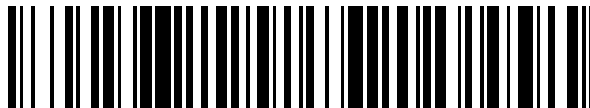


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 362**

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 8/73 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2015 PCT/EP2015/078847**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091817**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2015 E 15808561 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3229757**

54 Título: **Proceso de teñido del cabello usando al menos un tinte, una sal de titanio orgánica y un polisacárido de base no celulósica**

30 Prioridad:
08.12.2014 FR 1462064

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.09.2019

73 Titular/es:
**L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**LALLEMAN, BORIS;
LAGRANGE, ALAIN;
ALBOUY, FRANÇOISE y
SIMONET, FRÉDÉRIC**

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 2 724 362 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 de titanio orgánica y un polisacárido de base no celulósica

5 La presente invención se refiere a un proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabellos, en que dichas fibras se tratan usando una o más composiciones cosméticas que comprenden a) uno o más tintes, b) una o más sales de titanio y b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos particulares; c) uno o más polisacáridos de base no celulósica, d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos tales como peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno.

10 Se práctica conocida obtener coloraciones "permanentes" con composiciones de tinte que contienen precursores de tintes de oxidación, que en general son conocidos 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 mediante un proceso de condensación oxidativa. También se sabe que los tonos obtenidos pueden variarse combinando estas bases de oxidación con acopladores o modificadores de coloración, eligiéndose el último especialmente de meta-diaminas aromáticas, meta-aminofenoles, meta-difenoles y determinados compuestos heterocíclicos tales como compuestos de indol. Este proceso de teñido de oxidación consiste en aplicar a las fibras de queratina bases o una mezcla de bases y acopladores con peróxido de hidrógeno (H₂O₂ o disolución acuosa de peróxido de hidrógeno), como agente oxidante, dejar que difunda y después aclarar las fibras. Las coloraciones resultantes de ello son permanentes, fuertes y resistentes a agentes externos, especialmente a la luz, mal tiempo, lavado, transpiración y frotamiento.

15 Sin embargo, se están haciendo intentos por aumentar la eficacia de la reacción de los tintes de oxidación lograda durante este proceso, particularmente en términos de fortalecimiento del color en fibras de queratina. De hecho, dicha mejora haría posible en particular disminuir los con tenidos de tintes de oxidación presentes en las composiciones de teñido, reducir el tiempo de espera sobre las fibras de queratina y/o usar otras familias de tintes que tienen una capacidad de teñido débil, pero que pueden mostrar un buen perfil toxicológico. Además, esto haría posible producir nuevos tonos o producir coloraciones que sean más persistentes con respecto a los agentes externos, tales como luz o champús o, finalmente, llegar a mejores cualidades de funcionamiento 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 espera.

25 Además, es práctica conocida teñir fibras de queratina y en particular cabello humano con composiciones de tinte que contienen tintes directos. Los tintes convencionales que se usan son, en particular, tintes del tipo de nitrobenzeno, antraquinona, nitropiridina, azo, xanteno, acridina, azina o triarilmetano, o tintes naturales.

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

35 Sigue teniendo que hacerse progreso en este campo para producir resultados de teñido potentes, resistentes que respeten la naturaleza del cabello usando composiciones que contengan tintes que sean especialmente naturales.

40 En el campo del teñido usando extractos naturales tales como orto-difenoles (ODP), también es práctica conocida teñir materiales de queratina tales como el cabello o la piel usando ODP en presencia de una sale metálica, especialmente de manganeso (Mn) y/o cinc (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 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 tipos de hidrogenocarbonato en una relación particular de Mn, Zn/hidrogenocarbonato y opcionalmente una enzima. De acuerdo con estos documentos, es posible obtener coloraciones de materiales de queratina con oxígeno atmosférico o cualquier sistema generador de oxígeno.

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

50 Es práctica conocida usar metales a pH ácido para teñir fibras de queratina en cantidades similar a las empleadas para tintes que usan un proceso mordiente, que consiste en preparar las fibras antes de realizar la operación de teñido para obtener tonos persistentes (*Ullmann's Enciclopedia "Metal and Dyes"*, 2005 § 5.1, p. 8). Sin embargo, este proceso en general tiene el inconveniente de no respetar siempre la naturaleza cosmética de la fibra de queratina.

Otros documentos describen el uso de ODP en combinación con sales de Mn y Zn y otras sales metálicas, incluyendo sales de titanio, y un agente oxidante químico (FR 297 673, WO2011/086284, WO2011/086282 y FR 2 951 374).

5 No obstante, deben hacerse más mejoras, especialmente en términos de persistencia del color con respecto al uso de champú y el sudor.

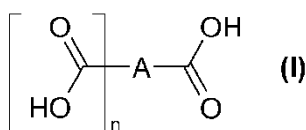
10 Por tanto, hay una necesidad real de desarrollar proceso de teñido que hagan posible obtener coloraciones más potentes y/o más persistentes usando tintes de oxidación, tintes directos y/o tintes naturales, en particular ODP, en particular usando extractos naturales que son ricos en ODP, menos agresivos para las fibras de queratina, o que requieren cantidades más pequeñas de tintes. Más particularmente, hay una necesidad de obtener coloraciones que resistan satisfactoriamente los agentes externos (luz, mal tiempo, uso de champú o sudor), que son persistentes y homogéneos, es decir, que muestran poca selectividad de teñido entre la raíz y la punta, mientras que al mismo tiempo permanecen fuerte y/o cromáticos. Además, es necesario, para obtener un rendimiento de teñido satisfactorio, que el producto sea estable y tenga cualidades de funcionamiento adecuadas, es decir, una reología suficiente para que no gotee durante el tiempo de espera. Por esto, es preferible que el soporte del tinte no interactúe en el proceso de teñido.

15 Este o estos obtenidos se consiguen mediante la presente invención, un objeto de la cual es un proceso para teñir fibras de queratina, en particular fibras de queratina humanas tales como el cabello, en que dichas fibras se tratan, en una o más etapas, con una o más composiciones cosméticas que contienen, tomados conjuntamente o por separado en dicha composición o composiciones, los siguientes ingredientes:

20 a) uno o más tintes elegidos de tintes de oxidación y tintes sintéticos directos, y tintes de origen natural, preferiblemente elegidos de ODP;

b) una o más sales de titanio: en particular, el átomo de Ti de la sal tiene un estado de oxidación 2, 3 o 4, indicado Ti (II), Ti (III) o Ti (IV), preferiblemente Ti (IV);

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



25 fórmula (I) o una de sus sales, en que:

30 - **A** representa un grupo de base hidrocarbonada saturado o insaturado, cíclico o no cíclico y aromático o no aromático, que es monovalente cuando n tiene el velo cero o polivalente cuando n es mayor de o igual a 1, que comprende de 1 a 50 átomos de carbono, que está opcionalmente interrumpido con uno o más heteroátomos y/u opcionalmente sustituido, especialmente con uno o más grupos hidroxilo; preferiblemente, 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 inclusive; preferiblemente, n es entre 0 y 5, tal como entre 0 y 2;

35 c) uno o más polisacáridos de base no celulósica;

d) opcionalmente, uno o más agentes oxidantes químicos elegidos especialmente de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno; preferiblemente al menos una de las composiciones usadas en el proceso de teñido está a pH ácido, es decir por debajo de 7,0, preferiblemente por debajo de 5, particularmente a un pH inclusivamente entre 0 y 4, más particularmente entre 0,5 y 3,5 y más preferentemente entre 1 y 3.

Preferiblemente, la composición o composiciones usadas en el proceso de la invención son acuosas.

40 Otro objeto de la invención es una composición cosmética que comprende los ingredientes a), b), c) y opcionalmente d) como se define previamente.

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.

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

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

particularmente buena. Además, el proceso de teñido usado puede inducir un "fortalecimiento" y/o resistencia satisfactoria de la coloración.

Otros objetos, características, aspectos y ventajas de la presente invención surgirán incluso más claramente al leer la descripción y los ejemplos que siguen.

5 **a) el(los) tinte(s)**

De acuerdo con la presente invención, el proceso de teñido usa a) uno o más tintes. El tinte o los tintes usados en el proceso de acuerdo con la invención pueden ser precursores de tintes de oxidación y/o tintes directos de origen sintético o natural.

10 El tinte o los tintes de la invención pueden estar presentes en una o más composiciones cosméticas usadas durante el proceso de teñido.

Los precursores de tintes de oxidación que pueden usarse de acuerdo con la invención en general se eligen de bases de oxidación, opcionalmente combinadas con uno o más acopladores.

Las bases de oxidación pueden elegirse de para-fenilendiaminas, bis(fenil)alquilendiaminas, para-aminofenoles, orto-aminofenoles y bases heterocíclicas, y sus sales de adición.

15 Preferentemente, la base o bases de oxidación de la invención se eligen de para-fenilendiaminas y bases heterocíclicas.

Entre las para-fenilendiaminas, ejemplos que pueden mencionarse 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-metil-anilina, N,N-bis(β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina, 4-N,N-bis(β-hidroxi-etil)amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis(β-hidroxi-etil)amino-2-cloroanilina, 2-β-hidroxi-etil-para-fenilendiamina, -2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(β-hidroxi-propil)-para-fenilendiamina, 2-hidroxi-metil-para-fenilendiamina, 2-metoxi-metil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N-etil-N-(β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxi-propil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxi-etil-oxi-para-fenilendiamina, 2-β-acetil-amino-etil-oxi-para-fenilendiamina, N-(β-metoxi-etil)-para-fenilendiamina, 4-aminofenil-pirrolidina, 2-tienil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxi-etil-amino-5-aminotolueno y -3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las para-fenilendiaminas mencionadas anteriormente, se prefieren particularmente para-fenilendiamina, para-tolilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxi-etil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxi-etil-oxi-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-bis(β-hidroxi-etil)-para-fenilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2-β-acetil-amino-etil-oxi-para-fenilendiamina y 2-metoxi-metil-para-fenilendiamina, y sus sales de adición con un ácido.

Entre las bis(fenil)alquilendiaminas, ejemplos que pueden mencionarse incluyen N,N'-bis(β-hidroxi-etil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)-1,3-diaminopropanol, N,N'-bis(β-hidroxi-etil)-N,N'-bis(4'-aminofenil)etilendiamina, N,N'-bis(4'-aminofenil)tetrametilendiamina, N,N'-bis(β-hidroxi-etil)-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.

Entre los para-aminofenoles, ejemplos que pueden mencionarse incluyen para-aminofenol, 4-amino-3-metilfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-clorofenol, 4-amino-3-hidroxi-metilfenol, 4-amino-2-metilfenol, 4-amino-2-hidroxi-metilfenol, 4-amino-2-metoxi-metilfenol, 4-amino-2-aminometilfenol, 4-amino-2-(β-hidroxi-etil-aminometil)fenol y 4-amino-2-fluorofenol, y sus sales de adición con un ácido.

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

Entre las bases heterocíclicas, puede hacerse mención en particular de derivados de piridina, derivados de pirimidina y derivados de pirazol.

Entre los derivados de piridina, puede hacerse mención de 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.

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 descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2 801 308.

Ejemplos que pueden mencionarse 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-hidroxietyl-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina y 2-(4-dimetilpiperazinio-1-il)-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina, y también sus sales de adición.

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

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

b) un grupo heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros catiónico o no catiónico que comprende de 1 a 3 heteroátomos, opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₆) tales como dialquil(C₁-C₆)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, puede hacerse mención de 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, puede hacerse mención de 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-etyl-3-metilpirazol, 4,5-diamino-1-etyl-3-(4'-metoxifenil)pirazol, 4,5-diamino-1-etyl-3-hidroxietylpirazol, 4,5-diamino-3-hidroxietyl-1-metilpirazol, 4,5-diamino-3-hidroxietyl-1-isopropilpirazol, 4,5-diamino-3-metil-1-isopropilpirazol, 4-amino-5-(2'-aminoetyl)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. Preferiblemente, las bases heterocíclicas de oxidación de la invención se eligen de 4,5-diaminopirazoles tales como 4,5-diamino-1-(β-hidroxietyl)pirazol. También puede hacerse uso de 4,5-diamino-1-(β-metoxietyl)pirazol.

Se hará uso preferiblemente de un 4,5-diaminopirazol e incluso más preferiblemente de 4,5-diamino-1-(β-hidroxietyl)pirazol y/o una de sus sales.

Derivados de pirazol que también pueden mencionarse incluyen diamino-N,N-dihidropirazolopirazolonas y especialmente los descritos en la solicitud de patente FR-A-2 886 136, tales como los siguientes compuestos y sus sales de adición: 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-etyl-amino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona, 2-amino-3-isopropil-amino-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-dimetil-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-dimetil-amino-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.

Se hará uso preferiblemente de 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona y/o una de sus sales.

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 de sus sales.

La base o bases de oxidación usadas en el contexto de la invención en general estarán presentes en una cantidad que varía de un 0,001 % a un 10 % en peso aproximadamente, y preferiblemente que varía de un 0,005 % a un 5 %, respecto al peso total de la composición de tinte.

Los acopladores adicionales que usan convencionalmente para el teñido de fibras de queratina se eligen de las meta-fenilendiaminas, meta-aminofenoles, meta-difenoles, acopladores de base de naftaleno y acopladores heterocíclicos, y también sus sales de adición.

5 Ejemplos que pueden mencionarse 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-hidroxi-etilaminofenol, 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, 10 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.

En general, las sales de adición de las bases de oxidación y acopladores que pueden usarse dentro del contexto de la invención se eligen especialmente de las sales de adición con un ácido tal como los hidrocloruros, hidrobromuros, sulfatos, citratos, succinatos, tartratos, lactatos, tosilatos, bencenosulfonatos, fosfatos y acetatos.

15 En el contexto de la presente invención, el acoplador o los acopladores en general están presentes en una cantidad total que varía de un 0,001 % a un 10 % en peso aproximadamente del peso total de la composición de tinte, y preferiblemente que varía de un 0,005 % a un 5 % en peso respecto al peso total de la composición de tinte.

El teñido o teñidos directos que pueden usarse en el contexto de la invención pueden ser tintes directos fluorescentes o no fluorescentes, aniónicos, catiónicos o neutros, de origen natural o no natural.

20 Estos tintes directos se eligen en particular de los convencionalmente usados en teñido directo, cualquier tinte aromático y/o no aromático habitualmente tal como tintes directos de nitrobenzoceno neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azo neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos natural, neutral, tintes directos de quinona y en particular de antraquinona ácidos o catiónicos, tintes directos de azina, poliarilmetano tal como triarilmetano, indoamina, polimetina tal como estirilo, porfirina, metaloporfirina, ftalocianina, cianuro de metina.

25 Entre los tintes directos natural, puede hacerse mención de lawsona, juglona, índigo, isatina, curcumina, espinulosina, apigenidina, orceínas, polifenoles u orto-difenoles (ODP) y cualquier extracto rico en ODP. También puede hacerse uso de extractos o decocciones que comprenden estos tintes naturales y especialmente extractos o emplastos de base de henna y/o índigo.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de la invención, el tinte o los tintes se eligen de uno o más orto-difenoles u ODP.

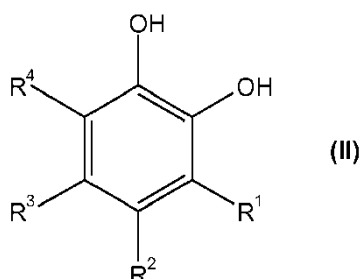
30 La invención se refiere a uno o más ODP o mezclas de compuestos que comprenden uno o más anillos aromáticos, al menos uno de los cuales es un anillo de benceno sustituido con al menos dos grupos hidroxilo (OH) portados por dos átomos de carbono adyacentes de dicho grupo benceno que está presente en la estructura del o de los orto-difenoles.

35 El anillo aromático es más particularmente un anillo condensado o anillo heteroaromático condensado, 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, tetrahidroquinolina e isoquinolina, comprendiendo dicho anillo aromático al menos dos grupos hidroxilo portados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. 40 Preferentemente, el anillo aromático de los derivados de orto-difenol de acuerdo con la invención es un anillo de benceno.

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

45 El o los ODP de acuerdo con la invención pueden estar salificados o no. También pueden estar en una forma de aglicona (sin azúcar añadido) o en forma de compuestos glucosilados.

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 sus sales o solvatos, tales como hidratos:



en cuya fórmula (II):

- **R¹** a **R⁴**, que pueden ser iguales o diferentes, representan: i) un átomo de hidrógeno, ii) un átomo de halógeno o un grupo elegido de iii) hidroxilo, iv) carboxilo, v) carboxilato de alquilo (C₁-C₂₀) o alcoxicarbonilo (C₁-C₂₀), vi) amino opcionalmente sustituido, vii) alquilo (C₁-C₂₀) lineal o ramificado opcionalmente sustituido, viii) alqueno (C₂-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) heterociclilo que está saturado o insaturado, opcionalmente que alberga una carga catiónica o aniónica y que está opcionalmente sustituido y/u opcionalmente condensado con un anillo aromático, preferiblemente 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 **R¹ - R²**, **R² - R³** o **R³ - R⁴** forman, junto con los átomos de carbono que los albergan, un anillo saturado o insaturado y aromático o no aromático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y opcionalmente condensado con uno o más anillos saturados o insaturados que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos. En particular, el compuesto de fórmula (II) comprende de uno a cuatro anillos.

Una realización particular de la invención se refiere a uno o más ODP de fórmula (II), dos sustituyentes adyacentes **R¹ - R²**, **R² - R³** o **R³ - R⁴** de la cual no pueden formar, con los átomos de carbono que los albergan, un radical pirrolilo. De acuerdo con una variante, **R²** y **R³** forman un radical pirrolilo o pirrolidinilo condensado al anillo de benceno que alberga los dos hidroxilos.

Para los fines de la presente invención y salvo que se indique otra cosa:

- los anillos saturados o insaturados y opcionalmente condensados también pueden estar opcionalmente sustituidos;
- los radicales "*alquilo*" son radicales de base hidrocarbonada saturados, lineales o ramificados, generalmente C₁-C₂₀, particularmente C₁-C₁₀, preferiblemente radicales alquilo C₁-C₆, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo;
- los radicales "*alqueno*" son radicales de base hidrocarbonada insaturados y lineales o ramificados C₂-C₂₀; preferiblemente que comprende al menos un doble enlace, tales como etileno, propileno, butileno, pentileno, 2-metilpropileno y decileno;
- los radicales "*arilo*" son radicales de base de carbono monocíclicos o condensados o no condensados policíclicos que comprenden preferentemente de 6 a 30 átomos de carbono, al menos un anillo de los cuales es aromático; preferentemente, el radical arilo se elige de fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno y tetrahidronaftilo;
- los radicales "*alcoxi*" son radicales alquil-oxi con alquilo como se define previamente, preferiblemente alquilo C₁-C₁₀, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi;
- los radicales "*alcoxi*alquilo" son radicales alcoxi(C₁-C₂₀)alquilo(C₁-C₂₀), tales como metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, etc.;
- los radicales "*cicloalquilo*" son radicales cicloalquilo C₄-C₈, preferiblemente 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;
- los radicales "*alquilo*" o "*alqueno*", cuando están "*opcionalmente sustituidos*", pueden estar sustituidos con al menos un átomo o grupo portado por al menos un átomo de carbono, elegido de: 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, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo; ix) amino sustituido con uno dos radicales alquilo C₁-C₆ iguales o diferentes que albergan opcionalmente al menos: a) un grupo hidroxilo, b) un grupo amino 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 opcionalmente comprende al menos otro átomo de nitrógeno o diferente de nitrógeno, c) un grupo amonio cuaternario $-N^+R'R''R'''$, M^+ para el que R' , R'' y R''' , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ; y M^+ representa el contraión del ácido orgánico correspondiente, ácido mineral o haluro, d) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C_1-C_4), preferiblemente metilo; x) acilamino ($-N(R)-C(O)-R'$) en que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C_1-C_2 ; un radical carbamoilo ($(R)_2N-C(O)-$) en que los radicales R , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xi) alquilsulfonilamino ($R'-S(O)_2-N(R)-$) en que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo (C_1-C_4), un radical fenilo; xii) aminosulfonilo ($(R)_2N-S(O)_2-$) en que los radicales R , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) que alberga opcionalmente al menos un grupo elegido de a) hidroxilo, b) carboxilo $-C(O)-OH$ en la forma ácida o salificada (preferiblemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o sin sustituir); xiii) ciano; xiv) nitro; xv) carboxilo o glucosilcarbonilo; xvi) fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xvii) glucosiloxi; y grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

- los radicales "arilo" o "heterocíclicos" 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:

20 i) alquilo (C_1-C_{10}), preferiblemente alquilo C_1-C_3 , opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: hidroxilo, alcoxi (C_1-C_2), (poli)hidroxialcoxi (C_2-C_4), acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C_1-C_4 iguales o diferentes que albergan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo o es posible que dos radicales formen, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un heterociclo de 5 a 7 miembros, preferiblemente de 5 o 6 miembros saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente otro heteroátomo de nitrógeno o diferente de nitrógeno; ii) halógeno; iii) hidroxilo; iv) alcoxi C_1-C_2 ; v) alcocarbonilo C_1-C_{10} ; vi) (poli)hidroxialcoxi (C_2-C_4); vii) amino; viii) heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; ix) heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C_1-C_4), preferiblemente metilo; x) amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C_1-C_6 iguales o diferentes que albergan opcionalmente al menos: a) un grupo hidroxilo, b) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C_1-C_3 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 de nitrógeno o diferente de nitrógeno, c) un grupo amonio cuaternario $-N^+R'R''R'''$, M^+ para el que R' , R'' y R''' , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 ; y M^+ representa el contraión del ácido orgánico correspondiente, ácido mineral o haluro, d) un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C_1-C_4), preferiblemente metilo; xi) acilamino ($-N(R)-C(O)-R'$) en que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C_1-C_2 ; xii) carbamoilo ($(R)_2N-C(O)-$) en que los radicales R , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xiii) alquilsulfonilamino ($R'S(O)_2-N(R)-$) en que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C_1-C_4 , un radical fenilo; xiv) aminosulfonilo ($(R)_2N-S(O)_2-$) en que los radicales R , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_4 que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xv) carboxilo en la forma ácida o salificada (preferiblemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o sin sustituir); xvi) ciano; xvii) nitro; xviii) polihaloalquilo, preferiblemente trifluorometilo; xix) un glucosilcarbonilo; xx) un grupo fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xxi) un grupo glucosiloxi; y xxii) un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

- para los fines de la presente invención, el término radical "glucosilo" significa un radical derivado de un mono- o polisacárido;

50 - los radicales "que contienen uno o más átomos de silicio" son preferiblemente radicales polidimetilsiloxano, polidifenilsiloxano, polidimetilfenilsiloxano o estearoxidimeticona;

- los radicales "heterocíclicos" son radicales que comprenden, en al menos un anillo, uno o más heteroátomos elegidos en particular de O, N y S, preferiblemente 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; puede hacerse mención en particular, entre los radicales heterocíclicos que pueden usarse, de grupos furilo, piranilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo o tienilo; incluso más preferiblemente, los grupos heterocíclicos son grupos condensados, 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.

El o los ODP que son útiles en el proceso de la invención pueden ser naturales o sintéticos. Entre los ODP naturales están compuestos que pueden estar presentes en la naturaleza y que se producen por (semi)síntesis química.

Las sales de los ODP de la invención pueden ser sales de ácidos o de bases. Los ácidos pueden ser minerales u orgánicos. Preferiblemente, el ácido es ácido clorhídrico, que produce cloruros.

- 5 La expresión "*agentes basificantes*" significa que las bases como se define para e) pueden ser minerales u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio, que produce sales de sodio.

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

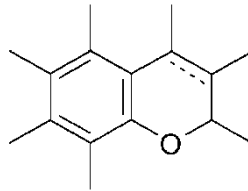
- 10 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, la composición que es útil en el proceso para teñir fibras de queratina comprende, como ingrediente a), uno o más ODP naturales.

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

- flavanoles, por ejemplo, catequina y galato de epicatequina,
- 15 - flavonoles, por ejemplo, quercetina,
- antocianidinas, por ejemplo, cianidina, delphinidina y petunidina,
- antocianinas o antocianas, por ejemplo, mirtilina,
- orto-hidroxibenzoatos, por ejemplo, sales de ácido gálico,
- flavonas, por ejemplo, luteolina,
- 20 - hidroxiestilbenos, por ejemplo 3,3',4,5'-tetrahidroxiestilbeno, opcionalmente oxilado (por ejemplo, glucosilado),
- 3,4-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- 2,3-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- 4,5-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- dihidroxicinamatos, tales como ácido cafeico y ácido clorogénico,
- 25 - orto-polihidroxicumarinas,
- orto-polihidroxiiisocumarinas,
- orto-polihidroxicumaronas,
- orto-polihidroxiiisocumaronas,
- orto-polihidroxichalconas,
- 30 - orto-polihidroxicromonas,
- quinonas,
- hidroxixantonas,
- 1,2-dihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 1,2,4-trihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 35 - 1,2,3-trihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 2,4,5-trihidroxitolueno y derivados del mismo,
- proantocianidinas y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
- compuestos de cromano y cromeno,
- proantocianinas,

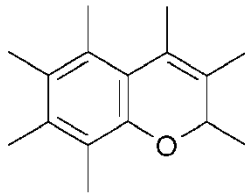
- ácido tánico,
- ácido elágico,
- y mezclas de los compuestos precedentes.

5 De acuerdo con 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:

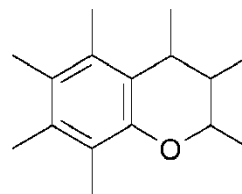


(A)

representando el enlace endocíclico ---- un enlace sencillo carbono-carbono o también un doble enlace carbono-carbono, como se ilustra por la fórmula (A1) siguiente, que indica la familia de cromeno, y la fórmula (A2) siguiente, que indica la familia de cromano:



(A1)

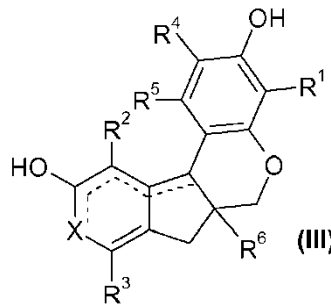


(A2)

10

Más particularmente, los ODP de la invención son de fórmula (A) y se eligen preferiblemente de los colorantes de las siguientes fórmulas:

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



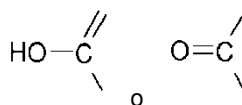
(III)

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

en cuya fórmula (III):

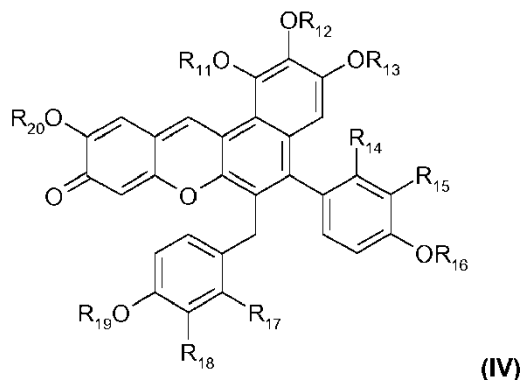
20 • ---- representa un enlace sencillo carbono-carbono o un doble enlace carbono-carbono, indicando la secuencia de estos enlaces ---- dos enlaces sencillos carbono-carbono y dos dobles enlaces carbono-carbono, estando dichos enlaces conjugados,

• X representa un grupo:



• R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , que pueden ser iguales 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

➤ fórmula (IV), que comprende, en su estructura, el biciclo de fórmula (A1):



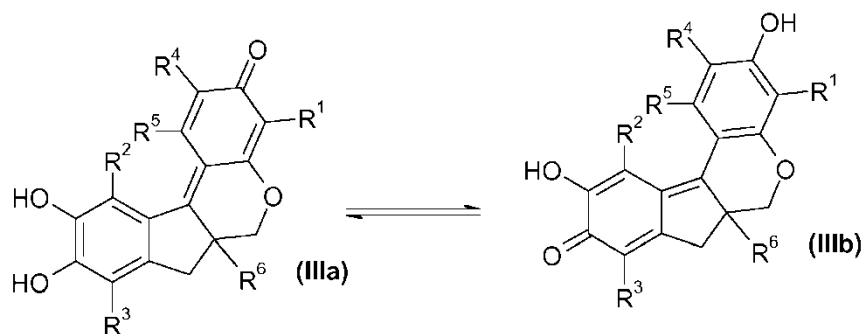
5 y también sus formas tautoméricas y/o mesoméricas, sus estereoisómeros, sus sales de adición con un ácido o base cosméticamente aceptable, y sus hidratos;

en cuya fórmula (IV):

10 • R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{16} , R_{19} y R_{20} , que pueden ser iguales 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 iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alcoxi C_1-C_4 .

Respecto a los orto-difenoles de fórmula (III) como se define anteriormente, pueden encontrarse en dos formas tautoméricas indicadas (IIIa) y (IIIb):



15 Los radicales alquilo mencionados en las definiciones precedentes de los sustituyentes son radicales de base hidrocarbonada saturados y lineales o ramificados, generalmente radicales de base hidrocarbonada C_1-C_{20} , particularmente C_1-C_{10} , preferiblemente C_1-C_6 , tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo.

20 Los radicales alcoxi son radicales alquil-oxi con los radicales alquilo como se definen anteriormente y preferiblemente los radicales alcoxi son radicales alcoxi C_1-C_{10} , tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.

25 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: i) un átomo de halógeno o ii) un grupo hidroxilo; iii) un grupo alcoxi C_1-C_2 ; iv) un grupo alcoxycarbonilo C_1-C_{10} ; v) un grupo (poli)hidroxialcoxi (C_2-C_4); vi) un grupo amino; vii) un grupo heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; viii) un grupo heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C_1-C_4), preferiblemente metilo; ix) un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C_1-C_6 iguales o diferentes que albergan opcionalmente al menos: a) un grupo hidroxilo, b) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C_1-C_3 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

30 opcionalmente al menos otro heteroátomo de nitrógeno o diferente de nitrógeno, c) un grupo de amonio cuaternario $-N^+R'R''R'''$, M^- para el que R' , R'' y R''' , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 y M^- representa el contraión del ácido orgánico correspondiente, ácido mineral o haluro, d) o un

radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo; x) un radical acilamino (-NR-COR') en que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; xi) un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xii) un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) en que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que alberga 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 que los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que alberga opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xiv) un radical carboxilo en la forma ácida o salificada (preferiblemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o sin sustituir); xv) un grupo ciano; xvi) un grupo nitro; xvii) un grupo carboxilo o glucosilcarbonilo; xviii) un grupo fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xix) un grupo glucosilo; y xx) un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.

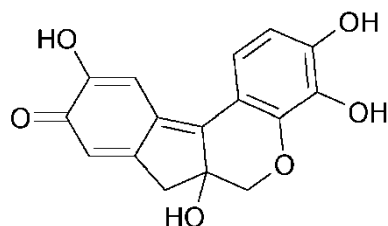
La expresión "radical glucosilo" significa un radical derivado de un monosacárido o polisacárido.

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

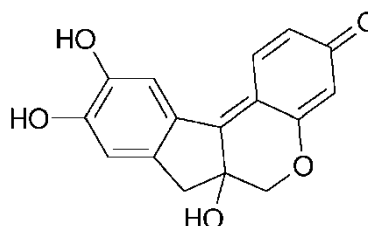
De acuerdo con una realización particular de la invención, los tintes de fórmula (III) comprenden un radical R₆ que representa un grupo hidroxilo.

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

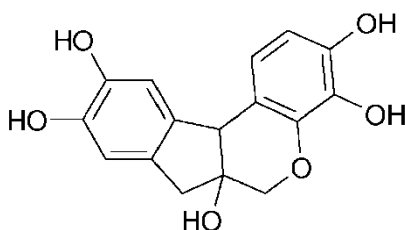
Más particularmente, la composición de acuerdo con la invención puede comprender uno o más ODP de fórmula (III) elegidos de hematoxilina, hemateína, brazilina y brazileína.



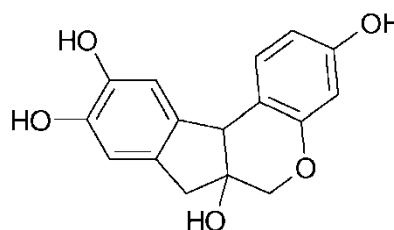
Hemateína



Brazileína

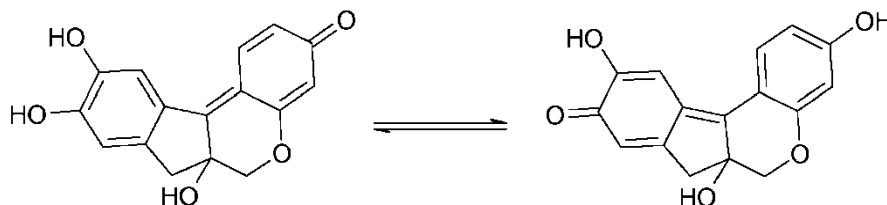


Hematoxilina (Natural Black 1-
CAS 517-28-2)



Brazilina (Natural Red 24-
CAS 474-07-7)

La brazileína 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.



Brazileína

30

- 5 Entre los ODP de tipo de hematoxilina/hemateína y brazilina/brazileína, ejemplos que pueden mencionarse incluyen hematoxilina (Natural Black 1 de acuerdo con el nombre INCI) y brazilina (Natural Red 24 de acuerdo con el nombre INCI), tintes de la familia de indocromano, que están disponibles en el mercado. Los últimos tintes pueden existir en una forma oxidada y pueden obtenerse sintéticamente o por extracción de plantas u hortalizas que se sabe que son ricas en estos tintes.
- Los ODP de fórmula (III) pueden usarse en forma de extractos. Puede hacerse uso de los siguientes extractos vegetales (género y especie): *Haematoxylon campechianum*, *Haematoxylon brasiletto*, *Caesalpinia echinata*, *Caesalpinia sappan*, *Caesalpinia spinosa* y *Caesalpinia brasiliensis*.
- 10 Los extractos se obtienen extrayendo las diversas partes vegetales, por ejemplo, la raíz, la madera, la corteza o las hojas.
- De acuerdo con una realización particular de la invención, los ODP naturales son de fórmula (I) y se obtienen de palo campeche, palo de Fernambuco, sibucayo y palo de Brasil.
- De acuerdo con una realización particular de la invención, los ODP son de fórmula (IV), preferiblemente aquellos para los que R₁₁ y R₁₃ representan un radical alquilo, preferiblemente metilo.
- 15 Preferiblemente, R₁₂, R₁₆, R₁₉ y R₂₀ indican, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, preferiblemente metilo.
- Preferiblemente, R₁₄ y R₁₇ indican, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alcoxi, preferiblemente metoxi.
- 20 Preferiblemente, R₁₈ y R₁₅ indican, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alcoxi, preferiblemente metoxi.
- 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 representa cada uno un átomo de hidrógeno. R₁₁ y R₁₃ representa cada uno un radical metilo y R₁₄ representa un radical metoxi.
- 25 Los ODP preferidos de esta familia incluyen aquellos para los que R₁₈ representa un radical metoxi (santalina B) o un radical hidroxilo (santalina A).
- 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 representa cada uno un radical metilo,
 - R₁₇ representa un radical metoxi.
- 30 Un tinte preferido de esta segunda familia es ese para el que, además, R₁₉ representa un radical metilo, R₂₀, R₁₂, R₁₄, R₁₈ y R₁₆ representa cada uno un átomo de hidrógeno y R₁₅ representa un radical hidroxilo (santarubina A).
- Un segundo tinte preferido de esta segunda familia es ese 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).
- 35 Una tercera familia preferida de ODP de esta segunda familia es esa para la que R₂₀, R₁₂, R₁₄, R₁₅, R₁₆ y R₁₉ representan hidrógeno y R₁₈ representa un radical hidroxilo (santarubina C).
- El ODP preferido de esta segunda familia es ese 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-metilsantarubina).
- 40 Los ODP de fórmula (IV) pueden usarse en forma de extractos. Puede hacerse uso de extractos vegetales de maderas rojas, reuniendo en general 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 pueden llamarse padouk, sándalo, narra, palo de África o palo rojo.
- 45 Por tanto, extractos que pueden usarse, que comprenden ODP de fórmula (II), en la presente invención pueden obtenerse, por ejemplo, de sándalo rojo (*Pterocarpus santalinus*) por extracción básica acuosa, tal como el producto vendido con el nombre comercial Santal Concentré SL 709C por la empresa COPIAA, o también por medio de extracción con disolvente de polvo de sándalo, tal como el producto vendido con el nombre comercial Santal Poudre SL PP por la misma empresa COPIAA. También puede hacerse mención del extracto acuoso/alcohólico de sándalo rojo en polvo de la empresa Alban Muller.

- Extractos también adecuados para la presente invención pueden obtenerse de maderas tales como palo de África (*Baphia nitida*) o también palo rojo (*Pterocarpus soyauxii*, *Pterocarpus erinaceus*): el último, por tanto, se divide y después se muele: una extracción alcohólica convencional o se realiza posteriormente percolación en este material molido para recoger en un extracto pulverulento particularmente adecuado para la implementación de la presente invención.
- Las sales de ODP de fórmulas (III) y (IV) de la invención pueden ser sales de ácidos o bases que son cosméticamente aceptables.
- Los ácidos pueden ser minerales u orgánicos. Preferiblemente, el ácido es ácido clorhídrico, que produce cloruros.
- Las bases pueden ser minerales u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio que da lugar a sales de sodio.
- Preferiblemente, el o los ODP de fórmulas (III) y (IV) incluidos en la composición de acuerdo con la invención provienen de extractos vegetales. También puede hacerse uso de mezclas de extractos vegetales.
- Los extractos naturales de ODP de acuerdo con la invención pueden estar en forma de polvos o líquidos. Preferiblemente, los extractos están en forma de polvo.
- En particular, los ODP de la invención se incluyen entre catequina, quercetina, brazilina, hemateína, hematoxilina, ácido clorogénico, ácido cafeico, ácido gálico, catecol, L-DOPA, pelargonidina, cianidina, (-)-epicatequina, (-)-epigalocatequina, 3-galato de (-)-epigalocatequina (EGCG), (+)-catequina, isoquercetina, pomiferina, esculetina, 6,7-dihidroxi-3-(3-hidroxi-2,4-dimetoxifenil)cumarina, santalina AC, mangiferina, buteína, maritimetina, sulfuretina, robteína, betanidina, pericampilinona 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 contienen.
- Preferiblemente, los ODP de la invención son cromenos o cromanos y se eligen de hemateína, hematoxilina, brazileína, brazilina y santalina A.
- El término "*carboxilato*" significa sal del ácido carboxílico.
- Cuando los precursores de tinte tienen formas D y L, las dos formas pueden usarse en las composiciones de acuerdo con la invención, así como las mezclas racémicas.
- De acuerdo con una realización, los ODP naturales se obtienen de extractos de animales, bacterias, hongos, algas, plantas y frutos, usados en su totalidad o parcialmente. En particular respecto a las plantas, los extractos se obtienen de frutos, incluyendo cítricos, de hortalizas, de árboles y de arbustos. También puede hacerse uso de mezclas de estos extractos, que son ricos en ODP como se define anteriormente.
- Preferiblemente, el o los ODP naturales de la invención se obtienen de extractos de plantas o partes vegetales.
- Para estos fines de la invención, estos extractos se ubicarán en la misma categoría que los compuestos a).
- Los extractos se obtienen por extracción de diversas partes de plantas, por ejemplo, la raíz, la madera, la corteza, las hojas, las flores, los frutos, las semillas, las vainas o las cáscaras.
- Entre los extractos vegetales, puede hacerse mención de extractos de hojas de té y de rosa.
- Entre los extractos frutales, puede hacerse mención de manzana, de uva (en particular de semilla de uva) o extractos de granos y/o vainas de cacao.
- Entre los extractos vegetales, puede hacerse mención de extractos de patata o de cáscara de cebolla.
- Entre los extractos de madera de árbol, puede hacerse mención de extractos de corteza de pino y extractos de palo campeche.
- También puede hacerse uso de mezclas de extractos vegetales.
- De acuerdo con una realización particular de la invención, el o los derivados de orto-difenol son extractos naturales, ricos en ODP.
- De acuerdo con una realización preferida, el o los tintes de la invención son únicamente extractos naturales.
- Preferentemente, el o los tintes de acuerdo con la invención se eligen de catequina, quercetina, hemateína, hematoxilina, brazilina, brazileína, ácido gálico y ácido tánico, y extractos naturales que los contienen elegidos de orujo de uva, corteza de pino, té verde, cebolla, grano de cacao, palo campeche, palo rojo y agalla.

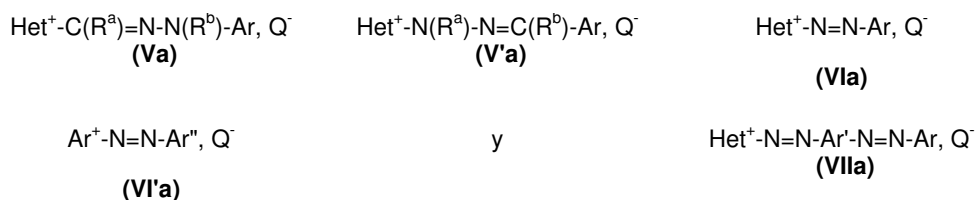
Más preferentemente, el o los ODP de la invención se eligen de:

- hemateína, brazileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el proceso de teñido no usa un agente oxidante químico; o también
- hematoxilina, brazilina, ácido gálico o ácido tánico, cuando el proceso de teñido usa un agente oxidante químico.

5 Los extractos naturales de acuerdo con la invención pueden estar en forma de polvos o líquidos. Preferiblemente, los extractos de la invención se proporcionan en forma de polvos.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el o los tintes se eligen de tintes directos aniónicos o tintes mencionados habitualmente como tintes directos "ácidos" o "tintes ácidos" a causa de su afinidad por sustancias alcalinas. La expresión "tintes directos aniónicos" significa cualquier tinte directo que comprende en su estructura at
10 menos un sustituyente CO₂R o SO₃R indicando R un átomo de hidrógeno o un catión originado a partir de un metal o una amina, o un ion amonio. Los tintes aniónicos pueden elegirse de tintes directos nitro ácidos, tintes azo ácidos, tintes de azina ácidos, tintes de triarilmetano ácidos, tintes de indoamina ácidos, tintes de antraquinona ácidos, tintes indigoides y tintes naturales ácidos.

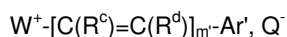
De acuerdo con otra realización particular de la invención, el tinte o los tintes se eligen de tintes directos catiónicos o tintes habitualmente mencionados como tintes directos "básicos" o "tintes básicos" a causa de su afinidad por sustancias ácidas. Los tintes catiónicos se eligen preferentemente de tintes de hidrazono, (poli)azo, polimetina tal como estirilo y (poli)arilmetano. Más preferentemente, el tinte o los tintes catiónicos de la invención se eligen de los tintes de hidrazono de fórmulas (Va) y (V'a), los tintes azo (VIa) y (VI'a) y los tintes diazo (VIIa) siguientes:



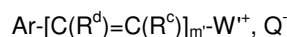
fórmulas (Va), (V'a), (VIa), (VI'a) y (VIIa) con:

- 20
- **Het⁺** representando un radical heteroarilo catiónico, que alberga 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;
 - **Ar⁺** representando un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que alberga una carga catiónica exocíclica, preferentemente amonio, particularmente triarilquilo(C₁-C₈)amonio tal como trimetilamonio;
- 25
- **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 grupo o grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) arilalquil(C₁-C₈)amino, v) N-alquil(C₁-C₈)-N-arilalquil(C₁-C₈)amino opcionalmente sustituido o como alternativa Ar representa un grupo julolidina;
- 30
- **Ar'** es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido tal como fenileno, particularmente para-fenileno, o naftaleno, que está opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), hidroxilo o alcoxi (C₁-C₈);
 - **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;
- 35
- **R^a** y **R^b**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈), que está opcionalmente sustituido, preferentemente con un grupo hidroxilo;
- o, como alternativa, 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 albergan, un (hetero)cicloalquilo;
- 40
- particularmente, **R^a** y **R^b** representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), que está opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo;
 - **Q⁻** representa un contraión aniónico como se define previamente.

De acuerdo con una variante preferida de la invención, los tintes catiónicos se eligen de los tintes de polimetina de fórmulas (VIIIa) y (VIII'a) siguientes:



(VIIIa)



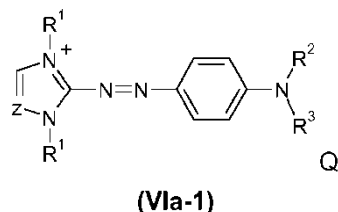
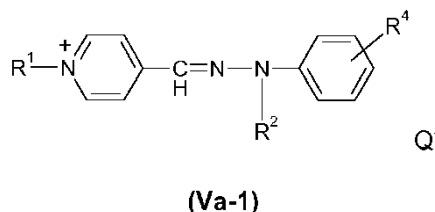
(VIII'a)

fórmulas (VIIIa) o (VIII'a) con:

- **W⁺** representando un grupo heterocíclico catiónico o heteroarilo, que comprende particularmente un amonio cuaternario opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido especialmente con uno o más grupos hidroxilo;
- 5 • **W⁺⁺** representando un radical heterocíclico o heteroarilo como se define para W⁺;
- **Ar** representando 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), preferiblemente de C₁-C₄ tal como metilo; iii) uno o más grupos hidroxilo; iv) uno o más grupos alcoxi (C₁-C₈) tal como metoxi; v) uno o más grupos hidroxialquilo (C₁-C₈) tal como hidroxietilo, vi) uno o más grupos amino o (di)alquil(C₁-C₈)amino, preferiblemente con la parte alquilo C₁-C₄ opcionalmente sustituida con uno o más grupos hidroxilo, tal 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 tal como pirrolidinilo, piridilo e imidazolinilo;
- 10 • **Ar'** es un radical (hetero)arilo divalente como se define para Ar;
- **m'** representa un número entero entre 1 y 4 inclusive, y en particular m tiene el valor de 1 o 2; más preferentemente 1;
- 15 • **R^c, R^d**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, preferentemente de C₁-C₄ o, como alternativa, R^c contiguo con W⁺ o W⁺⁺ y/o R^d contiguo con Ar o Ar' y/o R^c y R^d contiguos forman, con los átomos que los albergan, un (hetero)cicloalquilo, particularmente R^c es contiguo con W⁺ o W⁺⁺ y forma un (hetero)cicloalquilo tal como ciclohexilo;
- 20 • **Q⁻** como se define previamente, preferiblemente representa un haluro o un mesilato.

Puede hacerse mención más particularmente de los tintes azo e hidrazono que albergan una carga catiónica endocíclica de fórmulas (Va), (Va'), (VIa) y (VIa') como se define previamente. Más particularmente los 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 siguiente fórmula:

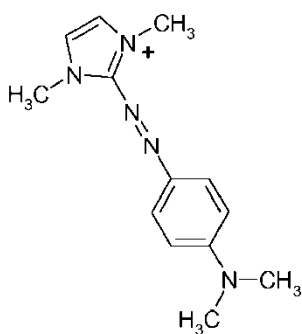
25



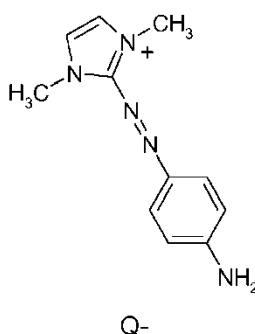
fórmulas (Va-1) y (VIa-1) con:

- **R¹** representando un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo;
- 30 - **R² y R³**, que pueden ser iguales 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 grupo o 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,
- 35 - **Q⁻** como se define previamente, preferiblemente representa un haluro o un mesilato.

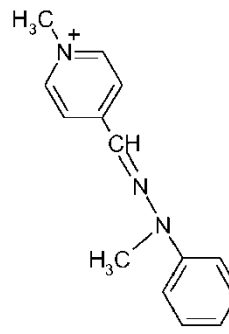
Particularmente, los tintes de la invención se eligen de los de fórmula (IIIa-1) y (IVa-1) se eligen de Basic Red 51, Basic Yellow 87 y Basic Orange 31 o derivados de los mismos:



Basic Red 51



Basic Orange 31



Basic Yellow 87

con Q⁻ como se define previamente, preferiblemente representa un haluro o un mesilato.

- 5 De acuerdo con la invención, el tinte o los tintes sintéticos o naturales y/o el extracto o extractos naturales usados como ingrediente a) en una o más composiciones cosméticas que son útiles en el proceso de acuerdo con la invención preferiblemente representan de un 0,001 % a un 20 % en peso del peso total de la composición o composiciones que los contienen.

Respecto a tintes puros, especialmente los ODP puros, el contenido en la composición o composiciones que los contienen es preferiblemente entre un 0,001 % y un 5 % en peso de cada una de estas composiciones que los contienen.

- 10 Respecto a los extractos, el contenido en la composición o composiciones que contienen los extractos *per se* es preferiblemente entre un 0,1 % y un 20 % en peso de cada una de estas composiciones, y mejor aún entre un 0,5 % y un 10 % en peso de las composiciones que los contienen.

b) la(s) sal(es) de titanio:

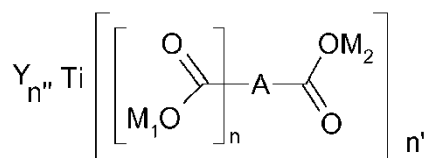
La sal o sales de titanio de la invención pueden ser una o más sales de titanio orgánicas o minerales.

- 15 Para los fines de la presente invención, la expresión "*sal de titanio orgánica*" significa las sales *per se* 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 puede liberar un catión o protón H⁺ o H₃O⁺, en medio acuoso, que comprende al menos una cadena de base hidrocarbonada opcionalmente insaturada, lineal o ramificada C₁-C₂₀, o un grupo (hetero)cicloalquilo o (hetero)arilo y al menos una función química ácida elegida en particular de carboxilo COOH, sulfúrico SO₃H, SO₂H, y fosfórico PO₃H₂, PO₄H₂. En particular, el o los ácidos orgánicos para formar la sal o sales de titanio orgánicas de la invención se eligen de los ácidos carboxílicos de fórmula (I) como se define previamente y son preferiblemente α-hidroxiácidos tales como ácido láctico, ácido glicólico, ácido tartárico o ácido cítrico.

- 25 Preferentemente, la sal de titanio orgánica derivada de la acción de uno o más ácidos orgánicos como se define previamente, preferiblemente ácidos carboxílicos de fórmula (I) como se define previamente, es un complejo opcionalmente cargado (en particular cargado negativamente), que está en complejo con uno o más grupos carboxilato de ácidos carboxílicos.

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



(I-A)

- 30 en cuya fórmula (I-A):

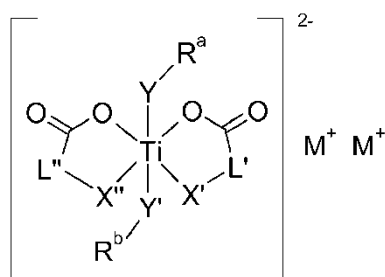
- A es igual al de fórmula (I)
- n, n' y n'', que pueden ser iguales o diferentes, tienen el valor 1, 2, 3 o 4 teniendo n' + n'' el valor 6;

• **M₁** y **M₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un contraión catiónico elegido en particular de cationes de metales alcalinos tales como Na o K, cationes de metales alcalinotérreos tales como Ca o cationes orgánicos tales como amonio, preferiblemente amonio o un átomo de hidrógeno;

• **TiY_n** indica Ti(OH)_n, o Ti(O)_{n/2}, o Ti(OH)_{m₁}(O)_{m₂} con m₁ + m₂ = n".

- 5 Preferentemente, el radical **A** del compuesto **(I-A)** como se define previamente representa un grupo alquilo (C₁-C₆) monovalente o alquileo (C₁-C₆) polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y representando **n** un número entero entre 0 y 5, tal como entre 0 y 2, inclusive; en particular, el o los ácidos carboxílicos usados para formar la sal o sales de titanio orgánicas de la invención se eligen de α-hidroxiácidos; preferiblemente, el ácido se elige de ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido glicólico, mejor aún de ácido láctico y ácido glicólico.

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



en cuya fórmula **(I-B)**:

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

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

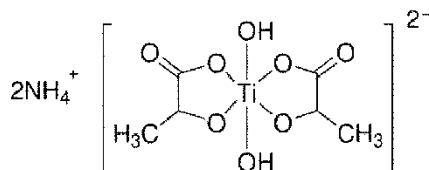
- 20 • **X'** y **X''**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un heteroátomo tal como oxígeno, azufre o amino R^c-N representando R^c un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); preferiblemente, X' y X'' son iguales y representan un átomo de oxígeno;

• **Y** e **Y'**, que pueden ser iguales o diferentes, son como se definen para X' y X''; preferiblemente, Y e Y' son iguales y representan un átomo de oxígeno;

- 25 • **R^a** y **R^b**, que pueden ser iguales 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 iguales, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), preferiblemente hidrógeno;

• **M⁺**, que pueden ser igual 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, preferiblemente amonio.

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



El proceso de teñido puede usar uno o más ácidos orgánicos b1) de fórmula **(I)** como se define previamente.

- 35 De acuerdo con una variante ventajosa, el proceso de teñido también usa b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula **(I)** como se define previamente. Más preferentemente, el o los ácidos carboxílicos b1) son diferentes de los ácidos carboxílicos en complejo con las sales de Ti.

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

Para los fines de la presente invención, la expresión "*sal de titanio mineral*" significa las sales *per se* derivadas de la acción de un ácido mineral sobre Ti.

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

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

10 Preferiblemente, la sal o sales de titanio son sales de titanio orgánicas, y mejor aún sales orgánicas de Ti (IV). De acuerdo con una realización ventajosa de la invención, la sal 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 sal o sales de titanio (b) están presentes en la composición o composiciones cosméticas usadas en el proceso de acuerdo con la invención en un contenido que varía de un 0,001 % a un 20 % en peso, respecto al peso total de la composición o composiciones que las contienen.

15 Particularmente, la sal o sales de titanio orgánicas y la sal o sales de titanio minerales de acuerdo con 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(los) polisacárido(s) de base no celulósica

20 De acuerdo con la presente invención, el proceso de teñido usa c) uno o más polisacáridos de base no celulósica, es decir, polímeros polisacáridos de base no celulósica, que son preferiblemente espesantes. El o los polisacáridos de base no celulósica de acuerdo con la invención pueden ser de origen natural o sintético, y puede estar opcionalmente modificadas químicamente, y ser asociativas o no asociativas.

25 El o los polisacáridos de base no celulósica de la invención se eligen especialmente de glucanos, almidones modificados o no modificados (tales como los derivados, por ejemplo, de cereales tales como trigo, maíz o arroz, hortalizas tales como lenteja amarilla, tubérculos tales como patata o mandioca), amilosa, amilopectina, glucógeno, dextranos, mananos, xilanos, arabanos, galactanos, galacturonanos, quitina, quitosanos, glucuronoxilanos, arabinoxilanos, xiloglucanos, glucomananos, ácidos pécticos y pectinas, arabinogalactanos, carrageninas, agares, gomas arábicas, gomas de tragacanto, gomas ghatti, gomas karaya, algarrobinas, galactomananos tales como gomas guar y derivados no iónicos de las mismas (hidroxipropil guar), y mezclas de los mismos.

30 En general, los compuestos de este tipo que pueden usarse en la presente invención se eligen de los descritos especialmente en Kirk-Othmer's *Encyclopedia of Chemical Technology*, Tercera Edición, 1982, volumen 3, pág. 896-900, y volumen 15, pág. 439-458, en *Polymers in Nature* de E.A. MacGregor y C.T. Greenwood, publicado por John Wiley & Sons, capítulo 6, pág. 240-328, 1980, y en *Industrial Gums - Polysaccharides and their Derivatives*, editado por Roy L. Whistler, Segunda Edición, publicado por Academic Press Inc.

35 De acuerdo con una realización particular de la invención, el o los polisacáridos de base no celulósica se eligen de homopolisacáridos, formados a partir del mismo monosacárido, por ejemplo, fructanos, glucanos, galactanos o mananos.

De acuerdo con otra realización de la invención, el o los polisacáridos de base no celulósica se eligen de heteropolisacáridos, formas a partir de diferentes monosacáridos. Más particularmente, el o los polisacáridos de base no celulósica pueden elegirse de bioheteropolisacáridos.

40 Para los fines de la presente invención, el término "*bioheteropolisacáridos*" significa sustancias sintetizadas por fermentación de azúcares mediante microorganismos. Los bioheteropolisacáridos en particular a menudo contienen unidades elegidas de unidades de manosa, glucosa y ácido glucurónico o galacturónico en su cadena, estando estas unidades opcionalmente aciladas.

45 Puede hacerse mención especialmente de las gomas xantanas producidas por la bacteria *Xanthomonas campestris* y mutantes y variantes de la misma.

También puede hacerse mención de las gomas de escleroglucano producidas por *Sclerotium rolfsii*, las gomas de gelano producidas por *Pseudomonas elodea* o *Sphingomonias*, las gomas de pululano producidas por *Aureobacidium pullulens*, las gomas Curdlar producidas por alcaligenes del tipo de *Faecalis myxogenes*, las gomas de dextrano producidas por numerosos organismos, incluyendo *Leuconostoc mesenteroides* y *Leuconostoc dextrantum*, las gomas de grifolano producidas por *Grifola frondara*, las gomas de lentinano producidas por *Lentinus edodes*, las gomas de esquizofilano producidas por *Schizophyllum commune*, las gomas de espirulinano producidas por *Spirulina sybsyla* y las gomas de krestina producidas por *Coriartes versicolor*.

50

El o los polisacáridos de base no celulósica de la invención opcionalmente pueden estar modificados químicamente.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el o los polisacáridos de base no celulósica están modificados. Puede hacerse mención especialmente de gomas guar no iónicas modificadas con grupos (poli)hidroxialquilo C1-C6.

- 5 Entre los grupos hidroxialquilo, ejemplos que pueden mencionarse incluyen grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo.

Estas gomas guar son bien conocidas en la técnica anterior y pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar los correspondientes óxidos de alqueno, por ejemplo, óxidos de propileno, con goma guar para obtener una goma guar modificada con grupos hidroxipropilo.

- 10 El grado de (poli)hidroxialquilación, que corresponde al número de moléculas de óxido de alqueno consumidas por el número de funciones hidroxilo libres presentes en la goma guar, preferiblemente varía de 0,4 a 1,2.

Dichas gomas guar no iónicas opcionalmente modificadas con grupos hidroxialquilo se venden, por ejemplo, con los nombres comerciales Jaguar HP8, Jaguar HP60 y Jaguar HP120, Jaguar DC 293 y Jaguar HP 105 por la empresa Rhodia Chimie o con el nombre Galactasol 4H4FD2 por la empresa Aqualon.

- 15 Entre los polisacáridos de base no celulósica, también puede hacerse mención de polisacáridos de base no celulósica asociativos que son bien conocidos para los expertos en la materia y especialmente de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o anfótera.

- 20 Se recuerda que los "*polisacáridos asociativos*" son polímeros que pueden, en un medio acuoso, asociarse de forma reversible entre sí o con otras moléculas. Su estructura química comprende más particularmente al menos una región hidrófila y al menos una región hidrófoba. La expresión "*grupo hidrófobo*" significa un radical o polímero con una cadena de base hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada, que comprende al menos 10 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 30 átomos de carbono, en particular de 12 a 30 átomos de carbono y más preferentemente de 18 a 30 átomos de carbono.

- 25 Preferentemente, el grupo de base hidrocarbonada se obtiene de un compuesto monofuncional. A modo de ejemplo, el grupo hidrófobo puede obtenerse de un alcohol graso tal como alcohol estearílico, alcohol dodecílico o alcohol decílico. También puede indicarse un polímero de base hidrocarbonada, por ejemplo, polibutadieno.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el o los polisacáridos de base no celulósica de la invención se eligen de polímeros asociativos aniónicos o neutros tales como los siguientes:

- 30 - **(a)** que comprenden al menos una unidad hidrófila y al menos una unidad de éter alílico de cadena grasa, más particularmente aquellos en que la unidad hidrófila consiste en un monómero aniónico etilénico insaturado, incluso más particularmente de un ácido vinilcarboxílico y mucho más particularmente un ácido acrílico o un ácido metacrílico o mezclas de los mismos.

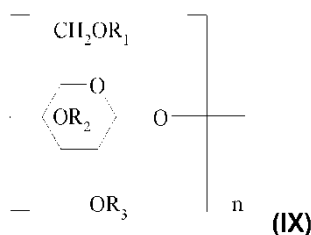
- 35 - **(b)** que comprenden i) al menos una unidad hidrófila de tipo de ácido carboxílico olefínico insaturado, y ii) al menos una unidad hidrófoba de éster alquílico (C₁₀-C₃₀) de tipo ácido carboxílico insaturado. Los ésteres alquílicos (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílicos insaturados que son útiles para la invención comprenden, por ejemplo, lauril acrilato, estearil acrilato, decil acrilato, isodecil acrilato, dodecil acrilato, y los correspondientes metacrilatos, lauril metacrilato, estearil metacrilato, decil metacrilato, isodecil metacrilato y dodecil metacrilato. Se describen polímeros aniónicos de este tipo y se preparan, por ejemplo, de acuerdo con las patentes US 3 915 921 y US 4 509 949.

- 40 - **(c)** que comprenden al menos un monómero etilénicamente insaturado que alberga un grupo sulfónico, en forma libre o parcial o totalmente neutralizada y que comprende al menos una parte hidrófoba.

- **(d)** que comprenden al menos un grupo hidroxialquilo (C₁-C₆) guar tal como derivados de guar asociativos, por ejemplo, hidroxipropil guar modificado con una cadena grasa, tal como el producto Esaflor HM 22 (modificado con una cadena de alquilo C₂₂) vendido por la empresa Lamberti; el producto Miracare XC 95-3 (modificado con una cadena alquilo C₁₄) y el producto RE 205-146 (modificado con una cadena alquilo C₂₀) vendido por Rhodia Chimie;

- 45 - **(e)** que comprenden ésteres alquílicos o polialquílicos de dextrina o de inulina.

Puede ser especialmente un monoéster o poliéster de dextrina y de al menos un ácido graso y que corresponde especialmente a la fórmula **(IX)** siguiente:



en cuya fórmula (IX):

• **n** es un número entero que varía de 3 a 200, especialmente que varía de 20 a 150 y en particular que varía de 25 a 50,

5 • **R₁, R₂ y R₃**, que pueden ser iguales o diferentes, se eligen de hidrógeno y un grupo acilo (R-C(O)-) en que el radical R es un grupo de base hidrocarbonada lineal o ramificado, saturado o insaturado que contiene de 7 a 29, en particular de 7 a 21, especialmente de 11 a 19, más particularmente de 13 a 17, o incluso 15, átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de dichos radicales R₁, R₂ o R₃ sea diferente de hidrógeno.

10 En particular, R₁, R₂ y R₃ pueden representar hidrógeno o un grupo acilo (R-C(O)-) en que R es un radical de base hidrocarbonada como se define anteriormente, con la condición de que al menos dos de dichos radicales R₁, R₂ o R₃ sean iguales y diferentes de hidrógeno.

Los radicales R₁, R₂ y R₃ pueden contener todos un grupo acilo (R-C(O)), que es igual o diferente y especialmente igual.

15 En particular, n mencionado anteriormente ventajosamente varía de 25 a 50 y es especialmente igual a 38 en la fórmula general del éster de sacárido que puede usarse en la presente invención.

20 En particular, cuando los radicales R₁, R₂ y/o R₃, que pueden ser iguales o diferentes, contienen un grupo acilo (R-C(O)), estos radicales pueden elegirse especialmente de radicales caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, aráquico, behénico, isobutírico, isovalérico, 2-etilbutírico, etilmetilacético, isoheptanoico, 2-etilhexanoico, isononanoico, isodecanoico, isotridecanoico, isomirístico, isopalmítico, isoesteárico, isoaráquico, isohexanoico, decenoico, dodecenoico, tetradecenoico, miristoleico, hexadecenoico, palmitoleico, oleico, elaídico, asclepínico, gondoleico, eicosenoico, sórbico, linoleico, linolénico, punícico, estearidónico, araquidónico y estearólico, y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, al menos un palmitato de dextrina se usa como éster de ácido graso de dextrina. Este éster puede usarse en solitario o como una mezcla con otros ésteres.

25 De forma ventajosa, el éster de ácido graso de dextrina tiene un grado de sustitución de menos de o igual 2,5, especialmente que varía de 1,5 a 2,5 y preferiblemente de 2 a 2,5 basándose en una unidad de glucosa. El peso molecular promedio en peso del éster de dextrina puede ser en particular de 10 000 a 150 000, especialmente de 12 000 a 100 000 e incluso de 15 000 a 80 000.

30 Los ésteres de dextrina, en particular palmitatos de dextrina, están disponibles en el mercado con el nombre Rheopearl TL o Rheopearl KL por la empresa Chiba Flour.

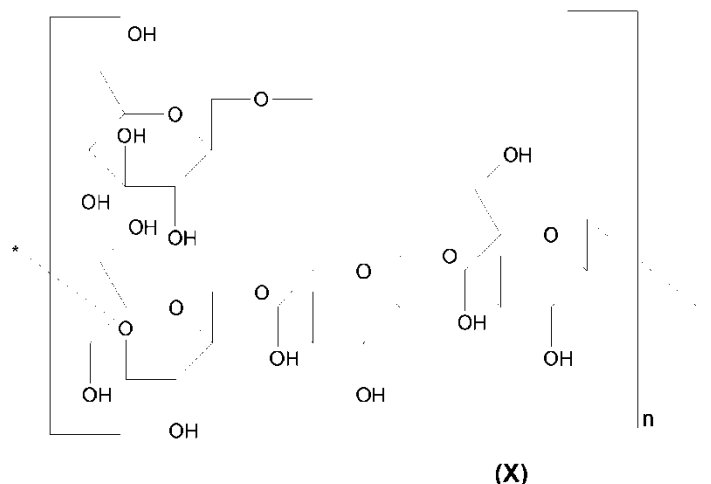
Preferiblemente, el o los polisacáridos de base no celulósica de la invención no están modificados químicamente. Más preferentemente, se usan gomas xantanas y de escleroglucano. Incluso más preferentemente, se usan gomas de escleroglucano.

35 Las gomas de escleroglucano son polímeros solubles en agua naturales no iónicos que se producen por numerosos hongos filamentosos, por ejemplo, *Sclerotium rolfsii*. Para los fines de la invención, el término "escleroglucano" significa un coloide hidrófilo en forma de un polímero de D-glucopiranososa, en general de origen microbiano, en particular de origen fúngico, que se sabe que estabiliza y espesa sistemas acuosos aumentando su viscosidad.

40 A escala industrial, los escleroglucanos se obtienen por cultivo aeróbico sumergido de cepas elegidas de microorganismos, en particular de cepas elegidas de hongos. El escleroglucano puede obtenerse especialmente, de una manera conocida, mediante un proceso de fermentación aeróbica de un hongo del género *Sclerotium*.

Los escleroglucanos se forman a partir de una secuencia de unidades de β-1,3-glucosa con una secuencia base de tres unidades de β-1,3-glucosa que comprende una cadena lateral de β-1,6-glucosa.

Los escleroglucanos son compuestos de fórmula (X) siguiente:



en cuya fórmula (X) n es un número entero que varía de 500 a 1600. El número entero "n" materializa el grado de polimerización de dicho escleroglucano.

5 En determinadas realizaciones, el escleroglucano tiene un peso molecular promedio que varía de 1×10^6 a 12×10^6 , que incluye de 2×10^6 a 10×10^6 .

10 Preferentemente, el peso molecular de un escleroglucano se determina de acuerdo con el índice de Staudinger η usando la siguiente ecuación de Mark-Houwink (A): $MW = [\eta/4 \times 45 \times 10^{-7}]^{1/1,49}$. Los escleroglucanos de acuerdo con la invención incluyen los productos vendidos con el nombre Actigum CS™ por la empresa Sanofi Bio Industries, tal como el producto vendido con la referencia Actigum CS 11™. También se incluyen escleroglucanos de acuerdo con la invención incluyen los productos vendidos con el nombre Amigel™ por la empresa Alban Muller International. Otros escleroglucanos tales como el producto tratado con glicoxal descrito en la solicitud de patente francesa n.º FR 2 633 940.

Preferiblemente, el o los polisacáridos de base no celulósica de la invención son de origen natural, no modificados químicamente y no asociativos.

15 Preferiblemente, el peso molecular (MW) del o los polisacáridos de base no celulósica de la invención es entre 100 000 y 50 000 000. Incluso más preferentemente, el peso molecular es entre 250 000 y 800 000.

El o los polisacáridos de base no celulósica de la invención en general representa de un 0,01 % a un 30 %, preferiblemente de un 0,1 % a un 20 %, mejor aún de un 0,1 % a un 10 % en peso del peso total de la composición que los contiene usada de acuerdo con la invención.

20 **d) el(los) agente(s) oxidante(s) químico(s)**

De acuerdo con una realización particular de la invención, el proceso de teñido también usa uno o más agentes oxidantes químicos. La expresión "agente oxidante químico" significa un agente oxidante diferente de oxígeno atmosférico. Más particularmente, el proceso de teñido usa 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 de metal que generan peróxido de hidrógeno en agua, tal como peróxido de calcio o peróxido de magnesio; vi) perboratos; y/o vii) percarboratos.

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

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

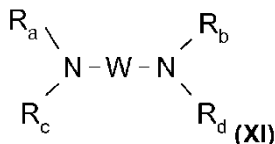
35 Además, la composición o composiciones que comprenden peróxido de hidrógeno o un sistema generador de peróxido de hidrógeno también puede incluir diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones para teñir fibras de queratina como se define a continuación.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el agente o agentes oxidantes químicos usados preferiblemente representan de un 0,001 % a un 12 % en peso de agentes oxidantes químicos (de peróxido de hidrógeno) respecto al peso total de la composición o composiciones que lo contienen o los contienen, e incluso más preferentemente de un 0,2 % a un 2,7 % en peso.

e) el (los) agente(s) basificante(s)

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

- 5 Particularmente, dicho agente se elige de i) (bi)carbonatos, ii) amoniaco acuoso, iii) alcanolaminas tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y derivados de las mismas, iv) etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, v) hidróxidos minerales u orgánicos, vi) silicatos de metal alcalino tales como metasilicatos de sodio, vii) aminoácidos, preferiblemente aminoácidos básicos tales como arginina, lisina, ornitina, citrulina e histidina, y viii) los compuestos de fórmula **(XI)** siguiente:



- 10 en cuya fórmula **(XI)** W es un radical alquileo (C_1-C_8) divalente opcionalmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo o al menos un radical alquilo (C_1-C_4) y/u opcionalmente interrumpido con al menos un heteroátomo, tal como oxígeno o azufre, o con un grupo $-N(R_e)-$; R_a , R_b , R_c , R_d y R_e , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) o hidroxialquilo (C_1-C_4); preferiblemente, W representa a radical propileno. Los hidróxidos minerales u orgánicos se eligen preferiblemente de 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.

- 15 El hidróxido puede formarse *in situ*, por ejemplo, hidróxido de guanidina, formado haciendo reaccionar hidróxido de calcio con carbonato de guanidina.

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

- a) carbonatos de metales alcalinos (Met_2^+ , CO_3^{2-}), de metales alcalinotérreos (Met^{2+} , CO_3^{2-}), de amonio ($(R''_4N^+)_2, CO_3^{2-}$) o de fosfonio ($(R''_4P^+)_2, CO_3^{2-}$) representando Met' un metal alcalinotérreo y representando Met un metal alcalino, y R'' , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_6) opcionalmente sustituido tal como hidroxietilo); y

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

- R'^+ , HCO_3^- , representando R' un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un grupo amonio R''_4N^+ o un grupo fosfonio R''_4P^+ , donde R'' , que pueden ser iguales o diferentes, representan 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 entonces como dihidrogenocarbonato (CO_2 , H_2O); y
- Met'^{2+} (HCO_3^-)₂, representando Met' un metal alcalinotérreo.

Más particularmente, el agente basificante se elige de (bi)carbonatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo y aminoácidos tales como arginina; preferentemente (bi)carbonatos de metal alcalino y aminoácidos.

- 35 Puede hacerse mención de carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, K, Mg y Ca y mezclas de los mismos, y en particular hidrogenocarbonato de sodio. Estos hidrogenocarbonatos pueden originarse a partir de agua natural, por ejemplo, agua de manantial de la cuenca Vichy o de agua La Roche-Posay o Badoit (compárense patentes, por ejemplo, el documento FR 2 814 943). Puede hacerse mención en particular de carbonato de sodio [497-19-8] = Na_2CO_3 , hidrogenocarbonato de sodio o bicarbonato de sodio [144-55-8] = $NaHCO_3$, y dihidrogenocarbonato de sodio = $Na(HCO_3)_2$.

- 40 De acuerdo con una realización particularmente ventajosa, el o los agentes basificantes e) se eligen de aminoácidos, tales como arginina, y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, en solitario o como mezclas. Están preferentemente juntos durante el proceso de teñido.

- El o los agentes basificantes como se definen anteriormente preferiblemente representan de un 0,001 % a un 10 % en peso del peso de la composición o composiciones que los contienen, más particularmente de un 0,005 % a un 8 % en peso de la composición.

Agua:

De acuerdo con una realización de la invención, preferiblemente se incluye agua en el proceso de la invención. Puede provenir del humedecimiento de las fibras de queratina y/o de la composición o composiciones que comprenden los compuestos a) a e) como se define previamente o de una o más composiciones diferentes.

5 Preferiblemente, el agua proviene de al menos una composición que comprende al menos un compuesto elegido de a) a e) como se define previamente.

Las composiciones:

Las composiciones de acuerdo con la invención en general comprenden agua o una mezcla de agua y de uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos.

10 La expresión "disolvente orgánico" significa una sustancia orgánica que puede disolver o dispersar otra sustancia sin modificarla químicamente.

Los disolventes orgánicos:

15 Ejemplos de disolventes orgánicos que pueden mencionarse incluyen alcanos inferiores C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol; polioles y éteres de poliol tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, hexilenglicol y también alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol. Preferiblemente, la composición de tinte, es decir, que comprende el uno o más tintes, en particular el uno o más ODP de la invención, comprende al menos un disolvente orgánico como se define previamente y en particular un disolvente orgánico elegido de alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico.

20 Los disolventes orgánicos están presentes en proporciones preferiblemente entre un 1 % y un 40 % en peso aproximadamente e incluso más preferentemente entre un 5 % y un 30 % en peso aproximadamente, respecto al peso total de la composición de tinte.

Los adyuvantes:

25 La composición o composiciones del proceso de teñido de acuerdo con la invención también pueden contener diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones de tinte para el cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos o mezclas de los mismos, polímeros aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros o zwitteriónicos o mezclas de los mismos diferentes de los polisacáridos de base no celulósica c) como se define previamente, espesantes mineral u orgánicos diferentes de los polisacáridos de base no celulósica c) como se define previamente, y en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, antioxidantes, penetrantes, secuestrantes, fragancias, tampones, dispersantes, 30 agentes acondicionadores, por ejemplo, siliconas volátiles o no volátiles, modificadas o no modificadas, agentes formadores de película, ceramidas, agentes conservantes y opacificantes.

35 El proceso de teñido de la invención también puede usarse, además de los compuestos a), b) y opcionalmente c), al menos otro ácido carboxílico de fórmula (I) particular como se define previamente. 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, inclusive.

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

40 Preferiblemente, los ácidos de fórmula (I) comprenden al menos un grupo hidroxilo en su estructura. Incluso más preferentemente, el ácido se elige de α-hidroxiácidos. Los ácidos preferidos de la invención se eligen de ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido cítrico.

45 Las sales de los ácidos de fórmula (I) pueden ser sales de bases orgánicas o minerales, tales como hidróxido de sodio, amoniacal 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 composición o composiciones que los contienen en un contenido que varía de un 0,1 % a un 20 % en peso.

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

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

Obviamente, un experto en la materia tendrá cuidado de seleccionar este o estos compuestos adicionales de modo que las propiedades ventajosas asociadas de forma intrínseca con la composición o composiciones que son útiles

en el proceso de teñido de acuerdo con la invención no se vean afectadas de forma adversa, o no lo sean sustancialmente, por la adiciones o adiciones previstas.

5 La composición o composiciones cosméticas de la invención pueden estar en diversas 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 gas inerte o a presión en un recipiente de aerosol en presencia de un gas inerte y formar una espuma.

pH de la composición o composiciones:

10 De acuerdo con 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, de menos de 7,0, preferiblemente menos de 5,0, en particular a un pH entre 0 y 4 inclusive, más particularmente entre 0,5 y 3,5, preferiblemente entre 1 y 3.

De acuerdo con una realización, el pH de la composición o composiciones cosméticas que comprenden uno o más agentes alcalinos elegidos preferiblemente de (bi)carbonatos es alcalino, es decir, de más de 7, preferiblemente entre 8 y 12 y más particularmente entre 8 y 10,5 inclusive.

15 Cuando el proceso de acuerdo con la invención usa uno o más ODP, la composición que contiene el o los ODP a) preferiblemente tiene un pH ácido de menos de 7, preferiblemente menos de 5, en particular a pH entre 0 y 4 inclusive, más particularmente entre 0,5 y 3,5, preferiblemente entre 1 y 3.

De acuerdo con una realización particular de la invención, la composición que contiene la sal o sales de titanio b) y que no contiene (bi)carbonatos tiene un pH de menos de 7 y preferiblemente de menos de 5, en particular un pH entre 0 y 4 inclusive.

20 El pH de estas composiciones puede ajustarse al valor deseado por medio de agentes basificantes como se define previamente en e) o usando agentes acidificantes habitualmente usados en el teñido de fibras de queratina, o como alternativa por medio de sistemas tamponantes convencionales. Entre los agentes acidificantes para las composiciones usadas en la invención, ejemplos que pueden mencionarse 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.

25 Se entiende que la expresión "ácido carboxílico" significa un compuesto que comprende al menos un grupo ácido carboxílico -C(O)-OH, preferiblemente de fórmula (I) como se define previamente, preferiblemente que comprende entre 1 y 4 grupos ácido carboxílico, tal como 1 y 2; elegidos de: i) alquil(C₁-C₁₀)-[C(O)-OH]_n y ii) het-[C(O)-OH]_n, con n un número entero entre 1 y 4 inclusive, preferiblemente entre 1 y 2, representando 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 OH, y (di)alquil(C₁-C₆)amino.

Proceso de teñido en una o más etapas

35 El proceso para teñir fibras de queratina consiste en tratar, en una o más etapas, con una o más composiciones cosméticas que contienen los siguientes ingredientes, tomados conjuntamente o por separado en dicha composición o composiciones:

a) uno o más tintes como se define previamente, preferiblemente ODP como se define previamente;

b) una o más sales de titanio; opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) como se define previamente;

c) uno o más polisacáridos de base no celulósica como se define previamente;

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

preferiblemente, la composición o al menos una de las composiciones usadas en el proceso de teñido está a pH ácido, es decir, de menos de 7, preferiblemente menos de 5, en particular a un pH entre 0 y 4 inclusive, más particularmente entre 0,5 y 3,5, preferiblemente entre 1 y 3.

45 De acuerdo con una realización particular de la invención, el proceso de teñido se realiza en al menos dos etapas que comprenden una primera etapa en que las fibras de queratina se tratan con una composición cosmética que comprende a) uno o más tintes, preferiblemente uno o más ODP como se define previamente, b) una o más sales de titanio y opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos como se define previamente y c) uno o más polisacáridos de base no celulósica como se define previamente; seguida de una segunda etapa en que se aplica una composición cosmética alcalina, es decir, una composición cuyo pH es de más de 7, preferiblemente entre 8 y 12 y en particular entre 8 y 10,5, que comprende e) uno o más agentes basificantes y opcionalmente d) uno o más agentes oxidantes químicos.

50

Preferentemente, la composición cosmética aplicada a las fibras de queratina durante la segunda etapa también comprende d) uno o más agentes oxidantes químicos elegidos especialmente de peróxido de hidrógeno y uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, preferiblemente peróxido de hidrógeno.

5 El tiempo de espera después de aplicar la composición que comprende el tinte o los tintes, especialmente el o los ODP como se define previamente se establece, en general, entre 3 y 120 minutos, preferentemente entre 10 y 60 minutos y más preferentemente entre 15 y 45 minutos.

10 De acuerdo con una realización particular de la invención, el proceso para teñir fibras de queratina se realiza en dos etapas aplicando a las fibras de queratina una composición de tinte que comprende los ingredientes a), b), b1) y c) como se define previamente y después, en una segunda etapa, se aplica una composición que comprende el ingrediente e) y opcionalmente el ingrediente d) como se define previamente a dichas fibras de queratina, entendiéndose que al menos uno de las dos composiciones es acuosa. Preferiblemente, la composición que comprende el tinte o los tintes, especialmente el o los ODP a) es acuosa. Incluso más preferentemente, las dos composiciones usadas en esta realización son acuosas.

15 Para este proceso de teñido, el tiempo de espera después de la aplicación durante la primera etapa se establece en general, entre 3 y 120 minutos, preferentemente entre 10 y 60 minutos y más preferentemente entre 15 y 45 minutos. El tiempo de aplicación de la composición que comprende el ingrediente e) durante la segunda etapa se establece, en general, entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 3 y 60 minutos y más preferiblemente entre 5 y 30 minutos.

De acuerdo con otra realización, el proceso para teñir fibras de queratina se realiza en dos o tres etapas.

20 De acuerdo con esta realización, el proceso para teñir fibras de queratina se realiza en una o más etapas aplicando a las fibras de queratina, en una primera fase, una composición cosmética que comprende:

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

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

25 - hematoxilina o brazilina, cuando el proceso de teñido usa un agente oxidante químico d);

b) una o más sales de titanio como se define previamente, y

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

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

35 c) uno o más polisacáridos de base no celulósica como se define previamente y particularmente no modificados tales como los elegidos de glucanos, almidones, amilosa, amilopectina, glucógeno, dextranos, mananos, xilanos, arabanos, galactanos, galacturonanos, quitina, quitosanos, glucuronoxilanos, arabinoxilanos, xiloglucanos, glucomananos, ácidos pécticos y pectinas, arabinogalactanos, carrageninas, agares, gomas arábicas, gomas de tragacanto, gomas ghatti, gomas karaya, algarrobina, galactomananos tales como gomas guar y derivados no iónicos de la misma (hidroxipropil guar), y mezclas de los mismos; preferentemente goma xantana y de escleroglucano, más preferentemente gomas de escleroglucano;

40 d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno;

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

entendiéndose que:

45 - la composición que comprende el o los ácidos carboxílicos está a pH ácido, es decir, de menos de 7, preferiblemente menos de 5, en particular a un pH entre 1 y 3 inclusive; y

- la composición que comprende el o los agentes basificantes está a pH alcalino, preferiblemente entre 8 y 12 y más particularmente entre 8 y 10.

50 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 el cabello, y después, en la segunda etapa, los ingredientes d) y e) se aplican juntos a dichas fibras.

De acuerdo con una realización, el proceso de teñido de acuerdo con la invención se realiza en varias etapas aplicando a las fibras de queratina en una primera fase una composición cosmética que comprende:

a) uno o más derivados de ODP como se define previamente, elegidos especialmente de:

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

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

b) una o más sales de titanio orgánicas como se define previamente; ventajosamente, el ingrediente b) se elige de sales o complejos de Ti (IV);

b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) como se define previamente; y

10 c) uno o más polisacáridos de base no celulósica como se define previamente;

y después, en una segunda etapa, aplicando a dichas fibras una composición cosmética que comprende:

d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno como se define previamente;

15 e) uno o más agentes basificantes elegidos de aminoácidos y (bi)carbonatos, particularmente de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, en solitario o como una mezcla;

entendiéndose que:

- la composición que comprende el o los ácidos carboxílicos está a pH ácido, es decir, por debajo de 7, preferiblemente por debajo de 5, particularmente a un pH entre 1 y 3 inclusive; y

20 - la composición que comprende el o los agentes basificantes está a pH alcalino, preferiblemente entre 8 y 12 y más particularmente entre 8 y 10.

Independientemente del método de aplicación, la temperatura de aplicación generalmente está entre temperatura ambiente (15 a 25 °C) y 220 °C y más particularmente entre 15 y 45 °C. Por tanto, después de la aplicación de la composición de acuerdo con la invención, la cabeza y el cabello pueden someterse ventajosamente a un tratamiento térmico calentado hasta una temperatura entre 30 y 60 °C. En la práctica, esta operación puede realizarse usando una cabina de modelado, un secador para el cabello, un dosificador de rayos infrarrojos u otros dispositivos de calentamiento convencionales.

25 Puede hacerse uso, tanto como medio de calentamiento como para ablandar la cabeza del cabello, de una plancha a una temperatura entre 60 °C y 220 °C y preferiblemente entre 120 °C y 200 °C.

30 Independientemente del método de aplicación, es posible realizar aclarado o enjugado mecánico y/o 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).

35 Las etapas del enjugado mecánico y secado intermedias también se conocen como "no aclarado controlado" para distinguir del "aclarado con agua abundante convencional" y "no aclarado". La expresión "enjugado mecánico" de las fibras significa frotar con un artículo absorbente sobre las fibras y 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 un trozo de tela tal como una toalla, particularmente una toalla de rizo, una prenda o papel absorbente tal como paños domésticos en rollo.

De acuerdo con un proceso particularmente ventajoso de la invención, el enjugado mecánico se realiza sin secado total de la fibra, dejando la fibra húmeda.

40 El término "secado" significa la acción de evaporar los disolventes orgánicos y/o el agua presentes en una o más composiciones usadas en el proceso de la invención, que comprenden o no comprenden uno o más ingredientes a) a e) como se define previamente. El secado puede realizarse con una fuente de calor (convección, conducción o radiación) enviando, por ejemplo, una corriente de gas caliente tal como aire, necesaria para evaporar el o los disolventes. Las fuentes de calor que pueden mencionarse incluyen un secador para el cabello, una cabina de modelado, una plancha alisadora, un dosificador de rayos infrarrojos u otros dispositivos de calentamiento convencionales.

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

En todas las formas particular y variantes de los procesos descritos previamente, las composiciones mencionadas son composiciones listas para su uso que pueden producirse por la mezcla improvisada de dos o más composiciones y en particular de composiciones presentes en kits de teñido.

dispositivo o "kit" de teñido

5 Otro objeto de la invención es un dispositivo o "kit" de teñido de múltiples compartimentos. De forma ventajosa, este kit comprende de 2 a 5 compartimentos que comprenden de 2 a 5 composiciones en que están distribuidos los ingredientes a) a e) como se define anteriormente, que pueden ser acuosos o pulverulentos, siendo acuosa, en particular, al menos una de dichas composiciones.

10 De acuerdo con una primera variante, el kit comprende cinco compartimentos, comprendiendo los cuatro primeros compartimentos respectivamente los ingredientes en polvo a), b), c) y e) como se define previamente y conteniendo el quinto compartimento una composición oxidante acuosa, tal como agua que comprende d) como se define previamente.

En esta otra realización, al menos una de las cuatro composiciones es acuosa y el derivado o derivados de orto-difenol pueden estar en forma de polvo.

15 En otra variante del kit, este kit comprende dos compartimentos, en 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 un medio acuoso; preferiblemente, la segunda composición es acuosa.

20 En otra variante del kit, este kit comprende tres compartimentos, en 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; preferiblemente, la segunda composición es acuosa y el tercer compartimento comprende c).

De acuerdo con una variante, el dispositivo de acuerdo con la invención también comprende una composición adicional que comprende uno o más agentes de tratamiento.

25 Las composiciones del dispositivo de acuerdo con la invención están envasadas en compartimentos diferentes, opcionalmente acompañadas por medios de aplicación adecuados que pueden ser iguales o diferentes, tales como brochas finas, brochas gruesas o esponjas.

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

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

30 Un objeto de la invención también es una composición cosmética para teñir fibras de queratina, que contiene los compuestos a), b), b1), c), d) y e) como se define previamente.

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

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

Ejemplos de teñido

35 **Ejemplo 1:**

Las siguientes composiciones se preparan a partir los siguientes ingredientes en las siguientes proporciones, indicadas en gramos per 100 gramos de composición:

Composición de teñido:

| Composición 1 | Cantidad |
|---|----------|
| Extracto de palo campeche que contiene un 76 % de hematoxilina: a) | 4 g |
| Dihidroxibis(lactato de amonio)titanio (IV) a un 50 % en peso: b) | 10,3 g |
| Goma de escleroglucano (goma de esclerocio) vendida por Alban Muller con el nombre comercial Amigel Granule: c) | 1 g |
| Etanol | 10 g |
| Alcohol bencílico | 5 g |

| | |
|--------------------------------|-----------------|
| Ácido glicólico | 15 g |
| Agua | cs 100 g |
| Agente de pH (ácido sulfúrico) | cs pH = 2 ± 0,3 |

Composición de revelado:

| Composición B | Cantidad |
|--|---------------|
| Disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (50 %): d) | 1,7 g |
| Bicarbonato de sodio: e) | 5 g |
| L-Arginina: e) | 7 g |
| Fosfato de almidón hidroxipropílico vendido con el nombre Structure Zea por Akzo Nobel | 5 g |
| Agua | cs 100 g |
| Agente de pH (hidróxido de sodio) | pH 10,2 ± 0,3 |

La composición de tinte 1 y después la composición B se aplican con una brocha a los siguientes tipos de cabello:

- 5 - cabello caucásico natural y con rizo permanente que contiene un 90 % de canas,
 - cabello chino natural que contiene un 100 % de canas.

La composición 1 entonces se deja aplicada durante un tiempo de 45 minutos a 40 °C y la composición B se deja aplicada durante 15 minutos a 40 °C. Se realiza aclarado antes de aplicar la composición B.

- 10 Después de estos tiempos de espera, los mechones se lavan con champú multivitamínico Elvive, se aclara y después se seca bajo una cabina.

Resultados de teñido

Se encuentra que se obtienen mechones negros muy fuertemente coloreados, lo que se corrobora por las mediciones colorimétricas a continuación. Además, se observa que la coloración es visualmente homogénea y persistente con respecto al uso sucesivo de champú.

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

Fortalecimiento del color:

- 20 La variación en la coloración entre los mechones de cabello natural que comprende un 90 % de canas o de cabello chino que contiene un 100 % de canas antes y después del tratamiento o teñido se define por (ΔE^*) de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

- 25 En esta ecuación, L*, a* y b* representan los valores medidos en mediciones de cabello después del teñido y L₀*, a₀* y b₀* representan los valores medidos en mechones de cabello sin tratar y sin teñir. Cuanto mayor es el valor ΔE^* , mejor es el fortalecimiento del color.

Los resultados L, a, b de fortalecimiento del color se recopilan en la tabla siguiente:

| Tipos de cabello y tratamiento | Color | L* | a* | b* | ΔE^* fortalecimiento |
|---------------------------------|-------|-------|------|-------|------------------------------|
| Cabello de referencia sin teñir | | | | | |
| Natural caucásico, 90 % canas | - | 68,92 | 1,64 | 20,44 | - |

ES 2 724 362 T3

| | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| Natural chino, 100 % canas | - | 79,33 | 2,65 | 28,19 | - |
| Composición 1 después B | | | | | |
| Natural caucásico, 90 % canas | Negro | 20,47 | 0,63 | 1,04 | 52,20 |
| Natural chino, 100 % canas | Negro | 22,74 | 0,9 | 0,91 | 62,85 |

Ejemplo 2:

Las composiciones de tinte 3 y 4 siguientes se preparan de acuerdo con el mismo protocolo que en el ejemplo 1:

| Composiciones | 3 | 4 |
|---|-----------|----------|
| Extracto de palo campeche que contiene un 76 % de hematoxilina a) | 4 g | 4 g |
| Dihidroxibis(lactato de amonio)titanio (IV) a un 50 % en peso b) | 10,3 g | 10,3 g |
| Pectina bajo en metoxilo de cítrico normalizado, vendido con el nombre Unipectine OF 600 C por Cargill c) | 1 g | - |
| Goma xantana, vendida con el nombre Rhodicare XC por Solvay c) | - | 1 g |
| Etanol | 15 g | 15 g |
| Alcohol bencílico | 5 g | 5 g |
| Ácido glicólico | 15 g | 15 g |
| Agua | cs 100 g | cs 100 g |
| Agente de pH | cs pH = 2 | |

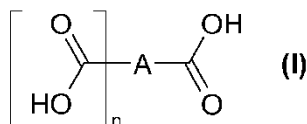
- 5 Después de haber tratado las fibras de queratina con las composiciones 3 y 4 los mechones obtenidos tienen un negro muy fuerte e intenso.

REIVINDICACIONES

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

- 5 a) uno o más tintes elegidos de tintes de oxidación y tintes sintéticos directos y tintes de origen natural;
b) una o más sales de Ti;

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



fórmula (I) o una de sus sales, en que:

- 10 - **A** representa un grupo monovalente cuando *n* tiene el valor cero o un grupo polivalente cuando *n* es mayor de o igual a 1, grupo de base hidrocarbonada saturado o insaturado, cíclico o no cíclico y 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; preferiblemente, **A** representa un grupo
15 alquilo (C₁-C₆) monovalente o un grupo alquileo (C₁-C₆) polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

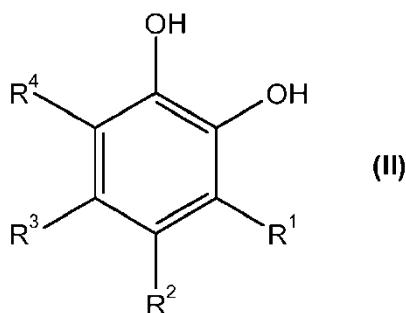
- **n** representa un número entero entre 0 y 10 inclusive; preferiblemente, *n* es entre 0 y 5, tal como entre 0 y 2;

c) uno o más polisacáridos de base no celulósica; preferiblemente al menos una de las composiciones usadas en el proceso de teñido está a pH ácido, es decir, de menos de 7,0, preferiblemente menos de 5, en particular a un pH entre 0 y 4 inclusive, más particularmente entre 0,5 y 3,5, preferiblemente entre 1 y 3.

- 20 2. Proceso de teñido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el tinte o tintes a) se eligen de tintes directos, preferiblemente de tintes directos de origen natural, mejor aún de orto-difenoles (ODP).

3. Proceso de teñido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ingrediente a) es un ODP que comprende un anillo aromático, eligiéndose este anillo aromático de benceno, naftaleno, tetrahidronaftaleno, indano, indeno, antraceno, fenantreno, 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 adyacentes contiguos del anillo aromático.

4. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ingrediente a) es un ODP de fórmula (II) siguiente, o unos de sus oligómeros, tautómeros, isómeros ópticos o isómeros geométricos, y también sus sales o solvatos, tales como hidratos:



en cuya fórmula (II):

- **R¹** a **R⁴**, que pueden ser iguales o diferentes, representan: i) un átomo de hidrógeno, ii) un átomo de halógeno o un grupo elegido de iii) hidroxilo, iv) carboxilo, v) carboxilato de alquilo (C₁-C₂₀) o alcoxicarbonilo (C₁-C₂₀), vi) amino
35 opcionalmente sustituido, vii) alquilo (C₁-C₂₀) lineal o ramificado opcionalmente sustituido, viii) alqueno (C₂-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) heterociclilo que está saturado o insaturado, opcionalmente que alberga una carga catiónica o aniónica y que está opcionalmente sustituido y/u opcionalmente condensado con un anillo aromático,

preferiblemente 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 albergan, un anillo saturado o insaturado y aromático o no aromático que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y opcionalmente condensado con uno o más anillos saturados o insaturados que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos; en particular, de R^1 a R^4 juntos forman de uno a cuatro anillos; más particularmente, R^2 y R^3 forman un radical pirrolilo o pirrolidinilo condensado al anillo de benceno que alberga dos hidroxilos.

5. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el o los derivados de ODP a) se eligen de:

- flavanoles, por ejemplo, catequina y galato de epicatequina,
- flavonoles, por ejemplo, quercetina,
- antocianidinas, por ejemplo, cianidina, delphinidina y petunidina,
- antocianinas o antocianas, por ejemplo, mirtilina,
- 15 - orto-hidroxibenzoatos, por ejemplo, sales de ácido gálico,
- flavonas, por ejemplo, luteolina,
- hidroxiestilbenos, por ejemplo, 3,3',4,5'-tetrahidroxiestilbeno, opcionalmente oxilado (por ejemplo, glicosilado),
- 3,4-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- 2,3-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- 20 - 4,5-dihidroxifenilalanina y derivados de la misma,
- dihidroxicinamatos, tales como ácido cafeico y ácido clorogénico,
- orto-polihidroxicumarinas,
- orto-polihidroxiisocumarinas,
- orto-polihidroxicumaronas,
- 25 - orto-polihidroxiisocumaronas,
- orto-polihidroxichalconas,
- orto-polihidroxicromonas,
- quinonas,
- hidroxixantonas,
- 30 - 1,2-dihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 1,2,4-trihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 1,2,3-trihidroxibenceno y derivados del mismo,
- 2,4,5-trihidroxitolueno y derivados del mismo,
- proantocianidinas y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
- 35 - cromanos y cromenos,
- proantocianinas,
- ácido tánico,
- ácido elágico,
- y mezclas de los compuestos precedentes;

preferiblemente, el derivado o derivados de orto-difenol se eligen de hemateína, brazileína, ácido gálico, ácido tánico, hematoxilina, brazilina y mezclas de los mismos.

5 6. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que el o los derivados de ODP naturales a) se eligen de extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas y de frutos.

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

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

15 9. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la sal o sales de titanio se eligen de sales de titanio orgánicas minerales, preferiblemente de sales de titanio orgánicas, y en que el titanio está en particular en estado de oxidación 2, 3 o 4, preferiblemente en estado de oxidación 4.

10. Proceso de teñido de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado por que la sal o sales de titanio orgánicas b) se obtienen de la reacción del ácido o ácidos orgánicos con titanio, en que el ácido o ácidos orgánicos se eligen de ácidos orgánicos que comprenden:

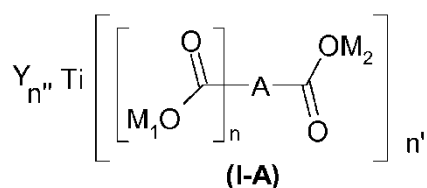
20 a) al menos una cadena de base hidrocarbonada opcionalmente insaturada, lineal o ramificada C₁-C₂₀, o un grupo (hetero)cicloalquilo o (hetero)arilo, y

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

25 preferiblemente, el o los ácidos orgánicos se eligen de los ácidos carboxílicos de fórmula (I) como se define en la reivindicación 1 o 7, mejor aún de ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido glicólico e incluso mejor aún ácido láctico y ácido glicólico.

11. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ácido o ácidos b1) son de fórmula (I) 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 como se define en la reivindicación 9.

30 12. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la sal o sales de titanio orgánicas b) se eligen de las de fórmula (I-A) siguiente:



en cuya fórmula (I-A):

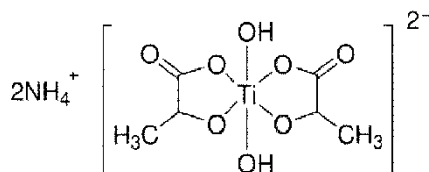
• **A** es como se define en la reivindicación 1 o 7;

35 • **n**, **n'**, **n''**, que pueden ser iguales o diferentes, tienen el valor 1, 2, 3, 4 con $n' + n'' = 6$;

• **M₁** y **M₂**, que pueden ser iguales o diferentes, representan un contraión catiónico tal como un catión de un metal alcalino (Na o K), de un metal alcalinotérreo (Ca) o un catión orgánico tal como amonio, preferiblemente amonio o un átomo de hidrógeno;

• **TiY_{n''}** indica Ti(OH)_{n''}, o Ti(O)_{n''/2}, o Ti(OH)_{m₁}(O)_{m₂} con $m_1 + m_2 = n''$;

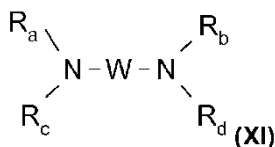
40 preferiblemente, la sal o sales de titanio orgánicas del proceso de teñido son sales de dihidroxibis(lactato)titanio (IV) tales como las que tienen la siguiente fórmula:



13. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho proceso usa c) uno o más polisacáridos de base no celulósica de origen natural, que están preferiblemente no modificados químicamente, y son no asociativos; particularmente, el o los polisacáridos de base no celulósica se eligen de glucanos, almidones modificados o no modificados (tales como los derivados, por ejemplo, de cereales tales como trigo, maíz o arroz, hortalizas tales como lenteja amarilla, tubérculos tales como patata o mandioca), amilosa, amilopectina, glucógeno, dextranos, mananos, xilanos, arabanos, galactanos, galacturonanos, quitina, quitosanos, glucuronoxilanos, arabinoxilanos, xiloglucanos, glucomananos, ácidos pécticos y pectinas, arabinogalactanos, carrageninas, agares, gomas arábicas, gomas de tragacanto, gomas ghatti, gomas karaya, algarrobinas, galactomananos tales como gomas guar y derivados no iónicos de las mismas (hidroxipropil guar), y mezclas de los mismos, preferentemente goma xantana y de escleroglucano, más preferentemente gomas de escleroglucano.

14. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho proceso usa d) uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, en particular elegidos de peróxido de hidrógeno o peróxido de urea, preferiblemente peróxido de hidrógeno.

15. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el proceso de teñido usa e) uno o más agentes basificantes elegidos en particular de i) (bi)carbonatos, ii) amoniaco acuoso, iii) alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y derivados de las mismas, iv) etilendiaminas oxietilenadas y/o oxipropilenadas, v) hidróxidos minerales u orgánicos, vi) silicatos de metal alcalino, tales como metasilicatos de sodio, vii) aminoácidos, preferiblemente aminoácidos básicos tales como arginina, lisina, ornitina, citrulina e histidina, y viii) los compuestos de fórmula (XI) siguiente:



en cuya fórmula (XI) W es un radical alqueno (C₁-C₈) divalente opcionalmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo o al menos un radical alquilo (C₁-C₄) y/u opcionalmente interrumpido con al menos un heteroátomo, tal como oxígeno o azufre, o con un grupo -N(R_e)-; R_a, R_b, R_c, R_d y R_e, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) o hidroxialquilo (C₁-C₄); preferiblemente, W representa a radical propileno; preferiblemente, el agente o agentes basificantes se eligen de (bi)carbonatos y aminoácidos, en solitario o como mezclas.

16. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la composición o composiciones cosméticas usadas comprenden uno o más disolventes orgánicos elegidos en particular de alcoholes C₁-C₄ inferiores, tales como etanol e isopropanol; polioles y éteres de poliol, tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, hexilenglicol; y también alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol, preferiblemente alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico.

17. Proceso de teñido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho proceso se realiza en al menos dos etapas que comprenden una primera etapa en que las fibras de queratina se tratan con una composición cosmética que comprende a) uno o más tintes, especialmente tintes de orto-difenol como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, b) una o más sales de titanio elegidas especialmente de las sales de titanio orgánicas como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 10 a 12, y b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 7, 10 o 11 y c) uno o más polisacáridos de base no celulósica como se define en la reivindicación 1 o 13; seguida de una segunda etapa en que se aplica una composición cosmética alcalina, es decir, una composición cuyo pH es de más de 7, preferiblemente entre 8 y 12 y en particular entre 8 y 10,5 inclusive, que comprende e) uno o más agentes basificantes como se define en la reivindicación 15; preferentemente, la composición cosmética aplicada a las fibras de queratina durante la segunda etapa también comprende d) uno o más agentes oxidantes químicos como se define en la reivindicación 14, elegidos en particular de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, preferiblemente peróxido de hidrógeno.

18. Proceso de teñido de acuerdo con la reivindicación precedente, realizado en varias etapas aplicado a las fibras de queratina, en una primera etapa, una composición cosmética que comprende:
- a) uno o más derivados de ODP como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, elegidos especialmente de:
- 5 - hemateína, brasileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el proceso de teñido no usa un agente oxidante químico d); o también
- hematoxilina o brazilina, cuando el proceso de teñido usa un agente oxidante químico d);
- b) una o más sales de titanio orgánicas como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 10 a 12; ventajosamente, el ingrediente b) se elige de sales o complejos de Ti (IV);
- 10 b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 7, 10 o 11; y
- c) uno o más polisacáridos de base no celulósica como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13;
- 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 peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno como se define en la reivindicación 14;
- 15 e) uno o más agentes basificantes elegidos de aminoácidos y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, en solitario o como mezclas;
- entendiéndose que:
- 20 - la composición que comprende el o los ácidos carboxílicos está a pH ácido, es decir, de menos de 7, preferiblemente menos de 5, en particular a un pH entre 1 y 3 inclusive; y
- la composición que comprende el o los agentes basificantes está a pH alcalino, preferiblemente entre 8 y 12 y más particularmente entre 8 y 10.
19. Composición cosmética para teñir fibras de queratina, que contiene los compuestos a), b), b1), c), d) y e) como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
- 25 20. Dispositivo de múltiples compartimentos que comprende de 2 a 5 compartimentos que contiene de 2 a 5 composiciones, en que están distribuidos los ingredientes a), b), b1), c), d) y e), como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, siendo dichas composiciones acuosas o pulverulentas, siendo acuosa al menos una de estas composiciones.