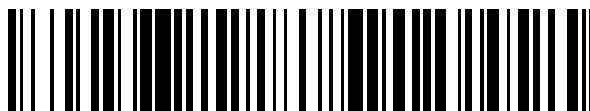


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 111**

51 Int. Cl.:

<b>A61K 8/34</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/49</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/97</b>	(2007.01)
<b>A61K 8/19</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/25</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/29</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/28</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/26</b>	(2006.01)
<b>A61Q 5/10</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2010 PCT/FR2010/052841**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2011 WO11086282**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 10810856 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2515837**

54 Título: **Composición que comprende al menos un derivado de ortodifenol, un derivado metálico particular y un agente alcalinizante, para teñir las fibras queratínicas**

30 Prioridad:

**01.02.2010 US 300117 P**  
**23.12.2009 FR 0959515**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RONDOT, CHRISTOPHE;**  
**SABELLE, STÉPHANE;**  
**CAVEZZA, ALEXANDRE y**  
**MANFRE, FRANCO**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 709 111 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 que comprende al menos un derivado de ortodifenol, un derivado metálico particular y un agente alcalinizante, para teñir las fibras queratínicas

5 La invención tiene por objeto una composición que comprende a) al menos un derivado de ortodifenol diferente de los derivados con unidades de indol, b) al menos un derivado metálico particular, c) al menos un agente alcalinizante seleccionado entre las alcanolaminas y los (bi) carbonatos; un procedimiento de coloración de fibras queratínicas por tratamiento de dichas fibras que utiliza los ingredientes a), b) y c) y su utilización para teñir las fibras queratínicas.

10 Se conoce obtener unas coloraciones denominadas "permanentes" con unas composiciones tintóreas que contienen unos precursores de colorante de oxidación, denominados generalmente bases de oxidación, tales como unas orto- o para-fenilendiaminas, unos orto o para-aminofenoles y unos compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son unos compuestos incoloros o poco coloreados que, asociados a unos productos oxidantes, pueden dar lugar, mediante un proceso de condensación oxidativa, a compuestos coloreados. Se sabe también que se puede hacer variar los matices obtenidos asociando estas bases de oxidación con acopladores o modificadores de coloración, siendo estos últimos seleccionados en particular entre las meta-diaminas aromáticas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles y algunos compuestos heterocíclicos tales como unos compuestos indólicos. Este procedimiento de coloración por oxidación consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas unas bases o una mezcla de bases y de acopladores con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o agua oxigenada) a título de oxidante, en dejar difundir y después en aclarar las fibras. Las coloraciones resultantes son permanentes, potentes y resistentes a los agentes exteriores, en particular a la luz, a la intemperie, a los lavados, a la transpiración y a las fricciones.

15 Sin embargo, las coloraciones capilares comerciales que los contienen pueden presentar unos inconvenientes como el manchado, los problemas de olor, de comodidad y de degradación de las fibras queratínicas. Este es particularmente el caso con las coloraciones de oxidación.

20 En el campo de la coloración, se conoce también teñir unas materias queratínicas, tales como el cabello o la piel, a partir de compuestos ortodifenoles en presencia de una sal metálica, en particular Mn y/o Zn. En particular, los solicitantes de las patentes FR 2814943, FR 2814945, FR 2814946, FR 2814947, proponen unas composiciones para la coloración de la piel o de las fibras queratínicas, que comprenden un precursor de colorante que contiene al menos un ortodifenol, unas sales y óxidos de Mn y/o Zn, unos alcalinos de tipo hidrogenocarbonato en una relación particular Mn, Zn/hidrogenocarbonato y eventualmente una enzima. Según estos documentos, es posible obtener unas coloraciones intensas liberándose del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, las coloraciones obtenidas son insuficientemente intensas, en particular en el caso de las fibras capilares.

25 Se conoce también utilizar unos metales para mejorar la coloración del cabello en cantidades de metales del mismo orden de magnitud que el de los colorantes utilizando un procedimiento de mordentado. Sin embargo, este procedimiento presenta en general el inconveniente de no respetar siempre la cosmética de la fibra queratínicas.

30 Además, se conoce utilizar un ortodifenol tal como el 4-meticatecol y una sal de cobre de tipo acetato de cobre para teñir el cabello con persulfato (EP 0 664 114). Sin embargo, las coloraciones obtenidas no son del todo satisfactorias, especialmente en términos de homogeneidad de la coloración, de la cromaticidad y/o de la subida del color.

35 Existe por lo tanto una necesidad real de desarrollar procedimientos de coloraciones que permitan obtener unas coloraciones potentes a partir de ortodifenoles, especialmente a partir de extracto natural rico en ortodifenoles, limitando al mismo tiempo la decoloración de las fibras queratínicas. En particular, existe la necesidad de obtener unas coloraciones menos agresivas para el cabello y al mismo tiempo que resistan a los agentes exteriores (luz, intemperie, champús), que sean persistentes y/o homogéneas, con baja selectividad de la coloración entre la raíz y la punta, permaneciendo al mismo tiempo fuertes y/o cromáticas. Se busca también que las coloraciones obtenidas permanezcan naturales, especialmente en los reflejos dorados.

40 Este objetivo se alcanza mediante la presente invención, que tiene por objeto un procedimiento de coloración de las fibras queratínicas, en el que dichas fibras se tratan mediante:

- 45 a) uno o varios derivados de ortodifenol diferentes de los derivados con unidades de indol,
- b) uno o varios derivados metálicos seleccionados entre las sales metálicas, complejos metálicos, óxidos metálicos, oxaniones metálicos, sus formas soportadas, sus hidratos y sus mezclas para los cuales el o los metales se seleccionan entre:
  - 50 i) el oro (Au),
  - 55 ii) el molibdeno (Mo),

iii) los óxidos de plata (Ag) I y II, las sales de Ag I y II seleccionadas entre los halogenuros de plata, el sulfato de Ag,  $[R^1-C(O)O]_nAg$  con  $n=1$  o  $2$ , representando  $R^1$  un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ) tal como el acetato de Ag, el lactato de Ag, los complejos de plata tales como las metaloporfirinas de Ag I, las ftalocianinas de Ag I o las clorofilinas Ag I,

5 iv) el tungsteno (W),

v) el vanadio (V),

vi) el rutenio (Ru),

10

vii) las metaloporfirinas de Mg II, las ftalocianinas de Mg II, las clorofilinas de Mg II, las clorofilas de Mg II,

ix) el renio (Re),

15 x) el titanio (Ti),

xi) el silicio (Si),

xii) los óxidos de estaño,

20

xiii) el circonio (Zr),

xiv) el niobio (Nb),

25 xv) el indio (In),

xvi) el selenio (Se), y

30

c) uno o varios agentes alcalinizantes seleccionados entre las alcanolaminas y los (bi)carbonatos;

entendiéndose que el pH al final del procedimiento es alcalino, o bien superior a 7 y preferentemente comprendido entre 8 y 12. Particularmente comprendido entre 8 y 10,5.

35

Otro objeto de la invención se refiere a una composición cosmética para la coloración de las fibras queratínicas que comprende:

- uno o varios ingredientes a) tales como se han definido anteriormente;

40

- uno o varios ingredientes b) tales como se han definido anteriormente; y

- uno o varios ingredientes c) tales como se han definido anteriormente;

O una composición cosmética tal como se utiliza en el procedimiento de coloración que comprende:

45

- uno o varios ingredientes a) tales como se han definido anteriormente;

- uno o varios derivados de oro tal como se ha definido anteriormente

50

entendiéndose que el pH de las composiciones es superior a 7 y preferentemente comprendido entre 8 y 12. Particularmente comprendido entre 8 y 10,5.

Otro objeto de la invención se refiere a un dispositivo de varios compartimientos que comprenden los ingredientes a) a c) tales como se han definido anteriormente.

55

Otro objeto de la invención se refiere a la utilización para la coloración de las fibras queratínicas tales como el cabello de la asociación de a) a c) tales como se han definido anteriormente o de la asociación a) tal como se ha definido anteriormente y b) uno o varios derivados de oro.

60

El procedimiento según la invención presenta la ventaja de teñir las fibras queratínicas humanas, con unos resultados de coloraciones potentes, cromáticos, resistentes a los lavados, a la transpiración, al sebo, y a la luz, y además duradero sin alteración de dichas fibras. Además, las coloraciones obtenidas a partir del procedimiento dan unos colores homogéneos de la raíz a la punta de una fibra (baja selectividad de coloración).

a) derivado de ortodifenol:

65

Un modo particular de la invención se refiere a unos derivados de ortodifenoles o mezclas de compuestos que

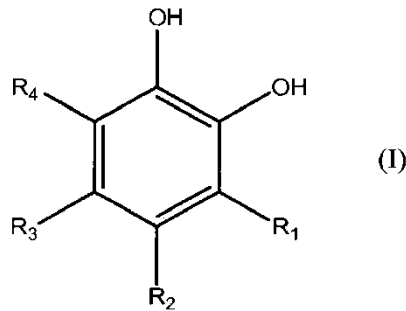
comprenden al menos un anillo aromático, preferiblemente un anillo bencénico, que comprende al menos dos grupos hidroxilo (OH) portados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático que no son unos derivados autooxidables con una unidad de indol. Más particularmente, son diferentes del 5,6-dihidroxiindol.

5 El anillo aromático puede ser más particularmente un anillo arilo condensado o heteroaromático condensado, por ejemplo que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos, tal como el benceno, el naftaleno, el tetrahidronaftaleno, el indano, el indeno, el antraceno, el fenantreno, el isoindol, la indolina, la isoindolina, el benzofurano, el dihidrobenzofurano, el cromano, el isocromano, el cromeno, el isocromeno, la quinoleína, la tetrahydroquinoleína y la isoquinoleína, comprendiendo dicho anillo aromático al menos dos grupos hidroxilo portados  
10 por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. Preferiblemente, el anillo aromático de los derivados ortodifenoles según la invención es un anillo bencénico.

Por anillo condensado, se entiende que al menos dos anillos saturados o insaturados, heterocíclicos o no, presentan un enlace común, es decir que al menos un anillo esté acoplado a otro anillo.

15 Los ortodifenoles según la invención puede ser salificados o no. Pueden también encontrarse en forma de aglígona (sin azúcar enlazado) o en forma de compuestos glicosilados.

Más particularmente, el derivado de ortodifenol a) representa un compuesto de fórmula (I), o uno de estos  
20 oligómeros, en forma salificada o no:



fórmula (I) en la que los sustituyentes:

25 \* R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, representan:

- un átomo de hidrógeno,
- 30 - un átomo de halógeno,
- un radical hidroxilo,
- un radical carboxilo,
- 35 - un radical carboxilato de alquilo o alcóxicarbonilo,
- un radical amino eventualmente sustituido,
- 40 - un radical alquilo lineal o ramificado eventualmente sustituido,
- un radical alqueno lineal o ramificado eventualmente sustituido,
- un radical cicloalquilo eventualmente sustituido,
- 45 - un radical alcoxi,
- un radical alcóxialquilo,
- 50 - un radical alcóxiarilo, pudiendo el grupo arilo estar eventualmente sustituido,
- un radical arilo,
- un radical arilo sustituido,
- 55 - un radical heterocíclico, saturado o no, portador o no de una carga catiónica o aniónica, eventualmente sustituido

y/o eventualmente condensado con un anillo aromático, preferentemente bencénico, estando dicho anillo aromático eventualmente sustituido, particularmente por uno o varios grupos hidroxilo o glicosiloxi,

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

\* en la que dos de los sustituyentes portados por dos átomos de carbono adyacentes  $R_1 - R_2$ ,  $R_2 - R_3$ , o  $R_3 - R_4$  forman, junto con los átomos de carbono que los portan, un anillo saturado o insaturado, aromático o no, que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos y eventualmente condensado con uno o varios anillos saturados o insaturados que contienen eventualmente uno o varios heteroátomos. Particularmente,  $R_1$  a  $R_4$  forman, conjuntamente, de uno a cuatro anillos.

Un modo de realización particular de la invención se refiere a derivados de ortodifenoles de fórmula (I) de los cuales dos sustituyentes adyacentes  $R_1 - R_2$ ,  $R_2 - R_3$  o  $R_3 - R_4$  no pueden formar, con los átomos de carbono que los portan, un radical pirrolilo. Más particularmente,  $R_2$  y  $R_3$  no pueden formar un radical pirrolilo condensado al anillo bencénico que lleva los dos hidroxilo.

Los anillos saturados o insaturados, eventualmente condensados, pueden también estar eventualmente sustituidos.

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

Los radicales alqueno son unos radicales hidrocarbonados, lineales o ramificados, insaturados de  $C_2 - C_{20}$ ; preferentemente que comprenden al menos un doble enlace, tales como etileno, propileno, butileno, pentileno, metil-2-propileno y decileno.

Los radicales arilo son unos radicales carbonados mono- o policíclicos, condensados o no, que comprenden preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono y de los cuales al menos un anillo es aromático; preferiblemente seleccionados entre el radical arilo, fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno y tetrahidronaftilo.

Los radicales alcoxi son unos radicales alquil-oxi con alquilo tal como se ha definido anteriormente, preferentemente de  $C_1 - C_{10}$  tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.

Los radicales alcoxi-alquilo son preferentemente los radicales alcoxi ( $C_1 - C_{20}$ )-alquilo ( $C_1 - C_{20}$ ), tales como metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, etc.

Los radicales cicloalquilo son, en general, los radicales cicloalquilo de  $C_4 - C_8$ , preferentemente los radicales ciclopentilo y ciclohexilo. Los radicales cicloalquilo pueden ser unos radicales cicloalquilo sustituidos, en particular por unos grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina y cetona.

Los radicales alquilo o alqueno, cuando están eventualmente sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono, seleccionado entre:

- un átomo de halógeno;

- un grupo hidroxilo;

- un radical alcoxi de  $C_1 - C_2$ ;

- un radical alcoxycarbonilo de  $C_1 - C_{10}$ ;

- un radical (poli)-hidroxialcoxi de  $C_2 - C_4$ ;

- un radical amino;

- un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;

- un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo ( $C_1 - C_4$ ), preferiblemente metilo;

- un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de  $C_1 - C_6$  eventualmente portadores de al menos:

\* un grupo hidroxilo,

\* un grupo amino eventualmente sustituido con uno o dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> eventualmente sustituidos, pudiendo dichos radicales alquilo formar con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido, que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,

5 \* un grupo amonio cuaternario -N<sup>+</sup>R'R''R''', M<sup>-</sup> para el cual R', R'', R''', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y M<sup>-</sup> representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente,

10 \* o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferiblemente metilo;

- un radical acilamino (-NR-COR') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; un radical carbamoilo ((R)<sub>2</sub>N-CO-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'SO<sub>2</sub>-NR-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo,

- un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);

25 - un grupo ciano;

- un grupo nitro;

30 - un grupo carboxi o glicosilcarbonilo;

- un grupo fenilcarbonilo eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo;

- un grupo glicosiloxi; y

35 - un grupo fenilo eventualmente sustituido con uno o varios grupos hidroxilo.

Los radicales arilos o heterocíclicos o la parte arilo o heterocíclica de los radicales, cuando están eventualmente sustituidos, pueden estar sustituidos por al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono, seleccionado entre:

40 - un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, eventualmente sustituido con uno o varios radicales seleccionados entre los radicales hidroxilo, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, (poli)-hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, eventualmente portadores de al menos un grupo hidroxilo o, pudiendo formar los dos radicales, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, preferentemente de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, eventualmente sustituido que comprende eventualmente otro heteroátomo idéntico o diferente del nitrógeno;

- un átomo de halógeno;

50 - un grupo hidroxilo;

- un radical alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

- un radical alcoxycarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

55 - un radical (poli)-hidroxialcoxi de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

- un radical amino;

60 - un radical heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros;

- un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolio, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferiblemente metilo;

65 - un radical amino sustituido por uno o dos radicales alquilo, idénticos o diferentes, de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> eventualmente portadores de al menos:

\* un grupo hidroxilo,

5 \* un grupo amino eventualmente sustituido por uno o dos radicales alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> eventualmente sustituidos, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado eventualmente sustituido que comprende eventualmente al menos otro heteroátomo diferente o no del nitrógeno,

10 \* un grupo amonio cuaternario -N<sup>+</sup>R'R''R''', M<sup>-</sup> para el cual R', R'', R''', idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y M<sup>-</sup> representa el contraión del ácido orgánico, mineral o del halogenuro correspondiente,

15 \* o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros eventualmente catiónico, preferiblemente imidazolilo, y eventualmente sustituido por un radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferiblemente metilo;

20 - un radical acilamino (-NR-COR') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>; un radical carbamoilo ((R)<sub>2</sub>N-CO-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo; un radical alquilsulfonilamino (R'SO<sub>2</sub>-NR-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical fenilo; un radical aminosulfonilo ((R)<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>-) en el que los radicales R, idénticos o no, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> eventualmente portador de al menos un grupo hidroxilo,

25 - un radical carboxílico en forma ácida o salificada (preferentemente con un metal alcalino o un amonio, sustituido o no);

- un grupo ciano;

30 - un grupo nitro;

- un grupo polihalogenoalquilo, preferiblemente el trifluorometilo;

35 - un grupo carboxi o glicosilcarbonilo;

- un grupo fenilcarbonilo eventualmente sustituido por uno o varios grupos hidroxilo;

- un grupo glicosiloxi; y

40 - un grupo fenilo eventualmente sustituido por uno o varios grupos hidroxilo.

Por radical glicosilo se entiende un radical procedente de un mono o polisacárido.

45 Los radicales que contienen uno o varios átomos de silicio son preferentemente unos radicales poli-dimetilsiloxano, poli-difenilsiloxano, poli-dimetilfenilsiloxano, estearoxi-dimeticona.

50 Los radicales heterocíclicos son en general unos radicales que comprenden en al menos un anillo uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N y S, preferentemente O o N, eventualmente sustituidos con en particular uno o varios grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina o cetona. Estos anillos pueden contener uno o varios grupos oxo sobre los átomos de carbono del heterociclo.

Entre los radicales heterocíclicos utilizables, se pueden citar los grupos furilo, piranilo, pirolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo, tienilo.

55 Más preferentemente aún, los grupos heterocíclicos son unos grupos condensados tales como unos grupos benzofuranilo, cromanilo, xantenilo, indolilo, isoindolilo, quinolilo, isoquinolilo, cromanilo, isocromanilo, indolinilo, isoindolinilo, cumarinilo, isocumarinilo, pudiendo estos grupos estar sustituidos, en particular por uno o varios grupos OH.

60 Los ortodifenoles útiles en el procedimiento de la invención pueden ser naturales o sintéticos. Entre los ortodifenoles naturales se incluyen los compuestos que pueden estar presentes en la naturaleza y que son reproducidos por (hemi)síntesis química.

65 Las sales de los ortodifenoles de la invención pueden ser unas sales de ácidos o de bases. Los ácidos pueden ser minerales u orgánicos. Preferentemente, el ácido es el ácido clorhídrico, que da lugar a los cloruros.

Las bases pueden ser minerales u orgánicas. Particularmente, las bases son unos hidróxidos alcalinos tales como la sosa, que da lugar a sales de sodio.

5 Según un modo de realización particular de la invención, la composición comprende como ingrediente i) uno o varios derivados de ortodifenoles sintéticos que no existen en la naturaleza.

Según otro modo de realización preferido de la invención, el procedimiento de coloración de las fibras queratínicas utiliza como ingrediente a) uno o varios derivados de ortodifenoles naturales.

10 Más particularmente, los ortodifenoles utilizables en el procedimiento de la invención según i) son, en particular:

- los flavanoles como la catequina y el galato de epicatequina,

15 - los flavonoles como la quercetina,

- las antocianidinas como la cianidina, la delfinidina, la petunidina,

- las antocianinas o los antocianos, como la mirtilina,

20 - los ortohidroxibenzoatos, por ejemplo las sales de ácido gálico,

- las flavonas como la luteolina,

25 - los hidroxiestilbenos, por ejemplo, el tetrahidroxi-3,3',4,5'-estilbeno, eventualmente oxilados (por ejemplo glucosilados),

- la 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

30 - la 2,3-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

- la 4,5-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

- los dihidroxicinamatos tales como el ácido cafeico y el ácido clorogénico,

35 - las ortopolihidroxicumarinas,

- las ortopolihidroxi-isocumarinas,

- las ortopolihidroxicumaronas,

40 - las ortohidroxi-isocumaronas,

- las ortopolihidroxicalconas,

45 - las ortopolihidroxicromonas,

- las ortopolihidroxiquinonas,

- las ortopolihidroxixantonas,

50 - el 1,2-dihidroxibenceno y sus derivados,

- el 1,2,4-trihidroxibenceno y sus derivados,

55 - el 1,2,3-trihidroxibenceno y sus derivados,

- el 2,4,5-trihidroxitolueno y sus derivados,

- las proantocianidinas y en particular las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,

60 - las proantocianinas,

- el ácido tánico,

65 - el ácido elágico,



- y las mezclas de los compuestos anteriores.

5 Cuando los precursores de coloración presentan unas formas D y L, las dos formas pueden ser utilizadas en las composiciones según la invención, así como los racémicos.

10 Según un modo de realización, los ortodifenoles naturales proceden de extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas utilizadas en su totalidad o parcialmente. En particular, en lo que se refiere a las plantas, los extractos proceden de plantas o de parte de plantas tales como frutos, incluyendo los cítricos, los vegetales, los árboles, los arbustos. Se puede utilizar también unas mezclas de estos extractos, ricos en ortodifenoles, tales como se han definido anteriormente.

Preferentemente, el o los ortodifenoles naturales de la invención proceden de extractos de plantas o de partes de plantas.

15 En el sentido de la invención, se asimilarán dichos extractos en su conjunto como compuesto a).

Los extractos son obtenidos por extracción de diversas partes de plantas tales como, por ejemplo, la raíz, la madera, la corteza, la hoja, la flor, el fruto, la semilla, la vaina, la cáscara.

20 Entre los extractos de plantas, se pueden citar los extractos de hojas de té, de rosa.

Entre los extractos de fruta, se pueden citar los extractos de manzana, de uva (en particular de pepitas de uva), o los extractos de haba y/o mazorcas de cacao.

25 Entre los extractos de vegetales, se pueden citar los extractos de patata, de cáscara de cebolla.

Entre los extractos de madera de árboles, se pueden citar los extractos de corteza de pino, los extractos de madera de Campeche.

30 Se pueden utilizar también unas mezclas de extractos vegetales.

Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados de ortodifenoles son unos extractos naturales, ricos en ortodifenoles. Según un modo preferido, el o los derivados de ortodifenoles son únicamente unos extractos naturales.

35 Los extractos naturales según la invención pueden presentarse en forma de polvos o de líquidos. Preferentemente, los extractos de la invención se presentan en forma de polvos.

40 Según la invención, el o los derivados de ortodifenoles sintéticos, naturales y/o e o los extractos naturales utilizados como ingredientes i) en una o varias composiciones útiles en el procedimiento según la invención representan preferentemente del 0,001 al 20% en peso del peso total de la o de las composiciones que contienen el o los ortodifenoles o el o los extractos.

45 En lo que se refiere a los ortodifenoles puros, el contenido en la o las composiciones que los contiene está comprendido entre el 0,001 y el 5% en peso de cada una de estas composiciones.

En lo que se refiere a los extractos, el contenido en la o las composiciones que contiene los extractos tal cual está comprendido preferentemente entre el 0,5 y el 20% en peso de cada una de estas composiciones.

50 b) derivado(s) metálico(s)

55 El procedimiento de la invención utiliza uno o varios derivados metálico(s) b) que catalizan la oxidación por el oxígeno del aire. Estos derivados se seleccionan entre las sales metálicas, los complejos metálicos, los óxidos metálicos, los oxaniones metálicos, los hidratos y sus formas soportadas para las cuales los metales son i) Au; ii) Mo; iii) Ag; iv) W; v) V; vi) Ru; vii) Mg; ix) Re; x) Ti; xi) Si; xii) Sn; xiii) Zr; xiv) Nb; xv) In; xvi) Se; xvii) Al tales como se han definido anteriormente, particularmente estos derivados no pueden representar ni el halogenuro de Sn, ni el halogenuro de Al; ni el nitrato de Ag.

60 Por "sal metálica" se entiende un compuesto diferente de las aleaciones, es decir la sal está constituida de un metal combinado con algunos elementos no metálicos.

65 La formación de las sales metálicas resulta de un ataque oxidante. El metal está oxidado en una especie catiónica y se combina entonces con una especie aniónica para dar una sal. Esta formación tiene lugar aplicando los principios y reacción de oxidorreducción (reacción química durante la cual se produce una transferencia de electrones en la que el átomo que capta los electrones se denomina "oxidante"; el que los cede, "reductor"); o por reacciones de

intercambio químico entre una sal y otra sal o un ácido, en presencia o no de oxígeno del aire. Estas reacciones son conocidas por el experto en la materia.

Preferiblemente, las sales según la invención son solubles en agua a una proporción de al menos 0,0001 g/l.

Las sales de metales según la invención pueden introducirse en forma sólida en las composiciones o bien proceder de un agua natural, mineral o termal, rica en estos iones o también de agua de Mar (Mar muerto en particular). Pueden también proceder de compuestos minerales como los extractos vegetales que los contienen (véase por ejemplo el documento de patente FR 2 814 943).

Por "*complejo metálico*" o "*coordination compounds*" se entienden unos sistemas en los que el ion metálico, el átomo central, está unido químicamente a uno o varios donantes de electrón (ligandos). Un ligando que comprende diferentes grupos coordinantes (capaz de coordinación con un metal) da unos compuestos metálicos que responden a unos principios de esfera de coordinación con un número de electrones determinados (complejos internos o quelatos) – véase Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, "Metal complex dyes", 2005, p. 1-42 – Más particularmente por complejo metálico, se entiende:

i) unos colorantes metálicos o "*metal-complex dyes*" que son unos colorantes complejados procedentes de colorantes azoicos, azometínicos, hidrazono, formazanos (libres, bidentados, tridentados, cuatridentados) tales como los descritos en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, "Metal complex dyes", 2005, p. 1-42, que comprenden preferiblemente Cu y Mg;

ii) los compuestos de tipo "*aza[18]anulenos*" o también denominados "*(metal)porfirinas*" y "*ftalocianinas*" que contienen 4 y 8 átomos de nitrógeno respectivamente comprendidos en el perímetro del macroanillo – véase el trabajo "Color Chemistry," H. Zollinger, 3ª Ed., Wiley-VCH, 2003, capítulo 5. Aza[18]annulenes, p. 123-160. El ion metálico se encuentra entonces en el centro de dicho macroanillo unido por coordinación con 2 átomos de hidrógenos a los átomos de nitrógeno de pirroles, pudiendo el metal estabilizarse por uno o varios ligandos bidentados o no; siendo el ion metálico preferiblemente el  $Mg^{2+}$  o  $Cu^{2+}$ ;

particularmente el complejo metálico es:

- una "*metaloporfirina*" constituida de un esqueleto de 4 grupos pirroles que están unidos en su posición  $\alpha, \alpha'$  por 4 grupos metinos y contienen 16 átomos hibridados  $sp^2$ , que complejan un metal tal como Cu, Mg, o

- una "*clorina*" (que corresponde a una porfirina de la cual un doble enlace C=C externo de un grupo pirrolo se ha reducido) complejado a un metal preferiblemente  $Mg^{2+}$  tal como el cromóforo de la clorofila: la clorofilina;

iii) las "*ftalocianinas*" análogas tetraaza de tetrabenzoporfirinas, tales como el Monastral Fast Blue B (C.I. Pigment Blue 15); Monastral Fast Blue G (C.I. Pigment Blue 16) (véase "Color Chemistry," H. Zollinger, 3ª Ed., Wiley-VCH, 2003, capítulo 5. Aza[18]annulenes, p. 140); los derivados sulfonilados Sirius light Turquoise Blue G (C.I. Direct Blue 86, ácido ftalocianina tetrasulfónico de cobre) y las "*ftalocianinas*" tales como se describen en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, "Ftalocianinas", 2005, p. 1-34 que comprenden Cu y Si.

Por "*óxido(s) metálico(s)*" se entienden los compuestos de fórmula genérica  $A_xO_y$  con **A** representando un elemento metálico y  $1 \leq x \leq 4$  y  $1 \leq y \leq 12$

Por "*oxanión(es) metálico(s)*" se entienden los compuestos de fórmula genérica  $Z_zA_xO_y$  con **A** representado un elemento metálico, **Z** representando un metal alcalino tal como Li, Na, K o un átomo de hidrógeno o un ion amonio, y  $1 \leq z \leq 6$ ,  $1 \leq x \leq 4$  y  $1 \leq y \leq 12$

Por "*forma(s) soportada(s)*" se entienden las formas en las que el derivado metálico b) está impregnado sobre un material denominado "soporte". Los soportes eventuales de estos derivados metálicos se pueden seleccionar entre el carbón, la sílice, la alumina, unos polímeros eventualmente cargados que comprenden unos contra-iones o contra-cationes (contra-cación o contra-anión de la especie metálica). A título de ejemplo, los polímeros pueden ser el polietilenglicol (PEG) y el poliestireno.

1) Según otro modo de realización fuera de la invención el o los derivados metálicos pueden también seleccionarse entre el o los derivados de cobre siguientes:

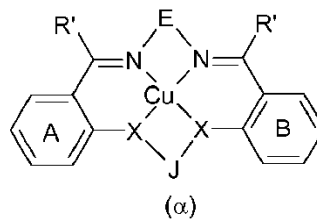
i) los óxido(s) de cobre (Cu) de grado de oxidación I o II (Cu I o II);

ii) los complejos metálicos de cobre tales como las metaloporfirinas de Cu I y II, las ftalocianinas y las clorofilinas de cobre;

iii) las sales de Cu I y II seleccionadas entre:

- a) los halogenuros de Cu II de fórmula **CuHal(R<sup>2</sup>)** con Hal representando un átomo de halógeno, y R<sup>2</sup> representando un grupo hidroxilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), o R<sup>1</sup>-C(O)O- con R<sup>1</sup> representando un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>),
- 5 b) los alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)carboxilatos de Cu II tales como el acetato de Cu,
- c) los ((C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)alquil)sulfatos de Cu tales como el laurilsulfato de Cu amoniacal,
- d) los (bi)carbonato de Cu tal como el carbonato de Cu,
- 10 e) los alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>) policarboxilatos de Cu II tales como el citrato de Cu Cu<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, el succinato de Cu,
- f) los alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)policarboxilatos de Cu II con el grupo alquilo eventualmente interrumpido por uno o más heteroátomos tal como el átomo de nitrógeno como el edetato de Cu,
- 15 g) los (poli)hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)carboxilatos de Cu II tales como gluconato de Cu, el glicocolato de Cu, el lactato de Cu,
- h) los heterocicloalquilcarboxilatos tales como el pidolato de Cu,
- 20 i) el desoxiribonucleato de Cu,
- j) el oxalato de Cu,
- k) los [(poli)(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)alquil](poli)fosfatos de Cu tales como el difosfato de Cu,
- 25 *iv*) los complejos metálicos del Cu (I) o (II) que comprenden unos ligandos particularmente aquellos con ligandos mono, di, tri o tetra funcionalizados tales como:

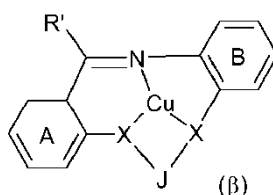
- a) los complejos de Cu(II) de ligando bisazometino de fórmula (α) siguiente:
- 30



así como sus hidratos, fórmula (α) en la que:

- 35 ◦ E representa una cadena divalente alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) lineal o ramificada eventualmente sustituida por unos grupos oxo, o alquilenos (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) lineal o ramificada,
- o bien J está presente y representa un grupo tal como se define para E y en este caso X representa un heteroátomo seleccionado entre N y P;
- 40 ◦ o bien J está ausente y X representa un heteroátomo tal como O, S, N(R'), o P(R') con R' representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) lineal o ramificado,
- 45 ◦ A y B, idénticos o diferentes, son unos grupos arilo eventualmente sustituidos, o heteroarilo eventualmente sustituidos; y
- R' es tal como se define para N(R') y P(R');

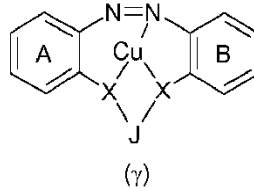
- b) los complejos de Cu(II) de ligando azometino tales como aquellos de fórmula (β) siguiente:
- 50



así como sus hidratos, fórmula ( $\beta$ ) en la que: X, J, A, B, R' y J son tales como se han definido anteriormente en la fórmula ( $\alpha$ );

c) los derivados de colorantes directos azoicos a complejar de cobre tales como aquellos de fórmula ( $\gamma$ ) siguiente:

5



Con X, J, A y B tales como se han definido anteriormente en la fórmula ( $\alpha$ ),

10 d) los complejos de Cu(II) procedentes de colorantes son particularmente los complejos de Cu de: 2,2'-dihidroxiazo; 2,2'-hidroxiaminoazo; 2,2'-dihidroxiiazometino, 2,2'-dihidroxicarboxiazo; 2,2'-dihidroxicarboxiazometino; los ligandos tridentados derivados de formazanes;

más particularmente;

15

i) los óxido(s) de cobre (Cu) de grado de oxidación I o II (Cu I o II),

ii) los complejos metálicos del cobre tales como las metaloporfirinas de Cu I y II, las ftalocianinas tales como se describen en el documento US 3,931,249 y las clorofilinas de cobre,

20

iii) las sales de Cu I y II seleccionadas entre:

a) los halogenuros de Cu II de fórmula **CuHal(R<sup>2</sup>)** con Hal representando un átomo de halógeno, y R<sub>2</sub> representando un grupo hidroxilo, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), o R<sup>1</sup>-C(O)O- con R<sup>1</sup> tal como se ha definido anteriormente,

25

b) los alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)carboxilatos de Cu II tales como el acetato de Cu,

c) los ((C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)alquil)sulfatos de Cu tales como el laurilsulfato de Cu amoniacal,

30

d) los (bi)carbonatos de Cu tal como el carbonato de Cu,

e) los alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)policarboxilatos de Cu II tales como el citrato de Cu Cu<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, el succinato de Cu,

35

f) los alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)policarboxilatos de Cu II con el grupo alquilo eventualmente interrumpido por uno o varios heteroátomos tal como el átomo de nitrógeno como el edetato de Cu,

g) los (poli)hidroxialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)carboxilatos de Cu II tales como gluconato de Cu, el glicocolato de Cu, el lactato de Cu,

40

h) los heterocicloalquilcarboxilato tal como el pidolato de Cu,

i) el desoxiribonucleato de Cu,

j) el oxalato de Cu,

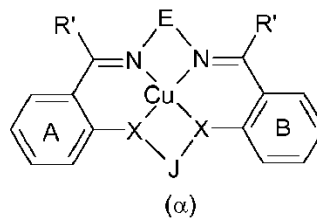
45

k) los [(poli)(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)alquil](poli)fosfatos de Cu tal como el difosfato de Cu,

iv) los complejos metálicos del Cu (I) o (II) que comprenden unos ligandos tales como los "metal complex dyes" descritos en Ullmann's Enciclopedia, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgA, Weinheim, 10.1002/14356007.a16\_299, p. 1-42, particularmente los de ligandos mono, di, tri o tetra funcionalizados tales como:

50

a) los complejos de Cu(II) de ligando bisazometino tales como los de la fórmula ( $\alpha$ ) siguiente:

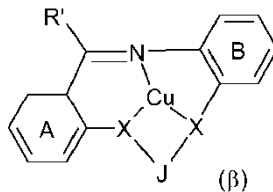


así como sus hidratos, fórmula (α) en la que:

- 5
- E representa una cadena divalente alquileo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) lineal o ramificada eventualmente sustituida con unos grupos oxo, o alquileo (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) lineal o ramificada tal como el etileno -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, arileno tal como ortofenileno, heteroarileno,
  - o bien J está presente y representa un grupo tal como definido para E y en este caso X representa un heteroátomo seleccionado entre N y P;
  - 10
  - o bien J está ausente y X representa un heteroátomo tal como O, S, N(R'), o P(R') con R' representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) lineal o ramificado, preferiblemente X = O,
  - 15
  - A y B, idénticos o diferentes, particularmente idénticos, son unos grupos arilo eventualmente sustituidos, o heteroarilo eventualmente sustituidos; preferiblemente A y B son unos arilos tales como fenilo, y
  - R' es tal como se define para N(R') y P(R'), preferiblemente R' es un átomo de hidrógeno;

20 más particularmente, el complejo de Cu es tal que X = O, E = etileno, J está ausente, R' = H, A y B = fenilo sustituido en para del átomo de oxígeno con un grupo sulfato de metal alcalino tal como el sodio o tal como el Brilliant Red [76683-16-4];

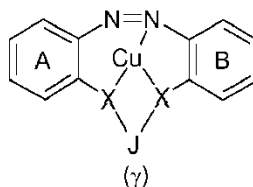
b) los complejos de Cu(II) de ligando azometino tales como los de la fórmula (β) siguiente:



25 así como sus hidratos,

30 fórmula (β) en la que: X, J, A, B, R' y J son tales como se han definido anteriormente en la fórmula (α), particularmente R' representa un átomo de hidrógeno, B representa un fenilo, X representa un átomo de oxígeno, A representa un fenilo eventualmente sustituido en para del oxígeno con un fenilo o un naftilo tales como el Pigment Yellow 117 [21405-81-2] y el Pigment Yellow 129 [68859-61-0];

c) los derivados de colorantes directos azoicos con complejo de cobre tales como aquellos de fórmula (γ) siguiente:



35 con X, J, A y B tales como se han definido anteriormente en la fórmula (α),

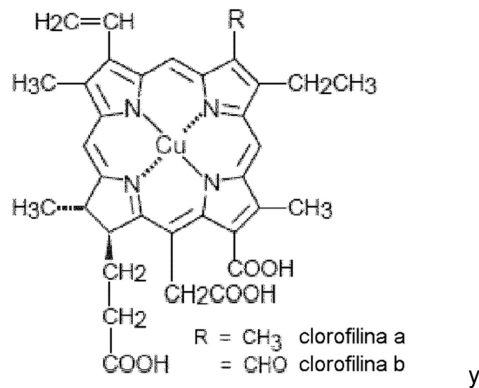
40 particularmente los compuestos de fórmula (γ) se seleccionan entre los Acid Dyes tales como el Sirius Light Blue 3 RL [13217-74-8], C.I. Direct Blue 93, Benzo Fast Red CGL, C.I. Direct Red 180, y los [92341-30-5], [119103-25-2], [116932-38-8], [113989-79-0];

los derivados de colorantes directos Bisazoicos con complejo de cobre tales como el Direct Blue 80 [12222-003];

45 los derivados de los colorantes Formazans o formazan dyes tales como se describen en Ullmann's Enciclopedia, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgA, Weinheim, 10.1002/14356007.a16\_299, p. 27, punto 6 y 6.1.2: Bidentados tal como [53708-91-1], Tridentados o Cuatridentados tales como [36090-18-3] y [109973-79];

d) los complejos de Cu(II) procedentes de colorantes son particularmente los complejos de Cu de: 2,2'-dihidroxiato; 2,2'-hidroxiaminoato; 2,2'-dihidroxiatozometino, 2,2'-dihidroxicarboxiato; 2,2'-dihidroxicarboxiatozometino, los ligandos tridentados derivados de formazanos.

- 5 Más particularmente, el o los derivados metálicos se pueden seleccionar entre:
- i) los óxidos de cobre (Cu) de grado de oxidación I o II (Cu (I) o (II)), más particularmente Cu de grado de oxidación I;
- 10 ii) los complejos metálicos del cobre tales como las metaloporfirinas de Cu (I) y (II), las ftalocianinas tales como se describen anteriormente y las clorofilinas de cobre a y b:



- 15 iv) los complejos metálicos del Cu (I) o (II) que comprenden unos ligandos tales como se han definido anteriormente.
- Más particularmente el derivado metálico de cobre se selecciona entre el gluconato de cobre, la clorofilina a o b cúprica, y CuHal(OH) con Hal representando un átomo de halógeno tal como CuCl(OH).

20 i) según un modo de realización preferido de la invención, el o los derivados metálicos son el oro (Au). Más particularmente:

- a) unos óxidos de oro I y III tal como Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- 25 b) los hidróxidos de Au I y III tales como Au(OH)<sub>3</sub>, AuOH, Au(O)OH,
- c) unas sales de oro I particularmente de fórmula AuHal con Hal representando un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I) tal como AuCl o AuI,
- 30 d) unas sales de oro III particularmente seleccionadas entre las fórmulas siguientes:

- **Au(Hal)<sub>3</sub>** con Hal, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente, como AuCl<sub>3</sub>, y AuBr<sub>3</sub>,
- **ZAu(Hal)<sub>4</sub>**, hidratado o no, con Z representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino tal como Li, Na, K o un amonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, y Hal, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente, como el KAuCl<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>,
- **Au(R)<sub>3</sub>** con R, idénticos o diferentes, representando:

- 40 - un grupo alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, en el que el grupo alquilo es lineal o ramificado, tal como metilo o terbutilo tal como Au(OAc)<sub>3</sub>,
- o entonces uno o dos de los grupos R representan un ligando L que tiene al menos un grupo electrodonante tal como amino, fosfino, hidroxilo, tiol, o el ligando es un carbeno "persistente" particularmente de tipo "Arduengo" (Imidazol-2-ilidenos); preferiblemente el ligando es una fosfina tal como trifenil fosfina por ejemplo (Ph<sub>3</sub>P)AuOC(O)<sup>t</sup>Bu,
- 45

- v) unos complejos metálicos de Au tales como unas metaloporfirinas de Au I y III, unas ftalocianinas de oro I y III o unas clorofilinas a o b de oro I y III;
- 50

Preferiblemente, el o los derivados metálicos se seleccionan entre los óxidos de oro I y III tales como  $Au_2O_3$ , los hidróxidos de oro y las sales de oro III tales como  $ZAu(Hal)_4$ , y  $Au(R)_3$ . Más preferiblemente el derivado metálico se selecciona entre los óxidos e hidróxidos tales como  $Au_2O_3$ ,  $Au(OH)_3$ ,  $AuOH$ .

5 **ii)** Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) la plata (Ag). Más particularmente:

a) unos óxidos de plata I y II tales como  $Ag_2O$  y  $AgO$ ,

10 b) unas sales de Ag I particularmente seleccionadas entre las fórmulas siguientes:

-  $AgHal$  con Hal representando un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I) tal como  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgI$ ;

-  $Ag_xR^3_z$ , con  $R^3$  idénticos o diferentes representando:

15

- un grupo sulfato tales como  $Ag_2SO_4$
- un grupo alquil ( $C_1-C_6$ ) carbonilo en el que el grupo alquilo es lineal o ramificado y puede eventualmente estar sustituido con un grupo hidroxilo, tal como el acetato de Ag, el propionato de Ag, el lactato de Ag

20

- x y z tales como se han definido anteriormente

- con la excepción del nitrato de plata  $Ag(NO_3)$ ,

25 c) unas metaloporfirinas de Ag I;

d) unas ftalocianinas de Ag I tales como se describen en el documento US 3,931,249; y

30 e) unas clorofilinas a o b de Ag I.

**iii)** Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos es el molibdeno (Mo).

Particularmente, los derivados metálicos de número de oxidación (II) a (VI) y son tales como se describen en Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology Copyright© 2001 by John Wiley & Sons, Inc. última actualización: 17 Sep 2009, "Molybdenum compounds", Edward I. Stieffel, p. 871-895 o Ullmann's Enciclopedia; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000-2005, "Molibdenum and Molibdenum Compounds".

35

Más particularmente:

40 a) unos óxidos de Mo particularmente VI tales como:

- el óxido de molibdeno (VI), de fórmula  $MoO_3$ ;

45 - los óxidos de Mo (IV) de ligando o  $\beta$ -dicetonas  $MoO_2L_2$  con L ligando, idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos que representan una  $\beta$ -dicetona de tipo  $R-C(X)-C(R')-C(X)R''$  con R y  $R''$ , idénticos o diferentes, representando un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ), lineal o ramificado, y  $R'$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ), lineal o ramificado, X representa un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo N(R) con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ), lineal o ramificado, más particularmente el dióxido de Mo es de fórmula  $MoO_2[CH_3C(O)CHC(O)CH_3]_2$  [17524-05-9];

50 - los complejos de óxido de Mo(VI) que provienen del  $MoO_3$  y de ligando ácido carboxílico de  $C_2-C_{10}$  especialmente de ácido cítrico, maleico, tales como se describen en el artículo C. B. Knobler *et al.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 1299) o de polioles de  $C_2-C_{10}$  que comprenden de 2 a 5 grupos hidroxilo especialmente el etilenglicol, el glicerol, tales como se describen en el artículo F. A. Schroder, J. Scherle, Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem. 28B (1973) 46; véase también C. B. Knobler, B.R. Penfold, G. T. Wilkins, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 248)

55 - el monohidrato,  $MoO_3 \cdot H_2O$  [39082-25-2], el dihidrato,  $MoO_3 \cdot 2H_2O$  [25942-34-1], el ácido molíbdico ( $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ );

60 - el dióxido de Molibdeno;

- el dihalogénodioxomolibdeno  $(Hal)_2MoO_2$  con Hal idénticos o diferentes tales como se han definido anteriormente, particularmente Hal son idénticos y representan un átomo de cloro;

- los molibdenos azules o "molibdenum blues" [66771-43-5], mezcla de óxido de Mo / hidróxidos de Mo(VI) y Mo(V) tales como se describen en el artículo V. K. Rudenko, *Koord. Khim.* 5 (1979) 307; (*Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* 5 (1979) 231; particularmente  $\text{Mo}^{6+}_3 \text{Mo}^{5+}_3 \text{O}_{18}\text{H}$ , y los derivados de condensación con los iones fosfatos;
- 5 - las mezclas de óxidos de Mo con valencias diferentes Mo(VI)-Mo(V) (los bronce de óxido de Mo) tales como se describen en el artículo M. Greenblat, *Chem. Rev.* 88 (1988) 31; más particularmente los bronce binarios y los bronce terciarios,  $\text{A}_{0.33}\text{MoO}_3$  (A = Li, K, Rb, Cs, Tl);  $\text{A}_{0.3}\text{MoO}_3$  (A = K, Rb, Tl);  $\text{A}_{0.9}\text{Mo}_8\text{O}_{17}$  (A = Li, Na, K, Tl), y los bronce de tierras raras  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ;
- 10 b) unos oxaniones de Mo seleccionados entre los molibdatos  $\text{Z}_2\text{MoO}_4$  con Z, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente tal como el molibdato de sodio  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , el molibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ;
- c) unos polioxometalatos tales como:  $[\text{XY}_u\text{Mo}_{12-u}\text{O}_{40}]^{(3+u)-}(\text{Z})_{(3+u)}$  con X y Y seleccionados entre P, Si, V;  $0 \leq u \leq 6$ , y Z es tal como se ha definido anteriormente en los que Z representa un átomo de hidrógeno, particularmente el polioxometalato es de fórmula  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{MO}_{10}\text{O}_{40}$ .
- 15 d) los halogenuros de Mo binarios de los estados de oxidación (II) a (VI), hexacoordinado por 6 halógenos de Mo(V), (IV) y (III), estando los átomos de Mo unidos por unos enlaces halógeno tal como el halogenuro de Mo(II) que contiene unos clústers  $[\text{Mo}_6\text{Hal}_6]^{4+}$  unidos a unos átomos de halógeno para dar  $\text{Mo}_6\text{Hal}_{12}$  con Hal, idénticos o diferentes, tales como se definen anteriormente y más particularmente Hal representa Cl;
- 20 e) los tetrahalogenuros de molibdeno  $(\text{Hal})_4\text{Mo}$  con Hal', idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente, tal como  $\text{MOCl}_4$ ;
- 25 f) los derivados azufrados del Mo seleccionados entre:
- los disulfuros de Molibdeno [1317-33-5], sulfuros de molibdeno (IV),  $\text{MoS}_2$  los molibdatos de fórmula  $(\text{Z})_2\text{MoS}_4$ , con Z, idénticos o diferentes, tales como se definen anteriormente, particularmente Z representa un amonio tales como tetrathiomolibdato  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoS}_4]$  [15060-55-6];
- 30 - los sesquisulfuros de Mo [12033-33-9]; los trisulfuros de dimolibdeno (III),  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ;
- las sales de tetrasulfuros  $\text{Z MoS}_{24}^-$  con Z tal como se ha definido anteriormente, preferiblemente representa el amonio;
- 35 g) los derivados de oxomolibdeno (VI) seleccionados entre:
- $\text{Mo}(\text{O})\text{Hal}_4$  con Hal, idénticos o diferentes, son tales como se han definido anteriormente, particularmente Hal representa el átomo de F y el Cl;
- 40 -  $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Hal}_2$  con Hal, idénticos o diferentes, son tales como se han definido anteriormente, particularmente Hal representa el átomo de F, el Cl y el Br;
- 45 h) los derivados trihalogénooxomolibdeno (V) y estos aductos con unos ligandos orgánicos L tales como se han definido anteriormente, L representa preferiblemente:
- un grupo bidentado  $\text{R}-\text{C}(\text{X})-\text{CR}'\text{R}''-\text{C}(\text{X})-\text{R}'''$  con R y R''', idénticos o diferentes, representando un grupo alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_6$ ), lineal o ramificado y R' y R'', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_6$ ), lineal o ramificado, preferiblemente R' y R'' representan un átomo de hidrógeno, X representa un átomo de oxígeno, de azufre, o un grupo N(R) con R representando un átomo de hidrógeno o grupo alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_6$ ), lineal o ramificado, tal como el acetilacetona;
- 50 - un grupo bidentado de tipo 2,2-bipiridilo;
- 55 i) el derivado de oxomolibdeno de fórmula  $\text{Mo}(\text{O})\text{Hal}_3 \cdot 2 \text{L}$  con L y Hal tales como se han definido anteriormente, preferiblemente L representa un R''-O-R' con R y R' tales como se han definido anteriormente, tal como dietiléter y un grupo heteroarilo tal como piridina;
- 60 j) los molibdatos, isopolimolibdatos, y heteropolimolibdatos que contienen un anión tetraédrico  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  tales como el amonio heptamolibdato (isopolimolibdato),  $(\text{NR}'_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  hidratado, con R' idénticos o diferentes tales como se han definido anteriormente, particularmente R' es un átomo de hidrógeno;
- k) los molibdatos de cationes divalentes, especialmente los solubles en agua tales como los molibdatos de  $\text{Mg}^{2+}$  y los molibdatos de cationes trivalentes especialmente de fórmulas  $\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$  o  $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , con A representando un átomo seleccionado entre Al, Cr, Bi y Lantanida;
- 65



l) los heteropolimolibdatos a octaedro  $[\text{MoO}_6]$  que incorporan otros heteroátomos que el átomo de oxígeno seleccionado entre, especialmente, S, N y P, más específicamente los heteromolibdatos son de fórmula  $[\text{X}^+_{\text{n}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-\text{n})-}$ , con heteroátomos (X) tetracoordinados tales como [12026-57-2],  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ,

5 m) los complejos de los Mo con unos ligandos organoazufrados tales como los fósforoditioatos o ditiolfosfatos y ditiocarbamatos,  $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4]$  y  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{L}_2]$  con L tal como se ha definido anteriormente, particularmente L representa  $(\text{RO})_2\text{PS}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NCS}^-$  con R, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente;

10 n) el hexacarbonil de molibdeno [13939-06-5],  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ;

o) los pigmentos orgánicos derivados de molibdato de metal alcalino y alcalino-térreos tales como los derivados del molibdato de sodio tales como los derivados de i) Diarilmetano (Auramine C.I. 655), ii) Triarilmetano (Malachite Green C.I. 657, Brilliant Green C.I. 662; Rhoduline Blue 6G C.I. 658, Acronol Brilliant Blue C.I. 664, Methyl Violet B C.I. 680; Victoria Pure Blue BO C.I. Pr198); iii) Xanteno (Rhodamine B C.I. 749, Rhodamine 6G); y

15 p) los molibdatos de Ca y de Sr, y

q) las porfirinas de Mo tales como se describen en el artículo de T. Ma, K. Inoue, E. Abe, J. Yu, X. Wang, B. Zhang, J Electroanal. Chem. 537 (2002) 31, y ftalocianinas de Mo tales como se describen en el documento US 3,931,249.

20 Preferiblemente, el derivado metálico se selecciona entre los compuestos de fórmula  $\text{Z}_2\text{MoO}_4$  tal como  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,

iv) Según una variante particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) el tungsteno (W). Más particularmente a) unos óxidos de tungsteno VI, b) unos oxaniones de tungsteno preferiblemente los tungstatos de metal alcalino  $\text{Z}_2\text{WO}_4$ , hidratado o no, con Z, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente, c) unos polioxometalatos tales como  $[\text{XY}_u\text{W}_{12-u}\text{O}_{40}]^{(4+u)-}; (\text{Z})_{(4+u)}$  con X y Y seleccionados entre P, Si, V;  $0 \leq u \leq 6$ , particularmente el polioxometalato es de fórmula  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ .

25 Preferiblemente, el derivado metálico se selecciona entre los tungstatos de metal alcalino tales como el tungstato de sodio  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

v) Según una variante particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) el vanadio (V). Más particularmente a) unos óxidos de vanadio tal como el  $\text{V}_2\text{O}_5$ , b) unos oxaniones de vanadio seleccionados entre los vanadatos y metavanadatos tales como el acetilacetato de óxido de vanadio  $\text{VO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{VOSO}_4$ , amonio vanadato y c) unos polioxometalatos tales como  $[\text{XV}_u\text{M}_{12-u}\text{O}_{40}]^{(q)-}; (\text{Z})_q$  con  $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ;  $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$ ;  $0 \leq u \leq 6$  y  $q=3+x$  si  $\text{M}=\text{Mo}$  o  $q=4+x$  si  $\text{M}=\text{W}$  y Z es tal como se ha definido anteriormente, particularmente el polioxometalato es de fórmula  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{MO}_{10}\text{O}_{40}$  y d) unos complejos de vanadio tales como aquellos descritos en el documento US 3,931,249.

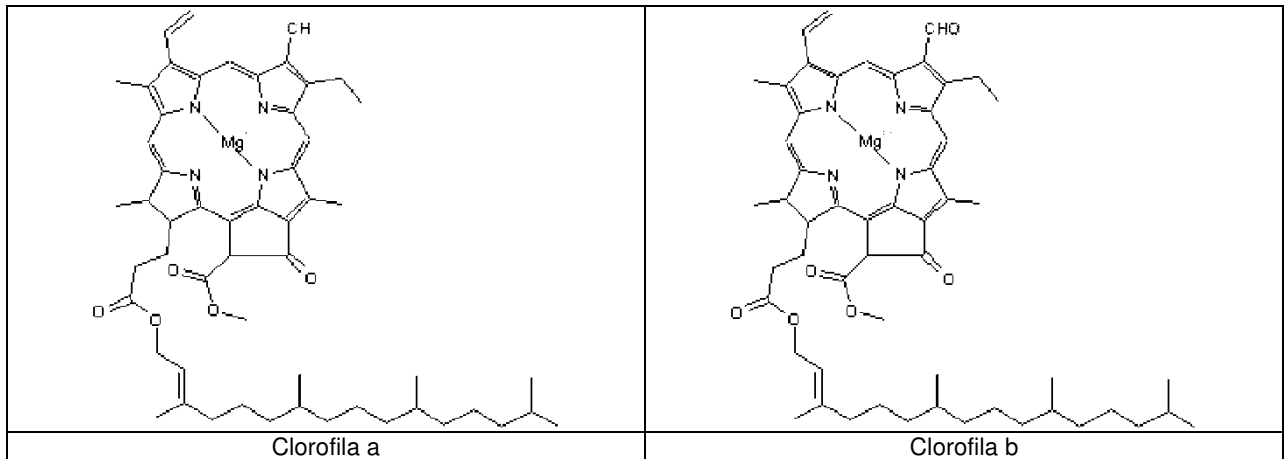
30 Preferiblemente, el derivado metálico se selecciona entre aquellos de fórmula  $[\text{XV}_u\text{MO}_{12-u}\text{O}_{40}]^{(3+u)-}; (\text{Z})_{(3+u)}$  tal como se ha definido anteriormente y particularmente  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ .

vi) Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) el rutenio (Ru). Más particularmente i) unos óxidos de rutenio, ii) unos oxaniones de rutenio tales como los perrutenatos de metal alcalino, y iii) unos complejos de rutenio tales como  $(\text{Hal})_2\text{RuL}_4$  con Hal idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente y L, idénticos o diferentes, son unos ligandos tales como se han definido anteriormente.

35 Preferiblemente, el derivado metálico se selecciona entre  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ , el perrutenato de potasio.

vii) Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos se seleccionan entre las metaloporfirinas de magnesio II, d) las ftalocianinas de magnesio II, e) las clorofilinas de magnesio II, f) las clorofilas de magnesio II, los colorantes con complejos metálicos o *metal complex dyes* tales como se describen en Ullmann's Encyclopedia, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgA, Weinheim, 10.1002/14356007.a16\_299, p. 1-42) en particular los derivados de formazanos tales como se describen en Ullmann's Encyclopedia, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KgA, Weinheim, 10.1002/14356007.a16\_299, p. 27, point 6.1.2.

55 Preferiblemente, el derivado metálico se selecciona entre la clorofilina a o b magnésica y la clorofila a o b magnésica:



ix) Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) el Rhénium (Re). Más particularmente el  $R'ReO_3$  con R' representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ), lineal o ramificado, tal como  $CH_3ReO_3$  o los complejos de Re tales como las ftalocianinas descritas, por ejemplo, en el documento US 3,931,249.

x) Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos son el titanio (Ti). Particularmente

a) unas sales de titanio IV tales como el  $Ti(SO_4)_2$ ,

b) unos óxidos de titanio especialmente seleccionados entre los óxidos de titanio así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas. A título de ejemplo, se pueden citar los óxidos e hidróxidos de Ti tales como los descritos en Ullmann's enciclopedia "Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds", 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a27 095, p. 1-33. Más particularmente el o los derivados metálicos son el titanio (Ti) y, se seleccionan entre el hidróxido y el hidróxido de Titanio (III)  $Ti(OH)_3$  y  $TiO_3$ , el trióxido de dititanio  $Ti_2O_3$ , los trióxidos de titanio de metal alcalino-térreos, los pentóxidos de titanio de metal alcalino-térreos, los titanatos de fórmula general  $M^{II}TiO_4$  en la que  $M^{II}$  representa un metal Mg, Zn, Mn o Co, el ácido peroxititanico y los peroxititanatos  $H_4TiO_5$ , el dióxido de titanio (II)  $TiO_2$ , el disulfuro de titanio  $TiS_2$ . Los óxidos pueden proceder de minerales tales como anatasa y la rutila que contienen  $TiO_2$ ; la perovskita que contiene trióxido de calcio  $CaTiO_3$ , de esfena o titanita que contiene  $CaTi(SiO_4)O$ ;

c) unos complejos de Ti tales como las ftalocianinas descritas por ejemplo en el documento US 3,931,249.

Preferiblemente el o los derivados metálicos es (son)  $TiO_2$ .

xi) Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) el silicio (Si), más particularmente el óxido de silicio así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas, tal como  $SiO_2$ .

xii) Según un modo de realización particular de la invención, el derivado metálico es (son) unos óxidos de estaño así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas. A título de ejemplo se pueden citar los óxidos de estaño tales como los descritos en el punto 10 y 11 de Ullmann's enciclopedia "Tin, Tin Alloys, and Tin Compounds", 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a27 049, p. 27-29. Particularmente el óxido de estaño (II) hidratado tal como  $5 SnO \cdot 2H_2O$  y el óxido de estaño (II), el óxido de estaño (IV) hidratado  $SnO_2 \cdot nH_2O$  y el óxido de estaño (IV)  $SnO_2$ , las sales de metal alcalino tal como el sodio y potasio de hidróxido de estaño de fórmula  $M_2 [Sn(OH)_6]$  con M representando un metal alcalino, los hidróxidos de estaño de fórmula  $R_3SnOH$ ,  $R_2SnOH_2$ , o  $R_3SnOH_3$  con, R que representa un grupo hidrocarbonado tal como alquilo ( $C_1-C_6$ ), lineal o ramificado, o alcoxi ( $C_1-C_6$ ), lineal o ramificado, (di) alquil ( $C_1-C_6$ )amino. Preferiblemente el o los óxidos metálicos son el óxido de estaño (IV)  $SnO_2$ .

xiii) Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) el circonio (Zr).

Particularmente el o los derivados metálicos es (son) el circonio (Zr) seleccionados entre:

a) los óxidos de titanio, así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas. A título de ejemplo se pueden citar los óxidos e hidróxidos de Ti tales como los descritos en los puntos 2.2, 2.3 y 2.5 y de Ullmann's Encyclopedia "Zirconium and Zirconium Compounds", 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a28 543, p. 15-18. Más particularmente el o los óxidos de circonio se seleccionan entre el óxido de circonio [1314-23-4],  $ZrO_2$ , el hidrate de óxido de circonio  $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]_8$ , el dihalogenuro de hidróxido de

5 circonio tal como el dicloruro de hidróxido de circonio [22196-48-1], así como los compuestos de fórmula  $Zr(OH)_2Hal_2 \cdot 7H_2O$ , con Hal representando un átomo de halógeno tal como el cloro, los oxihalogenuros de circonio tal como el oxiclururo de circonio, los óxidos de halogenuro de circonio tal como el dicloruro de óxido de circonio,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]Cl_8 \cdot 12H_2O$  y el monohalogenuro de circonio tal como el monocloruro de hidróxido de circonio  $[Zr_4(OH)_{12} \cdot 16H_2O]Cl_4$ ;

b) y los complejos de Zr tales como las ftalocianinas descritas por ejemplo en el documento US 3,931,249.

10 Preferiblemente el o los derivados metálicos son el óxido de circonio (II) el  $ZrO_2$ .

15 **xiv)** Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) el niobio (Nb). Particularmente el o los óxidos metálicos se selecciona(n) entre los óxidos de niobio así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas. A título de ejemplo, se pueden citar los óxidos e hidróxidos de Nb tales como los descritos en los puntos 5.1 y 5.2 y de Ullmann's Encyclopedia "Niobium and Niobium Compounds", 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.a17251, p. 5-6. Más particularmente el o los óxidos de Nb se selecciona(n) entre el pentóxido de niobio  $Nb_2O_5$  [1313-96-8], el trióxido de niobio de metal alcalino tal como el trióxido de niobio de litio  $LiNbO_3$  [12031-63-9] o  $KNbO_3$  [12030-85-2] y los oxihalogenuros de Niobio tal como el oxiclururo de cloro [13597-20-1],  $NbOCl_3$ .

20 Preferiblemente el o los derivados metálicos son el pentóxido de niobio  $Nb_2O_5$ .

25 **xv)** Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) el indio (In). Particularmente el o los derivados del indio (In) se selecciona(n) entre los óxidos de indio así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas. A título de ejemplo se pueden citar los óxidos de indio tales como aquellos descritos en el punto 7 de Ullmann's Encyclopedia "Indium and Indium Compounds", 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a14 157, p. 7.

30 Más particularmente el óxido de Indio(III) de fórmula  $In_2O_3$ , el óxido de Indio(II) [12136-26-4] de fórmula  $InO$ , y el óxido de indio(I) [12030-22-7] de fórmula  $In_2O$ , el hidróxido de Indio [56108-30-6], de fórmula  $In(OH)_3$ , Preferiblemente el óxido de indio (III)  $In_2O_3$ . Preferiblemente  $In_2O_3$ .

**xvi)** Según un modo de realización particular de la invención, el o los derivados metálicos es (son) el selenio (Se). Más particularmente  $SeO_2$ .

35 Un modo de realización preferido de la invención se refiere al ingrediente b) que se encuentra en una sola especie metálica seleccionada entre i) a xvi) tales como se han definido anteriormente.

40 Preferiblemente el o los derivados metálicos b) se selecciona(n) entre las sales metálicas, los complejos metálicos, los óxidos metálicos, los oxaniones metálicos, sus formas soportadas, sus hidratos y sus mezclas para las cuales el o los metales se seleccionan entre i) el oro (Au), ii) el molibdeno (Mo), iv) el tungsteno (W), xi) el silicio (Si), xii) los óxidos de estaño, xiii) el circonio (Zr), y xv) el indio (In).

45 Más preferiblemente el o los derivados metálicos b) se seleccionan entre i) el oro (Au), ii) la plata (Ag), iii) el molibdeno (Mo), iv) el tungsteno (W), v) el vanadio (V), vi) el rutenio (Ru), vii) el magnesio (Mg), xi) el silicio (Si). Particularmente el o los derivados metálicos b) se seleccionan entre los compuestos de fórmula  $ZAu(Hal)_4$  tal como  $KAuCl_4$ ;  $Au(R)_3 Au_2O_3$ ;  $Z_2MoO_4$ ;  $Z_2WO_4$ ;  $[XY_uMo_{12-u}O_{40}]^{q-}(Z)_q$  y  $H_5(PV_2Mo_{10}O_{40})$ ,  $(Hal)_2RuL_4$  tales como se definen en la reivindicación anterior; clorofilina de magnesio;  $KRuO_4$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$  y  $Ag_2O$ .

50 Según otra variante b) se selecciona entre los compuestos de fórmula  $ZAu(Hal)_4$ ;  $Au(R)_3 Au_2O_3$ ;  $Z_2MoO_4$ ;  $Z_2WO_4$ ;  $[XY_xMo_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}(Z)_{(3+x)}$ ;  $TiO_2$ ;  $SiO_2$ ;  $SnO_2$ ;  $ZrO_2$  o  $In_2O_3$ .

Según un modo realización preferido de la invención el o los derivados metálicos b) es (son) el oro (Au). Más particularmente, el o los derivados metálicos b) es (son) el oro (Au) con la excepción de unas sales de oro.

55 Según un modo de realización preferido de la invención, el o los derivados metálicos utilizados representan del 0,0001% al 10% en peso aproximadamente del peso total de la o de las composiciones que contienen esta o estas sales metálicas y aún más preferiblemente del 0,0001% al 0,1% en peso aproximadamente.

60 Según un modo de realización preferido de la invención, el o los óxidos metálicos, sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas utilizadas representan del 0,0001% al 10% en peso aproximadamente del peso total de la o de las composiciones que contienen esta o estas sales metálicas y aún más preferiblemente del 0,0001% al 0,1% en peso aproximadamente.

c) agente(s) alcalinizante(s)

65

El agente alcalinizante utilizado en el procedimiento de coloración según la invención como tercer ingrediente **c)** se selecciona entre i) los (bi)carbonatos, y iii) las alcanolaminas tales como las mono-, di- y trietanolaminas así como sus derivados iv) las etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas.

5 Por (bi)carbonatos i) se entiende:

a) los carbonatos de metal alcalinos ( $\text{Met}_2^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), de metal alcalinotérreos ( $\text{Met}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) de amonio ( $(\text{R}''_4\text{N}^+)_2, \text{CO}_3^{2-}$ ) o de fosfonio ( $(\text{R}''_4\text{P}^+)_2, \text{CO}_3^{2-}$  con Met' representando un metal alcalinotérreo y Met representando un metal alcalino, y R'', idénticos o diferentes, representando un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) eventualmente sustituido tal como hidroxietilo),

y

b) los bicarbonatos, también denominados hidrogenocarbonatos, de fórmulas siguientes:

➤  $\text{R}^+, \text{HCO}_3^-$  con R' representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio  $\text{R}''_4\text{N}^+$  o fosfonio  $\text{R}''_4\text{P}^+$  en el que R'', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) eventualmente sustituido tal como hidroxietilo y cuando R' representa un átomo de hidrógeno, el hidrogenocarbonato se denomina entonces dihidrogenocarbonato ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ); y

➤  $\text{Met}^{2+} (\text{HCO}_3^-)_2$  con Met' representando un metal alcalinotérreo.

Más particularmente, el agente alcalinizante se selecciona entre los (bi)carbonatos de metal alcalino o alcalinotérreos; preferiblemente los (bi)carbonatos de metal alcalino.

Se pueden citar los carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, K, Mg, Ca y sus mezclas, y en particular el hidrogenocarbonato de Na. Estos hidrogenocarbonatos pueden provenir de un agua natural, por ejemplo agua de manantial de la cuenca de Vichy, de La Roche Posay, agua de Badoit (véase por ejemplo el documento de patente FR 2 814 943). Particularmente, se puede citar el carbonato de sodio [497-19-8] =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el hidrogenocarbonato de sodio o bicarbonato de sosa [144-55-8] =  $\text{NaHCO}_3$ , y el dihidrogenocarbonato de sodio =  $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$ .

Según un modo de realización particularmente ventajoso, el o los agentes alcalinizantes c) se seleccionan entre las alcanolaminas y los (bi)carbonatos alcalinos o alcalinotérreos. Además, se encuentran preferiblemente juntos durante el procedimiento de coloración.

El o los agentes alcalinizantes tales como se han definido anteriormente representan preferentemente del 0,001% al 10% en peso del peso de la o de las composiciones que los contienen. Más particularmente del 0,005% al 8% en peso de la composición.

Los agentes oxidantes químicos:

En el ámbito de la presente invención, el procedimiento de la invención se puede realizar en ausencia de agente oxidante químico, es decir dejando actuar el oxígeno del aire.

Según otro procedimiento de coloración de la invención, dicho procedimiento utiliza un agente de oxidación químico.

*Por agente oxidante químico, se entiende:*

a) el ozono;

b) las persales de metal alcalino o de amonio cuaternario tales como los perboratos, los persulfatos, los percarbonatos, los peroxodifosfatos, el Oxone® particularmente el oxidante se selecciona entre el perborato de sodio, el persulfato de sodio, el persulfato de potasio, el persulfato de amonio, el percarbonato de sodio, el percarbonato de potasio;

c) los perácidos orgánicos alifáticos de  $\text{C}_1\text{-C}_6$  y aromáticos de  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  y sus formas percarboxilatos, tales como el ácido perfórmico, el ácido peracético, los derivados de ácidos perbenzoicos, el ácido trifluoroacético, el ácido peroxiftálico, el ácido peroximaleico, el ácido peroxipropiónico particularmente el oxidante es el ácido peracético;

d) los peróxidos orgánicos, tales como el dioxirano, los peróxidos de alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , el peróxido de benzoilo, los carboxilatos de peroxo-alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), los peróxidos de bis(tri)alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )sililo tal como el peróxido bis(trimetil)ililo), los peroxidicarbonatos de alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , el nonanoiloxibenceno sulfonato de sodio tales como se describen en los documentos WO1995000625 y US4412934

e) los aniones oxidantes tales como los nitritos, los nitratos, los hipocloritos, hipobromitos, hipoyoditos, los cloritos, bromitos, yoditos, los cloratos, bromatos, yodatos, los periodatos, en particular el oxidante se selecciona entre el hipoclorito o el periodato de metal alcalino tal como el hipoclorito de sodio o el periodato de sodio;

5 f) los radicales estables N-oxi (NO), tales como el radical 2,2,6,6-tetra-alkuil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)piperidino-oxi, 2,2,6,6-tetra-alkuil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)morfolino-oxi, las sales de Frémy nitrosodisulfonatos, la N-óxido morfolina; particularmente el oxidante se selecciona entre el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidinyloxi;

10 g) los derivados hipervalentes del yode, tales como el yodotriacetato, el yodosobenceno, el yodobencenotriacetato, los derivados de ácido yodoperbenzoicos, los periodinanos, los alquilos y benzoilhipioditos

Más preferiblemente el oxidante se selecciona entre el yodotriacetato, el yodosobenceno, el yodobencenotriacetato, el ácido yodoperbenzoico, el periodinano de Dess-Martin

15 h) los compuestos orgánicos siguientes: N-halogenosuccinimidas, el ácido tricloroisocianúrico, la N-hidroxíftalimida, los nitritos de alquilos

Los soportes eventuales de estos oxidantes de a) a h) pueden seleccionarse entre la sílice, la alumina, el carbón unos polímeros cargados o neutros

20 i) los peróxidos de hidrógeno o sistema(s) generador(es) de peróxido de hidrógeno tal(es) como:

i-1) el peróxido de urea;

25 i-2) los complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno tales como el polivinilpirrolidona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en particular que se presenta en forma de polvos y los otros complejos poliméricos descritos en los documentos US 5,008,093; US 3,376,110; US 5,183,901;

30 i-3) las oxidasas que producen peróxido de hidrógeno en presencia de un sustrato adecuado (por ejemplo la glucosa en el caso de glucosa oxidasa o el ácido úrico con la uricasa);

i-4) los los peróxidos de metales que generan en el agua un peróxido de hidrógeno como el peróxido de calcio, el peróxido de magnesio;

35 i-v) los perboratos; o

i-vi) los percarbonatos.

40 Particularmente el o los agentes oxidantes químicos se selecciona(n) entre i) los peróxidos de hidrógeno o los sistemas generadores de peróxido de hidrógeno. Más particularmente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

45 Según un modo de realización preferido de la invención, el procedimiento utiliza uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno seleccionados entre i) el peróxido de urea, i-2) los complejos poliméricos que pueden liberar un peróxido de hidrógeno seleccionados entre el polivinilpirrolidona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; i-3) las oxidasas; i-v) los perboratos y i-vi) los percarbonatos.

50 Por otro lado, la o las composiciones que comprenden el peróxido de hidrógeno o el o los generadores de peróxido de hidrógeno pueden también contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido del cabello y tales como se definen a continuación en el punto titulado "composición cosmética".

55 Según un modo particular de la invención, el peróxido de hidrógeno o el o los sistemas generadores de peróxido de hidrógeno utilizados representan preferentemente, del 0,001% al 12% en peso expresado en peróxido de hidrógeno con respecto al peso total de la composición o de las composiciones que los contienen y aún más preferiblemente del 0,2% al 2,7% en peso.

Las fotoirradiaciones por unas ondas electromagnéticas de longitudes de ondas comprendidas en el UV hasta el IR:

60 El procedimiento de coloración según la invención o la composición según la invención pueden utilizarse o aplicarse sobre fibras queratínicas en presencia de una o varias fotoirradiaciones por una o varias ondas electromagnéticas de longitud de onda comprendida entre 10 nm en el campo de lo ultravioleta (UV) y 100 μm en el campo de lo infrarrojo (IR). Por fotoirradiación con una onda electromagnética se entiende cualquier exposición de la composición o parte de la composición a una onda luminosa durante el procedimiento de coloración capilar, pudiendo el espectro luminoso comprender las longitudes de ondas comprendidas en la región de lo UV (10-400nm), lo visible (400-745 nm), los infrarrojos (745 nm a 100 μm).

65 Según un modo particular de la invención, el procedimiento de coloración tiene lugar a la luz natural del sol o del día.

Según otro procedimiento de coloración de las fibras queratínicas, la fuente de la fotoirradiación es artificial. Para las lámparas que emiten en lo UV, se pueden citar aquellas descritas en Ullmann's Encyclopedia "Ultraviolet and Visible Spectroscopy" 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007.b05 383.pub2, punto 3.2. Para las lámparas en general, se pueden citar aquellas mencionadas en Ullmann's Encyclopedia "Lamps" 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a15 115 y Ullmann's Encyclopedia "Photochemistry" 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a19573, punto 3.2 "light sources".

Las lámparas utilizadas en el procedimiento de la invención son en particular unas lámparas de incandescencia, de halógeno, fluorescentes, de mercurio, de baja presión, unas lámparas de baja presión, por ejemplo de sodio o de neón, unas lámparas de alta presión, por ejemplo de mercurio, unas lámparas de halogenuros, unas lámparas flash por ejemplo de xenón, unas lámparas de excimer fluorescente tal como la de xenón, las Light Emitting Diodes o LED de 50 a 1000mW, las lámparas que emiten luz negra o luz de Wood, y los láseres.

Preferiblemente, las fuentes artificiales provienen de lámparas de mercurio, de halógeno y tungsteno, de tubo de neón blanco, de lámpara UV que emite a 254 nm, o a 365 nm.

El agua:

Según un modo realización de la invención, el agua se incluye preferentemente en el procedimiento de la invención. Puede proceder de la humidificación de las fibras queratínicas y/o de la o de las composiciones que comprenden los compuestos de a) a c) tales como se han definido anteriormente o de una o varias otras composiciones. Preferentemente, el agua proviene al menos de una composición que comprende al menos un compuesto seleccionado entre a) a c) tales como se han definido anteriormente.

Composiciones cosméticas:

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

Por disolvente orgánico, se entiende una sustancia orgánica capaz de disolver o dispersar otra sustancia sin modificarla químicamente.

*Los disolventes orgánicos:*

A título de disolvente orgánico, se pueden citar, por ejemplo, los alcanoles inferiores de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como el etanol y el isopropanol; los polioles y éteres de polioles como el 2-butoxietanol, el propilenglicol, el monometiléter de propilenglicol, el monoetiléter y el monometiléter de dietilenglicol, el hexilenglicol, así como los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico o el fenoxietanol.

Los disolventes orgánicos están presentes en unas proporciones preferentemente comprendidas entre el 1 y el 60% en peso aproximadamente con respecto al peso total de la composición tintórea, y aún más preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso aproximadamente.

*Los adyuvantes:*

La o las composiciones del procedimiento de coloración conforme a la invención pueden también contener diversos adyuvantes utilizados clásicamente en las composiciones para el teñido del cabello, tales como unos agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos, no-iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos polímeros aniónicos, catiónicos, no-iónicos, anfóteros, zwitteriónicos o sus mezclas, unos agentes espesantes minerales u orgánicos, y en particular los espesantes asociativos polímeros aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfóteros, unos agentes antioxidantes, unos agentes de penetración, unos agentes secuestrantes, unos perfumes, unos tampones, unos agentes dispersantes, unos agentes de acondicionamiento tales como por ejemplo unas siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, unos agentes filmógenos, unas ceramidas, unos agentes conservantes, unos agentes opacificantes.

Dichos adyuvantes se seleccionan preferentemente entre unos agentes tensioactivos tales como unos tensioactivos aniónicos, no iónicos o sus mezclas y unos agentes espesantes minerales u orgánicos.

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

Por supuesto, el experto en la técnica se encargará de seleccionar este o estos eventuales compuestos

complementarios de manera tal que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a la composición o a las composiciones útiles en el procedimiento de coloración conforme a la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

5 *Los Colorantes adicionales:*

El procedimiento que utiliza los ingredientes del **a)** al **c)** tales como se han definido anteriormente y eventualmente uno o varios agentes oxidantes químicos, el agua; o la composición cosmética según la invención que comprende los ingredientes del **a)** al **c)** tales como se han definido anteriormente y eventualmente uno o varios agentes oxidantes químicos, el agua; puede además utilizar o comprender uno o varios colorantes directos adicionales.

Estos colorantes directos se seleccionan, por ejemplo, entre los clásicamente utilizados en coloración directa, y entre los cuales se pueden citar todos los colorantes aromáticos y/o no aromáticos de utilización habitual tales como los colorantes directos nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azoicos diferentes de los "metal complex dyes" neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos naturales diferentes de los ortodifenoles, los colorantes directos quinónicos y en particular antraquinónicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azínicos, triarilmetánicos, indoamínicos, los metinos, los estírilos, las porfirinas, metaloporfirinas, las ftalocianinas, las cianinas metínicas, y los colorantes fluorescentes. Todos estos colorantes adicionales son diferentes de los derivados de ortodifenoles según la invención y de los "metal-complex dyes" o de las porfirinas, metaloporfirinas, ftalocianinas, que pertenecen a a) según la invención.

Entre los colorantes directos naturales, se puede citar la lawsona, la juglona, el índigo, la isatina, la curcumina, la espinulosina, la apigenidina, las orceínas. Se pueden utilizar también los extractos o decocciones que contienen estos colorantes naturales y en particular las cataplasmas o extractos a base de henna.

El o los colorantes directos adicionales utilizados en la o las composiciones representan preferiblemente, del 0,001% al 10% en peso aproximadamente del peso total de la o de las composiciones que los contienen y aún más preferiblemente del 0,05% al 5% en peso aproximadamente.

El procedimiento que utiliza los ingredientes del **a)** al **c)** tales como se han definido anteriormente y eventualmente el peróxido de hidrógeno o sistema generador de peróxido de hidrógeno, y agua o la composición cosmética según la invención que comprende los ingredientes del **a)** al **c)** tales como se han definido anteriormente y eventualmente el peróxido de hidrógeno o sistema generador de peróxido de hidrógeno y de agua pueden también utilizar o comprender una o varias bases de oxidación y/o uno o varios acopladores convencionalmente utilizados para el teñido de fibras queratínicas.

Entre las bases de oxidación, se pueden citar las para-fenilendiaminas, las bis-fenilalquilendiaminas, los para-aminofenoles, los bis-para-aminofenoles, los orto-aminofenoles, las bases heterocíclicas y sus sales de adición.

Entre estos acopladores, se pueden citar en particular las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores naftalénicos, los acopladores heterocíclicos y sus sales de adición.

La o las bases de oxidación presentes en la o las composiciones están en general presentes cada una en una cantidad comprendida entre el 0,001 y el 10% en peso del peso total de la o de las composiciones correspondientes.

La o las composiciones cosméticas de la invención pueden presentarse en formas galénicas diversas, tales como tales como un polvo, una loción, una espuma, una crema, un gel o cualquier otra forma apropiada para realizar un tinte de las fibras queratínicas. Pueden también ser envasadas en frasco bomba sin propulsor o bajo presión en frasco aerosol en presencia de un agente propulsor y formar una espuma.

*pH de la o des composiciones*

El procedimiento según la invención utiliza los ingredientes **a)**, **b)** y **c)**, con el pH final que es básico o alcalino, es decir superior a 7 y preferentemente comprendido entre 8 y 12. Particularmente comprendido entre 8 y 10,5. Es también el caso para las composiciones según la invención que son básicas o alcalinas y que presentan un pH superior a 7, preferentemente comprendido entre 8 y 12. Particularmente comprendido entre 8 y 10,5.

El pH de estas composiciones se puede ajustar al valor deseado mediante agentes alcalinizantes tales como se han definido anteriormente en **c)** o de agentes acidificantes habitualmente utilizados en el teñido de las fibras queratínicas o también con la ayuda de sistemas tampones clásicos.

Entre los agentes acidificantes de las composiciones utilizadas en la invención, se pueden citar, a título de ejemplo, los ácidos minerales u orgánicos como el ácido clorhídrico, el ácido ortofosfórico, el ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos como el ácido acético, el ácido tártrico, el ácido cítrico, el ácido láctico, los ácidos sulfónicos.

Entre los agentes alcalinizantes, se trata de unos agentes tales como se han definido anteriormente en "**c)** *agentes*

alcalinizantes".

Procedimiento de coloración en una o varias etapas

- 5 Según un modo de realización particular de la invención, el procedimiento de coloración se realiza en una o varias etapas, por aplicación sobre las fibras queratínicas de una o varias composiciones cosméticas que contienen, tomados juntos o separadamente en dicha o dichas composiciones, los ingredientes siguientes:
- 10 **a)** uno o varios derivados de ortodifenol(s) tales como se han definido anteriormente;
- b)** uno o varios derivados metálico(s) tales como se han definido anteriormente;
- c)** uno o varios agentes alcalinizantes tales como se han definido anteriormente;
- 15 entendiéndose que el pH al final del procedimiento es alcalino, es decir que el pH de la composición que comprende el ingrediente **c)** es alcalino, es decir superior a 7, preferentemente comprendido entre 8 y 12. Particularmente comprendido entre 8 y 10,5.
- El tiempo de reposo entre las etapas de aplicación de las composiciones que comprenden el o los ingredientes a), b), y/o c) se fija entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 10 y 60 minutos y más particularmente entre 15 y 45 minutos.
- Las fibras queratínicas pueden ser o no previamente humidificadas.
- 25 Más particularmente, en el procedimiento de la invención el o los compuestos c) se encuentran en mezcla con a) y b); o bien aplicados separadamente después de la aplicación de una composición cosmética que comprende los ingredientes a) y b); o bien – aplicados junto con el ingrediente a) después de la aplicación de una composición cosmética que comprende el o los ingredientes b).
- 30 Un modo de realización particular de la invención se refiere a los procedimientos de coloración en una o dos etapas.
- Según un modo de realización particular de la invención, el procedimiento de coloración de fibras queratínicas se lleva a cabo en dos etapas.
- 35 En una variante de procedimiento en dos etapas, la primera etapa consiste en aplicar sobre dichas fibras una composición cosmética que comprende los ingredientes a) y b), tales como se han definido anteriormente, después en una segunda etapa una composición cosmética que comprende el ingrediente c) tal como se ha definido anteriormente se aplica sobre dichas fibras, entendiéndose que al menos una de las dos composiciones cosméticas es acuosa.
- 40 Según un procedimiento particularmente ventajoso de la invención el ingrediente c) que se aplica sobre las fibras comprende al menos un (bi)carbonato tal como se ha definido anteriormente. Más particularmente el (bi)carbonato se encuentra en una composición en presencia de una alcanolamina tal como la monoetanolamina.
- 45 Preferiblemente, el procedimiento de coloración según la invención se realiza en dos etapas de las cuales la primera etapa es aplicar sobre las fibras queratínicas los ingredientes a) y b) juntos y después, en una segunda etapa aplicar juntos los ingredientes c) y después eventualmente seguido de etapas de post-tratamiento tal como el aclarado por ejemplo con agua, el lavado con champú con un champú clásico y/o el secado de las fibras queratínicas.
- 50 Para estos últimos procedimientos el tiempo de reposo después de la aplicación de la composición cosmética para la primera etapa se fija generalmente entre 3 y 120 minutos y preferiblemente entre 10 y 60 minutos y más preferiblemente entre 15 y 45 minutos. El tiempo de reposo después de la aplicación de la segunda composición cosmética para la segunda etapa se fija generalmente entre 3 y 120 minutos y preferiblemente entre 3 y 60 minutos y más preferiblemente entre 5 y 30 minutos.
- 55 Sea cual sea el modo de aplicación, la temperatura de aplicación está generalmente comprendida entre la temperatura ambiente (15 a 25°C) y 80°C y más particularmente entre 15 y 45°C. Así, se puede, ventajosamente, después de la aplicación de la composición según la invención, someter a la cabellera a un tratamiento térmico por calentamiento a una temperatura comprendida entre 30 y 60°C. En la práctica, esta operación se puede llevar a
- 60 cabo mediante un casco de secado de pelo, un secador de pelo, un dispensador de rayos infrarrojos y de otros aparatos calentadores clásicos.
- Se puede utilizar al mismo tiempo como medio de calentamiento y de alisado de la cabellera una plancha de pelo a una temperatura comprendida entre 60 y 220°C y preferentemente entre 120 y 200°C.
- 65



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

5 En todos los modos particulares y variantes de los procedimientos anteriormente descritos, las composiciones evocadas son unas composiciones listas para el uso que pueden resultar de la mezcla extemporánea de dos o más composiciones y especialmente de composiciones presentes en unos kits de teñido.

Dispositivo o "kit" de teñido:

10 Otro objeto de la invención es un dispositivo de varios compartimientos o "kit" de teñido. De manera ventajosa, este kit comprende de 2 a 5 compartimientos que contienen de 2 a 5 composiciones en los que se reparten los ingredientes **a)**, uno o varios derivados de ortodifenoles, **b)** uno o varios derivados metálicos, c) uno o varios agentes alcalinizantes, y eventualmente un compartimiento contiene peróxido de hidrógeno o uno o varios sistemas generadores de peróxido de hidrógeno y/o de agua, siendo dichas composiciones que comprenden **a)**, **b)** y/o **c)** acuosas o pulverulentas, con particularmente al menos una de estas composiciones que es acuosa.

15 Las composiciones del dispositivo según la invención se envasan en unos compartimientos distintos, acompañados, eventualmente, de medios de aplicación apropiados, idénticos o diferentes, tales como los pinceles, los cepillos o las esponjas.

20 El dispositivo mencionado anteriormente puede también equiparse de un medio que permite proporcionar sobre el cabello la mezcla deseada, por ejemplo tal como los dispositivos que se describen en la patente FR 2 586 913.

**EJEMPLOS DE COLORACIÓN**

25 A) Resultados colorimétricos:

La coloración del cabello se evalúa visualmente y se lee con espectrocolorimetría Minolta (CM3600d, iluminant D65, ángulo de 10°, valores SCI) para las mediciones colorimétricas L\*, a\*, b\*.

30 En este sistema L\*, a\*, b\*, L\* representa la intensidad del color, a\* indica el eje de color verde/rojo y b\* el eje de color azul/amarillo. Cuanto más bajo sea el valor de L, más oscuro o muy intenso será el color. Cuanto más elevado sea el valor de a\* más rojo será el matiz, y cuanto más elevado sea el valor de b\* más amarillo será el matiz.

35 La variación de coloración entre los mechones teñidos de cabellos blancos permanentados no tratados (control) y después del tratamiento, se definen por ( $\Delta E^*_{subida}$ ) según la ecuación siguiente:

$$\Delta E^*_{subida} = \sqrt{(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2}$$

40 En esta ecuación, L\*, a\* y b\* representan los valores medidos después de la coloración del cabello permanentado con el 90% de cabellos blancos y L\*<sub>0</sub>, a\*<sub>0</sub> y b\*<sub>0</sub> representan los valores medidos del cabello permanentado con el 90% de cabellos no tratados.

45 Cuanto más elevado sea el valor de  $\Delta E$ , más importante será la diferencia de color entre los mechones de control y los mechones teñidos.

Protocolo A:

50 1. Fase de tratamiento con los ortodifenoles/extractos:

Composición para 100 g:

32 g de agua

55 32 g de etanol

32 g de propilenglicol

0,168 g de molécula o de extracto

60  $1,37 \cdot 10^{-4}$  mol de derivado metálico

El tratamiento de las fibras queratínicas se realiza por aplicación con una relación de baño 1 g de mechón para 12 g de composición sobre cabellos permanentados con el 90% blanco. El tiempo de reposo después de la aplicación es de 30 minutos en estufa 50°C con papel de aluminio.

65

Fase de revelación del color:

Composición alcalina (pH 9,5) para 100g

5 2,6 g de bicarbonato de amonio

2 g de monoetanolamina

csp 100 g de agua

10 El tratamiento de las fibras queratínicas se realiza después por aplicación sobre cabello con una relación de baño de 1 g de cabello por 2,5 g de composición reveladora. El tiempo de reposo después de la aplicación es de 10 minutos a temperatura ambiente.

15 2. Aclarado, lavado con champú y secado.

El tratamiento finaliza por un aclarado con agua, un lavado con champú con la ayuda de un champú clásico y un secado con secador de cabello.

20 Protocolo B:

1. Fase de tratamiento con los ortodifenoles/extractos:

Composición para 100 g:

25 32 g de agua

32 g de etanol

30 32 g de propilenglicol

0,42 g de molécula o de extracto

35 1,37.10<sup>-4</sup> mol de aditivo metálico

El tratamiento de las fibras queratínicas se realiza por aplicación con una relación de baño 1 g de mechón para 12 g de composición sobre cabellos permanentados con el 90% blanco. El tiempo de reposo después de la aplicación es de 30 minutos en estufa 50°C con papel de aluminio.

40 2. Fase de revelación:

Composición alcalina (pH 9,5) para 100 g

45 2,6 g de bicarbonato de amonio

2 g de monoetanolamina

csp 100 g de agua

50 El tratamiento de las fibras queratínicas se realiza después por aplicación sobre el cabello con una relación de baño de 1 g de cabello por 2,5 g de composición reveladora. El tiempo de reposo después de la aplicación es de 10 minutos a temperatura ambiente.

55 3. Aclarado, lavado con champú y secado.

El tratamiento se termina por un aclarado con agua, un lavado con champú con la ayuda de un champú clásico y un secado con secador de cabello.

Resultados de ΔE:

60 i) con, como ingrediente a) ortodifenol, la quercetina:

Ejemplos	Derivado metálico b)	Protocolo	ΔE <sub>subida</sub>
1	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - 2H <sub>2</sub> O	A	23,1
2	TiO <sub>2</sub>	A	18,0
3	ZrO <sub>2</sub>	A	19,3

4	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B	21,8
5	Au(OH) <sub>3</sub>	B	22,4
6	AuOH	B	22,1
7	SnO <sub>2</sub>	B	24,3
8	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B	23,0
9	SiO <sub>2</sub>	B	22,8

ii) con, como ingrediente a) ortodifenol, la hemateína:

Ejemplos	Derivado metálico b)	Protocolo	ΔE <sub>subida</sub>
11	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B	22,4
12	Au(OH) <sub>3</sub>	B	23,7
13	AuOH	B	23,7
14	SnO <sub>2</sub>	B	25,0
15	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B	25,7
16	SiO <sub>2</sub>	B	25,3

5 iii) con, como ingrediente a) ortodifenol, la hematoxilina:

Ejemplos	Derivado metálico b)	Protocolo	ΔE <sub>subida</sub>
18	KAuCl <sub>4</sub>	B	22,0

iv) con, como ingrediente a) un extracto: el extracto de cebolla:

Ejemplos	Derivado metálico b)	Protocolo	ΔE <sub>subida</sub>
19	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - 2H <sub>2</sub> O	A	18,0
20	Tungstato de sodio - 2H <sub>2</sub> O	A	19,0

10 Según los resultados anteriores de las tablas, parece claramente que el procedimiento de coloración y la composición según la invención que comprende a) un ortodifenol y un extracto asociado de b) un derivado metálico en c) medio alcalino permiten teñir eficazmente las fibras queratinicas, caracterizado en particular por una importante diferencia de color entre los mechones de control antes del tratamiento (BN) y los mechones teñidos (ΔE<sub>subida</sub> elevado).

**B) Ensayos comparativos con respecto al documento EP0 664 114**

20 Protocolo comparativo descrito en el documento EP 0 664 114 con 4-metilcatecol (0,8 mmol) + resorcinol (0,4 mmol) + persulfato de sodio (0,8 mmol) + tampón bicarbonato + sal metálica (0,025 mmol), según el ejemplo 5 del documento EP 0 664 114 (p. 7 y 8):

25 Se ha evaluado la coloración por pareja de composiciones. La primera composición corresponde a la del estado de la técnica en las mismas condiciones experimentales (ejemplo 5 del documento EP 0 664 114) y la composición según la invención se distingue de la del estado de la técnica sólo por la sustitución de la sal de cobre (acetato de cobre) por el tipo de sal metálica según la invención (mismo número de moles que el comparativo = 0,025 mmol).

30 El tratamiento de las fibras queratinicas se realiza por aplicación con una relación de baño 1 g de mechón para 5 g de composición sobre cabello sensibilizado con una sensibilidad alcalina de 25,6 (SA25,6). El tiempo de reposo después de la aplicación es de 30 minutos a temperatura ambiente.

Resultados colorimétricos sobre la cromaticidad y la homogeneidad:

35 Los valores de L, a, b se miden por el espectrocolorímetro Minolta (CM3600d, iluminante D65, ángulo 10°, valores SCI) para las mediciones colorimétricas L\*, a\*, b\*.

Cromaticidad: C\*

40 La cromaticidad en el sistema CIE L\*, a\*, b\* se calcula según la ecuación siguiente:

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

Cuanto más elevado sea el valor de C\*, más cromática será la coloración obtenida.

45 Homogeneidad de la coloración o selectividad: ΔE\*<sub>select</sub>

La variación de coloración entre los mechones teñidos de cabellos blancos naturales y los mechones permanentados o sensibilizados (SA25,6) se define mediante ( $\Delta E^*_{select}$ ) según la ecuación siguiente:

$$\Delta E^*_{select} = \sqrt{(L^* - L^*_o)^2 + (a^* - a^*_o)^2 + (b^* - b^*_o)^2}$$

5 En esta ecuación,  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  representan los valores medidos después de la coloración de los mechones permanentados o sensibilizados (SA25,6) con el 90% de blancos y  $L^*_o$ ,  $a^*_o$  y  $b^*_o$  representan los valores medidos del cabello naturales al 90% después de la coloración.

10 Cuanto más importante sea el valor de  $\Delta E$ , más visibles es la diferencia de color entre los mechones naturales y permanentados o sensibilizados, reflejando así el efecto de selectividad de coloración entre la raíz y la punta. Cuanto menos elevado sea el valor de  $\Delta E_{select}$ , menos selectiva será la coloración y más homogéneo será el color. Se habla también de coloración al "unísono".

#### 15 Caso con sal metálica: Ag

*Resultado con el acetato de cobre según el estado de la técnica:*

- sobre mechón gris con el 90% blanco natural (90BN)  $L^*a^*b^*$ : 44,48 / 10,17 / 28,85,

20  $\Delta E^*$ subida = 23,6, cromaticidad  $C^*$  = 30,6

- sobre mechón SA25,6  $L^*a^*b^*$ : 37,42 / 18,56 / 34,80,

25  $\Delta E^*$  subida = 13,7, cromaticidad  $C^*$  = 39,4

*Resultados con plata  $Ag_2O$ : más cromática*

- sobre mechón 90BN  $L^*a^*b^*$ : 46,15 / 8,73 / 33,80, subida  $\Delta E^*$  = 25,6, cromaticidad  $C^*$  = 34,9

30 - sobre mechón SA25,6  $L^*a^*b^*$ : 40,83 / 15,9 / 38,09, subida  $\Delta E^*$  = 12,3, cromaticidad  $C^*$  = 41,3

*homogeneidad o selectividad:*

35  $\Delta E_{select}$  = 12,47 (estado de la técnica)

$\Delta E_{select}$  = 9,90 ( $Ag_2O$ )

#### 40 Caso con sales metálicas: W y Si

Resultados con  $H_4SiW_{12}O_{40}$ : menos selectivo frente a  $\Delta E_{select}$  = 12,47 (estado de la técnica)

- sobre mechón 90BN  $L^*a^*b^*$ : 49,76 / 6,04 / 23,14

45 - sobre mechón SA25.6  $L^*a^*b^*$ : 45,12 / 11,72 / 31,75

es decir  $\Delta E_{select}$  = 11,30 ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ )

#### 50 Caso con sales metálicas: Au

Resultados con  $KAuCl_4$ : significativamente menos selectivo frente a  $\Delta E_{select}$  = 12,47 (estado de la técnica)

- sobre mechón 90BN  $L^*a^*b^*$ : 45,19 / 7,18 / 26,43

55 - sobre mechón SA25.6  $L^*a^*b^*$ : 43,07 / 14,02 / 33,16

Es decir  $\Delta E_{select}$  = 9,8 ( $KAuCl_4$ )

#### 60 Caso con Mg

Resultados con clorofilina de magnesio: significativamente menos selectivo frente a  $\Delta E_{select}$  = 12,47 (estado de la técnica)

- sobre mechón 90BN  $L^*a^*b^*$ : 47,96 / 5,61 / 27,68

65

- sobre mechón SA25.6 L\*a\*b\*: 43,77 / 11,92 / 33,43

es decir  $\Delta E_{\text{select}} = 9,5$

5 Caso con sales metálicas: V y Mo

Resultados con  $H_5(PV_2Mo_{10}O_{40})$ : significativamente menos selectivo frente a  $\Delta E_{\text{select}} = 12,47$  (estado de la técnica)

- sobre mechón 90BN L\*a\*b\*: 46,42/4,85/20,65

10

- sobre mechón SA25.6 L\*a\*b\*: 37,69/9,39/25,35

es decir  $\Delta E_{\text{select}} = 10,9 [H_5(PV_2Mo_{10}O_{40})]$

15 Caso con sales metálicas: Ru

Resultados con  $KRuO_4$ : significativamente menos selectivo frente a  $\Delta E_{\text{select}} = 12,47$  (estado de la técnica)

- sobre mechón 90BN L\*a\*b\*: 46,18/8,12/28,17

20

- sobre mechón SA25.6 L\*a\*b\*: 40,01/14,96/33,93

es decir  $\Delta E_{\text{select}} = 10,9 (KRuO_4)$

25 Protocolo comparativo con otro tipo de ortodifenol: quercetina + bicarbonato + sal metálica:

1. Fase de tratamiento con los ortodifenoles/extractos:

Composición para 100 g:

30

Csp 100 g de agua

12,8 g de etanol

35

12,8 g de propilenglicol

1 g de quercetina

$3,3 \cdot 10^{-3}$  mol de derivado metálico

40

El tratamiento de las fibras queratínicas se realiza por aplicación con una relación de baño 5 g de composición para 1 g de mechón sobre cabello permanentado con el 90% blanco. El tiempo de reposo después de la aplicación es de 30 minutos sobre placa calentadora a 30°C en papel de aluminio.

45

2. Fase de revelación del color:

Composición alcalina (pH 9,5) para 100 g:

2,6 g de bicarbonato de amonio

50

2 g de monoetanolamina

csp 100 g de agua

55

El tratamiento de las fibras queratínicas se realiza después por aplicación sobre cabello con una relación de baño de 2,5 g de composición reveladora para 1 g de cabello. El tiempo de reposo después de la aplicación es de 10 minutos a temperatura ambiente. Aclarado con agua y después lavado con champú y secado.

Resultados con acetato de cobre según el estado de la técnica:

60

- sobre mechón 90BP L\*a\*b\*: 49,90 / 8,14 / 36,82,  $\Delta E^*_{\text{subida}} = 26,3$ , cromaticidad  $C^* = 37,7$

Resultados con el molibdeno  $Na_2MoO_4$ : significativamente más cromático que el estado de la técnica

65

- sobre mechón 90BP L\*a\*b\*: 44,86 / 15,88 / 41,36,  $\Delta E^*_{\text{subida}} = 34,3$ , cromaticidad  $C^* = 44,3$

Parece por lo tanto que las coloraciones obtenidas con la composición según la invención o el procedimiento según la invención que comprende una sal metálica diferente de la del estado de la técnica aportan, de manera inesperada, una cromaticidad significativamente más fuerte, una selectividad más baja de coloración y/o una subida más fuerte de coloración que el estado de la técnica.

5

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de coloración realizado en una o varias etapas, por aplicación sobre las fibras queratínicas de una o varias composiciones cosméticas que contiene, tomados juntos o separadamente en dicha o dichas composiciones, los ingredientes siguientes:

**a)** uno o varios derivados de ortodifenoles diferentes de los derivados de unidad de indol;

**b)** uno o varios derivados metálicos seleccionados entre las sales metálicas, complejos metálicos, óxidos metálicos, oxaniones metálicos, sus formas soportadas, sus hidratos y sus mezclas para las cuales el o los metales se seleccionan entre:

**i)** el oro (Au);

**ii)** el molibdeno (Mo);

**iii)** los óxidos de plata (Ag) I y II, las sales de Ag I y II seleccionados entre los halogenuros de plata, el sulfato de Ag,  $[R^1-C(O)O]_nAg$  con  $n = 1$  o  $2$ , representando  $R^1$  un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ );

**iv)** el tungsteno (W),

**v)** el vanadio (V),

**vi)** el Rutenio (Ru),

**vii)** las metaloporfirinas de Mg II, las ftalocianinas de Mg II, las clorofilinas de Mg II, las clorofilas de Mg II,

**ix)** el renio (Re),

**x)** el titanio (Ti),

**xi)** el silicio (Si),

**xii)** los óxidos de estaño,

**xiii)** el circonio (Zr),

**xiv)** el niobio (Nb),

**xv)** el indio (In),

**xvi)** el selenio (Se), y

**c)** uno o varios agentes alcalinizantes seleccionados entre las alcanolaminas y los (bi)carbonatos;

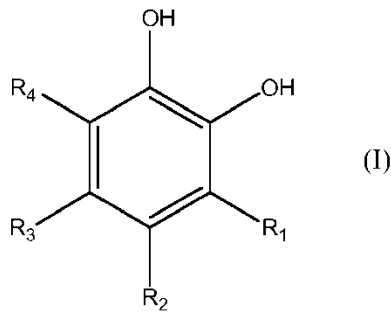
entendiéndose que el pH de la composición que comprende el ingrediente **c)** es alcalino, es decir superior a 7 y preferentemente comprendido entre 8 y 12, particularmente comprendido entre 8 y 10,5.

2. Procedimiento de coloración según la reivindicación anterior, en el que el o los ortodifenoles se selecciona(n) entre los derivados de ortodifenoles naturales.

3. Procedimiento de coloración según la reivindicación 1 o 2, en el que el ingrediente **i)** es un ortodifenol con anillo aromático seleccionado entre el benceno, el naftaleno, el tetrahidronaftaleno, el indano, el indeno, el antraceno, el fenantreno, el isoindol, el indolino, el isoindolino, el benzofurano, el dihidrobenzofurano, el cromano, el isocromano, el cromeno, el isocromeno, la quinoleína, la tetrahidroquinoleína y la isoquinoleína, comprendiendo dicho anillo aromático al menos dos grupos hidroxilados llevados por dos átomos adyacentes contiguos del anillo aromático.

4. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ingrediente **a)** es de fórmula (I) siguiente o uno de sus oligómeros, en forma salificada o no:

60



fórmula (I) en la que los sustituyentes:

- 5 • R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, representan:
- un átomo de hidrógeno,
  - un átomo halógeno,
  - 10 - un radical hidroxilo,
  - un radical carboxilo,
  - 15 - un radical carboxilato de alquilo o alcóxicarbonilo,
  - un radical amino eventualmente sustituido,
  - un radical alquilo lineal o ramificado eventualmente sustituido,
  - 20 - un radical alqueno lineal o ramificado eventualmente sustituido,
  - un radical cicloalquilo eventualmente sustituido,
  - 25 - un radical alcoxi,
  - un radical alcoxialquilo,
  - un radical alcoxiarilo, pudiendo estar el grupo arilo eventualmente sustituido,
  - 30 - un radical arilo,
  - un radical arilo sustituido,
  - 35 - un radical heterocíclico, saturado o no, portador o no de una carga catiónica o aniónica, eventualmente sustituida y/o eventualmente condensada con un anillo aromático, estando dicho anillo aromático eventualmente sustituido,
  - un radical que contiene uno o varios átomos de silicio,
  - 40 en la que dos de los sustituyentes portados por dos átomos de carbono adyacentes R<sub>1</sub> - R<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> - R<sub>3</sub> o R<sub>3</sub> - R<sub>4</sub> forman conjuntamente un anillo saturado o insaturado, aromático o no, sustituido o no, que contiene eventualmente uno o varios heteroátomos y eventualmente condensado con uno o varios anillos saturados o insaturados, eventualmente sustituidos, que contienen eventualmente uno o varios heteroátomos.
  - 45 5. Procedimiento de coloración según la reivindicación anterior, en el que el o los ortodifenoles se selecciona(n) entre:
  - los flavonoles,
  - 50 - los antocianidinos,
  - los antocianinos o los antocianos,
  - los ortohidroxibenzoatos,
  - 55 - las flavonas,



- los hidroxistilbenos,
- 5 - la 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
- la 2,3-dihidroxifenilalanine y sus derivados,
- la 4,5-dihidroxifenilalanine y sus derivados,
- 10 - los dihidroxicinamatos,
- los ortopolihidroxicoumarinas,
- los ortopolihidroxiiisocoumarinos,
- 15 - los ortopolihidroxicoumarones,
- los ortopolihidroxiiisocoumarones,
- 20 - las ortopolihidroxicalconas,
- las ortopolihidroxicromonas,
- las polihidroxiquinonas,
- 25 - las ortohidroxixantonas,
- el 1,2 dihidroxibenceno y sus derivados,
- 30 - el 1,2,4 trihidroxibenceno y sus derivados,
- el 1,2,3 trihidroxibenceno y sus derivados,
- el 2,4,5 trihidroxitoluène y sus derivados,
- 35 - los proantocianidinos,
- los proatocianinos,
- 40 - el ácido tánico,
- el ácido elágico,
- y las mezclas de los compuestos anteriores.
- 45 6. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que el o los ortodifenoles naturales **a)** se selecciona(n) entre los extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas.
- 50 7. Procedimiento de coloración según la reivindicación anterior, en el que el o los ortodifenoles naturales **a)** se selecciona(n) entre:
  - los extractos de hojas de té, los extractos de hojas de romero y los extractos de hojas de maté;
  - los extractos de frutos, tales como los extractos de uva, los extractos de habas y/o de mazorcas de cacao;
  - 55 - los extractos de verduras, tales como los extractos de peladuras de cebolla;
  - los extractos de madera de árboles, tales como los extractos de corteza de pino, los extractos de madera de Campeche.
  - 60
- 8. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los derivados metálicos **b)** se selecciona(n) entre:
  - 65 **i)** el o los derivados de oro seleccionados entre
    - a) unos óxidos de oro I y III tal como Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

- b) los hidróxidos de Au I y III tales como  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AuOH}$ ,  $\text{Au}(\text{O})\text{OH}$ ,
- 5 c) unas sales de oro I particularmente de fórmula  $\text{AuHal}$  con Hal representando un átomo de halógeno tal como  $\text{AuCl}$  o  $\text{AuI}$ ,
- d) unas sales de oro III particularmente seleccionadas entre las fórmulas siguientes:
- 10 •  **$\text{Au}(\text{Hal})_3$**  con Hal, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente, como  $\text{AuCl}_3$ , y  $\text{AuBr}_3$ ,
- **$\text{ZAu}(\text{Hal})_4$** , hidratado o no, con Z representando un átomo de hidrógeno, un metal alcalino tal como Li, Na, K o un amonio  $\text{NH}_4^+$  y Hal, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente, como el  $\text{KAuCl}_4$  o  $\text{HAuCl}_4$ ,
- 15 •  **$\text{Au}(\text{R})_3$**  con R, idénticos o diferentes, representando:
- un grupo alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )carboniloxo, en el que el grupo alquilo es lineal o ramificado, tal como metilo o terbutilo tal como  $\text{Au}(\text{OAc})_3$ ,
- 20 - o bien uno o dos de los grupos R representan un ligando L que tiene al menos un grupo electrodonante tal como amino, fosfino, hidroxilo, tiol, o el ligando es un carbeno "persistente" particularmente de tipo "Arduengo" (Imidazol-2-ilidenos); preferiblemente el ligando es una fosfina tal como trifenilfosfina por ejemplo  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuOC}(\text{O})^t\text{Bu}$ ,
- e) unos complejos de Au tales como unas metaloporfirinas de Au I y III una ftalocianinas de oro I y III o unas clorofilinas a o b de oro I y III;
- 25 particularmente, el o los derivados metálicos se seleccionan entre los óxidos e hidróxidos de oro I y III tales como  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AuOH}$ ;
- ii) el o los derivados de plata seleccionados entre:
- 30 a) los óxidos de plata I y II tales como  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{AgO}$ ,
- b) las sales de Ag I particularmente seleccionados entre las fórmulas siguientes:
- 35 •  $\text{AgHal}$  con Hal representando un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I) tal como  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ;
- $\text{Ag}_x\text{R}^z$ , con  $\text{R}^3$  idénticos o diferentes representando:
- 40 • un grupo sulfato tales como  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$
- un grupo alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )carboniloxo en el que el grupo alquilo es lineal o ramificado y puede eventualmente estar sustituido con un grupo hidroxilo, tal como el acetato de Ag, el propionato de Ag, el lactato de Ag
- 45 •  $1 \leq z \leq 6$  y  $1 \leq x \leq 4$ ;
- con la excepción del nitrato de plata  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ :
- c) unas metaloporfirinas de Ag I;
- 50 d) unas ftalocianinas de Ag I;
- e) unas clorofilinas a o b de Ag I;
- iii) el o los derivados de molibdenum (Mo) (II) a (VI) seleccionados entre:
- 55 a) unos óxidos de Mo (VI) tales como:
- el trióxido de Mo de fórmula  **$\text{MoO}_3$** ;
- 60 - los óxidos de Mo (IV) de ligando  $\beta$ -dicetonas  **$\text{MoO}_2\text{L}_2$**  con L ligando, idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos que representan una  $\beta$ -dicetona de tipo  **$\text{R-C}(\text{X})\text{-C}(\text{R}')\text{-C}(\text{X})\text{R}''$**  con R y R'', idénticos o diferentes, que representan un grupo alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), lineal o ramificado, y R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), lineal o ramificado, X representa un átomo de oxígeno, de azufre o un grupo N(R) con R representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), lineal o ramificado;
- 65

- los complejos de óxido de Mo(VI) que provienen del MoO<sub>3</sub> y de ligando hidroxialquilácido carboxílico de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> o de polioles de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> que comprende de 2 a 5 grupos hidroxilo especialmente el etilenglicol, glicerol;
- el monohidrato, **MoO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O** el dihidrato, **MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O**, el ácido molibdico (**H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O**);
- el dióxido de molibdeno;
- dihalogenodioxomolibdeno (**Hal**)<sub>2</sub>**MoO<sub>2</sub>** con Hal idénticos o diferentes tal como se ha definido anteriormente, particularmente Hal son idénticos y representan un átomo de cloro;
- los molibdenos azules o "molibdenum blues" mezcla de óxido de Mo / hidróxidos de Mo(VI) y Mo(V); particularmente Mo<sup>6+</sup><sub>3</sub> Mo<sup>5+</sup><sub>3</sub> O<sub>18</sub>H, y los derivados de condensación con los iones fosfatos;
- las mezclas de óxidos de Mo de valencias diferentes Mo(VI)-Mo(V) (los bronce de óxido de Mo); más particularmente los bronce binarios y los bronce terciarios, **A<sub>0.33</sub>MoO<sub>3</sub>** (A = Li, K, Rb, Cs, Tl); **A<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>** (A = K, Rb, Tl); **A<sub>0.9</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>17</sub>** (A = Li, Na, K, Tl), y los bronce de tierras raras La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;
- b) unos oxaniones de Mo seleccionados entre los molibdatos **Z<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>** con Z, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente;
- c) unos polioxometalatos de fórmula: **[XY<sub>u</sub>Mo<sub>12-u</sub>O<sub>40</sub>]<sup>(3+u)-</sup> (**Z**)<sub>(3+u)</sub> con X e Y seleccionados entre P, Si, V; 0 ≤ u ≤ 6, y Z es tal como se ha definido anteriormente o Z representa un átomo de hidrógeno, particularmente el polioxometalato es de fórmula H<sub>5</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>,**
- d) los halogenuros de Mo binarios de estados de oxidación (II) a (VI), hexacoordinado por 6 halógenos de Mo(V), (IV) y (III), estando los átomos de Mo unidos por unos enlaces halógeno tal como el halogenuro de Mo(II) que contiene unos clústeres [Mo<sub>6</sub>Hal'<sub>8</sub>]<sup>4+</sup> enlazados a unos átomos de halógeno para dar **Mo<sub>6</sub>Hal'<sub>12</sub>** con Hal, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente;
- e) los tetrahalogenuros de molibdeno (**Hal**)<sub>4</sub>**Mo** con Hal, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente, tal como MoCl<sub>4</sub>;
- f) los derivados azufrados del Mo seleccionados entre:
  - los disulfuros de Molibdeno [1317-33-5], sulfuros de molibdeno(IV), MoS<sub>2</sub> los molibdatos de fórmula (**Z**)<sub>2</sub>**MoS<sub>4</sub>**, con Z, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente;
  - los sesquisulfuros de Mo; los trisulfuros de dimolibdeno (III), Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>;
  - las sales de tetrasulfuros **Z MoS<sub>24</sub><sup>-</sup>** con Z tal como se ha definido anteriormente;
- g) los derivados de Oxomolibdeno (VI) seleccionados entre:
  - **Mo(O)Hal<sub>4</sub>** con Hal, idénticos o diferentes, son tales como se han definido anteriormente;
  - **Mo(O)<sub>2</sub>Hal<sub>2</sub>** con Hal, idénticos o diferentes, son tales como se han definido anteriormente;
- h) los derivados trihalogenooxomolibdeno(V) y sus aductos con unos ligandos orgánicos L tales como se han definido anteriormente, L representa preferiblemente:
  - un grupo bidentado R-C(X)-CR'R"-C(X)-R"' con R y R"', idénticos o diferentes, representando un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), lineal o ramificado y R' y R"', idénticos o diferentes representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), lineal o ramificado, preferiblemente R' y R"' representan un átomo de hidrógeno, X representa un átomo de oxígeno, de azufre, o un grupo N(R) con R representando un átomo de hidrógeno o grupo alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), lineal o ramificado, tal como la acetilacetona;
  - un grupo bidentado de tipo 2,2-bipiridilo;
- i) el derivado de oxomolibdeno de fórmula **Mo(O)Hal<sub>3</sub>·2 L** con L y Hal tales como se han definido anteriormente, preferiblemente L representa un R"-O-R' con R y R' tales como se han definido anteriormente, tal como dietiléter y un grupo heteroarilo tal como piridina;
- j) los molibdatos, isopolimolibdatos, y heteropolimolibdatos que contienen un anión tetraédrico [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tales como el amonio heptamolibdato (isopolimolibdato), (NR'<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> hidratado, con R' idénticos o diferentes tales como se han definido anteriormente, particularmente R' es un átomo de hidrógeno;

- k) los molibdatos de cationes divalentes especialmente los solubles en agua tales como los molibdatos de  $Mg^{2+}$  y los molibdatos de cationes trivalentes en particular de fórmulas  $A_2(MoO_4)_3$  o  $A_2Mo_3O_{12}$ , con A representando un átomo seleccionado entre Al, Cr, Bi y lantanida;
- 5 l) los heteropolimolibdatos de octaedro  $[MoO_6]$  que incorporan otros heteroátomos que el átomo de oxígeno seleccionado entre, en particular S, N y P, más específicamente los heteromolibdatos son de fórmula  $[X^+_n Mo_{12} O_{40}]^{(8-n)-}$ , de heteroátomos (X) tetracoordinados,
- m) los complejos de Mo con unos ligandos organoazufrados tales como los fósfororoditioatos o ditiolfosfatos y ditiocarbamatos,  $[Mo_2 O_3 L_4]$  y  $[Mo_2 O_2 S_2 L_2]$  con L tal como se ha definido anteriormente;
- 10 n) el hexacarbonilo de molibdeno  $Mo(CO)_6$ ;
- o) los pigmentos orgánicos derivados de molibdato de metal alcalino y alcalinotérreos tal como los derivados del molibdato de sodio tales como los derivados de i) Diarilmetano ii) Triarilmetano; iii) Xanteno; y
- 15 p) los molibdatos de Ca y de Sr;
- particularmente, el derivado metálico se selecciona entre los compuestos de fórmula  $Z_2 MoO_4$ ,
- 20 **iv)** el o los derivados metálicos de tungsteno (W) seleccionados entre a) los óxidos de tungsteno VI, b) los oxaniones de tungsteno preferiblemente los tungstatos de metal alcalino  $Z_2 WO_4$ , hidratado o no, con Z, idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente, c) los polioxometalatos tales como  $[XY_u W_{12-u} O_{40}]^{(4+u)-}; (Z)_{(4+u)}$  con X e Y seleccionados entre P, Si, V;  $0 \leq u \leq 6$ , particularmente el polioxometalato es de fórmula  $H_4 SiW_{12} O_{40}$ ;
- 25 preferiblemente, el derivado metálico se selecciona de los tungstatos de metal alcalino;
- v)** el o los derivados metálicos de vanadio (V) seleccionados entre a) los óxidos de vanadio tal como el  $V_2 O_5$ , b) los oxaniones de vanadio seleccionados entre los vanadatos y metavanadatos tales como el acetilacetato de óxido de vanadio  $VO(acac)_2$ ,  $VOSO_4$ , amonio vanadato y c) los polioxometalatos tales como  $[XV_u M_{12-u} O_{40}]^{q-}; (Z)_q$  con  $M = W, Mo$ ;  $X = P, Si$ ;  $0 \leq u \leq 6$  y  $q=3+x$  si  $M=Mo$  o  $q=4+x$  si  $M=W$  y Z es tal como se ha definido anteriormente, particularmente el polioxometalato es de fórmula  $H_5 PV_2 Mo_{10} O_{40}$ ; preferiblemente, el derivado metálico se selecciona entre los de fórmula  $[XV_u Mo_{12-u} O_{40}]^{(3+u)-}; (Z)_{(3+u)}$  tal como se define anteriormente y particularmente  $H_5 PV_2 Mo_{10} O_{40}$ ;
- 30 **vi)** el o los derivados metálicos de rutenio (Ru) seleccionados entre a) los óxidos de rutenio, b) los oxaniones de rutenio tales como los perutenatos de metal alcalino, y c) los complejos de rutenio tales como  $(Hal)_2 RuL_4$  con Hal idénticos o diferentes, tales como se han definido anteriormente y L, idénticos o diferentes, son unos ligandos tales como se han definido anteriormente; preferiblemente, el derivado metálico se selecciona entre  $RuCl_2(PPh_3)_4$ , el perutenato de potasio;
- 35 **vii)** las metaloporfirinas de magnesio II, d) las ftalocianinas de magnesio II, e) las clorofilinas de magnesio II, f) las clorofilas de magnesio II,
- 40 **ix)** el o los derivados metálicos de Renio (Re) seleccionado entre  $R'ReO_3$  con R' representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ), lineal o ramificado, tal como  $CH_3 ReO_3$  o los complejos de Re tales como las ftalocianinas;
- 45 **x)** el o los derivados metálicos de titanio (Ti) seleccionados entre: a) las sales de titanio IV tales como el  $Ti(SO_4)_2$ , b) los óxidos de titanio los óxidos de titanio así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas especialmente seleccionados entre el hidróxido de Titanio (III)  $Ti(OH)_3$  y  $TiO_3$ , el trióxido de dititanio  $Ti_2 O_3$ , los trióxidos de titanio de metal alcalinotérreos, los pentóxidos de titanio de metal alcalinotérreos, los titanatos de fórmula general  $M^{II} TiO_4$  en la que  $M^{II}$  representa un metal Mg, Zn, Mn o Co, el ácido peroxitánico y los peroxititanatos  $H_4 TiO_5$ , el dióxido de titanio (II)  $TiO_2$ , el disulfuro de titanio  $TiS_2$ , y c) los complejos de Ti tales como las ftalocianinas, preferiblemente el o los derivados metálicos son  $TiO_2$ ;
- 50 **xi)** el o los derivados metálicos de silicio (Si), más particularmente del óxido de silicio tal como  $SiO_2$ ;
- 55 **xii)** el derivado metálico es (son) unos óxidos de estaño así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas tales como el óxido de estaño (II) hidratado de tipo  $5 SnO \cdot 2H_2O$  y el óxido de estaño (II), el óxido de estaño (IV) hidratado  $SnO_2 \cdot nH_2O$  y el óxido de estaño (IV)  $SnO_2$ , las sales de metal alcalino tal como el sodio y potasio de hidróxido de estaño de fórmula  $M_2 [Sn(OH)_6]$  con M representando un metal alcalino, los hidróxidos de estaño de fórmula  $R_3 SnOH$ ,  $R_2 SnOH_2$ , o  $RSnOH_3$  con R que representa un grupo hidrocarbonado tal como alquilo ( $C_1-C_6$ ), lineal o ramificado, o alcoxi ( $C_1-C_6$ ), lineal o ramificado, (di) alquil ( $C_1-C_6$ )amino, preferiblemente el o los óxidos metálicos son el óxido de estaño (IV)  $SnO_2$ ;
- 60 **xiii)** el o los derivados metálicos son el circonio (Zr) particularmente seleccionados entre:
- 65

- 5 a) los óxidos de titanio así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas tales como el óxido de circonio [1314-23-4],  $ZrO_2$ , el hidrate de óxido de circonio  $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]_8$ , el dihalogenuro de hidróxido de circonio como el dicloruro de hidróxido de Circonio [22196-48-1], así como los compuestos de fórmula  $Zr(OH)_2Hal_2 \cdot 7H_2O$ , con Hal representando un átomo de halógeno tal como el cloro, los oxihalogenuro de circonio tal como el oxicloruro de circonio, los óxidos de halogenuro de circonio tal como dicloruro de óxido de circonio,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]Cl_8$ ,  $12H_2O$  y el monohalogenuro de circonio tal como el monocloruro de hidróxido de circonio  $[Zr_4(OH)_{12} \cdot 16H_2O]Cl_4$ ; y
- 10 b) los complejos de Zr tales como las ftalocianinas, preferiblemente el o los derivados metálicos es (son) el óxido de circonio (II) el  $ZrO_2$ ;
- 15 **xiv)** el o los derivados metálicos es (son) el niobio (Nb) particularmente seleccionados entre los óxidos de niobio así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas tales como el pentóxido de niobio  $Nb_2O_5$  [1313-96-8], el trióxido de niobo de metal alcalino como el trióxido de niobio de litio  $LiNbO_3$  [12031-63-9] o  $KNbO_3$  [12030-85-2] y los oxihalogenuros de Niobio tal como el oxicloruro de cloro [13597-20-1],  $NbOCl_3$ ;
- 20 **xv)** el o los derivados metálicos es (son) el o los derivados metálicos de indio (In) así como sus sales, sus hidratos y sus formas soportadas particularmente seleccionados entre los óxidos de indio tales como el óxido de Indio(III) de fórmula  $In_2O_3$ , el óxido de Indio(II) [12136-26-4] de fórmula  $InO$ , y el óxido de indio(I) [12030-22-7] de fórmula  $In_2O$ , el hidróxido de Indio [56108-30-6], de fórmula  $In(OH)_3$ , preferiblemente el óxido de indio (III)  $In_2O_3$ ; y
- xvi)** el o los derivados metálicos es (son) el  $SeO_2$
- 25 9. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los derivados metálicos b) se seleccionan entre **i)** el oro (Au), **ii)** la plata (Ag), **iii)** el molibdeno (Mo), **iv)** el tungsteno (W), **v)** el vanadio (V), **vi)** el rutenio (Ru), **xi)** el silicio (Si); particularmente el o los derivados metálicos b) se seleccionan entre los compuestos de fórmula  $ZAu(Hal)_4$  tal como  $KAuCl_4$ ;  $Au(R)_3$   $Au_2O_3$ ;  $Z_2MoO_4$ ;  $Z_2WO_4$ ;  $[XY_uMo_{12-u}O_{40}]^{q-}(Z)_q$  y  $H_5(PV_2Mo_{10}O_{40})$ ,  $(Hal)_2RuL_4$  tales como se definen en la reivindicación anterior; clorofilina de magnesio;  $KRuO_4$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$  y  $Ag_2O$ .
- 30 10. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los derivados metálicos b) es (son) el oro, particularmente, el o los derivados metálicos b) es (son) el oro (Au) con la excepción de unas sales de oro.
- 35 11. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el o los agentes alcalinizantes c) se seleccionan entre las alcanolaminas y los (bi)carbonatos alcalinos o alcalinotérreos.
- 40 12. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que no utiliza agente oxidante químico más que el oxígeno del aire.
13. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que utiliza uno o varios oxidantes químicos tales como:
- 45 a) el ozono;
- b) las persales de metal alcalino o de amonio cuaternario;
- 50 c) los perácidos orgánicos alifáticos de  $C_1-C_6$  y aromáticos de  $C_6-C_{20}$  y sus formas percarboxilatos, tales como el ácido perfórmico, el ácido peracético, los derivados de ácidos perbenzoicos, el ácido trifluoroacético, el ácido peroxiftálico, el ácido peroximaleico, el ácido peroxipropiónico;
- d) los peróxidos orgánicos,
- 55 e) los aniones oxidantes tales como los nitritos, los nitratos, los hipocloritos, hipobromitos, hipioditos, los cloritos, bromitos, yoditos, los cloratos, bromatos, yodatos, los periodatos, en particular el oxidante se selecciona entre el hipoclorito o el periodato de metal alcalino tal como el hipoclorito de sodio o el periodato de sodio;
- 60 f) los radicales estables N-Oxi ( $NO\cdot$ ), tales como el radical 2,2,6,6-tetra-alquil ( $C_1-C_6$ )piperidino-oxi, 2,2,6,6-tetra-alquil ( $C_1-C_6$ )morpholino-oxi, las sales de Frémy nitrosodisulfonatos, la N-óxido morfolina; particularmente el oxidante se selecciona entre el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi;
- g) los derivados hipervalentes del yodo, tales como el yodotriacetato, el yodosobenceno, el yodobencenotriacetato, los derivados de ácido yodoperbenzoicos, los periodinanos, los alquilos y benzoilhipioditos;
- 65

- h) los compuestos orgánicos siguientes: N-halogenosuccinimidas, el ácido tricloroisocianúrico, la N-hidroxíftalimida, los nitrilos de alquilos;
- 5 i) los peróxidos de hidrógeno o sistemas generadores de peróxido de hidrógeno tales como:
- i-1) el peróxido de urea;
- i-2) los complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno tales como el polivinilpirrolidona/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- 10 i-3) las oxidasas que producen peróxido de hidrógeno en presencia de un sustrato adecuado (por ejemplo la glucosa en el caso de glucosa oxidasa o el ácido úrico con la uricasa);
- i-4) los peróxidos de metales que generan en agua un peróxido de hidrógeno como el peróxido de calcio, peróxido de magnesio;
- 15 i-v) los perboratos; o
- i-vi) los percarbonatos.
- 20 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en una etapa que consiste en aplicar sobre las fibras queratínicas una composición acuosa que comprende **a)**, **b)**, y **c)** tales como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y eventualmente uno o varios agentes oxidantes químicos tales como se han definido en la reivindicación anterior.
- 25 15. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en dos etapas que consiste en la primera etapa en aplicar sobre las fibras queratínicas una composición que comprende los ingredientes **a)** y **b)** tales como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y eventualmente uno o varios agentes oxidantes químicos tales como se han definido en la reivindicación 14, después en una segunda etapa que consiste en aplicar una composición que comprende **c)** tal como se ha definido en las reivindicaciones 1, o 11 particularmente a un pH superior a 7 y preferentemente comprendido entre 8 y 12.
- 30 16. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y 13, realizado en al menos dos etapas que se terminan por el tratamiento de las fibras queratínicas o con el ingrediente **c)** tal como se ha definido en las reivindicaciones 1, o 11 y puede ir seguida de etapas de post-tratamiento tal como de un lavado con champú con la ayuda de un champú clásico, de un aclarado por ejemplo con agua y/o del secado de las fibras queratínicas par tratamiento térmico.
- 35 17. Procedimiento de coloración según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que utiliza una o varias fotoirradiaciones por una o varias ondas electromagnéticas de longitud de onda comprendida entre 10 nm en el campo de lo UV y 100 μm en el campo de lo infrarrojo IR que provienen particularmente de la fotoirradiación artificial en particular de lámparas que emiten en lo UV, de lámparas de incandescencia, de halógeno, fluorescentes, de mercurio, de baja presión, lámparas de baja presión, por ejemplo de sodio o de neón, lámparas a fuerte presión, por ejemplo de mercurio, lámparas de halogenuros, lámparas flash por ejemplo con xenón, lámparas excimer fluorescente tal como las de xenón, las Light Emitting Diodes o LED de 50 a 1000 mW, las lámparas que emiten luz negra o luz de Wood, y los láseres.
- 40 18. Composición cosmética para la coloración de las fibras queratínicas que contiene:
- 45 **a)** uno o varios derivados de ortodifenoles, tales como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;
- 50 **b)** uno o varios derivados metálicos tales como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 a 10;
- c)** uno o varios agentes alcalinizantes tales como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1, o 11; y eventualmente
- 55 **d)** uno o varios agentes oxidantes químicos tales como se han definido en la reivindicación 13.
- 60 19. Composición según la reivindicación anterior, en la que el o los derivados metálicos **b)** es (son) el oro (Au) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 a 10 y eventualmente uno o varios agentes oxidantes químicos tales como se han definido en la reivindicación 13.
20. Utilización para la coloración de las fibras queratínicas tales como el cabello de la asociación siguiente:
- 65 **a)** uno o varios derivados de ortodifenoles, tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;

**b)** uno o varios derivados metálicos tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 a 10;

**c)** uno o varios agentes alcalinizantes tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, o 11 y eventualmente

5

**d)** uno o varios agentes oxidantes químicos tales como se definen en la reivindicación 13.

21. Utilización para la coloración de las fibras queratínicas tales como el cabello según la reivindicación anterior, caracterizada por que b) el o los derivados metálicos son uno o varios derivados de oro tales como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 a 10.

10