

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 265**

51 Int. Cl.:

A61K 8/29 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)
A61K 8/362 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2015 PCT/EP2015/078558**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091720**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2015 E 15804515 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3229754**

54 Título: **Proceso de teñido del cabello usando al menos un tinte, una sal del titanio y un silicato insoluble**

30 Prioridad:

08.12.2014 FR 1462049

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

19.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LALLEMAN, BORIS y
LAGRANGE, ALAIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 720 265 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

Proceso de teñido del cabello usando al menos un tinte, una sal del titanio y un silicato insoluble

5 La presente invención se refiere a un proceso para el teñido de fibras de queratina, en particular fibras de queratina humana tales como el cabello, en el que dichas fibras se tratan utilizando una o más composiciones cosméticas que comprenden a) uno o más tintes, b) uno o más sales de titanio y b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos particulares, c) uno o más silicatos insolubles y d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos tales como el peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno.

10 Es una práctica conocida la obtención de coloraciones "permanentes" con composiciones de tintes que contienen precursores de tintes de oxidación, que generalmente se conocen como bases de oxidación, tales como orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, cuando se combinan con productos oxidantes, pueden dar lugar a compuestos coloreados por medio de un proceso de condensación oxidativa. También se sabe que las tonalidades obtenidas pueden variarse mediante la combinación de estas bases de oxidación con acopladores o modificadores de la coloración, eligiéndose estos últimos especialmente de entre meta-diaminas aromáticas, meta-aminofenoles, meta-difenoles y determinados compuestos heterocíclicos tales como compuestos de indol. Este proceso de teñido por oxidación consiste en aplicar a las fibras de queratina bases o una mezcla de bases y acopladores con peróxido de hidrógeno (H₂O₂ o solución acuosa de peróxido de hidrógeno) como agente oxidante, dejar que se difunda y enjuagar después las fibras. Las coloraciones resultantes son permanentes, fuertes y resistentes a agentes externos, especialmente a la luz, a las inclemencias meteorológicas, al lavado, a la transpiración y al roce.

25 Sin embargo, todavía se está buscando aumentar la eficiencia de los tintes de oxidación utilizados durante este proceso para mejorar su acumulación en las fibras de queratina. De hecho, dicha mejora posibilitaría, en particular, disminuir los contenidos de los tintes de oxidación presentes en las composiciones de teñido, reducir el tiempo de permanencia sobre las fibras de queratina y/o utilizar otras familias de tintes que tienen una capacidad de teñido débil pero que son capaces, especialmente, de proporcionar nuevas tonalidades o de producir coloraciones más persistentes con respecto a agentes externos tales como la luz o los champús, o, finalmente, lograr unas mejores cualidades del trabajo, tales como menos manchas en el cuero cabelludo o la ropa, o menos coloración de la mezcla de teñido (más limpia) durante la aplicación o el tiempo de permanencia.

30 Además, es una práctica conocida el teñido de fibras de queratina y en particular el cabello humano con composiciones de tinte que contienen tintes directos. Los tintes estándar que se utilizan son, en particular, tintes de tipo nitrobenzeno, antraquinona, nitropiridina, azo, xanteno, acridina, azina o triarilmetano, o tintes naturales.

35 Estos tintes pueden ser no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. Estos tintes son moléculas coloreadas y colorantes que tienen afinidad por las fibras de queratina. Estas composiciones que contienen uno o más tintes directos se aplican a las fibras de queratina durante el tiempo necesario para obtener la coloración deseada, y después se enjuagan. Las coloraciones resultantes de los mismos son particularmente coloraciones cromáticas pero, sin embargo, son solo temporales o semipermanentes, dado que la naturaleza de las interacciones que unen los tintes directos a la fibra de queratina y su desorción desde la superficie y/o el núcleo de la fibra son responsables de su débil poder de teñido y su deficiente persistencia con respecto a la luz, el lavado o la transpiración.

45 Aún queda por progresar en este campo para obtener resultados de teñido intensos y resistentes que respeten la naturaleza del cabello utilizando composiciones que contienen tintes que sean especialmente naturales.

50 En el campo del teñido que utiliza extractos naturales tales como orto-difenoles (ODP), también es una práctica conocida el teñido de materiales de queratina como el cabello o la piel utilizando ODP en presencia de una sal metálica, especialmente de manganeso (Mn) y/o zinc (Zn). En particular, las solicitudes de patente FR 2 814 943, FR 2 814 945, FR 2 814 946 y FR 2 814 947 proponen composiciones para teñir la piel o las fibras de queratina, que comprenden un precursor de tinte que contiene al menos un orto-difenol, óxidos y sales de Mn y/o Zn, agentes alcalinos de tipo hidrogenocarbonato en una relación particular de Mn, Zn/hidrogenocarbonato y opcionalmente una enzima. Según estos documentos, es posible obtener coloraciones de materiales de queratina con oxígeno atmosférico o cualquier sistema generador de oxígeno.

55 Sin embargo, las coloraciones obtenidas utilizando ODP no son lo suficientemente fuertes o intensas, y/o no son muy persistentes, especialmente en el caso de las fibras del cabello.

60 Es una práctica conocida el uso de metales a pH ácido para teñir fibras de queratina en cantidades similares a las empleadas para tintes que utilizan un proceso de mordiente, que consiste en preparar las fibras antes de realizar la operación de teñido para obtener tonalidades persistentes (*Ullmann's Encyclopaedia "Metal and Dyes", 2005 § 5.1, p. 8*). Sin embargo, este proceso generalmente tiene el inconveniente de no respetar siempre la naturaleza cosmética de la fibra de queratina.

65 Otros documentos describen el uso de ODP en combinación con sales de Mn y Zn y otras sales metálicas, incluidas

sales de titanio y un agente oxidante químico (documentos FR 297 673, WO2011/086284, WO2011/086282 y FR 2 951 374).

5 Sin embargo, se deberían realizar mejoras adicionales, especialmente en términos de persistencia del color con respecto al lavado con champú y al sudor.

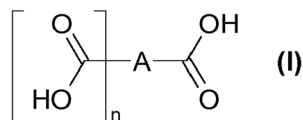
10 Por lo tanto, existe una necesidad real de desarrollar procesos de teñido que permitan obtener coloraciones más potentes y/o más persistentes utilizando tintes, especialmente tintes de oxidación, tintes directos de origen natural o no natural, en particular ODP, preferentemente utilizando extractos naturales que son ricos en ODP, menos agresivos para las fibras de queratina, o que requieren cantidades más pequeñas de tintes. Más particularmente, existe la necesidad de obtener coloraciones que soporten satisfactoriamente los agentes externos (luz, mal tiempo, champú o sudor), que sean persistentes y homogéneas, es decir, que muestran poca selectividad de teñido entre la raíz y el extremo, y que al mismo tiempo se mantengan fuertes y/o cromáticas. Además, es necesario, para obtener un rendimiento de teñido satisfactorio, que el producto sea estable y que tenga cualidades de trabajo adecuadas, es decir, una reología suficiente para no funcionar durante el tiempo de permanencia. Por esto, se prefiere que el soporte de tinte no interactúe en el proceso de teñido.

15 Este o estos objetivos se logran mediante la presente invención, siendo un objeto de la misma un proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humana tales como el cabello, en el que se tratan dichas fibras, en una o más etapas, con una o más composiciones cosméticas que contienen, tomadas juntas o por separado en dicha o dichas composiciones, los ingredientes siguientes:

20 a) uno o más tintes elegidos en particular de entre tintes de oxidación y tintes directos, de origen sintético o natural, preferentemente elegidos de entre ODP;

25 b) una o más sales de titanio: en particular, la sal de Ti comprende un Ti de estado de oxidación 2, 3 o 4, indicados como Ti(II), Ti(III) o Ti(IV), preferentemente Ti(IV);

30 b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) siguiente:



fórmula (I) o una sal de los mismos, en la que:

35 - **A** representa un grupo basado en hidrocarburo saturado o insaturado, cíclico o no cíclico y aromático o no aromático, que es monovalente cuando n tiene el valor cero o polivalente cuando n es superior o igual a 1, que comprende de 1 a 50 átomos de carbono, que está interrumpido opcionalmente con uno o más heteroátomos y/u opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más grupos hidroxilo; preferentemente, A representa un grupo alquilo (C₁-C₆) monovalente o un grupo alquileo (C₁-C₆) polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

40 - **n** representa un número entero entre 0 y 10, ambos inclusive; preferentemente, n se encuentra entre 0 y 5, tal como entre 0 y 2;

45 c) uno o más silicatos insolubles;

d) opcionalmente, uno o más agentes oxidantes químicos elegidos especialmente de entre peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno.

50 Preferentemente, la o las composiciones utilizadas en el proceso de la invención son acuosas.

Otro objeto de la invención es una composición cosmética que comprende los ingredientes a), b), c) y opcionalmente d) tal como se han definido anteriormente.

55 Otro objeto de la presente invención se refiere a un dispositivo de múltiples compartimentos que comprende los ingredientes a), b), c) y opcionalmente d) distribuidos en varios compartimentos.

El dispositivo de múltiples compartimentos o "kit" es adecuado para realizar el proceso de teñido según la invención.

60 El proceso según la invención tiene la ventaja de teñir fibras de queratina humana, con resultados de teñido persistentes. En particular, el proceso de teñido según la invención puede producir coloraciones que son resistentes al lavado, a la transpiración, al sebo y a la luz sin dañar las fibras. La resistencia a la transpiración es

particularmente buena. Además, el proceso de teñido utilizado puede inducir una "acumulación" satisfactoria y/o resistencia de la coloración.

5 Otros objetos, características, aspectos y ventajas de la presente invención surgirán aún más claramente al leer la descripción y los ejemplos siguientes.

a) El o los tintes

10 Según la presente invención, el proceso de teñido utiliza a) uno o más tintes. El o los tintes que se utilizan en el proceso según la invención pueden ser precursores de tinte de oxidación y/o tintes directos de origen sintético o natural.

15 El o los tintes de la invención pueden estar presentes en una o más composiciones cosméticas que se utilizan durante el proceso de teñido.

Según una forma de realización particular de la invención, el o los tintes se eligen de entre precursores del tinte de oxidación, más particularmente se eligen de entre bases de oxidación, opcionalmente combinadas con uno o más acopladores.

20 Las bases de oxidación se pueden elegir de entre para-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y las sales de adición de los mismos.

25 Preferentemente, la o las bases de oxidación de la invención se eligen de entre parafenilendiaminas y bases heterocíclicas.

Entre las para-fenilendiaminas, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen para-fenilendiamina, para-tolilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dietil-para-fenilendiamina, N,N-dipropil-para-fenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metilanilina, N,N-bis(β-hidroxietyl)-para-fenilendiamina, 4-N,N-bis(β-hidroxietyl)amino-2-metilanilina, 4-N,N-bis(β-hidroxietyl)amino-2-cloroanilina, 2-β-hidroxietyl-para-fenilendiamina, -2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(β-hidroxiopropil)-para-fenilendiamina, 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, 2-metoximetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N-etil-N-(β-hidroxietyl)-para-fenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxiopropil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietylloxi-para-fenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, N-(β-metoxietyl)-para-fenilendiamina, 4-aminofenilpirrolidina, 2-tienil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietylamino-5-aminotolueno y -3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina, y sus sales de adición con un ácido.

40 Entre las para-fenilendiaminas mencionadas anteriormente se prefieren particularmente para-fenilendiamina, para-tolilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietyl-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietylloxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis(β-hidroxietyl)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina y 2-metoximetil-para-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

45 Entre las bis(fenil)alquilendiaminas, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen N,N'-bis(β-hidroxietyl)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis(β-hidroxietyl)-N,N'-bis(4'-aminofenil)etilendiamina, N,N'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis(β-hidroxietyl)-N,N'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis(4'-metilaminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis(etil)-N,N'-bis(4'-amino-3'-metilfenil)etilendiamina y 1,8-bis(2,5-diaminofenoxi)-3,6-dioxaoctano, y sus sales de adición.

50 Entre los para-aminofenoles, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen para-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-clorofenol, 4-amino-3-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroximetilfenol, 4-amino-2-metoximetilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(β-hidroxietyl-aminometil)fenol y 4-amino-2-fluorofenol, y sus sales de adición con un ácido.

55 Entre los orto-aminofenoles, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen 2-aminofenol, 2-amino-5-metilfenol, 2-amino-6-metilfenol y 5-acetamido-2-aminofenol, y sus sales de adición.

60 Entre las bases heterocíclicas, se pueden mencionar en particular los derivados de piridina, los derivados de pirimidina y los derivados de pirazol.

Entre los derivados de piridina se pueden mencionar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes GB 1 026 978 y GB 1 153 196, por ejemplo, 2,5-diaminopiridina, 2-(4-metoxifenil)amino-3-aminopiridina y 3,4-diaminopiridina, y sus sales de adición.

65 Otras bases de oxidación de piridina que son útiles en la presente invención son las bases de oxidación de 3-

aminopirazolo[1,5-a]piridina o sus sales de adición, que se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2 801 308.

Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-acetilaminopirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, ácido 3-aminopirazolo[1,5-a]piridina-2-carboxílico, 2-metoxipirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, (3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)metanol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-5-il)etanol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)etanol, (3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-2-il)metanol, 3,6-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, 3,4-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, pirazolo[1,5-a]piridina-3,7-diamina, 7-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, pirazolo[1,5-a]piridina-3,5-diamina, 5-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-5-il)(2-hidroxietyl)amino]etanol, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)(2-hidroxietyl)amino]etanol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-4-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-6-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-ol, 2-β-hidroxiecto-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina y 2-(4-dimetilpiperazinium-1-il)-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina, y también sus sales de adición.

Más particularmente, las bases de oxidación según la invención se eligen de entre 3-aminopirazolo[1,5-a]piridinas preferentemente sustituidas en la posición 2 con:

a) un grupo (di)alquil (C₁-C₆)-amino, estando los grupos alquilo posiblemente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo, amino o imidazolio;

b) un grupo heterocicloalquilo catiónico o no catiónico de 5 a 7 miembros que comprende de 1 a 3 heteroátomos, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₆) tales como dialquilo (C₁-C₄)-piperazinio;

c) un grupo alcoxi (C₁-C₆) opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, tales como β-hidroxi-alcoxi, y también sus sales de adición.

Entre los derivados de pirimidina, se pueden mencionar los compuestos descritos, por ejemplo, en las patentes DE 2359399, JP 88169571, JP 05-63124 y EP 0/770/375 o la solicitud de patente WO 96/15765, tales como 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 4-hidroxi-2,5,6-triaminopirimidina, 2-hidroxi-4,5,6-triaminopirimidina, 2,4-dihidroxi-5,6-diaminopirimidina, 2,5,6-triaminopirimidina y sus sales de adición, y sus formas tautoméricas, cuando existe un equilibrio tautomérico.

Entre los derivados de pirazol se pueden mencionar los compuestos descritos en las patentes DE 3843892 y DE 4133957 y las solicitudes de patente WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 y DE 195 43 988, por ejemplo 4,5-diamino-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β-hidroxietyl)pirazol, 3,4-diaminopirazol, 4,5-diamino-1-(4'-clorobencil)pirazol, 4,5-diamino-1,3-dimetilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-fenilpirazol, 4,5-diamino-1-metil-3-fenilpirazol, 4-amino-1,3-dimetil-5-hidrazinopirazol, 1-bencil-4,5-diamino-3-metilpirazol, 4,5-diamino-3-terc-butil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-1-terc-butil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-(β-hidroxietyl)-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-(4'-metoxifenilo)pirazol, 4,5-diamino-1-etil-3-hidroximetilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroximetil-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetil)amino-1,3-dimetilpirazol, 3,4,5-triaminopirazol, 1-metil-3,4,5-triaminopirazol, 3,5-diamino-1-metil-4-metilaminopirazol y 3,5-diamino-4-(β-hidroxietyl)amino-1-metilpirazol, y sus sales de adición. Preferentemente, las bases de oxidación heterocíclicas de la invención se eligen de entre 4,5-diaminopirazoles tales como 4,5-diamino-1-(β-hidroxietyl)pirazol. También se puede utilizar 4,5-diamino-1-(β-metoxietyl)pirazol.

Preferentemente se utilizará un 4,5-diaminopirazol y de forma incluso más preferente 4,5-diamino-1-(β-hidroxietyl)pirazol y/o una sal del mismo.

Los derivados de pirazol que también pueden mencionarse incluyen diamino-N,N-dihidropirazolopirazolonas y especialmente las descritas en la solicitud de patente FR-A-2 886 136, tales como los compuestos siguientes y las sales de adición de los mismos: 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-etilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-isopropilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-(pirrolidin-1-il)-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 4,5-diamino-1,2-dimetil-1,2-dihidropirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona, 4,5-diamino-1,2-bis(2-hidroxietyl)-1,2-dihidropirazol-3-ona, 2-amino-3-(2-hidroxietyl)amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-dimetilamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2,3-diamino-5,6,7,8-tetrahidro-1H,6H-piridazino[1,2-a]pirazol-1-ona, 4-amino-1,2-dietil-5-(pirrolidin-1-il)-1,2-dihidropirazol-3-ona, 4-amino-5-(3-dimetilaminopirrolidin-1-il)-1,2-dietil-1,2-dihidropirazol-3-ona o 2,3-diamino-6-hidroxi-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona.

Preferentemente se utilizará 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona y/o una sal de la misma.

Las bases heterocíclicas que se usarán preferentemente incluyen 4,5-diamino-1-(β-hidroxietyl)pirazol y/o 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona y/o una sal de la misma.

La o las bases de oxidación utilizadas en el contexto de la invención están generalmente presentes en una cantidad que varía de aproximadamente el 0,001% al 10% en peso, y preferentemente del 0,005% al 5%, con respecto al peso total de la composición de tinte.

5 Los acopladores adicionales que se utilizan convencionalmente para el teñido de fibras de queratina se eligen de entre las metafenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, acopladores basados en naftalina y acopladores heterocíclicos, y también sus sales de adición.

10 Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-dihidroxi-2-metilbenceno, 4-cloro-1,3-dihidroxibenceno, 1-hidroxi-3-aminobenceno, 2-metil-5-aminofenol, 3-amino-2-cloro-2-metilfenol, 2-metil-5-hidroxietilaminofenol, 2,4-diamino-1-(β-hidroxietiloxi)benceno, 2-amino-4-(β-hidroxietilamino)-1-metoxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,3-bis(2,4-diaminofenoxi)propano, 3-ureidoanilina, 3-ureido-1-dimetilaminobenceno, sesamol, timol, 1-β-hidroxietilamino-3,4-metilendioxibenceno, α-naftol, 2-metil-1-naftol, 6-hidroxiindol, 4-hidroxiindol, 4-hidroxi-N-metilindol, 2-amino-3-hidroxipiridina, 6-hidroxibenzomorfolina, 3,5-diamino-2,6-dimetoxipiridina, 1-N-(β-hidroxietil)amino-3,4-metilendioxibenceno, 2,6-bis(β-hidroxietilamino)tolueno, 6-hidroxiindolina, 2,6-dihidroxi-4-metilpiridina, 1-H-3-metilpirazol-5-ona, 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona, 2,6-dimetilpirazolo[1,5-b]-1,2,4-triazol, 2,6-dimetil[3,2-c]-1,2,4-triazol y 6-metilpirazolo[1,5-a]bencimidazol, sus sales de adición con un ácido y mezclas de los mismos.

20 En general, las sales de adición de las bases de oxidación y los acopladores que se pueden utilizar según la invención se eligen especialmente de entre las sales de adición con un ácido tal como los clorhidratos, bromhidratos, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

25 Según la presente invención, el o los acopladores están generalmente presentes en una cantidad total que varía del 0,001% al 10% en peso aproximadamente del peso total de la composición de tinte, y preferentemente del 0,005% al 5% en peso con respecto al peso total de la composición de tinte.

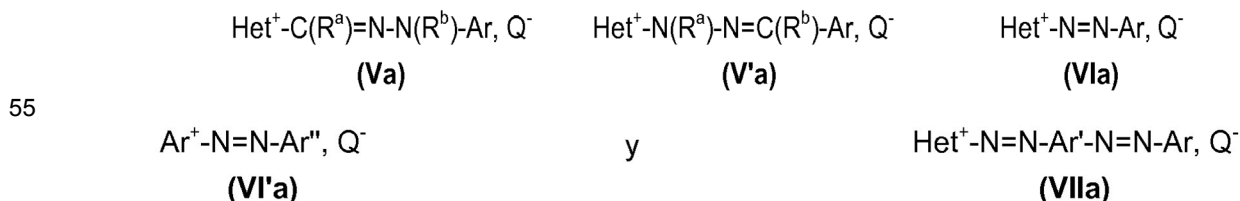
Según otra forma de realización particular de la invención, el o los tintes se eligen de entre tintes directos.

30 El o los agentes de teñido directos que se pueden utilizar según la invención pueden ser tintes directos aniónicos, catiónicos o neutros, fluorescentes o no fluorescentes, de origen natural o no natural.

35 Estos tintes directos se eligen en particular de entre los utilizados convencionalmente en el teñido directo, cualquier tinte aromático y/o no aromático comúnmente utilizado, tales como tintes directos neutros, ácidos o catiónicos de nitrobenzeno, tintes directos neutros, ácidos o catiónicos azoicos, tintes directos naturales, quinona neutra, ácida o catiónica y, en particular, tintes directos de antraquinona, tintes directos de azina, poliarilmetano tal como triarilmetano, indoamina, polimetina tal como estirilo, porfirina, metaloporfina, ftalocianina, metina-cianina.

40 Según una forma de realización particular de la invención, el o los tintes se eligen de entre tintes directos aniónicos o tintes comúnmente denominados tintes directos "ácidos" o "tintes ácidos" debido a su afinidad por sustancias alcalinas. La expresión "tintes directos aniónicos" significa cualquier tinte directo que comprende en su estructura al menos un sustituyente CO₂R o SO₃R, en los que R denota un átomo de hidrógeno o un catión originario de un metal o una amina, o un ion amonio. Los tintes aniónicos se pueden elegir de entre tintes directos de nitro ácidos, tintes azoicos ácidos, tintes de azina ácidos, tintes de triarilmetano ácidos, tintes de indoamina ácidos, tintes de antraquinona ácidos, tintes indigoides y tintes naturales ácidos.

45 Según otra forma de realización particular de la invención, el o los tintes se eligen de entre tintes directos catiónicos o tintes comúnmente denominados tintes directos "básicos" o "tintes básicos" debido a su afinidad por sustancias ácidas. Los tintes catiónicos se eligen preferentemente de entre tintes de hidrazono, (poli)azo, polimetina tal como estirilo y (poli)arilmetano. De forma más preferida, el o los tintes catiónicos de la invención se eligen de entre los tintes de hidrazono de fórmulas (Va) y (V'a), los tintes azoicos (VIa) y (VI'a) y los tintes diazoicos (VIIa) siguientes:



fórmulas (Va), (V'a), (VIa), (VI'a) y (VIIa) en las que:

• **Het⁺** representa un radical heteroarilo catiónico, que porta preferentemente una carga catiónica endocíclica, tal como imidazolio, indolio o piridinio, opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈) tales como metilo;

5 • **Ar⁺** representa un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que porta una carga catiónica exocíclica, preferentemente amonio, particularmente trialquil (C₁-C₈)-amonio tal como trimetilamonio;

10 • **Ar** representa un grupo arilo, especialmente fenilo, que está opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos donadores de electrones, tales como i) alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, ii) alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, iii) (di)alquil (C₁-C₈)-amino opcionalmente sustituido en el o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) aril-alquil (C₁-C₈)-amino, v) N-alquil (C₁-C₈)-N-aril-alquil (C₁-C₈)-amino o alternativamente Ar representa un grupo julolidina;

15 • **Ar'** es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido tal como fenileno, particularmente parafenileno o naftaleno, que está opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo o alcoxi (C₁-C₈);

20 • **Ar''** es un grupo (hetero)arilo opcionalmente sustituido tal como fenilo o pirazolilo, que está opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo, (di)alquil (C₁-C₈)-amino, alcoxi (C₁-C₈) o fenilo;

• **R^a** y **R^b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈), que está opcionalmente sustituido, preferentemente con un grupo hidroxilo;

25 o alternativamente el sustituyente **R^a** con un sustituyente de **Het⁺** y/o **R^b** con un sustituyente de **Ar** y/o **R^a** con **R^b** forman, junto con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo;

particularmente, **R^a** y **R^b** representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), que está opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;

30 • **Q⁻** representa un contraión aniónico tal como se ha definido anteriormente.

Según una variante preferida de la invención, los tintes catiónicos se seleccionan de entre los tintes de polimetina de las fórmulas **(VIIIa)** y **(VIII'a)** siguientes:



fórmulas **(VIIIa)** o **(VIII'a)** en las que:

40 • **W⁺** representa un grupo heterocíclico o heteroarilo catiónico, que comprende particularmente un amonio cuaternario opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituidos especialmente con uno o más grupos hidroxilo;

45 • **W⁺** representa un radical heterocíclico o heteroarilo tal como se define para W⁺;

50 • **Ar** representa un grupo (hetero)arilo tal como fenilo o naftilo, opcionalmente sustituido preferentemente con i) uno o más átomos de halógeno tales como cloro o flúor; ii) uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), preferentemente de C₁-C₄, tales como metilo; iii) uno o más grupos hidroxilo; iv) uno o más grupos alcoxi (C₁-C₈) tales como metoxi; v) uno o más grupos hidroxi-alquilo (C₁-C₈) tales como hidroxietilo, vi) uno o más grupos amino o (di)alquil (C₁-C₈)-amino, preferentemente con la parte alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituida con uno o más grupos hidroxilo, tales como (di)hidroxietilamino, vii) con uno o más grupos acilamino; viii) uno o más grupos heterocicloalquilo tales como piperazinilo, piperidilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros tales como pirrolidinilo, piridilo e imidazolinilo;

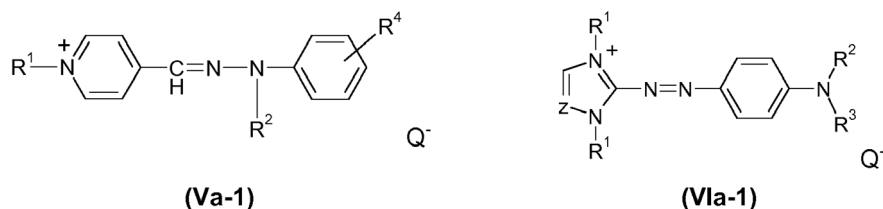
55 • **Ar'** es un radical (hetero)arilo divalente tal como se define para Ar;

• **m'** representa un número entero entre 1 y 4, ambos inclusive, y en particular m tiene el valor 1 o 2; de forma más preferida 1;

60 • **R^c**, **R^d**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, preferentemente de C₁-C₄, o alternativamente **R^c** contiguo a **W⁺** o **W⁺** y/o **R^d** contiguo a **Ar** o **Ar'** y/o **R^c** y **R^d** contiguos forman, con los átomos que los portan, un (hetero)cicloalquilo, particularmente **R^c** es contiguo a **W⁺** o **W⁺** y forma un (hetero)cicloalquilo tal como ciclohexilo;

• **Q⁻** tal como se ha definido anteriormente, preferentemente representa un haluro o un mesilato.

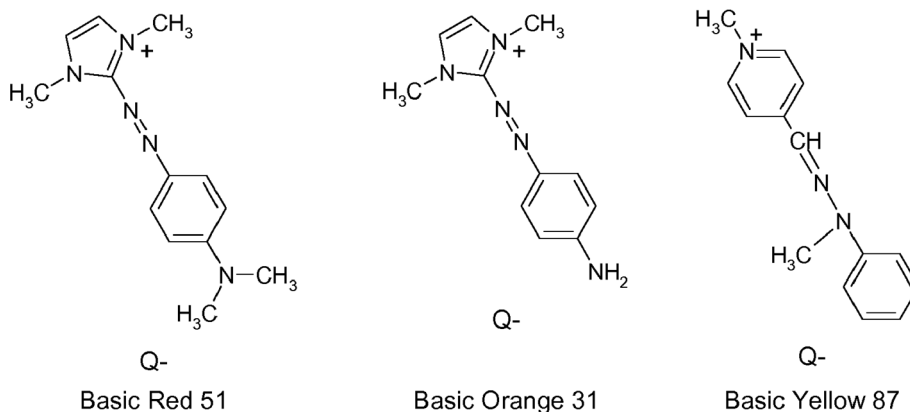
Se pueden mencionar más particularmente los tintes azoicos y de hidrazono que tienen una carga catiónica endocíclica de fórmulas (Va), (Va'), (Via) y (VI'a) tal como se han definido anteriormente. Más particularmente aquellos de fórmulas (Va), (Va') y (Via) derivados de los tintes descritos en las solicitudes de patente WO 95/15144, WO 95/01772 y EP-714954. Preferentemente, los tintes catiónicos comprenden una carga catiónica endocíclica y tienen la fórmula siguiente:



fórmulas (Va-1) y (Via-1) en las que:

- R¹ representa un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo;
- R² y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), tal como metilo; y
- R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo donador de electrones tal como alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido o (di)alquil (C₁-C₈)-amino opcionalmente sustituido en el o los grupos alquilo con un grupo hidroxilo; particularmente, R⁴ es un átomo de hidrógeno,
- Z representa un grupo CH o un átomo de nitrógeno, preferentemente CH,
- Q⁻ tal como se ha definido anteriormente, preferentemente representa un haluro o un mesilato.

En particular, los tintes de la invención se eligen de entre los de fórmula (IIIa-1) y (IVa-1) y, de forma más preferida, se eligen entre Basic Red 51 (rojo básico 51), Basic Yellow 87 (amarillo básico 87) y Basic Orange 31 (naranja básico 31) o sus derivados:



siendo Q⁻ tal como se ha definido anteriormente y preferentemente representa un haluro o un mesilato.

Según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, el o los tintes se eligen de entre tintes de origen natural o tintes "naturales".

Entre los tintes naturales se pueden mencionar lawsona, juglona, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina, orceínas, polifenoles u orto-difenoles (ODP) y cualquier extracto rico en ODP. También se pueden utilizar extractos o decocciones que comprenden estos tintes naturales y especialmente extractos o emplastos a base de henna y/o índigo.

Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, el o los tintes se eligen de entre uno o varios orto-difenoles o uno o varios ODP.

La invención se refiere a uno o más ODP o mezclas de compuestos que comprenden uno o más anillos aromáticos, siendo al menos uno de los mismos un anillo de benceno sustituido con al menos dos grupos hidroxilo (OH)

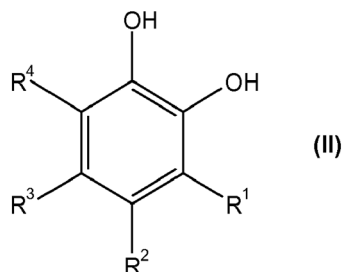
portados por dos átomos de carbono adyacentes, estando dicho grupo benceno presente en la estructura del o de los orto-difenoles.

El anillo aromático es más particularmente un anillo fusionado o un anillo heteroaromático fusionado, es decir, que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, tales como benceno, naftaleno, tetrahidronaftaleno, indano, indeno, antraceno, fenantreno, indol, isoindol, indolina, isoindolina, benzofurano, dihidrobenzofurano, cromano, isocromano, cromeno, isocromeno, quinolina, tetrahydroquinolina e isoquinolina, comprendiendo dicho anillo aromático al menos dos grupos hidroxilo portados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. Preferentemente, el anillo aromático de los ODP según la invención es un anillo de benceno.

La expresión "*anillo fusionado*" significa que al menos dos anillos saturados o insaturados y heterocíclicos o no heterocíclicos tienen un enlace compartido, es decir, al menos un anillo está dispuesto lado con lado con otro anillo.

El o los ODP según la invención pueden o no estar salificados. También pueden estar en forma de aglicona (sin azúcar enlazado) o en forma de compuestos glicosilados.

Más particularmente, el o los ODP a) representan un compuesto de fórmula (II), o un oligómero, tautómero, isómero óptico o isómero geométrico del mismo, y también sales o solvatos del mismo, tales como hidratos:



fórmula (II) en la que:

- R^1 a R^4 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan: i) un átomo de hidrógeno, ii) un átomo de halógeno, o un grupo elegido entre iii) hidroxilo, iv) carboxilo, v) carboxilato de alquilo (C_1-C_{20}) o alcoxicarbonilo (C_1-C_{20}), vi) amino opcionalmente sustituido, vii) alquilo (C_1-C_{20}) lineal o ramificado opcionalmente sustituido, viii) alqueno (C_2-C_{20}) lineal o ramificado opcionalmente sustituido, ix) cicloalquilo opcionalmente sustituido, x) alcoxi (C_1-C_{20}), xi) alcoxi (C_1-C_{20})-alquilo (C_1-C_{20}), xii) alcoxi (C_1-C_{20})-arilo, xiii) arilo que puede estar opcionalmente sustituido, xiv) arilo, xv) arilo sustituido, xvi) heterocíclico que está saturado o insaturado, que opcionalmente porta una carga catiónica o aniónica y que está opcionalmente sustituido y/o está opcionalmente fusionado con un anillo aromático, preferentemente un anillo de benceno, estando dicho anillo aromático opcionalmente sustituido, en particular con uno o más grupos hidroxilo o glicosilo, xvii) un radical que contiene uno o más átomos de silicio;

o 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 y aromático o no aromático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y está opcionalmente fusionado con uno o más anillos saturados o insaturados que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos. En particular, el compuesto de fórmula (II) comprende de uno a cuatro anillos.

Una forma de realización particular de la invención se refiere a uno o más ODP de fórmula (II), en los que dos sustituyentes adyacentes $R^1 - R^2$, $R^2 - R^3$ o $R^3 - R^4$ no pueden formar, con los átomos de carbono que los portan, un radical pirrolilo. Según una variante, R^2 y R^3 forman un radical pirrolilo o pirrolidinilo fusionado con el anillo de benceno que contiene los dos hidroxilos.

Para los fines de la presente invención y salvo que se indique lo contrario:

- los anillos saturados o insaturados y opcionalmente fusionados también pueden estar opcionalmente sustituidos;
- los radicales "*alquilo*" son radicales basados en hidrocarburo saturados, lineales o ramificados, generalmente C_1-C_{20} , particularmente C_1-C_{10} , preferentemente radicales alquilo C_1-C_6 , tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo;
- los radicales "*alqueno*" son radicales basados en hidrocarburo C_2-C_{20} insaturados y lineales o ramificados; que preferentemente comprenden al menos un doble enlace, tal como etileno, propileno, butileno, pentileno, 2-metilpropileno y decileno;
- los radicales "*arilo*" son radicales basados en carbono monocíclicos o policíclicos fusionados o no fusionados que comprenden preferentemente de 6 a 30 átomos de carbono, siendo al menos un anillo de los mismos

aromático; preferentemente, el radical arilo se elige de entre fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno y tetrahidronaftilo;

5 - los radicales "alcoxi" son radicales alquil-oxi, siendo alquilo tal como se ha definido anteriormente, preferentemente alquilo C₁-C₁₀, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi;

- los radicales "alcoxialquilo" son radicales alcoxi (C₁-C₂₀)-alquilo (C₁-C₂₀) tales como metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, etc.;

10 - los radicales "cicloalquilo" son radicales cicloalquilo C₄-C₈, preferentemente radicales ciclopentilo y ciclohexilo; los radicales cicloalquilo pueden ser radicales cicloalquilo sustituidos, en particular sustituidos con grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina y cetona;

15 - los radicales "alquilo" o "alquenilo", cuando están "opcionalmente sustituidos", pueden estar sustituidos con al menos un átomo o grupo portado por al menos un átomo de carbono elegido de entre: i) halógeno; ii) hidroxilo; iii) alcoxi (C₁-C₂); iv) alcoxicarbonilo (C₁-C₁₀); v) (poli)hidroxialcoxi (C₂-C₄); vi) amino; vii) heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; viii) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo; ix) amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos: a) un grupo hidroxilo, b) un grupo amino
20 opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo (C₁-C₃) opcionalmente sustituidos, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo que es nitrógeno o que no es nitrógeno, c) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; y M⁻ representa el
25 contraión del correspondiente ácido orgánico, ácido mineral o haluro, d) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo; x) acilamino (-N(R)-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; un radical carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un
30 átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xi) alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo (C₁-C₄), un radical fenilo; xii) aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) que porta opcionalmente al menos un grupo
35 elegido de entre a) hidroxilo, b) carboxilo -C(O)-OH en forma ácida o salificada (preferentemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido); xiii) ciano; xiv) nitro; xv) carboxilo o glicosilcarbonilo; xvi) fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xvii) glicosiloxi; y un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

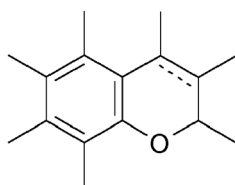
40 - los radicales "arilo" o "heterocíclico" o la parte arilo o heterocíclica de los radicales, cuando están "opcionalmente sustituidos", pueden estar sustituidos con al menos un átomo o grupo portado por al menos un átomo de carbono elegido de entre:

45 i) alquilo (C₁-C₁₀), preferentemente alquilo C₁-C₈, opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos de entre los radicales siguientes: hidroxilo, alcoxi (C₁-C₂), (poli)hidroxi-alcoxi (C₂-C₄), acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, siendo posible que los dos radicales formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo saturado o insaturado y opcionalmente sustituido de 5 a 7 miembros, preferentemente 5 o 6 miembros, que
50 comprende opcionalmente otro heteroátomo que es nitrógeno o que no es nitrógeno; ii) halógeno; iii) hidroxilo; iv) alcoxi C₁-C₂; v) alcoxicarbonilo C₁-C₁₀; vi) (poli)hidroxi-alcoxi (C₂-C₄); vii) amino; viii) heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; ix) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo; x) amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos: a) un grupo hidroxilo, b) un grupo amino
55 opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo que es nitrógeno o que no es nitrógeno, c) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; y M⁻ representa el contraión del correspondiente ácido orgánico, ácido mineral o haluro, d) un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros
60 opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo; xi) acilamino (-N(R)-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; xii) carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xiii) alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un
65

- radical alquilo C₁-C₄, un radical fenilo; xiv) aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xv) carboxilo en forma ácida o salificada (preferentemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido); xvi) ciano; xvii) nitro; xviii) polihaloalquilo, preferentemente trifluorometilo; xix) un glicosilcarbonilo; xx) un grupo fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xxi) un grupo glicosilo; y xxii) un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- 5
- para los fines de la presente invención, la expresión radical "*glicosilo*" significa un radical derivado de un monosacárido o polisacárido;
- 10
- los radicales "*que contienen uno o más átomos de silicio*" son preferentemente radicales polidimetilsiloxano, polidifenilsiloxano, polidimetilfenilsiloxano o estearoxidimeticona;
- 15
- los radicales "*heterocíclico*" son radicales que comprenden, en al menos un anillo, uno o más heteroátomos elegidos en particular de entre O, N y S, preferentemente O o N, opcionalmente sustituidos en particular con uno o más grupos alquilo, alcoxi, carboxilo, hidroxilo, amina o cetona. Estos anillos pueden comprender uno o más grupos oxo en los átomos de carbono del heterociclo; en particular, entre los radicales heterocíclicos que se pueden utilizar, se pueden mencionar grupos furilo, piranilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo o tienilo; de forma incluso más preferida, los grupos heterocíclicos son grupos fusionados, tales como grupos benzofurilo, cromenilo, xantenilo, indolilo, isoindolilo, quinolilo, isoquinolilo, cromanilo, isocromanilo, indolinilo, isoindolinilo, cumarinilo o isocumarinilo, siendo posible que estos grupos estén sustituidos, en particular con uno o más grupos OH.
- 20
- Los ODP que son útiles en el proceso de la invención pueden ser naturales o sintéticos. Entre los ODP naturales se encuentran compuestos que pueden estar presentes en la naturaleza y que se reproducen por medio de (semi)síntesis química.
- 25
- Las sales de los ODP de la invención pueden ser sales de ácidos o de bases. Los ácidos pueden ser minerales u orgánicos. Preferentemente, el ácido es ácido clorhídrico, que produce cloruros.
- 30
- La expresión "*agentes basificantes*" significa que las bases tal como se definen para e) pueden ser minerales u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metales alcalinos, tales como el hidróxido de sodio, que producen sales de sodio.
- 35
- Según una forma de realización particular de la invención, la composición comprende, como ingrediente a), uno o más ODP sintéticos que no existen en la naturaleza.
- 40
- Según otra forma de realización preferida de la invención, la composición que es útil en el proceso de teñido de fibras de queratina comprende, como ingrediente a), uno o más ODP naturales.
- Más particularmente, los ODP que se pueden utilizar en el proceso de la invención según a) son en particular:
- 45
- flavanoles, por ejemplo, catequina y galato de epicatequina,
 - flavonoles, por ejemplo quercetina,
 - antocianidinas, por ejemplo, cianidina, delphinidina y petunidina,
 - 50 - antocianinas o antocianos, por ejemplo, mirtilina,
 - orto-hidroxibenzoatos, por ejemplo sales de ácido gálico,
 - flavonas, por ejemplo luteolina,
 - 55 - hidroxiestilbenos, por ejemplo 3,3',4,5'-tetrahidroxiestilbeno, opcionalmente oxilado (por ejemplo, glucosilado),
 - 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
 - 60 - 2,3-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
 - 4,5-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
 - dihidroxicinamatos, tales como ácido cafeico y ácido clorogénico,
 - 65 - orto-polihidroxicumarinas,

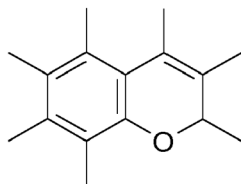
- orto-polihidroxi-isocumarinas,
- 5 - orto-polihidroxicumaronas,
- orto-polihidroxi-isocumaronas,
- orto-polihidroxicalconas,
- 10 - orto-polihidroxicromonas,
- quinonas,
- hidroxisantinas,
- 15 - 1,2-dihidroxi-benceno y sus derivados,
- 1,2,4-trihidroxi-benceno y sus derivados,
- 20 - 1,2,3-trihidroxi-benceno y sus derivados,
- 2,4,5-trihidroxitolueno y sus derivados,
- proantocianidinas y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
- 25 - cromanos y cromenos,
- proantocianinas,
- 30 - ácido tánico,
- ácido elágico,
- y mezclas de los compuestos anteriores

35 Según la invención, la expresión compuestos ODP de "*cromeno o cromano*" significa ODP que comprenden, en su estructura, al menos un biciclo de fórmula **(A)** siguiente:

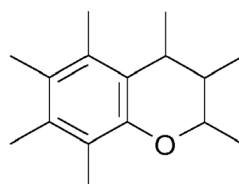


(A)

40 el enlace endocíclico ---- representa un enlace simple carbono-carbono o si no un enlace doble carbono-carbono, tal como se ilustra en la fórmula **(A1)** siguiente, que denota la familia del cromeno, y la fórmula **(A2)** siguiente, que denota la familia del cromano:



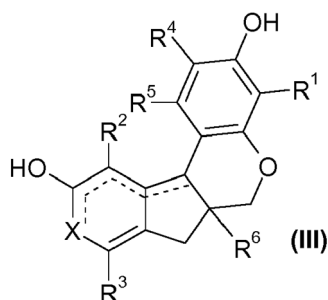
(A1)



(A2)

45 Más particularmente, los ODP de la invención son de fórmula **(A)** y se eligen preferentemente de entre los tintes de las fórmulas siguientes:

⇒ fórmula **(III)**, que comprende, en su estructura, el biciclo de fórmula **(A2)**:

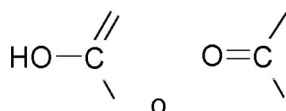


y también sus formas tautoméricas y/o mesoméricas, sus estereoisómeros, sus sales de adición con un ácido o una base cosméticamente aceptable y sus hidratos;

5 fórmula (III) en la que:

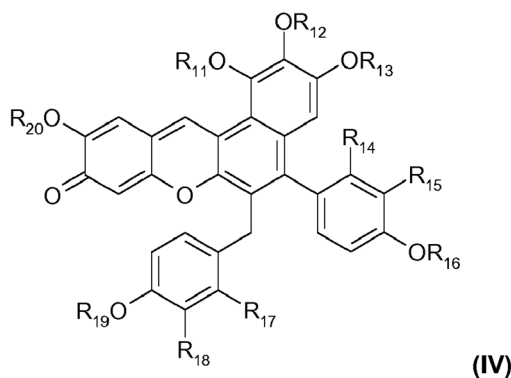
10 • --- representa un enlace simple carbono-carbono o un enlace doble carbono-carbono, denotando la secuencia de estos enlaces --- dos enlaces simples carbono-carbono y dos enlaces dobles carbono-carbono, estando dichos enlaces conjugados,

• X representa un grupo:



15 • R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido o un grupo aciloxi opcionalmente sustituido; y

20 \Rightarrow fórmula (IV), que comprende, en su estructura, el bicyclo de fórmula. (A1):



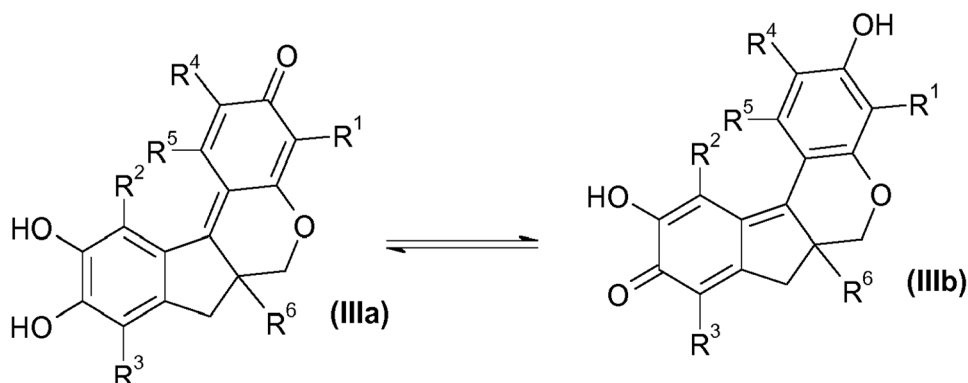
25 y también sus formas tautoméricas y/o mesoméricas, sus estereoisómeros, sus sales de adición con un ácido o una base cosméticamente aceptable y sus hidratos;

fórmula (IV) en la que:

30 • $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{16}, R_{19}$ y R_{20} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 y

• R_{14}, R_{15}, R_{17} y R_{18} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alquilo C_1-C_4 .

35 Respecto a los orto-difenoles de fórmula (III) tal como se han definido anteriormente, se pueden encontrar en dos formas tautoméricas indicadas (IIIa) y (IIIb):



Los radicales alquilo mencionados en las definiciones anteriores de los sustituyentes son radicales basados en hidrocarburo saturados y lineales o ramificados, generalmente C₁-C₂₀, particularmente C₁-C₁₀, preferentemente C₁-C₆, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo.

Los radicales alcoxi son radicales alquil-oxi, siendo los radicales alquilo tal como se han definido anteriormente, y preferentemente los radicales alcoxi son radicales alcoxi C₁-C₁₀, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.

Los radicales alquilo o alcoxi, cuando están sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente portado por al menos un átomo de carbono elegido de entre: i) un átomo de halógeno o ii) un grupo hidroxilo; iii) un grupo alcoxi C₁-C₂; iv) un grupo alcocarbonilo C₁-C₁₀; v) un grupo (poli)hidroxil-alcoxi (C₂-C₄); vi) un grupo amino; vii) un grupo heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; viii) un grupo heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo; ix) un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes que portan opcionalmente al menos: a) un grupo hidroxilo, b) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₃ opcionalmente sustituidos, pudiendo formar dichos radicales alquilo, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro heteroátomo que es nitrógeno o que no es nitrógeno, c) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M⁻ para el que R', R'' y R''' que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; y M⁻ representa el contraión del correspondiente ácido orgánico, ácido mineral o haluro, d) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo; x) un radical acilamino (-NR-COR') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; xi) un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xii) un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄, un radical fenilo; xiii) un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que porta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xiv) un radical carboxilo en forma ácida o salificada (preferentemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido); xv) un grupo ciano; xvi) un grupo nitro; xvii) un grupo carboxilo o glicosilcarbonilo; xviii) un grupo fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xix) un grupo glicosiloxi; y xx) un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.

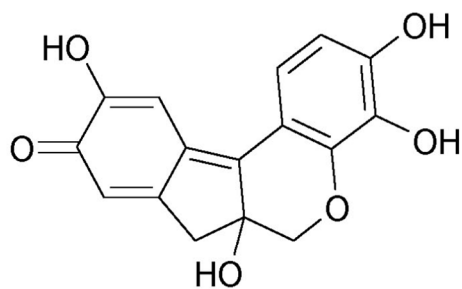
La expresión "radical glicosilo" significa un radical derivado de un monosacárido o polisacárido.

Preferentemente, los radicales alquilo o alcoxi de fórmula (III) están sin sustituir.

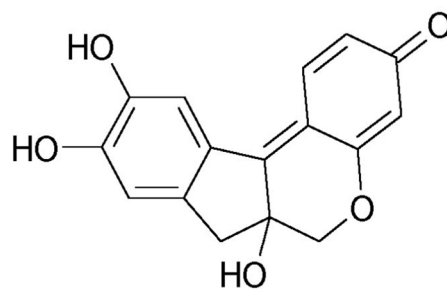
Según una forma de realización particular de la invención, los tintes de fórmula (III) comprende un radical R₆ que representa un grupo hidroxilo.

Otra forma de realización particular de la invención se refiere a los ODP de fórmula (III) para los que el radical R₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo.

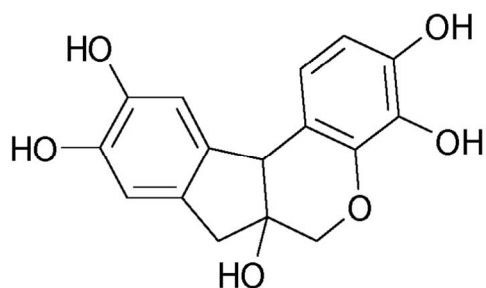
Más particularmente, la composición según la invención puede comprender uno o más ODP de fórmula (III) elegido de entre hematoxilina, hemateína, brasilina y brasileína.



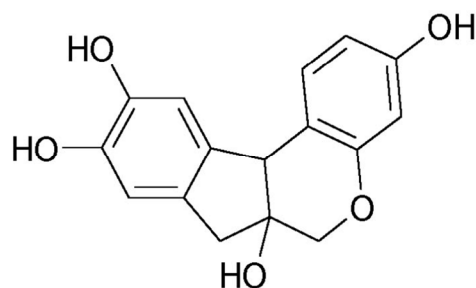
Hemateína



Brasileína

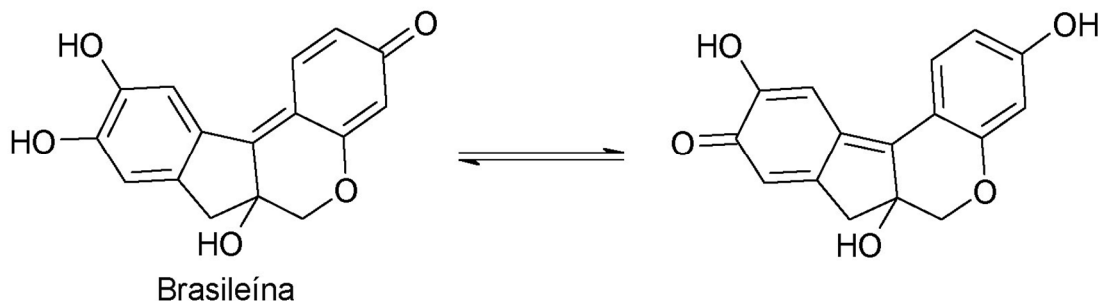


Hematoxilina (Natural Black 1
(negro natural 1) -CAS 517-28-2)



Brasilina (Natural Red 24
(rojo natural 24) -CAS 474-07-7)

La brasileína es una forma conjugada de un compuesto de cromano de fórmula (A2). Las estructuras tautoméricas (IIIa) y (IIIb) ilustradas anteriormente se encuentran en el esquema siguiente.



Brasileína

5 Entre los ODP de tipo hematoxilina/hemateína y brasilina/brasileína, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen hematoxilina (Natural Black 1 (negro natural 1) según la denominación INCI) y brasilina (Natural Red 24 (rojo natural 24) según la denominación INCI), tintes de la familia de los indocromanos, que están disponibles comercialmente. Estos últimos tintes pueden existir en forma oxidada y pueden obtenerse sintéticamente o por extracción de plantas u hortalizas que se sabe son ricas en estos tintes.

10 Los ODP de fórmula (III) pueden utilizarse en forma de extractos. Se pueden utilizar los siguientes extractos de plantas (género y especie): *Haematoxylon campechianum*, *Haematoxylon brasiletto*, *Caesalpinia echinata*, *Caesalpinia sappan*, *Caesalpinia spinosa* y *Caesalpinia brasiliensis*.

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

20 Según una forma de realización particular de la invención, los ODP naturales son de fórmula (I) y se obtienen a partir de palo de Campeche, madera de Pernambuco, palo sapán y palo de Brasil.

Según una forma de realización particular de la invención, los ODP son de fórmula (IV), preferentemente aquellos para los que R₁₁ y R₁₃ representan un radical alquilo, preferentemente metilo.

25 Preferentemente, R₁₂, R₁₆, R₁₉ y R₂₀ denotan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, preferentemente metilo.

Preferentemente, R₁₄ y R₁₇ denotan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un radical alcoxi, preferentemente metoxi.

5 Preferentemente, R₁₈ y R₁₅ denotan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alcoxi, preferentemente metoxi.

10 Una primera familia particularmente preferida de ODP que son adecuados para su uso en la presente invención es la de los tintes correspondientes a la fórmula (II) anterior para la que R₁₂, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₉ y R₂₀ representan cada uno un átomo de hidrógeno. R₁₁ y R₁₃ representan cada uno representa un radical metilo y R₁₄ representa un radical metoxi.

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

15 Una segunda familia particularmente preferida de ODP que son adecuados para su uso en la presente invención es la de los tintes correspondientes a la fórmula (IV) anterior para la que:

- R₁₁ y R₁₃ representan cada uno un radical metilo,

20 - R₁₇ representa un radical metoxi.

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

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

Una tercera familia preferida de ODP de esta segunda familia es aquella para la que R₂₀, R₁₂, R₁₄, R₁₅, R₁₆ y R₁₉ representan hidrógeno y R₁₈ representa un radical hidroxilo (santarubina C).

30 El ODP preferido de esta segunda familia es aquel para el que R₁₅ representa un radical metoxi, R₁₈ y R₁₄ representan un átomo de hidrógeno y R₂₀, R₁₂, R₁₆ y R₁₉ representan un radical metilo (tetra-O-metilsarubina).

35 Los ODP de fórmula (IV) pueden utilizarse en forma de extractos. Se pueden utilizar extractos de plantas de maderas rojas, que reúnen generalmente las especies de maderas rojas de Asia y África occidental del género *Pterocarpus* y del género *Baphia*. Estas maderas son, por ejemplo, *Pterocarpus santalinus*, *Pterocarpus osun*, *Pterocarpus soyauxii*, *Pterocarpus erinaceus*, *Pterocarpus indicus* o *Baphia nitida*. Estas maderas también se pueden denominar padauk, madera de sándalo, madera de narra (*narrawood*), madera de sándalo africano (*camwood*) o madera de palo rosa africano (*barwood*).

40 Por lo tanto, los extractos que se pueden usar, que comprenden ODP de fórmula (II), en la presente invención se pueden obtener, por ejemplo, de madera de sándalo rojo (*Pterocarpus santalinus*) mediante extracción básica acuosa, tal como el producto comercializado con la denominación comercial Santal Concentre SL 709C por la empresa COPIAA, o también mediante extracción con disolvente de madera de sándalo en polvo, tal como el producto comercializado con la denominación comercial Santal Poudre SL PP por la misma empresa COPIAA. También se puede mencionar el extracto acuoso/alcohólico de madera de sándalo rojo en polvo de la empresa Alban Muller.

50 Los extractos también adecuados para la presente invención pueden obtenerse de maderas tales como madera de sándalo africano (*Baphia nitida*) o también madera de palo rosa africano (*Pterocarpus soyauxii*, *Pterocarpus erinaceus*): esta última, así, se divide y después se muele: posteriormente se realiza una extracción alcohólica convencional o una extracción por percolación sobre este material molido para recoger un extracto pulverulento particularmente adecuado para la implementación de la presente invención.

55 Las sales ODP de las fórmulas. (III) y (IV) de la invención pueden ser sales de ácidos o bases que sean cosméticamente aceptables.

Los ácidos pueden ser minerales u orgánicos. Preferentemente, el ácido es ácido clorhídrico, que da como resultado cloruros.

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

65 Preferentemente, el o los ODP de fórmulas (III) y (IV) incluidos en la composición según la invención se derivan de extractos de plantas. También se pueden utilizar mezclas de extractos de plantas.

Los extractos naturales de ODP según la invención pueden encontrarse en forma de polvos o líquidos. Preferentemente, los extractos se encuentran en forma de polvo.

5 En particular, el o los ODP de la invención están incluidos entre catequina, quercetina, brasilina, hemateína, hematoxilina, ácido clorogénico, ácido cafeico, ácido gálico, catecol, DOPA, pelargonidina, cianidina, (-)-epicatequina, (-)-epigallocatequina, 3-galato de (-)-epigallocatequina (EGCG), (+)-catequina, isoquercetina, pomiferina, esculetina, 6,7-dihidroxi-3-(3-hidroxi-2,4-dimetoxifenil)cumarina, santalina AC, mangiferina, buteína, maritimina, sulfuretina, robteína, betanidina, pericampilona A, teaflavina, proantocianidina A2, proantocianidina B2, proantocianidina C1, procianidinas DP 4-8, ácido tánico, purpurogalina, 5,6-dihidroxi-2-metil-1,4-naftoquinona, alizarina, wedelolactona, ácido variegático, ácido gomfídico, ácido xerocómico y carnosol, y extractos naturales que los contengan.

15 Preferentemente, los ODP de la invención son cromenos o cromanos y se eligen de entre hemateína, hematoxilina, brasileína, brasilina y santalina A.

El termino "*carboxilato*" significa sal de ácido carboxílico.

20 Cuando los precursores de tinte tienen formas D y L, se pueden utilizar las dos formas en las composiciones según la invención, al igual que las mezclas racémicas.

Según una forma de realización, los ODP naturales se derivan de extractos de animales, bacterias, hongos, algas, plantas y frutas, utilizados en su totalidad o parcialmente. En particular con respecto a las plantas, los extractos se derivan de frutas, incluidos frutos cítricos, de hortalizas, árboles y arbustos. También se pueden utilizar mezclas de estos extractos, que son ricos en ODP tal como se ha definido anteriormente.

25 Preferentemente, los ODP naturales de la invención se derivan de extractos de plantas o partes de plantas.

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

30 Los extractos se obtienen por extracción de varias partes de la planta, por ejemplo, la raíz, la madera, la corteza, la hoja, la flor, el fruto, la semilla, la vaina o la piel.

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

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

Entre los extractos vegetales, se pueden mencionar extractos de patata o de piel de cebolla.

40 Entre los extractos de madera de árbol, se pueden mencionar extractos de corteza de pino y extractos de palo de Campeche.

También se pueden utilizar mezclas de extractos de plantas.

45 Según una forma de realización particular de la invención, el o los derivados de orto-difenol son extractos naturales, ricos en ODP.

Según una forma de realización preferida, el o los tintes de la invención son únicamente extractos naturales.

50 Preferentemente, los tintes según la invención se eligen de entre catequina, quercetina, hemateína, hematoxilina, brasilina, brasileína, ácido gálico y ácido tánico, y los extractos naturales que los contienen se seleccionan de entre orujo de uva, corteza de pino, té verde, cebolla, grano de cacao, palo de Campeche, secoya y nuez de agalla.

Más preferentemente, el o los ODP de la invención se eligen de entre:

55 - hemataína, brasileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el proceso de teñido no utiliza un agente oxidante químico;

o si no

60 - hematoxilina, brasilina, ácido gálico o ácido tánico, cuando el proceso de teñido utiliza un agente oxidante químico.

65 Los extractos naturales según la invención pueden estar en forma de polvos o líquidos. Preferentemente, los extractos de la invención se proporcionan en forma de polvos.

Según la invención, el o los tintes naturales o sintéticos y/o el o los extractos naturales utilizados como ingrediente a) en una o más composiciones cosméticas que son útiles en el proceso según la invención representan preferentemente del 0,001% al 20% en peso del peso total de las composiciones que los contienen.

5 Con respecto a los tintes puros, especialmente los ODP puros, el contenido en la o las composiciones que los contienen se encuentra preferentemente entre el 0,001% y el 5% en peso de cada una de estas composiciones que los contienen.

10 Con respecto a los extractos, el contenido en la o las composiciones que contienen los extractos de por sí se encuentra preferentemente entre el 0,1% y el 20% en peso de cada una de estas composiciones, y mejor aún entre el 0,5% y el 10% en peso de las composiciones que las contienen. .

b) La o las sales de titanio:

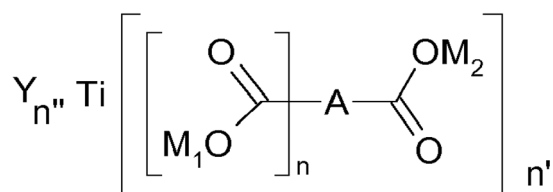
15 La o las sales de titanio de la invención pueden ser una o más sales de titanio orgánicas o minerales.

Para los fines de la presente invención, la expresión "*sal orgánica de titanio*" significa las sales de por sí resultantes de la acción de al menos un ácido orgánico sobre Ti.

20 La expresión "*ácido orgánico*" significa un ácido, es decir, un compuesto que es capaz de liberar un catión o protón H^+ o H_3O^+ , en medio acuoso, que comprende al menos una cadena basada en hidrocarburo C_1-C_{20} opcionalmente insaturada, lineal o ramificada, o un grupo (hetero)cicloalquilo o (hetero)arilo y al menos una función química ácida elegida en particular de entre carboxilo $COOH$, sulfúrico SO_3H , SO_2H , y fosfórico PO_3H_2 , PO_4H_2 . En particular, el o los ácidos orgánicos para formar la o las sales orgánicas de titanio de la invención se eligen del o de los ácidos carboxílicos de la fórmula (I) tal como se han definido anteriormente y son preferentemente α -hidroxiácidos tales como ácido láctico, ácido glicólico, ácido tartárico o ácido cítrico.

25 Preferentemente, la sal de titanio orgánico derivada de la acción de uno o más ácidos orgánicos tal como se han definido anteriormente, preferentemente ácidos carboxílicos de fórmula (I) tal como se han definido previamente, es un complejo opcionalmente cargado (en particular cargado negativamente), que está complejado con uno o más grupos carboxilato de ácidos carboxílicos.

Preferentemente, la o las sales orgánicas de titanio de la invención se eligen de las de la fórmula (I A) siguiente:



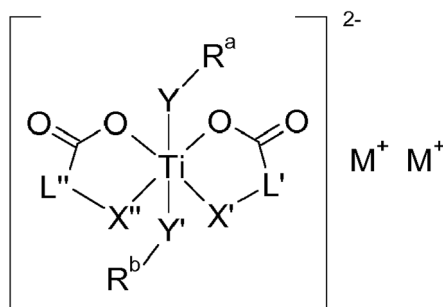
(I-A)

fórmula (I A) en la que:

- **A** es idéntico al de la fórmula (I)
- **n**, **n'** y **n''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan 1, 2, 3, 4 y $n'+n''=6$
- **M₁** y **M₂**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un contraión catiónico tal como un catión de un metal alcalino (Na o K) o de un metal alcalinotérreo (Ca) o un catión orgánico tal como amonio, preferentemente amonio o un átomo de hidrógeno,
- **TiY_{n''}** denota $Ti(OH)_{n''}$, o $Ti(O)_{n''/2}$, o $Ti(OH)_{m_1}(O)_{m_2}$ con $m_1+m_2=n''$

Preferentemente, el radical **A** de compuesto (I A) tal como se ha definido anteriormente representa un grupo alquilo (C_1-C_6) monovalente o alquileno (C_1-C_6) polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y **n** representa un número entero entre 0 y 5, tal como entre 0 y 2, ambos inclusive; en particular, el o los ácidos carboxílicos utilizados para formar la o las sales orgánicas de titanio de la invención se eligen de entre α -hidroxiácidos; preferentemente el ácido se elige de entre ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido glicólico, mejor aún entre ácido láctico y ácido glicólico.

Preferentemente, la o las sales orgánicas de titanio de la invención se eligen de entre las de la fórmula **(I-B)** siguiente:



(I-B)

fórmula **(I-B)** en la que:

• **L'** y **L''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo (hetero)arileno divalente, alquileno (C₁-C₆) o alquenileno (C₂-C₆), estando dichos grupos alquileno y arileno opcionalmente sustituidos con uno o más átomos o grupos elegidos de entre halo, alquilo (C₁-C₄), hidroxilo, tiol y (di)(alquil) (C₁-C₄)-amino, carboxilo y/o opcionalmente interrumpidos con uno o más heteroátomos tales como oxígeno;

preferentemente, **L'** y **L''** son idénticos y representan un grupo metileno o etileno opcionalmente sustituido con un grupo alquilo (C₁-C₄);

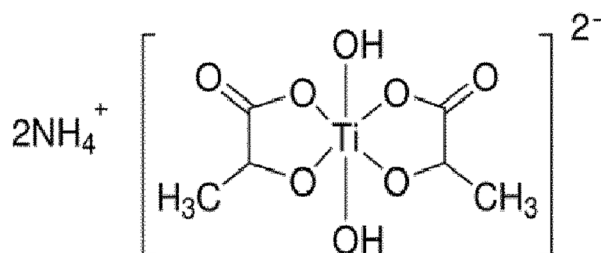
• **X'** y **X''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un heteroátomo tal como oxígeno, azufre o amino R^c-N, en la que R^c representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); preferentemente, **X'** y **X''** son idénticos y representan un átomo de oxígeno;

• **Y** e **Y'**, que pueden ser idénticos o diferentes, son tal como se definen **X'** y **X''**; preferentemente, **Y** e **Y'** son idénticos y representan un átomo de oxígeno;

• **R^a** y **R^b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), alquenilo (C₂-C₆) o (hetero)arilo; particularmente, **R^a** y **R^b**, que son idénticos, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), preferentemente hidrógeno;

• **M⁺**, que puede ser idéntico o diferente, representa un contraión catiónico tal como un catión de un metal alcalino (Na o K) o de un metal alcalinotérreo (Ca) o un catión orgánico tal como amonio, preferentemente amonio.

Preferentemente, la o las sales orgánicas de titanio del proceso de teñido son sales de dihidroxibis(lactato)titanio(IV) tales como las que tienen la fórmula siguiente:



El proceso de teñido puede utilizar uno o más ácidos orgánicos b1) de fórmula **(I)** tal como se han definido anteriormente.

Según una variante ventajosa, el proceso de teñido también utiliza b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula **(I)** tal como se ha definido anteriormente. De forma más preferida, los ácidos carboxílicos b1 son distintos de los ácidos carboxílicos complejados con las sales de Ti.

Por ejemplo, si el ácido carboxílico complejado con la sal de titanio b) es ácido láctico o la sal carboxilato del mismo (lactato), el segundo ácido b1) es distinto de ácido láctico o lactato, y puede ser, por ejemplo, ácido glicólico.

Para los fines de la presente invención, la expresión "sal mineral de titanio" significa las sales derivadas de por sí de la acción de un ácido mineral sobre el Ti.

La expresión "ácido mineral" significa un ácido que no comprende átomos de carbono, aparte del ácido carbónico.

Las sales minerales de titanio se eligen preferentemente de entre haluros de titanio, sulfatos de titanio y fosfatos de titanio. Preferentemente, las sales de titanio son sales minerales de Ti(II), Ti(III) o Ti(IV), más particularmente de Ti(III) o Ti(IV).

Preferentemente, la o las sales de titanio son sales orgánicas de titanio y, mejor aún, sales orgánicas de Ti(IV). Según una forma de realización ventajosa de la invención, la sal de orgánica de Ti consiste en un átomo de Ti(IV) y de 2 a 3 equivalentes molares de al menos un ácido carboxílico de fórmula (I).

La o las sales de titanio (b) están presentes en la o las composiciones cosméticas utilizadas en el proceso según la invención en un contenido que varía del 0,001% al 20% en peso, con respecto al peso total de la o las composiciones que las contienen.

En particular, la o las sales orgánicas de titanio y la o las sales minerales de titanio mineral según la invención son solubles en agua en una proporción de al menos 0,0001 g/l y mejor aún al menos 1 g/l.

c) El o los silicatos insolubles

Los silicatos según la invención son insolubles en la mezcla. Esto significa que su solubilidad a 25 °C en la mezcla es inferior al 0,5% y mejor aún inferior al 0,2%.

Preferentemente, dichos silicatos son insolubles en agua (solubilidad en agua a 25 °C inferior al 0,5% y mejor aún inferior al 0,2%).

El o los silicatos insolubles que son útiles en la mezcla utilizada según la invención son derivados de sílice. Los silicatos pueden ser naturales o químicamente modificados (o sintéticos).

Los silicatos corresponden a sílice opcionalmente hidratada, estando algunos de los átomos de silicio de la misma reemplazados por uno o más cationes metálicos tales como Al^{3+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Be^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} o Cu^{2+} .

Por lo tanto, el o los silicatos insolubles comprenden generalmente uno o más cationes metálicos elegidos de entre Al^{3+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Be^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} y Cu^{2+} .

Más particularmente, el o los silicatos que pueden utilizarse según la invención se eligen de entre:

- arcillas de la familia de la esmectita tales como montmorillonitas, hectoritas, bentonitas, beidelitas y saponitas,
- arcillas de la familia de la vermiculita, la estevensita y la clorita,
- arcillas de la familia de la palygorskita tales como atapulgitas,
- arcillas de la familia de la sepiolita.

Estas arcillas pueden ser de origen natural o sintético. Las arcillas sintéticas que pueden mencionarse incluyen los compuestos comercializados por la empresa Laporte con la denominación Laponite XLG y Laponite XLS, que son hectoritas sintéticas.

Según una forma de realización particular, el o los silicatos se eligen de entre esmectitas, en particular laponita, montmorillonita, hectorita o bentonita, preferentemente laponita, montmorillonita y bentonita.

Se utilizan preferentemente silicatos de aluminio y/o magnesio, que pueden estar hidratados.

Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen la montmorillonita comercializada con la denominación Gel white H por la empresa Rockwood Additives, la esmectita purificada comercializada con la denominación Veegum Granules por la empresa Vanderbilt. También se puede mencionar la montmorillonita comercializada con la denominación Kunipia G4 por la empresa Kunimine y la sepiolita Pangel S9 comercializada por la empresa Tolsa.

El o los silicatos pueden modificarse con un compuesto elegido de entre aminas cuaternarias, aminas terciarias, acetatos de amina, imidazolinas, jabones de amina, sulfatos grasos, alquil-arilsulfonatos, óxidos de amina y mezclas de los mismos.

Los silicatos modificados que pueden mencionarse incluyen bentonitas de cuaternio-18 tales como las comercializadas con las denominaciones Bentone 3, Bentone 38 y Bentone 38V por la empresa Rheox, Tixogel VP por la empresa United Catalyst, Claytone 34, Claytone 40 y Claytone XL por la empresa Southern Clay; bentonitas

de estearalconio tales como las comercializadas con las denominaciones Bentone 27 por la empresa Rheox, Tixogel LG por la empresa United Catalyst y Claytone AF y Claytone APA por la empresa Southern Clay; bentonitas de cuaternio-18/benzalconio, tales como las comercializadas con las denominaciones Claytone HT y Claytone PS por la empresa Southern Clay; hectoritas de cuaternio-18, tales como las comercializadas con las denominaciones Bentone Gel DOA, Bentone Gel ECO5, Bentone Gel EUG, Bentone Gel IPP, Bentone Gel ISD, Bentone Gel SS71, Bentone Gel VS8 y Bentone Gel VS38 de Rheox y Simagel M y Simagel SI 345 por la empresa Biophil.

Según una forma de realización particular, los silicatos no están modificados.

El o los silicatos insolubles generalmente representan del 0,01% al 30%, preferentemente del 0,1% al 20%, mejor aún del 0,1% al 15% en peso y de forma incluso más preferida del 0,5% al 10% en peso con respecto al peso total de la composición que los comprende.

d) El o los agentes oxidantes químicos

Según una forma de realización particular de la invención, el proceso de teñido también utiliza uno o más agentes oxidantes químicos. La expresión "agente oxidante químico" significa un agente oxidante distinto del oxígeno atmosférico. Más particularmente, el proceso de teñido utiliza i) peróxido de hidrógeno; ii) peróxido de urea; iii) complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno, tales como polivinilpirrolidona/H₂O₂, proporcionados en particular en forma de polvos, y los otros complejos poliméricos descritos en los documentos US 5 008 093, US 3 376 110 y US 5 183 901; iv) oxidasas en presencia de un sustrato apropiado (por ejemplo, glucosa en el caso de glucosa oxidasa o ácido úrico con uricasa); v) peróxidos metálicos que generan peróxido de hidrógeno en el agua, tales como el peróxido de calcio o el peróxido de magnesio; vi) perboratos y/o vii) percarbonatos.

Según una forma de realización preferida de la invención, la composición comprende uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de entre i) peróxido de urea; ii) complejos poliméricos que pueden liberar peróxido de hidrógeno elegidos de entre polivinilpirrolidona/H₂O₂; iii) oxidasas; iv) perboratos y v) percarbonatos.

En particular, el proceso de teñido utiliza peróxido de hidrógeno.

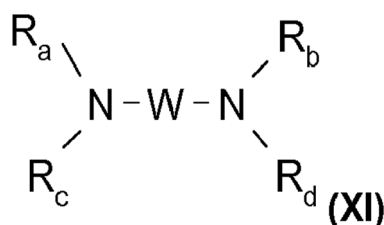
Además, la o las composiciones que comprenden peróxido de hidrógeno o un sistema generador de peróxido de hidrógeno también pueden incluir diversos adyuvantes que se utilizan convencionalmente en composiciones para teñir fibras de queratina tal como se definen a continuación.

Según una forma de realización particular de la invención, el o los agentes oxidantes químicos utilizados representan del 0,001% al 12% en peso de agentes oxidante químicos (de peróxido de hidrógeno) con respecto al peso total de la o las composiciones que los contienen, y de forma incluso más preferida del 0,2% al 2,7% en peso.

e) El o los agentes basificantes

Según una forma de realización particular de la invención, el proceso de teñido usa uno o más agentes basificantes e). Estos son bases que pueden aumentar el pH de las composiciones en las que están presentes. El agente basificante es una base de Brønsted, Lowry o Lewis. Puede ser mineral u orgánico.

Particularmente, dicho agente se elige de entre i) (bi)carbonatos, ii) amoníaco acuoso, iii) alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y sus derivados, iv) etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, v) hidróxidos minerales u orgánicos, vi) silicatos de metales alcalinos tales como metasilicatos de sodio, vii) aminoácidos, preferentemente aminoácidos básicos tales como arginina, lisina, ornitina, citrulina e histidina y viii) los compuestos de fórmula (XI) siguiente:



fórmula (XI) en la que W es un radical alquileo (C₁-C₈) divalente opcionalmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo o al menos un radical alquilo (C₁-C₄) y/o opcionalmente interrumpido con al menos un heteroátomo, tal como oxígeno o azufre, o por un grupo -N(R_e)-; R_a, R_b, R_c, R_d y R_e, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) o hidroxi-alquilo (C₁-C₄); preferentemente, W representa un radical propileno. Los hidróxidos minerales u orgánicos se eligen preferentemente de entre a) hidróxidos de un metal alcalino, b) hidróxidos de un metal alcalinotérreo, por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido

de potasio, c) hidróxidos de un metal de transición, tales como hidróxidos de metales de los grupos III, IV, V y VI, d) hidróxidos de lantánidos o actínidos, hidróxidos de amonio cuaternario e hidróxido de guanidinio.

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

Se entiende que el término "(bi)carbonatos" i) significa:

10 a) carbonatos de metales alcalinos (Met_2^+ , CO_3^{2-}), de metales alcalinotérreos (Met^{2+} , CO_3^{2-}) de amonio ($(\text{R}''_4\text{N}^+)_2$, CO_3^{2-}) o de fosfonio ($(\text{R}''_4\text{P}^+)_2$, CO_3^{2-}), en los que Met' representa un metal alcalinotérreo y Met un metal alcalino, y R'' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_6) opcionalmente sustituido tal como hidroxietilo; y

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

$\Rightarrow \text{R}'^+$, HCO_3^- , en el que R' representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio $\text{R}''_4\text{N}^+$ o un grupo fosfonio $\text{R}''_4\text{P}^+$, en el que R'' , que puede ser idéntico o diferente, representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1 - C_6) opcionalmente sustituido, tal como hidroxietilo y, cuando R' representa un átomo de hidrógeno, el hidrogenocarbonato se conoce como dihidrogenocarbonato (CO_2 , H_2O); y

20 $\Rightarrow \text{Met}^{2+}$ (HCO_3^-)₂, en la que Met' representa un metal alcalinotérreo.

Más particularmente, el agente basificante se elige de entre (bi)carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos y aminoácidos tales como arginina; preferentemente (bi)carbonatos de metales alcalinos y aminoácidos.

25 Se pueden mencionar los carbonatos o los hidrogenocarbonatos de Na, K, Mg y Ca y sus mezclas, y en particular el hidrogenocarbonato de sodio. Estos hidrogenocarbonatos pueden provenir de un agua natural, por ejemplo, agua de manantial de la cuenca de Vichy o del agua de La Roche-Posay o Badoit (véase la patente, por ejemplo, el documento FR 2 814 943). En particular, se puede mencionar el carbonato de sodio [497-19-8] = Na_2CO_3 , el hidrogenocarbonato de sodio o el bicarbonato de sodio [144-55-8] = NaHCO_3 , y el dihidrogenocarbonato de sodio = $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$.

35 Según una forma de realización particularmente ventajosa, el o los agentes basificantes e) se eligen de entre aminoácidos, tales como arginina y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, solos o en forma de mezclas. Estos están preferentemente juntos durante el proceso de teñido.

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

40 Agua:

45 Según una forma de realización de la invención, se incluye preferentemente agua en el proceso de la invención. Puede originarse a partir de la humectación de las fibras de queratina y/o a partir de la o las composiciones que comprenden los compuestos a) a e) tal como se han definido anteriormente o a partir de una o más de otras composiciones.

50 Preferentemente, el agua proviene de al menos una composición que comprende al menos un compuesto elegido de a) a e) tal como se han definido anteriormente.

Las composiciones:

55 Las composiciones utilizadas en el procedimiento según la invención comprenden generalmente agua o una mezcla de agua y de uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos.

La expresión "disolvente orgánico" significa una sustancia orgánica que es capaz de disolver o dispersar otra sustancia sin modificarla químicamente.

60 Los ejemplos de disolventes orgánicos que se pueden mencionar incluyen alcanos inferiores C_1 - C_4 , tales como etanol e isopropanol; polioles y poliéteres tales como 2-butoxi-etanol, propilenglicol, propilenglicol-monometiléter, dietilenglicol-monoetiléter, dietilenglicol-monometiléter, hexilenglicol y también alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol. Preferentemente, la composición de tinte, es decir, que comprende el o los tintes, en particular el o los ODP, de la invención, comprende al menos un disolvente orgánico tal como se ha definido previamente y en particular un disolvente orgánico elegido de entre alcoholes aromáticos, tal como alcohol bencílico.

65

Los disolventes orgánicos están presentes en proporciones preferentemente de entre aproximadamente el 1% y el 40% en peso aproximadamente, y de forma incluso más preferida, de entre aproximadamente el 5% y el 30% en peso aproximadamente, con respecto al peso total de la composición de tinte.

5 Los adyuvantes:

La o las composiciones del proceso de teñido según la invención también pueden contener varios adyuvantes que se utilizan convencionalmente en composiciones de tintes para el cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o iónicos bipolares o mezclas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o iónicos bipolares o mezclas de los mismos distintos del o de los silicatos insolubles c) tal como se han definido anteriormente, espesantes minerales u orgánicos distintos del o de los silicatos insolubles c) tal como se han definido anteriormente y, en particular, espesantes asociativos poliméricos catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, agentes acondicionadores, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes formadores de películas, ceramidas, agentes conservantes y opacificantes.

El proceso de teñido de la invención también puede utilizar, además de los compuestos a), b) y opcionalmente c), al menos otro ácido carboxílico particular de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente. Más particularmente, el o los ácidos carboxílicos de fórmula (I) son tales que A representa un grupo alquilo (C₁-C₆) monovalente o alquileo (C₁-C₆) polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y n representa un número entero entre 0 y 5, tal como entre 0 y 2, ambos inclusive.

Más particularmente, el o los ácidos carboxílicos de la invención se eligen de entre los ácidos de fórmula (I) que tienen una solubilidad en agua superior o igual al 1% en peso a 25 °C y a presión atmosférica.

Preferentemente, los ácidos de fórmula (I) comprenden al menos un grupo hidroxilo en su estructura. De forma incluso más preferida, el ácido se elige de entre α-hidroxiácidos. Los ácidos preferidos de la invención se eligen de entre ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido cítrico.

Las sales de los ácidos de fórmula (I) pueden ser sales de bases orgánicas o minerales, tales como hidróxido de sodio, amoníaco acuoso o hidróxido de potasio, o sales de aminas orgánicas, tales como alcanolaminas. Los ácidos de fórmula (I) o sus sales están presentes en la o las composiciones que los contienen en un contenido que varía del 0,1% al 20% en peso.

Dichos adyuvantes se eligen preferentemente de entre tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos o no iónicos o mezclas de los mismos y espesantes minerales u orgánicos.

Los adyuvantes anteriores se encuentran generalmente presentes en una cantidad para cada uno de los mismos de entre el 0,01% y el 40% en peso con respecto al peso de la composición, y preferentemente de entre el 0,1% y el 20% en peso con respecto al peso de la composición.

No es necesario decir que un experto en la técnica se encargará de seleccionar este o estos compuestos adicionales de tal forma que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente con la o las composiciones que son útiles en el proceso de teñido según la invención no se vean, o no se vean sustancialmente, afectadas negativamente por la o las adiciones previstas.

La o las composiciones cosméticas de la invención puede encontrarse en varias formas galénicas, tales como un polvo, una loción, una espuma, una crema o un gel, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras de queratina. También pueden envasarse en un frasco accionado por bomba sin propulsor o a presión en un recipiente de aerosol en presencia de un propulsor y formar una espuma.

pH de la o las composiciones:

Según la presente invención, el pH de al menos una de las composiciones cosméticas que comprenden al menos uno de los ingredientes a), b), c) o d) es ácido, es decir, inferior a 7,0, preferentemente inferior a 5,0, encontrándose las mismas en particular a un pH de entre 0 y 4, ambos inclusive, más particularmente de entre 0,5 y 3,5.

Según una forma de realización, el pH de la o las composiciones cosméticas que comprenden uno o más agentes alcalinos elegidos preferentemente de entre (bi)carbonatos es alcalino, es decir, superior a 7, preferentemente de entre 8 y 12 y más particularmente de entre 8 y 10,5, ambos inclusive.

Cuando el proceso según la invención utiliza uno o más tintes ODP, la composición que contiene el o los ODP a) tiene preferentemente un pH ácido inferior a 7, preferentemente inferior a 5, en particular un pH de entre 0 y 4, ambos inclusive, y mejor aún de entre 1 y 3.

65

Según una forma de realización particular de la invención, la composición que contiene la o las sales de titanio b) y que no contiene (bi)carbonatos tiene un pH inferior a 7 y preferentemente inferior a 5, en particular un pH de entre 0 y 4, ambos inclusive, más particularmente de entre 0,5 y 3,5.

5 El pH de estas composiciones puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes basificantes tal como se han definido anteriormente en e) o utilizando agentes acidificantes que se utilizan generalmente en el teñido de fibras de queratina, o alternativamente por medio de sistemas tampón estándar. Entre los agentes acidificantes para las composiciones utilizadas en la invención, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen ácidos minerales u orgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico, o ácidos sulfónicos.

15 Se entiende que la expresión "ácido carboxílico" significa un compuesto que comprende al menos un grupo ácido carboxílico -C(O)-OH, preferentemente de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente, que comprende preferentemente entre 1 y 4 grupos ácido carboxílico, tales como 1 y 2; elegidos de entre: i) alquil (C₁-C₁₀)-[C(O)-OH]_n y ii) het-[C(O)-OH]_n, siendo n un número entero entre 1 y 4, ambos inclusive, preferentemente entre 1 y 2, y het un grupo heterocíclico, tal como pirrolidona, siendo posible que el grupo alquilo o het esté opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos en particular de entre OH y (di)alquil (C₁-C₆)-amino.

20 Proceso de teñido en una o más etapas

El proceso para teñir fibras de queratina consiste en el tratamiento, en una o más etapas, con una o más composiciones cosméticas que contienen los ingredientes siguientes, tomados juntos o por separado en dicha o dichas composiciones:

25 a) uno o más tintes tal como se han definido anteriormente, preferentemente ODP tal como se han definido anteriormente;

b) una o más sales de titanio; opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) tal como se han definido anteriormente;

30 c) uno o más silicatos insolubles tal como se han definido anteriormente;

d) opcionalmente, uno o más agentes oxidantes químicos elegidos en particular de entre peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno;

35 preferentemente, la composición o al menos una de las composiciones utilizadas en el proceso de teñido presenta un pH ácido, es decir, inferior a 7, preferentemente inferior a 5, en particular un pH de entre 0 y 4, ambos inclusive, más particularmente de entre 0,5 y 3,5.

40 Según una forma de realización particular de la invención, el proceso de teñido se realiza en al menos dos etapas que comprenden una primera etapa en la que las fibras de queratina se tratan con una composición cosmética que comprende a) uno o más tintes, preferentemente uno o más ODP tal como se han definido anteriormente, b) una o más sales de titanio y opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos tal como se han definido anteriormente y c) uno o más silicatos insolubles tal como se han definido anteriormente; seguida de una segunda etapa en la que se aplica una composición cosmética alcalina, es decir, una composición cuyo pH es superior a 7, preferentemente de entre 8 y 12 y en particular de entre 8 y 10,5, que comprende e) uno o más agentes basificantes y opcionalmente d) uno o más agentes químicos oxidantes.

50 Preferentemente, la composición cosmética que se aplica a las fibras de queratina durante la segunda etapa también comprende d) uno o más agentes oxidantes químicos elegidos especialmente de entre peróxido de hidrógeno y uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, preferentemente peróxido de hidrógeno.

El tiempo de permanencia después de aplicar la composición que comprende el o los tintes, especialmente los ODP tal como se han definido anteriormente, generalmente se establece entre 3 y 120 minutos, preferentemente entre 10 y 60 minutos y de forma más preferida entre 15 y 45 minutos.

60 Según una forma de realización particular de la invención, el proceso para teñir fibras de queratina se realiza en dos etapas mediante la aplicación a las fibras de queratina de una composición de tinte que comprende los ingredientes a), b), b1) y c) tal como se han definido anteriormente y después, en una segunda etapa, se aplica una composición que comprende el ingrediente e) y opcionalmente el ingrediente d) tal como se han definido anteriormente a dichas fibras de queratina, entendiéndose que al menos una de las dos composiciones es acuosa. Preferentemente, la composición que comprende el o los tintes, especialmente los ODP a) es acuosa. De forma aún más preferida, las dos composiciones utilizadas en esta forma de realización son acuosas.

65 Para este proceso de teñido, el tiempo de permanencia después de la aplicación para la primera etapa generalmente se establece entre 3 y 120 minutos, preferentemente entre 10 y 60 minutos y de forma más preferida

entre 15 y 45 minutos. El tiempo de aplicación de la composición que comprende el ingrediente e) durante la segunda etapa generalmente se establece entre 3 y 120 minutos, preferentemente entre 3 y 60 minutos y de forma más preferida entre 5 y 30 minutos.

5 Según otra forma de realización, el proceso para teñir fibras de queratina se realiza en dos o tres etapas.

Según esta forma de realización, el proceso para teñir fibras de queratina se realiza en una o más etapas mediante la aplicación a las fibras de queratina, en una primera etapa, de una composición cosmética que comprende:

10 a) uno o más tintes, en particular uno o más ODP, elegidos especialmente de entre:

- hemateína, brasileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el proceso de teñido no utiliza un agente oxidante químico d);

15 o si no

- hematoxilina o brasilina, cuando el proceso de teñido utiliza un agente oxidante químico d);

20 b) una o más sales de titanio tal como se han definido anteriormente y

b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) tal como se han definido anteriormente, en la que A representa un grupo alquilo (C₁-C₆) monovalente o alquileo (C₁-C₆) polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y en la que n representa un número entero entre 0 y 5, tal como entre 0 y 2, ambos inclusive; más particularmente, el ácido o ácidos carboxílicos de la invención se eligen de entre ácido cítrico, ácido láctico, ácido glicólico y ácido tartárico;

25 c) uno o más silicatos insolubles tal como se han definido anteriormente;

después, en una segunda etapa, la aplicación a dichas fibras una composición cosmética que comprende:

30 d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de entre peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno tal como se han descrito anteriormente;

35 e) uno o más agentes basificantes elegidos de entre aminoácidos, tales como arginina, y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, solos o en forma de mezclas.

entendiéndose que:

40 - preferentemente, la composición que comprende el o los ácidos carboxílicos se encuentra a un pH ácido, es decir, inferior a 7, preferentemente inferior a 5, en particular a un pH de entre 1 y 3, ambos inclusive; y

- la composición que comprende el o los agentes basificantes se encuentra a un pH alcalino, preferentemente de entre 8 y 12 y más particularmente de entre 8 y 10.

45 En particular, el proceso de teñido de la invención se realiza en al menos dos etapas: en la primera etapa, los ingredientes a), b) y c) se aplican juntos a las fibras de queratina, en particular al cabello, y después, en la segunda etapa, los ingredientes d) y e) se aplican juntos a dichas fibras.

50 Independientemente del procedimiento de aplicación, la temperatura de aplicación se encuentra generalmente entre la temperatura ambiente (15 a 25 °C) y 220 °C y más particularmente entre 15 y 45 °C. Por lo tanto, después de la aplicación de la composición según la invención, la cabellera puede someterse ventajosamente a un tratamiento térmico calentando a una temperatura de entre 30 y 60 °C. En la práctica, esta operación se puede realizar utilizando una campana de peinado, un secador de pelo, un dispensador de rayos infrarrojos u otros aparatos de calentamiento estándar.

55 Se puede utilizar, tanto como medio para calentar como para alisar la cabellera, una plancha calefactora a una temperatura de entre 60 °C y 220 °C y preferentemente de entre 120 °C y 200 °C.

60 Independientemente del procedimiento de aplicación, es posible realizar un enjuague o una limpieza mecánica y/o un secado de las fibras de queratina entre cada etapa, en particular antes de realizar la etapa final que comprende la aplicación de una composición que contiene el ingrediente e).

65 Las etapas de limpieza mecánica y secado intermedios también se conocen como "sin enjuague controlado" para distinguirlos de "enjuague abundante con agua estándar" y "sin enjuague". La expresión "limpieza mecánica" de las fibras significa frotar las fibras con un artículo absorbente y la eliminación física, por medio del artículo absorbente, del ingrediente o ingredientes en exceso que no han penetrado en las fibras. El artículo absorbente puede ser una

pieza de tela tal como una toalla, en particular una toalla de hilo, un paño o un papel absorbente tal como una toalla de rollo de uso doméstico.

5 Según un proceso particularmente ventajoso de la invención, la limpieza mecánica se realiza sin el secado total de la fibra, dejando la fibra húmeda.

10 El término "secado" significa la acción de evaporar los disolventes orgánicos y/o el agua presentes en una o más composiciones utilizadas en el proceso de la invención, que comprenden o que no comprenden uno o más ingredientes a) a e) tal como se han definido anteriormente. El secado se puede realizar con una fuente de calor (convección, conducción o radiación) enviando, por ejemplo, una corriente de gas caliente tal como aire necesario para evaporar el o los disolventes. Las fuentes de calor que se pueden mencionar incluyen un secador de pelo, una campana de peinado, una plancha para alisar el cabello, un dispensador de rayos infrarrojos u otros aparatos de calentamiento estándar.

15 Una forma de realización particular de la invención se refiere a un proceso de teñido que se realiza a temperatura ambiente (25°C).

20 En todas las formas y variantes particulares de los procesos descritos anteriormente, las composiciones mencionadas son composiciones listas para su uso que pueden ser el resultado de la mezcla extemporánea de dos o más composiciones y en particular de composiciones presentes en kits de teñido.

Dispositivo de teñido o "kit"

25 Otro objeto de la invención es un dispositivo de teñido de múltiples compartimentos o "kit". Ventajosamente, este kit comprende de 2 a 5 compartimentos que comprenden de 2 a 5 composiciones en las que se distribuyen los ingredientes a) a e) tal como se han definido anteriormente, que pueden ser acuosos o encontrarse en forma de polvo, siendo en particular al menos una de dichas composiciones acuosas.

30 Según una primera variante, el kit comprende cinco compartimentos, en el que los primeros cuatro compartimentos comprenden respectivamente los ingredientes en polvo a), b), c) y e) tal como se han definido anteriormente y el quinto compartimento contiene una composición oxidante acuosa, tal como agua que comprende d) tal como se ha definido anteriormente.

35 En esta otra forma de realización, al menos una de las cuatro composiciones es acuosa y el o los tintes, en particular el o los ODP, pueden encontrarse en forma de polvo.

40 En otra variante del kit, este kit comprende dos compartimentos, en el que la primera composición contenida en el primer compartimento comprende a), b) y c) y el segundo compartimento comprende d) en forma de polvo o en medio acuoso; preferentemente, la segunda composición es acuosa.

En otra variante del kit, este kit comprende tres compartimentos, en el que la primera composición contenida en el primer compartimento comprende a) y b) y el segundo compartimento comprende d) en forma de polvo o en medio acuoso; preferentemente, la segunda composición es acuosa y el tercer compartimento comprende c).

45 Según una variante, el dispositivo según la invención también comprende una composición adicional que comprende uno o más agentes de tratamiento.

50 Las composiciones del dispositivo según la invención se envasan en compartimentos separados, opcionalmente acompañados por medios de aplicación adecuados que pueden ser idénticos o diferentes, tales como cepillos finos, cepillos gruesos o esponjas.

El dispositivo mencionado anteriormente también puede estar equipado con un medio para dispensar la mezcla deseada sobre el cabello, por ejemplo, los dispositivos descritos en la patente FR 2 586 913.

55 Un objeto de la invención es también el uso de dicha composición de tinte cosmético para teñir fibras de queratina.

Para los fines de la presente invención, el término "acumulación" del color de las fibras de queratina significa la variación en la coloración entre mechones de cabello gris sin teñir y mechones de cabello teñido.

60 El ejemplo siguiente sirve para ilustrar la invención sin ser, sin embargo, de naturaleza limitante.

Ejemplos de teñido

Ejemplo 1:

65

Se preparan las composiciones siguientes a partir de los ingredientes siguientes en las proporciones siguientes, indicadas en gramos por 100 gramos de composición:

Composición de teñido:

5

Composición	1	2
Extracto de palo de Campeche que comprende el 76% de hematoxilina: a)	4 g	4 g
Dihidroxibis(lactato de amonio)titanio(IV) al 50% en peso: b)	10,3 g	10,3 g
Montmorillonita (silicato de aluminio hidratado) (Gel White H de Byk Additive & Instruments)	8 g	-
Esmectita purificada (silicato de magnesio y aluminio) (Veegum R de Vanderbilt)	-	8 g
Ácido benzoico	5 g	5 g
Etanol	15 g	15 g
Ácido láctico	10,1 g	10,1 g
Agua	hasta 100 g	hasta 100 g
Agente de pH (ácido sulfúrico)	hasta pH = 2,3 ± 0,3	hasta pH = 2,3 ± 0,3

Composición en desarrollo:

Composición B	Cantidad
Solución acuosa de peróxido de hidrógeno (50%): d)	1,7 g
Bicarbonato de sodio: e)	5 g
L-Arginina: e)	7 g
Fosfato de hidroxipropilalmidón comercializado con la denominación Structure Zea por Akzo Nobel	5 g
Agua	hasta 100 g
Agente de pH (hidróxido de sodio)	pH 10 ± 0,3

10 Mechones de los siguientes tipos de cabello:

- cabello caucásico natural y ondulado permanente que contiene el 90% de pelos blancos, y
- cabello chino natural que contiene el 100% de pelos blancos,

15

se tratan sucesivamente con:

- composición 1 o 2, que se deja reposar sobre los mechones durante 45 minutos a 40 °C y luego se enjuaga,
- composición B, que después se deja reposar sobre los mechones durante 15 minutos a 40 °C.

20

Después de estos tiempos de permanencia, los mechones se lavan con champú multivitamínico Elvive, se enjuagan y después se secan bajo una campana.

25 Resultados de teñido

Se ha observado que se obtienen mechones negros muy intensamente coloreados, lo que viene corroborado por las medidas colorimétricas que se presentan a continuación. Además, se observa que la coloración es visualmente homogénea y persistente con respecto al lavado sucesivo con champú.

30

El color de los mechones se evaluó en el sistema CIE L* a* b* utilizando un colorímetro Minolta Spectrophotometer CM3600D. En este sistema L* a* b*, los tres parámetros denotan, respectivamente, la intensidad del color (L*), el eje de color verde/rojo (a*) y el eje de color azul/amarillo (b*).

35 Acumulación de color:

La variación en la coloración entre los mechones de cabello natural u ondulado permanente que comprenden el 90%

de pelos blancos o de cabello chino que contiene el 100% de pelos blancos antes y después del tratamiento o teñido se define por (ΔE^*) según la ecuación siguiente:

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

5 En esta ecuación, L^* , a^* y b^* representan los valores medidos en mechones de cabello después del teñido y L_0^* , a_0^* y b_0^* representan los valores medidos en mechones de cabello virgen sin teñir. Cuanto mayor sea el valor de ΔE^* , mejor será la acumulación de color.

10 Los resultados L , a , b de la acumulación de color se recogen en la tabla siguiente:

Cabello	Color	L^*	a^*	b^*	Acumulación ΔE^*
Cabello de referencia sin tratar					
Caucásico natural 90% blanco	-	66,88	0,96	16,34	-
Caucásico natural ondulado permanente 90% blanco	-	65,99	0,57	15,03	-
Chino natural 100% blanco,	-	77,69	1,85	23,38	-
Composición 1 seguida de B					
Caucásico natural 90% blanco	Negro	20,44	0,38	-0,76	49,5
Caucásico natural ondulado permanente 90% blanco	Negro	19,8	0,31	0,43	48,44
Chino natural 100% blanco,	Negro	22,8	0,11	-1,53	60,3
Composición 2 seguida de B					
Caucásico natural 90% blanco	Negro	19,75	0,31	-0,19	49,95
Caucásico natural ondulado permanente 90% blanco	Negro	20,37	0,32	0,65	47,83
Chino natural 100% blanco,	Negro	21,29	1,06	0,6	60,83

Ejemplo 2:

15 A continuación se prepara la composición de tinte 3 según el mismo protocolo que en el ejemplo 1:

Composición	3
Extracto de palo de Campeche que comprende el 76% de hematoxilina: a)	4 g
Dihidroxibis(lactato de amonio)titanio(IV) al 50% en peso: b)	10,3 g
Montmorillonita (silicato de aluminio hidratado) (Gel White H de Byk Additive & Instruments)	1 g
Goma esclerótica (Amigel Granules de Alban Muller)	1 g
Etanol	10 g
Alcohol bencílico	5 g
Ácido glicólico	15 g
Agua	hasta 100 g
Agente de pH	pH 2 ± 0,2

20 Los mechones de cabello caucásico natural y ondulado permanente que contienen el 90% de pelos blancos se tratan con la composición 3, que se deja durante 45 minutos a 40 °C, y después se enjuagan, y a continuación con la composición B según el ejemplo 1, que después se deja sobre los mechones durante 15 minutos a 40 °C.

Después de estos tiempos de permanencia, los mechones se lavan con champú multivitamínico Elvive, se enjuagan y luego se secan bajo una campana.

25 Los mechones tratados con las composiciones 3 y B son de un negro muy fuerte e intenso.

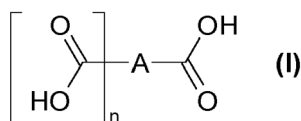
REIVINDICACIONES

1. Proceso para teñir fibras de queratina en el que dichas fibras se tratan, en una o más etapas, con una o más composiciones cosméticas que contienen los ingredientes siguientes, tomados juntos o por separado en dicha o dichas composiciones:

a) uno o más tintes elegidos en particular de entre tintes de oxidación y tintes directos, de origen sintético o natural, preferentemente seleccionados de entre orto-difenoles ODP;

b) una o más sales de titanio, en las que el titanio en particular tiene el estado de oxidación 2, 3 o 4, preferentemente el estado de oxidación 4;

opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos de la fórmula (I) siguiente:



fórmula (I) o una sal de los mismos, en la que:

- **A** representa un grupo monovalente cuando *n* tiene el valor cero o un grupo polivalente cuando *n* es superior o igual a 1, grupo basado en hidrocarburo saturado o insaturado, cíclico o no cíclico, aromático o no aromático que comprende de 1 a 50 átomos de carbono que está opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos y/u opcionalmente sustituido, en particular con uno o más grupos hidroxilo; preferentemente, **A** representa un grupo alquilo (C₁-C₆) monovalente o un grupo alquileo (C₁-C₆) polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

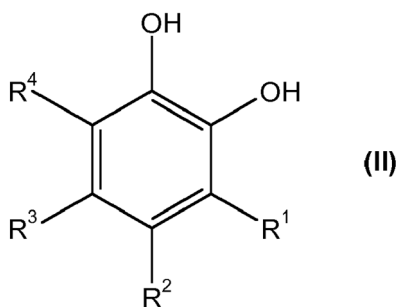
- **n** representa un número entero entre 0 y 10, ambos inclusive; preferentemente, *n* se encuentra entre 0 y 5, tal como 0, 1 o 2;

c) uno o más silicatos insolubles

2. Proceso de teñido según la reivindicación 1, caracterizado por que al menos una de las composiciones utilizadas en el proceso de teñido se encuentra a un pH ácido, es decir, inferior a 7,0, preferentemente inferior a 5, en particular a un pH de entre 0 y 4, ambos inclusive, más particularmente de entre 0,5 y 3,5.

3. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ingrediente a) es un ODP que comprende un anillo aromático, eligiéndose este anillo aromático de entre benceno, naftaleno, tetrahidronaftaleno, indano, indeno, antraceno, fenantreno, isoindol, indolina, isoindolina, benzofurano, dihidrobenzofurano, cromano, isocromano, cromeno, isocromeno, quinolina, tetrahidroquinolina e isoquinolina, comprendiendo dicho anillo aromático al menos dos grupos hidroxilo portados por dos átomos adyacentes contiguos del anillo aromático.

4. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ingrediente a) es un ODP de la fórmula (II) siguiente, o un oligómero, tautómero, isómero óptico o isómero geométrico del mismo, y también sales o solvatos del mismo, tales como hidratos:



fórmula (II) en la que:

• **R¹** a **R⁴**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan: i) un átomo de hidrógeno, ii) un átomo de halógeno, o un grupo elegido entre iii) hidroxilo, iv) carboxilo, v) carboxilato de alquilo (C₁-C₂₀) o alcocarbonilo (C₁-C₂₀), vi) amino opcionalmente sustituido, vii) alquilo (C₁-C₂₀) lineal o ramificado opcionalmente sustituido, viii) alquileo (C₁-C₂₀) lineal o ramificado opcionalmente sustituido, ix) cicloalquilo opcionalmente sustituido, x) alcoxi (C₁-C₂₀), xi)

alcoxi (C₁-C₂₀)-alquilo (C₁-C₂₀), xii) alcoxiarilo (C₁-C₂₀), xiii) arilo que puede estar opcionalmente sustituido, xiv) arilo, xv) arilo sustituido, xvi) compuesto heterocíclico que está saturado o insaturado, que opcionalmente porta una carga catiónica o aniónica y que está opcionalmente sustituido y/o está opcionalmente fusionado con un anillo aromático, preferentemente un anillo de benceno, estando dicho anillo aromático opcionalmente sustituido, en particular con uno o más grupos hidroxilo o glicosiloxi, xvii) un radical que contiene uno o más átomos de silicio;

o 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 y aromático o no aromático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y está fusionado opcionalmente con uno o más anillos saturados o insaturados que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos; en particular, R^1 a R^4 conjuntamente forman de uno a cuatro anillos; más particularmente, R^2 y R^3 forman un radical pirrolilo o pirrolidinilo fusionado con el anillo de benceno que contiene los dos hidroxilos.

5. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el o los ODP a) se eligen de entre:

- flavanoles, por ejemplo, catequina y galato de epicatequina,

- flavonoles, por ejemplo quercetina,

- antocianidinas, por ejemplo, cianidina, delphinidina y petunidina,

- antocianinas o antocianos, por ejemplo, mirtilina,

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

- flavonas, por ejemplo luteolina,

- hidroxiestilbenos, por ejemplo 3,3',4,5'-tetrahidroxiestilbeno, opcionalmente oxilado (por ejemplo, glucosilado),

- 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

- 2,3-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

- 4,5-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

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

- orto-polihidroxicumarinas,

- orto-polihidroxi-isocumarinas,

- orto-polihidroxicumaronas,

- orto-polihidroxi-isocumaronas,

- orto-polihidroxichalconas,

- orto-polihidroxicromonas,

- quinonas,

- hidroxisantinas,

- 1,2-dihidroxibenceno y sus derivados,

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

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

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

- proantocianidinas y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,

- cromanos y cromenos,

- proantocianinas,

- ácido tánico,

5 - ácido elágico,

- y mezclas de los compuestos anteriores;

10 preferentemente, el o los orto-difenoles se eligen de entre hemateína, brasileína, ácido gálico, ácido tánico, hematoxilina, brasilina y mezclas de los mismos.

15 6. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los ODP se eligen de entre uno o más derivados de orto-difenoles naturales seleccionados a partir de extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas y de frutas.

20 7. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los ácidos b1) son de fórmula (I), en la que **A** representa un grupo alquilo (C₁-C₆) monovalente o un grupo alquileo (C₁-C₆) polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y en la que **n** representa un número entero de entre 0 y 5, ambos inclusive, tal como 0, 1 o 2; en particular, el ácido o los ácidos carboxílicos de la invención se eligen de entre α-hidroxiácidos; preferentemente, el ácido se elige de entre ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido glicólico.

25 8. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el o los ácidos b1) de fórmula (I) o sus sales están presentes en la o las composiciones que los contienen en un contenido que varía del 0,1% al 20% por peso.

9. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la o las sales de titanio se eligen de entre sales de titanio orgánicas o minerales, preferentemente de entre sales de titanio orgánicas.

30 10. Proceso de teñido según la reivindicación anterior, caracterizado por que la o las sales de titanio orgánicas b) se derivan de la reacción de uno o más ácidos orgánicos con titanio, eligiéndose el o los ácidos orgánicos de entre ácidos orgánicos que comprenden:

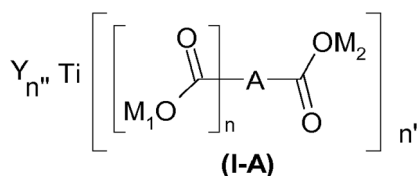
35 a) al menos una cadena de hidrocarburo C₁-C₂₀ opcionalmente insaturado, lineal o ramificado, o un grupo (hetero)cicloalquilo o (hetero)arilo, y

b) al menos una función química ácida elegida en particular de entre carboxilo COOH, sulfúrico SO₃H, SO₂H y fosfórico PO₃H₂, PO₄H₂;

40 preferentemente, el o los ácidos orgánicos se eligen de entre los ácidos carboxílicos de fórmula (I) tal como se definen en la reivindicación 1 o 7, mejor aún de entre ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido glicólico y más en particular ácido láctico y ácido glicólico.

45 11. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los ácidos b1) son de fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 1 o 7 y estos ácidos son diferentes del o de los ácidos orgánicos de la sal de titanio tal como se define en la reivindicación 9 o 10.

50 12. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la o las sales de titanio orgánicas b) se eligen de entre las de fórmula (I-A) siguientes:



fórmula (I A) en la que :

55 • **A** es tal como se define en la reivindicación 1 o 7;

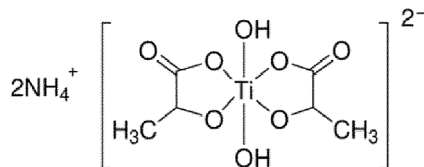
• **n**, **n'** y **n''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan 1, 2, 3, 4 y **n' + n'' = 6**

60 • **M₁** y **M₂**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un contraión catiónico tal como un catión de un metal alcalino tal como Na o K o de un metal alcalinotérreo tal como Ca o un catión orgánico tal como amonio, preferentemente amonio o un átomo de hidrógeno; preferentemente dicho ácido es un α-hidroxiácido, incluso más

preferentemente elegido de entre ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido cítrico;

• **TiYn** " que denota $Ti(OH)_n$, o $Ti(O)_{n/2}$, o $Ti(OH)_{m1}(O)_{m2}$ con $m1+ m2 = n$ ";

5 preferentemente, la o las sales orgánicas de titanio del proceso de teñido son sales de dihidroxibis(lactato)titanio(IV), como las que tienen la fórmula siguiente:



10 13. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los silicatos insolubles comprenden uno o más cationes metálicos elegidos de entre Al^{3+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Be^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} y Cu^{2+} .

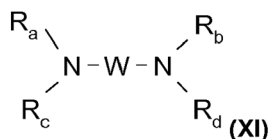
15 14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los silicatos insolubles se eligen de entre arcillas de la familia de la esmectita, vermiculita, estevensita, clorita, paligorskita y sepiolita.

20 15. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los silicatos insolubles se eligen de entre las arcillas de la familia de la esmectita, tales como montmorillonitas, hecitoritas, bentonitas, beidelitas y saponitas.

25 16. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el o los silicatos insolubles representan del 0,01% al 30%, preferentemente del 0,1% al 20%, mejor aún del 0,1% al 15% en peso e incluso más preferentemente del 0,5% al 10% en peso con respecto al peso total de la composición que los comprende.

30 17. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho proceso utiliza d) uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de entre peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, en particular elegidos de entre peróxido de hidrógeno o peróxido de urea, preferentemente peróxido de hidrógeno.

35 18. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el proceso de teñido utiliza e) uno o más agentes basificantes elegidos en particular de entre i) (bi)carbonatos, ii) amoniaco acuoso, iii) alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y sus derivados, iv) etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, v) hidróxidos minerales u orgánicos, vi) silicatos de metales alcalinos, tales como metasilicatos de sodio, vii) aminoácidos, preferentemente aminoácidos básicos tales como arginina, lisina, ornitina, citrulina e histidina y viii) los compuestos de fórmula (XI) siguiente:



40 fórmula (XI) en la que W es un radical alqueno (C_1-C_8) divalente opcionalmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo o al menos un radical alquilo (C_1-C_4) y/o opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo, tal como oxígeno o azufre, o por un grupo $-N(R_e)$; R_a , R_b , R_c , R_d y R_e , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) o hidroxi-alquilo (C_1-C_4); preferentemente, W representa un radical propileno; preferentemente el agente o agentes basificantes se eligen de entre (bi)carbonatos y aminoácidos, solos o en forma de mezclas.

45 19. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición o composiciones cosméticas utilizadas comprenden uno o más disolventes orgánicos elegidos en particular de entre alcoholes C_1-C_4 inferiores, tales como etanol e isopropanol; polioles y poliol-éteres, tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, propilenglicol-monometil-éter, dietilenglicol-monoetil-éter, dietilenglicol-monometil-éter, hexilenglicol; y también alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol, preferentemente alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico.

50 20. Proceso de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho proceso se realiza en al menos dos etapas que comprende una primera etapa en la que las fibras de queratina se tratan con una composición cosmética que comprende a) uno o más tintes, especialmente ODP tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, b) una o más sales de titanio seleccionadas especialmente de las sales de

5 titanio orgánicas tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 9, 10 y 12, y b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 7 y 11 y c) uno o más silicatos insolubles tal como se definen en la reivindicación 1 o 13 a 15; seguida de una segunda etapa en la que se aplica una composición cosmética alcalina, es decir, una composición cuyo pH es superior a 7, preferentemente de entre 8 y 12 y en particular de entre 8 y 10,5, ambos inclusive, que comprende e) uno o más agentes basificantes tal como se definen en la reivindicación 18; preferentemente, la composición cosmética aplicada a las fibras de queratina durante la segunda etapa también comprende d) uno o más agentes oxidantes químicos tal como se definen en la reivindicación 17, elegidos en particular de entre peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, preferentemente peróxido de hidrógeno.

10 21. Proceso de teñido según la reivindicación anterior, realizado en varias etapas mediante la aplicación a las fibras de queratina, en una primera etapa, de una composición cosmética que comprende:

15 a) uno o más ODP tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, elegidos especialmente de entre:

- hemateína, brasileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el proceso de teñido no utiliza un agente oxidante químico d);

20 o si no

- hematoxilina o brasilina, cuando el proceso de teñido utiliza un agente oxidante químico d);

25 b) una o más sales orgánicas de titanio tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 9, 10 y 12; ventajosamente, el ingrediente b) se elige de entre sales o complejos de Ti(IV); b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 7 y 11; y

c) uno o más silicatos insolubles tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 13 a 15;

30 después, en una segunda etapa, la aplicación a dichas fibras de una composición cosmética que comprende:

d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de entre el peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno tal como se definen en la reivindicación 17;

35 e) uno o más agentes basificantes elegidos de entre aminoácidos y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, solos o en forma de mezclas;

entendiéndose que:

40 - preferentemente, la composición que comprende el o los ácidos carboxílicos se encuentra a un pH ácido, es decir, inferior a 7, preferentemente inferior a 5, en particular a un pH de entre 1 y 3, ambos inclusive; y

45 - la composición que comprende el o los agentes basificantes se encuentra a un pH alcalino, preferentemente de entre 8 y 12 y más particularmente de entre 8 y 10.

22. Composición cosmética para teñir fibras de queratina, que contiene los compuestos a), b), c) y opcionalmente d) tal como se definen según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.