con la invención son solubles en agua a una proporción de al menos 0,0001 g/l.

Las sales de metal f) de acuerdo con la invención pueden introducirse en forma sólida en las composiciones o pueden obtenerse a partir de agua natural, mineral o térmica que es rica en estos iones, o alternativamente de agua 10 de mar (en particular agua del Mar Muerto). También pueden obtenerse a partir de compuestos inorgánicos, tales como extractos de plantas que los contienen (ver, por ejemplo, el documento de patente FR 2 814 943).

- <u>agua</u>:
- 15 El agua se incluye en el proceso de la invención. Se obtiene a partir de la composición que comprende el ingrediente a).
 - composiciones cosméticas:
- 20 Las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención son cosméticamente aceptables, es decir, comprenden un soporte de teñido que contiene agua o una mezcla de agua y de uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos.

El término "disolvente orgánico" significa una sustancia orgánica que es capaz de disolver o dispersar otra sustancia 25 sin modificarla químicamente.

- disolventes orgánicos:

Los ejemplos de disolventes orgánicos que pueden mencionarse incluyen C₁-C₄ alcanoles inferiores, tales como 30 etanol e isopropanol; polioles y éteres de poliol tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monometiléter de dietilenglicol, monometiléter de dietilenglicol o hexilenglicol; y también alcoholes aromáticos, por ejemplo, alcohol bencílico o fenoxietanol.

Los disolventes orgánicos se encuentran en proporciones preferentemente de entre 1 % y 40 % en peso 35 aproximadamente y aún con mayor preferencia entre 5 % y 30 % en peso aproximadamente con relación al peso total de la composición de teñido.

- adyuvantes:
- 40 La(s) composición(es) del proceso de teñido de acuerdo con la invención también pueden contener diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones de teñido para el cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o mezclas de estos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfotéricos o zwitteriónicos o mezclas de estos, espesantes inorgánicos u orgánicos, y en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos, antioxidantes, agentes penetrantes, agentes secuestradores, fragancias, amortiguadores, agentes dispersantes, agentes acondicionadores, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles y modificadas o no modificadas, agentes formadores de película, ceramidas, conservantes y agentes opacificantes.

Dichos adyuvantes se eligen preferentemente de tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos o no iónicos o 50 mezclas de estos y espesantes inorgánicos u orgánicos.

Los adyuvantes anteriores generalmente se encuentran en una cantidad de cada uno de ellos entre 0.01 % y 40 % en peso con relación al peso de la composición, y preferentemente entre 0.1 % y 20 % en peso con relación al peso de la composición.

De más está decir que los expertos en la materia se encargarán de seleccionar este o estos compuestos adicionales opcionales de manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con la(s) composición(es) de uso en el proceso de teñido de acuerdo con la invención no se afecten, o no se afecten sustancialmente, de manera adversa por la(s) adición(es) prevista(s).

- tintes adicionales:

El proceso de teñido mediante el uso de los ingredientes a) a f) como se definió anteriormente también puede usar uno o más tintes directos adicionales. Estos tintes directos se eligen, por ejemplo, de los que se usan 65 convencionalmente en el teñido directo, y entre los cuales puede mencionarse cualquier tinte aromático y/o no aromático comúnmente usado tales como tintes directos de nitrobenceno neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos

15

55

de azo neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos naturales distintos de orto-difenoles, quinona neutra, ácida o catiónica y en particular tintes directos de antraquinona, tintes directos de azina, triarilmetano, indoamina, metino, estirilo, porfirina, metaloporfirina, ftalocianina y metinocianina, y tintes fluorescentes.

5 Entre los tintes directos naturales, pueden mencionarse lawsona, juglona, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina y orceínas. También pueden usarse extractos o decocciones que contienen estos tintes naturales y en particular cataplasmas o extractos a base de henna.

De acuerdo con la invención, el(los) tinte(s) directo(s) usado(s) en la composición de acuerdo con la invención que 10 comprende los ingredientes a) a f) como se definió anteriormente, o la(s) composición(es) del proceso de teñido de acuerdo con la invención, representa(n) preferentemente de 0,001 % a 10 % en peso aproximadamente del peso total de la(s) composición(es) e incluso de forma preferencial de 0,05 % a 5 % en peso aproximadamente.

La composición de acuerdo con la invención o la(s) composición(es) del proceso mediante el uso de los ingredientes 15 a) a f) como se definió anteriormente puede(n) comprender además una o más bases de oxidación y/o uno o más acopladores usados convencionalmente para teñir fibras de gueratina.

Entre las bases de oxidación, pueden mencionarse para-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, para-aminofenoles, bis-para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y las sales de adición de estos.

Entre estos acoplantes, pueden mencionarse especialmente meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores de naftaleno y acopladores heterocíclicos, y las sales de adición de estos.

La(s) base(s) de oxidación presente(s) en dicha(s) composición(es) que se usa(n) en el proceso se encuentra(n) 25 cada una generalmente en una cantidad de entre 0,001 % y 10 % en peso del peso total de la(s) composición(es) que la o las contienen.

La(s) composición(es) cosmética(s) de la invención pueden encontrarse en diversas formas de formulación, tales como un polvo, una loción, una espuma, una crema o un gel, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir 30 fibras de queratina. También pueden envasarse en un pulverizador de acción de bombeo libre de propulsor o a presión en un recipiente de aerosol en presencia de un propulsor y formar una espuma.

- pH de la(s) composición(es):

35 De acuerdo con la presente invención, al menos una de las composiciones usadas durante el proceso de teñido de la presente invención tiene un pH alcalino, es decir, mayor que 7, y preferentemente entre 8 y 12, y más particularmente entre 8 y 10.

De acuerdo con una modalidad particular de la invención, el pH de la composición comprende d) uno o más 40 (bi)carbonatos o uno o más sistemas de generación de (bi)carbonato y e) uno o más agentes alcalinizantes distintos del(de los) (bi)carbonato(s) es alcalino, es decir, mayor que 7, preferentemente entre 8 y 12, y más particularmente entre 8 y 10.

En otras palabras, el(los) (bi)carbonato(s) o el(los) sistema(s) biológico(s) de generación de (bi)carbonato d) y el(los) 45 agente(s) alcalinizante(s) distinto(s) del(de los) (bi)carbonato(s) e) se usa(n) en una única composición y el pH de dicha composición es preferentemente alcalino, es decir, mayor que 7, preferentemente entre 8 y 12, y más particularmente entre 8 y 10, en particular entre 9 y 10.

Incluso de forma más preferencial, los (bi)carbonatos elegidos de bicarbonatos de amonio y los agentes 50 alcalinizantes elegidos de alcanolaminas, en particular monoetanolamina, se usan en una única composición y el pH de dicha composición es alcalino, es decir, mayor que 7, preferentemente entre 8 y 12, y más particularmente entre 8 y 10, en particular entre 9 y 10.

Preferentemente, la composición que contiene el(los) derivado(s) de dihidroxiflavanol y que no contiene 55 (bi)carbonatos tiene un pH menor que 7 y preferentemente entre 3 y 6,5.

El pH de esta composición puede ajustarse al valor deseado mediante agentes alcalinizantes como se definió anteriormente en d) o mediante el uso de agentes acidificantes usualmente usados en el teñido de fibras de queratina, o alternativamente mediante sistemas amortiguadores estándar.

Entre los agentes acidificantes para las composiciones usadas en la invención, los ejemplos que pueden mencionarse incluyen ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico, o ácidos sulfónicos.

65

60

Entre los agentes alcalinizantes en cuestión se encuentran los agentes como se definió anteriormente en el acápite "e) agente(s) alcalinizante(s)".

- proceso de teñido en dos etapas

5

El proceso de la presente invención es un proceso de dos etapas, la primera etapa consiste en aplicar a las fibras de queratina una composición de teñido que comprende los ingredientes a), b), c) y f) como se definió anteriormente, y después, en una segunda etapa, se aplica una composición que comprende los ingredientes d) y e) como se definió anteriormente a dichas fibras de queratina, se entiende que al menos una de las dos composiciones es acuosa. La 10 composición que comprende el(los) derivado(s) de dihidroxiflavanol es acuosa. Incluso de forma más preferencial, las dos composiciones usadas en esta modalidad son acuosas.

El tiempo de espera después de la aplicación de la primera etapa generalmente se establece entre 3 y 120 minutos, de forma preferencial entre 10 y 60 minutos y de forma más preferencial entre 15 y 45 minutos. El tiempo de 15 aplicación de la composición usada durante la segunda etapa generalmente se establece entre 3 y 120 minutos, de forma preferencial entre 3 y 60 minutos y de forma más preferencial entre 5 y 30 minutos.

Las sales de metal f) se usan en el tratamiento conjunto de las fibras de queratina con las sales de manganeso o zinc.

20

Más particularmente, el derivado de dihidroxiflavanol empleado en la composición de la primera etapa es categuina.

La temperatura de aplicación generalmente se encuentra entre temperatura ambiente (15 a 25 °C) y 80 °C y más particularmente entre 15 y 45 °C. Por lo tanto, después de la aplicación de la composición de acuerdo con la 25 invención, la cabeza de cabello puede someterse ventajosamente a un tratamiento térmico mediante el calentamiento a una temperatura de entre 30 y 60 °C. En la práctica, esta operación puede realizarse mediante el uso de una campana de peinado, un secador de cabello, un dispensador de rayos infrarrojos u otros dispositivos de calentamiento estándar.

30 Pueden usarse, medios tanto para calentar como alisar el cabello, de una plancha de calentamiento a una temperatura de entre 60 °C y 220 °C y preferentemente entre 120 °C y 200 °C.

Las fibras de queratina opcionalmente pueden limpiarse y/o secarse mecánicamente entre cada etapa, en particular antes de llevar a cabo la etapa que comprende la aplicación de la composición que comprende el ingrediente d).

35

Las etapas de limpieza y secado mecánico intermedio también se conocen como "sin enjuague controlado" para distinguirlo de "enjuague abundante estándar con agua" y "sin enjuague". El término "limpieza mecánica" de las fibras significa frotar un artículo absorbente sobre las fibras y la eliminación física, mediante el artículo absorbente, del exceso de ingrediente(s) que no ha(n) penetrado en las fibras. El artículo absorbente puede ser una pieza de 40 tejido tal como una toalla, particularmente una toalla de felpa, una tela o papel absorbente tal como una toalla enrollable doméstica.

De acuerdo con un proceso particularmente ventajoso de la invención, la limpieza mecánica se realiza sin el secado total de la fibra, lo que deja la fibra húmeda.

45

El término "secado" significa la acción de evaporar los disolventes orgánicos y/o el agua que se encuentran en una o más composiciones usadas en el proceso de la invención, que comprenden o que no comprenden uno o más ingredientes a) a f) como se definió anteriormente. El secado puede realizarse con una fuente de calor (convección, conducción o radiación) mediante el envío, por ejemplo, de una corriente de gas caliente tal como aire, necesaria para evaporar el(los) disolvente(s). Las fuentes de calor que pueden mencionarse incluyen un secador de cabello, una campana de peluquería, una plancha para alisar el cabello, un dispensador de rayos infrarrojos u otros dispositivos de calentamiento estándar.

Una forma particular de la invención se refiere a un proceso de teñido que se realiza a temperatura ambiente (25 55 °C). Las composiciones mencionadas son composiciones listas para el uso.

La presente invención también se refiere al uso de una o más sales de metal f) como se definió anteriormente para mejorar la cromaticidad de las fibras de queratina, en particular fibras humanas de queratina tales como el cabello, coloreadas mediante el uso de uno o más derivados de dihidroxiflavanol como se definió anteriormente.

60

En particular, la invención se refiere al uso de una o más sales de metal f) en una composición de teñido que comprende uno o más derivados de dihidroxiflavanol para mejorar la cromaticidad de las fibras de queratina.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, sin embargo, sin ser de naturaleza limitativa.

65

I. Ejemplo de teñido

En el siguiente ejemplo, la cromaticidad C* se comparó entre un proceso de teñido de acuerdo con la invención y un proceso de teñido que es idéntico pero que no implica el uso de sales de magnesio.

5 1. Composiciones analizadas

Composiciones	A1	A2	A3	A4
Catequina a)	0,420 g	0,420 g	0,420 g	0,420 g
Gluconato de manganeso b)	0,003 g	0,003 g	0,003 g	0,003 g
Sulfato de magnesio f)	0,18 g	-	ı	ı
Acetato de magnesio	-	0,32 g	-	-
tetrahidratado f)				
sal del Mar Muerto f)	-	-	1,492 mmol**	-
Gluconato de magnesio f)	-	-	-	0,29 g
Peróxido de hidrógeno* c)	1,2 g	1,2 g	1,2 g	1,2 g
Etanol	13,2 g	13,2 g	13,2 g	13,2 g
Propilenglicol	13,2 g	13,2 g	13,2 g	13,2 g
Agua	csp para 100	csp para 100	csp para 100	csp para 100
	mg	mg	mg	mg

(*) 0,144 g de solución acuosa de peróxido de hidrógeno de 167 volúmenes

(**) Sal del Mar Muerto que comprende 33 % en peso de cloruro de magnesio

Composición B (desarrollador)	Cantidad
Bicarbonato de sodio d)	2,6 g
Monoetanolamina e)	2 g
Agua desmineralizada	csp para 100 mg

2. Procedimiento:

. -·<u>-</u>

Cada composición A1, A2, A3 y A4 se aplica a mechones de cabello que comprenden el 90 % de cabellos blancos que se han ondulado permanentemente, en una proporción de 12 gramos de composición por gramo de cabello. Después la composición se deja reposar en los mechones durante 30 minutos a una temperatura de 50 °C.

10 Después de esto, el cabello impregnado se limpia mediante el uso de una toalla de papel absorbente para eliminar el exceso de composición.

Después, la composición **B** se aplica a cada uno de los mechones en una proporción de 4 gramos de composición por gramo de mechón. La composición B muestra un pH = 9,5. El tiempo de espera es de 10 minutos a temperatura 15 ambiente. Después el cabello se enjuaga con agua, se lava con un champú convencional y se seca debajo de una campana.

3. Resultados colorimétricos

20 La cromaticidad C* se compara entre un proceso de teñido de acuerdo con la invención y un proceso idéntico que no emplea la sal de magnesio.

El color de los mechones se evaluó en el sistema CIE L* a* b*, mediante el uso de un colorímetro Espectrofotómetro CM2600D de Minolta. En este sistema L* a* b*, los tres parámetros denotan, respectivamente, la intensidad del color (L*), el eje de color verde/rojo (a*) y el eje de color azul/amarillo (b*).

La cromaticidad se midió mediante los valores a* y b*, y se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

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

30

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

Los valores de la cromaticidad C* se dan en la tabla a continuación:

Resultados:	C*
Sin sales de magnesio (comparativo)	19,8
Sulfato de magnesio (invención)	21,5
Acetato de magnesio tetrahidratado (invención)	21,0
Gluconato de magnesio (invención)	23,2
Sal del Mar Muerto (invención)	21,3

35

Se encuentra que el proceso de teñido de acuerdo con la invención hace posible que se obtengan coloraciones más cromáticas que el proceso comparativo desprovisto de sal de metal f).

II. Ejemplo de teñido

En el siguiente ejemplo, se comparó la cromaticidad C* entre un proceso de teñido de acuerdo con la invención y un proceso de teñido que es idéntico pero que no implica el uso de una sal de molibdeno.

1. Composiciones analizadas

Composición	A5
Catequina a)	0,420 g
Gluconato de manganeso b)	0,003 g
Dímero de acetato de molibdeno f)	0,64 g
Peróxido de hidrógeno c)	1,2 g
Etanol	13,2 g
Propilenglicol	13,2 g
Agua	csp para 100 mg
Composición B (desarrollador)	Cantidad
Bicarbonato de amonio d)	2,6 g
Monoetanolamina e)	2 g
Agua desmineralizada	csp para 100 mg

2. Procedimiento:

10

25

5

La composición **A5** se aplica a mechones de cabello que comprenden 90 % de cabellos blancos que se han ondulado permanentemente, en una proporción de 12 gramos de composición por gramo de cabello. Después la composición se deja reposar en los mechones durante 30 minutos a una temperatura de 50 °C.

15 Después de esto, el cabello impregnado se limpia mediante el uso de una toalla de papel absorbente para eliminar el exceso de composición.

Después la composición **B** se aplica a los mechones en una proporción de 4 gramos de composición por gramo de mechón. La composición **B** muestra un pH = 9,5. El tiempo de espera es de 10 minutos a temperatura ambiente. 20 Después el cabello se enjuaga con agua, se lava con un champú convencional y se seca debajo de una campana.

3. Resultados colorimétricos

La cromaticidad C* se calcula de acuerdo con la ecuación (III) y sus valores se dan en la tabla a continuación:

Resultados:	C*
Sin sales de molibdeno (comparativo)	19,8
Dímero de acetato de molibdeno (invención)	21,5

Se encuentra que el proceso de teñido de acuerdo con la invención hace posible que se obtengan coloraciones más cromáticas que el proceso comparativo desprovisto de sal de metal f).

30 III. Ejemplo de teñido

En el siguiente ejemplo, la cromaticidad C* se comparó entre un proceso de teñido de acuerdo con la invención y un proceso de teñido que es idéntico pero que no implica el uso de una composición que comprende sales de calcio.

35 1. Composiciones analizadas

Composiciones	A6	A7	A8
Catequina a)	0,420 g	0,420 g	0,420 g
Gluconato de manganeso b)	0,003 g	0,003 g	0,003 g
Acetato de calcio monohidratado f)	0,26 g	-	-
Pirrolidonacarboxilato de calcio f)	-	0,44 g	-
Gluconato de calcio f)			0,64 g
Peróxido de hidrógeno c)	1,2 g	1,2 g	1,2 g
Etanol	13,2 g	13,2 g	13,2 g
Propilenglicol	13,2 g	13,2 g	13,2 g
Agua	csp para 100 mg	csp para 100 mg	csp para 100 mg

Composición B	Desarrollador
Bicarbonato de amonio d)	2,6 g
Monoetanolamina e)	2 g
Agua desmineralizada	csp para 100 mg

2. Procedimiento:

5 Cada composición **A6, A7** y **A8** se aplica a mechones de cabello que comprenden el 90 % de cabellos blancos que se han ondulado permanentemente, en una proporción de 12 gramos de composición por gramo de cabello. Después la composición se deja reposar en los mechones durante 30 minutos a una temperatura de 50 °C.

Después de esto, el cabello impregnado se limpia mediante el uso de una toalla de papel absorbente para eliminar el 10 exceso de composición.

Después la composición **B** se aplica a cada uno de los mechones en una proporción de 4 gramos de composición por gramo de mechón. La composición B muestra un pH = 9,5. El tiempo de espera es de 10 minutos a temperatura ambiente. Después el cabello se enjuaga con agua, se lava con un champú convencional y se seca debajo de una 15 campana.

3. Resultados colorimétricos

La cromaticidad C* se calcula de acuerdo con la ecuación (III) y los valores se dan en la tabla a continuación:

20

Resultados:	C*
Sin sales de calcio (comparativo)	19,8
Acetato de calcio monohidratado (invención)	23,7
Pirrolidonacarboxilato de calcio (invención)	21,2
Gluconato de calcio (invención)	21,8

Se encuentra que el proceso de teñido de acuerdo con la invención hace posible que se obtengan coloraciones más cromáticas que el proceso comparativo desprovisto de sal de metal f).

REIVINDICACIONES

- 1. Proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras humanas de queratina tales como el cabello, en el cual:
- una primera etapa consiste en aplicar a dichas fibras de queratina una composición que comprende los siguientes ingredientes:
- a) uno o más derivados de dihidroxiflavanol, representados por compuestos de la siguiente fórmula (I) y también
 10 sales ácidas orgánicas o inorgánicas de estos, isómeros ópticos, geométricos y tautoméricos de estos, y solvatos de estos tales como los hidratos:

15 en la cual:

5

- R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹, que son idénticos o diferentes, representan:
- un átomo de hidrógeno.
- 20 un átomo de halógeno,
 - un grupo hidroxilo,
 - un grupo (C₁-C₆)alquilo,
 - un grupo (C₁-C₆)alcoxi,
 - un grupo (C₁-C₆)alquiltio,
- 25 un grupo carboxilo,
 - un grupo alcoxicarbonilo,
 - un grupo amino opcionalmente sustituido,
 - un grupo alquenilo lineal o ramificado opcionalmente sustituido,
 - un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido,
- 30 un grupo arilo,
 - un grupo arilo sustituido,
 - un grupo que contiene uno o más átomos de silicio,
 - un grupo (di)((hidroxi)(C₁-C₆)alquil)amino,
 - un grupo -O-azúcar, tal como -O-glucósido,
- 35 un grupo R-Z-C(X)-Y- donde R representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆)alquilo, Y y Z, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un enlace, un átomo de oxígeno o azufre o un grupo -N(R')- donde R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆)alquilo, Y posiblemente que representa también un grupo (C₁-C₆)alquileno, y X que representa un átomo de oxígeno o azufre, o N-R" donde R" representa un átomo de hidrógeno o un grupo (C₁-C₆)alquilo;
- 40 se entiende que al menos dos radicales adyacentes elegidos de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ representan un grupo hidroxilo,
 - b) una o más sales de manganeso o una o más sales de zinc,
- 45 c) peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas de generación de peróxido de hidrógeno, y
 - f) una o más sales de metal elegidas de sales de magnesio, sales de molibdeno y sales de calcio;
 - y después, una segunda etapa consiste en aplicar a dichas fibras de queratina una composición que comprende los siguientes ingredientes:
 - d) uno o más (bi)carbonatos o uno o más sistemas de generación de (bi)carbonato, y
 - e) uno o más agentes alcalinizantes distintos del(de los) bicarbonato(s);

se entiende que:

55

- al menos una de las composiciones usadas durante dicho proceso de teñido tiene un pH alcalino, es decir, mayor que 7, y
- la composición que comprende el ingrediente a) es acuosa.
- 5 2. Proceso de teñido de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el(los) derivado(s) de dihidroxiflavanol se elige(n) de derivado(s) natural(es) de dihidroxiflavanol.
- 3. Proceso de teñido de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el(los) derivado(s) de dihidroxiflavanol se elige(n) de:
- dihidroxiflavanoles tales como galato de catequina y epicatequina, sus oligómeros y polímeros denominados proantocianidoles o taninos condensados tales como teaflavina, teaflavina 3'-O-galato, teaflavina 3,3'-O-digalato y proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1;
- y mezclas de los compuestos anteriores.
- Proceso de teñido de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 2 o 3, caracterizado porque el(los) derivado(s) natural(es) de dihidroxiflavanol se elige(n) de extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas y de frutas.
- 20 5. Proceso de teñido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**:
 - las sales de manganeso se eligen de:
- 25 i) óxidos de manganeso y

10

35

50

- ii) haluros, sulfatos, fosfatos, nitratos y percloratos, sales de ácido carboxílico, tales como gluconatos, y también mezclas de estos, y
- las sales de zinc se eligen de sulfato de zinc, gluconato de zinc, cloruro de zinc, lactato de zinc, acetato de zinc, 30 glicinato de zinc y aspartato de zinc;
 - y, más particularmente, las sales b) son sales de ácido carboxílico de manganeso.
 - 6. Proceso de teñido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ingrediente c) es peróxido de hidrógeno o peróxido de hidrógeno de urea.
 - 7. Proceso de teñido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el(los) (bi)carbonato(s) es(son) (bi)carbonato(s) de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio.
- 8. Proceso de teñido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** 40 **porque** el(los) agente(s) alcalino(s) distinto(s) del(de los) bicarbonato(s) se elige(n) de:
 - amoniaco acuoso,
 - alcanolaminas
 - etilendiaminas oxietilenadas,
- 45 etilendiaminas oxipropilenadas,
 - hidróxidos inorgánicos u orgánicos,
 - silicatos de metal alcalino,
 - aminoácidos, y
 - los compuestos de la fórmula (III) a continuación:

 R_a $N \cdot W \cdot N$ R_d (III)

en cuya fórmula (III):

- 55 W es un grupo (C₁-C₈)alquileno divalente, preferentemente un grupo propileno, opcionalmente sustituido en particular por un grupo hidroxilo o un radical C₁-C₄ alquilo;
 R_a, R_b, R_c y R_d, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical C₁-C₄ alquilo o C₁-
 - Ra, Rb, Rc y Rd, que son identicos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical C1-C4 alquilo o C1-C4 hidroxialquilo;
- 60 preferentemente, el(los) agente(s) alcalino(s) e) se elige(n) de alcanolaminas, en particular monoetanolamina.

- 9. Proceso de teñido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**:
- las sales de magnesio se eligen de hidróxidos de magnesio, haluros de magnesio, sulfatos de magnesio, nitratos 5 de magnesio, sales de ácido carboxílico de magnesio, y fosfatos de magnesio,
 - las sales de molibdeno se eligen de:
- i) haluros binarios de molibdeno de estados de oxidación (II) a (VI), hexacoordinados con 6 halógenos de Mo(V), (IV) y (III), los átomos de molibdeno que se unen mediante enlaces de halógeno tal como haluro de Mo(II), que contiene grupos [Mo₆Hal₈]⁴⁺ unidos a átomos de halógeno para dar Mo₆Hal₁₂ con los Hal, que son idénticos o diferentes, que representan un átomo de halógeno, y más particularmente Hal representa CI;
 - ii) tetrahaluros de molibdeno (Hal')₄Mo con los Hal', que son idénticos o diferentes, que corresponden a un átomo de halógeno;
 - iii) derivados de sulfuro de molibdeno elegidos de:

15

- disulfuros de molibdeno [1317-33-5], sulfuros de molibdeno(IV), MoS₂;
- sesquisulfuro de molibdeno [12033-33-9]; trisulfuros de dimolibdeno(III), Mo₂S₃;
- iv) dímero de acetato de molibdeno [14221-06-8],

- las sales de calcio se eligen de hidróxidos de calcio, sulfatos de calcio, haluros de calcio, carboxilatos de calcio, fosfatos de calcio, boratos de calcio y carbonatos de calcio.
- 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual las fibras de 25 queratina se limpian y/o se secan y/o se enjuagan mecánicamente antes de llevar a cabo la etapa que comprende la aplicación de la composición que comprende los ingredientes d) y e) como se definió de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1, 7 u 8.
- 11. Composición cosmética para el teñido de fibras de queratina que contiene los compuestos a), b), c), 30 d), e) y f) como se definió de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, y agua o una mezcla de agua y de uno o más disolventes orgánicos, se entiende que el pH de la composición es alcalino, es decir, mayor que 7, y preferentemente entre 8 y 12.
- 12. Uso de una o más sales de metal como se definió de acuerdo con la Reivindicación 9 en una 35 composición de teñido que comprende uno o más derivados de dihidroxiflavanol como se definió de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 para mejorar la cromaticidad de las fibras de queratina, en particular fibras humanas de queratina tales como el cabello.