

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 537**

51 Int. Cl.:

| | | |
|-------------------|-----------------------------|-----------|
| A61K 8/29 | (2006.01) A61K 8/34 | (2006.01) |
| A61K 8/368 | (2006.01) A61K 8/365 | (2006.01) |
| A61K 8/41 | (2006.01) A61K 8/44 | (2006.01) |
| A61K 8/49 | (2006.01) A61K 8/72 | (2006.01) |
| A61K 8/58 | (2006.01) A61K 8/19 | (2006.01) |
| A61K 8/60 | (2006.01) A61K 8/22 | (2006.01) |
| A61Q 5/06 | (2006.01) | |
| A61Q 5/10 | (2006.01) | |
| A61K 8/73 | (2006.01) | |
| A45D 40/24 | (2006.01) | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2015 PCT/EP2015/078844**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091814**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2015 E 15804850 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3229755**

54 Título: **Procedimiento para teñir el cabello usando al menos un tinte directo y/o natural, una sal de titanio, un polisacárido basado en celulosa y opcionalmente un disolvente orgánico particular**

30 Prioridad:
08.12.2014 FR 1462061

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2020

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 2 739 537 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

Procedimiento para teñir el cabello usando al menos un tinte directo y/o natural, una sal de titanio, un polisacárido basado en celulosa y opcionalmente un disolvente orgánico particular

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en el que dichas fibras se tratan usando una o más composiciones cosméticas que comprenden a) uno o más tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural, b) una o más sales de titanio y b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos particulares, c) uno o más polisacáridos basados en celulosa, d) opcionalmente uno o más compuestos orgánicos que son líquidos a 25°C, con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen $\delta H < 16$ (MPa)^{1/2} a 25°C, e) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos tales como peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno.

15 Se conoce en la práctica el teñido de fibras queratínicas y en particular cabello humano con composiciones de tinte que contienen tintes directos. Los tintes estándar que se usan son, en particular, tintes del tipo nitrobenzeno, antraquinona, nitropiridina, azoico, xanteno, acridina, azina o triarilmetano, o tintes naturales.

20 Estos tintes pueden ser iniónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. Estos tintes son moléculas coloreadas o colorantes que tienen afinidad para fibras queratínicas. Estas composiciones que contienen uno o más tintes directos se aplican a fibras queratínicas durante un tiempo necesario para obtener la coloración deseada, y a continuación se eliminan por enjuague. Las coloraciones que resultan de las mismas son coloraciones particularmente cromáticas pero, sin embargo, solo son temporales o semipermanentes ya que la naturaleza de las interacciones que unen los tintes directos a la fibra queratínica y su desorción de la superficie y/o el centro de la fibra son responsables de su débil potencia de tinción y su escasa persistencia con respecto a la luz, el lavado o la transpiración.

25 Por lo tanto, sigue teniendo que realizarse un avance en este campo a fin de proporcionar resultados de teñido potentes y resistentes que respeten la naturaleza del cabello usando composiciones que contienen tintes que sean especialmente naturales.

30 En el campo del teñido usando extractos naturales tales como orto-difenoles (ODPs), también es una práctica conocida teñir materiales queratínicos tales como el cabello o la piel usando ODPs en presencia de una sal 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 queratínicas, que comprenden un precursor de tinte que contiene al menos un orto-difenol, óxidos y sales de Mn y/o Zn, agentes alcalinos de tipo carbonato de hidrógeno en una relación de Mn, Zn/carbonato de hidrógeno particular y opcionalmente una enzima. Según estos documentos, es posible obtener coloraciones de materiales queratínicos con oxígeno atmosférico o cualquier sistema generador de oxígeno.

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

45 Una práctica conocida es usar metales a pH ácido para teñir fibras queratínicas en cantidades similares a las empleadas para tintes usando un procedimiento de mordentación, que consiste en preparar las fibras antes de realizar la operación de teñido a fin de obtener tonos persistentes (Ullmann's Encyclopaedia "Metal and Dyes", 2005 § 5.1, p. 8). Sin embargo, este procedimiento tiene generalmente la desventaja de que no siempre se respeta la naturaleza cosmética de la fibra queratínica.

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

No obstante, se deben realizar mejoras adicionales, especialmente en cuanto a la persistencia del color con respecto al lavado con champú y al sudor.

55 Existe así una necesidad real de desarrollar procedimientos de teñido que hagan posible obtener coloraciones más potentes y/o más persistentes usando tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural, en particular ODPs, preferiblemente usando extractos naturales que sean ricos en ODPs, menos agresivos para las fibras queratínicas, o que requieran cantidades menores de tintes. Más particularmente, existe una necesidad de obtener coloraciones que soporten satisfactoriamente agentes externos (luz, mal tiempo, lavado con champú o sudor), que sean persistentes y homogéneas, es decir, que muestren poca selectividad de teñido entre la raíz y la punta, mientras que al mismo tiempo permanezcan fuertes y/o cromáticas. Además, es necesario, a fin de obtener un rendimiento de teñido satisfactorio, que el producto sea estable y tenga cualidades de trabajo adecuadas, es decir una reología suficiente a fin de que no se escurra durante el tiempo de espera. Para esto, es preferible que el soporte del tinte no interactúe en el procedimiento de teñido.

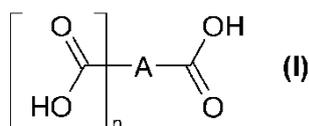
65

Este o estos objetivos se consiguen mediante la presente invención, una materia de la cual es un procedimiento para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en el que dichas fibras se tratan, en una o más etapas, con una o más composiciones cosméticas que contienen, tomadas conjuntamente o separadamente en dicha composición o composiciones, los siguientes ingredientes:

5 a) uno o más tintes elegidos de tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural, preferiblemente elegidos de ODPs;

b) una o más sales de titanio; en particular, el átomo de Ti de la sal es de 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) posterior:



10

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

15

- **A** representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, cíclico o acíclico y aromático o no aromático, que es monovalente cuando n tiene el valor 0 o polivalente cuando n es mayor que 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 está entre 0 y 5, tal como entre 0 y 2;

20

c) uno o más polisacáridos basados en celulosa;

d) opcionalmente uno o más compuestos orgánicos que son líquidos a 25°C con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C; y

e) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos en particular de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno.

25

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

Otra materia de la invención es una composición cosmética que comprende los ingredientes a), b), c), opcionalmente d) y opcionalmente e), según se definen previamente.

30

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

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

35

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de teñir fibras queratínicas humanas, con resultados de teñido persistente. En particular, el procedimiento de teñido según la invención puede producir coloraciones que sean resistentes al lavado, la transpiración, el sebo y la luz sin deteriorar las fibras. La resistencia a la transpiración es particularmente buena. Por otra parte, el procedimiento de teñido usado puede inducir un "acumulación" y/o resistencia satisfactoria de la coloración.

40

Otras materias, características, aspectos y ventajas de la presente invención surgirán aún más claramente al leer la descripción y los ejemplos que siguen.

a) tinte o tintes

Según la presente invención, el procedimiento de teñido usa a) uno o más tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural.

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

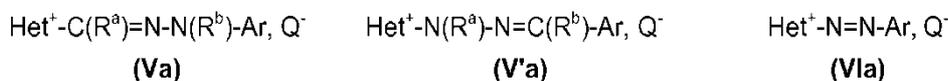
Según una realización particular de la invención, el tinte o los tintes se eligen de tintes directos sintéticos.

10 El tinte o los tintes directos sintéticos que se pueden usar en el contexto de la invención se pueden elegir de tintes directos aniónicos, catiónicos o neutros fluorescentes o no fluorescentes.

15 Estos tintes directos sintéticos se eligen en particular de los usados convencionalmente en el teñido directo, cualesquiera tintes aromáticos y/o no aromáticos usados comúnmente tales como tintes directos de nitrobenzoceno neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos naturales, tintes directos de quinona y en particular antraquinona neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos de azina, poliarilmetano tal como triarilmetano, indoamina, polimetino tal como estirilo, porfirina, metaloporfirina, ftalocianina, metinocianina.

20 Según una realización particular de la invención, el tinte o los tintes se eligen de tintes directos aniónicos. Estos tintes se denominan comúnmente tintes directos "ácidos" o "tintes ácidos" debido a su afinidad por sustancias alcalinas. El término "tintes directos aniónicos" significa cualquier tinte directo que comprenda en su estructura al menos un sustituyente CO₂R o SO₃R, indicando R un átomo de hidrógeno o un catión que se origina a partir de un metal o una amina, o un ion amonio. Los tintes aniónicos se pueden elegir de tintes directos nitrados ácidos, tintes azoicos ácidos, tintes de azina ácidos, tintes de triarilmetano ácidos, tintes de indoamina ácidos, tintes de antraquinona ácidos, tintes indigoides y tintes naturales ácidos.

25 Según otra realización particular de la invención, el tinte o los tintes se eligen de tintes directos catiónicos o tintes denominados comúnmente tintes directos "básicos" o "tintes básicos" debido a su afinidad para sustancias ácidas. Los tintes catiónicos se eligen preferentemente de tintes de hidrazono, (poli)azo, polimetino 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 azoicos (VIa) y (VI'a) y los tintes diazoicos (VIIa) posteriores:



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

- representando **Het**⁺ un radical heteroarilo catiónico, que soporta 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;
- 40 • representando **Ar**⁺ un radical arilo, tal como fenilo o naftilo, que soporta una carga catiónica exocíclica, preferentemente amonio, particularmente tri-alquil(C₁-C₈)-amonio tal como trimetilamonio;
- **Ar** representa un grupo arilo, especialmente fenilo, que está opcionalmente sustituido, preferentemente con uno o más grupos donantes 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 los grupos alquilo con un grupo hidroxilo, iv) aril-alquil(C₁-C₈)-amino, v) N-alquil(C₁-C₈)-N-aril-alquil(C₁-C₈)-amino opcionalmente sustituido o alternativamente Ar representa un grupo julolidina;
- 45 • **Ar'** es un grupo (hetero)arileno divalente opcionalmente sustituido tal como fenileno, particularmente para-fenileno, o naftaleno, que opcionalmente están sustituidos, preferentemente con uno o más grupos hidroxilo o alcoxi (C₁-C₈);

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

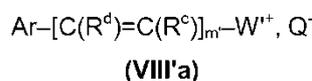
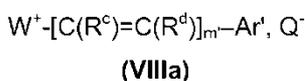
- **R^a** y **R^b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₈), que está opcionalmente sustituido, preferentemente con un grupo hidroxilo;

o alternativamente el sustituyente R^b 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 soportan, un (hetero)cicloalquilo;

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 ion conjugado aniónico según se define previamente.

Según una variante preferida de la invención, los tintes catiónicos se eligen de los tintes de polimetino de fórmulas (VIIIa) y (VIII'a) posteriores:



fórmulas (VIIIa) o (VIII'a) con:

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

- representando **W^{m+}** un radical heterocíclico o heteroarilo según se define para W⁺;

- representando **Ar** 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 tales como metilo; iii) uno o más grupos hidroxilo; iv) uno o más grupos alcoxi (C₁-C₈) tales como metoxi; v) uno o más grupos hidroxil-alquilo (C₁-C₈) tales como hidroxietilo, vi) uno o más grupos amino o (di)alquil(C₁-C₈)-amino, preferiblemente con la parte alquímica 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 piperacino, piperidilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros tal como pirrolidinilo, piridilo e imidazolinilo;

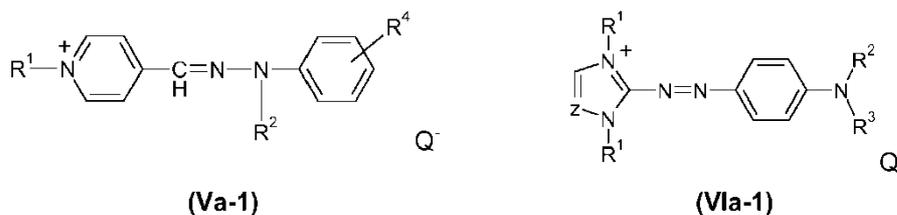
- **Ar'** es un radical (hetero)arilo divalente según se define para **Ar**;

- **m'** representa un número entero entre 1 y 4 inclusive, y en particular m tiene el valor 1 o 2; más preferentemente 1;

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

- **Q⁻** según se define previamente representa preferiblemente un haluro o un mesilato.

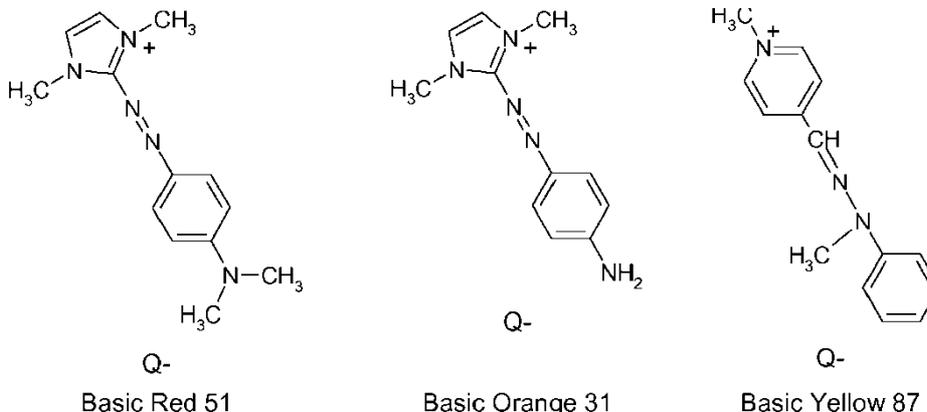
También se pueden mencionar más particularmente los tintes azoicos y de hidrazono que soportan una carga catiónica endocíclica de fórmulas (Va), (V'a), (VIa) y (VI'a) según se definen previamente. Más particularmente, los de fórmulas (Va), (V'a) y (VIa) derivados de los tintes descritos en las solicitudes 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:



fórmulas **(Va-1)** y **(Vla-1)** con:

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

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



representando Q⁻ según se define previamente un haluro o un mesilato.

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

Entre los tintes naturales, se pueden mencionar lawsona, juglona, índigo, isatina, curcumina, clorofilina, ácido lacaico, ácido kermésico, ácido carmínico, sorgo, espinulosina, apigenidina, orceínas, polifenoles u orto-difenoles (ODPs) y cualquier extracto rico en ODPs. También se puede hacer uso de extractos o decocciones que comprenden estos tintes naturales y especialmente extractos o cataplasmas basados en alheña y/o basados en índigo.

Según una realización particularmente preferida de la invención, el tinte o los tintes se eligen de orto-difenol o difenoles u ODP(s).

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

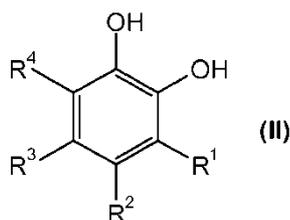
El anillo aromático es más particularmente un anillo arilo condensado o heteroaromático condensado, es decir que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, tal como benceno, naftaleno, tetrahidronaftaleno, indano,

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 soportados por dos átomos de carbono adyacentes del anillo aromático. Preferentemente, el anillo aromático de los ODPs según la invención es un anillo bencénico.

5 El término "*anillo condensado*" significa que al menos dos anillos saturados o insaturados y heterocíclicos o no heterocíclicos tienen un enlace compartido, es decir al menos un anillo está situado yuxtapuesto con otro anillo.

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

Más particularmente, el ODP o los ODPs a) representan un compuesto de fórmula (II), o uno de sus oligómeros, tautómeros, isómeros ópticos o isómeros geométricos, y también sus sales o solvatos, tales como hidratos:



15 fórmula (II) en la que:

- **R¹ a R⁴**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan: i) un átomo de hidrógeno, ii) un átomo de halógeno, o un grupo elegido de iii) hidroxilo, iv) carboxilo, v) carboxilato de alquilo (C₁-C₂₀) o alcoxi(C₁-C₂₀)-carbonilo, 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) alcoxi(C₁-C₂₀)-arilo, xiii) arilo que puede estar opcionalmente sustituido, xiv) arilo, xv) arilo sustituido, xvi) un compuesto heterocíclico que está saturado o insaturado, que soporta opcionalmente una carga catiónica o aniónica y que está opcionalmente sustituido y/u opcionalmente condensado con un anillo aromático, preferiblemente un anillo bencénico, estando dicho anillo aromático opcionalmente sustituido, en particular con uno o más grupos hidroxilo o grupo glicosilo, xvii) un radical que contiene uno o más átomos de silicio;

o dos de los sustituyentes soportados por dos átomos de carbono adyacentes **R¹ - R²**, **R² - R³** o **R³ - R⁴** forman, junto con los átomos de carbono que los soportan, 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 ODPs de fórmula (II), dos sustituyentes **R¹ - R²**, **R² - R³** o **R³ - R⁴** adyacentes de los que no pueden formar, con los átomos de carbono que los soportan, un radical pirrolilo. Según una variante, **R²** y **R³** forman un radical pirrolilo o pirrolidinilo condensado al anillo bencénico que soporta los dos hidroxilos.

Para los propósitos de la presente invención y a menos que se indique otra cosa:

- 40 - los anillos saturados o insaturados y opcionalmente condensados pueden estar opcionalmente sustituidos;
- los radicales "*alquilo*" son radicales hidrocarbonados generalmente C₁-C₂₀, particularmente C₁-C₁₀, saturados, lineales o ramificados, preferiblemente radicales alquilo C₁-C₆, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo;
- 45 - los radicales "*alqueno*" son radicales hidrocarbonados C₂-C₂₀ insaturados y lineales o ramificados; que comprenden preferiblemente al menos un doble enlace, tales como etileno, propileno, butileno, pentileno, 2-metilpropileno y decileno;
- los radicales "*arilo*" son radicales hidrocarbonados monocíclicos o policíclicos condensados o no condensados que comprenden preferentemente de 6 a 30 átomos de carbono, al menos uno de cuyos anillos es aromático; preferentemente, el radical arilo se elige de fenilo, bifenilo, naftilo, indenilo, antraceno y tetrahidronaftilo;

- los radicales "*alcoxi*" son radicales alquil-oxi con el alquilo según se define previamente, preferiblemente alquilo C₁-C₁₀, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi;
 - los radicales "*alcoxialquilo*" son radicales alcoxi(C₁-C₂₀)-alquilo(C₁-C₂₀), tales como metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, etc.;
- 5 - 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 "*alqueni*", cuando están "*opcionalmente sustituidos*", pueden estar sustituidos con al menos un átomo o grupo soportado por al menos un átomo de carbono elegido de: i) halógeno; ii) hidroxilo; iii) alcoxi (C₁-C₂); iv) alcoxi(C₁-C₁₀)-carbonilo; v) (poli)hidroxi-alcoxi(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 o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes que soportan 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 ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro nitrógeno o un heteroátomo distinto de nitrógeno, c) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M' para el que R', R'' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; y M' representa el ion conjugado del correspondiente ácido orgánico, ácido mineral o haluro, d) o un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferentemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo; x) acilamino (-N(R)-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; un radical carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo (C₁-C₄), un radical fenilo; xii) aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) que soporta opcionalmente al menos un grupo elegido de a) hidroxilo, b) carboxilo -C(O)-OH en forma ácida o salificada (preferiblemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido); xiii) ciano; xiv) nitro; xv) carboxilo or glicosilcarbonilo; xvi) fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xvii) glicosiloxi; y un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- 35 - los radicales "*arilo*" o "*heterocíclicos*" o la parte arílica o heterocíclica de los radicales, cuando están "*opcionalmente sustituidos*", pueden estar sustituidos con al menos un átomo o grupo soportado por al menos un átomo de carbono elegido de:
- i) alquilo (C₁-C₁₀), preferiblemente alquilo C₁-C₈, opcionalmente sustituido con uno o más radicales elegidos de los siguientes radicales: hidroxilo, alcoxi (C₁-C₂), (poli)hidroxi-alcoxi(C₂-C₄), acilamino, amino sustituido con dos radicales alquilo C₁-C₄ idénticos o diferentes que soportan opcionalmente al menos un grupo hidroxilo o siendo posible que los dos radicales formen, con el átomo de nitrógeno al que están ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros, preferiblemente de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado y opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente otro nitrógeno o heteroátomo distinto de nitrógeno; ii) halógeno; iii) hidroxilo; iv) alcoxi C₁-C₂; v) alcoxi(C₁-C₁₀)-carbonilo; vi) (poli)hidroxi-alcoxi(C₂-C₄); 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 (C₁-C₄), preferiblemente metilo; x) amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes que soportan 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 ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro nitrógeno o un heteroátomo distinto de nitrógeno, c) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R''', M' para el que R', R'' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄; y M' representa el ion conjugado del correspondiente ácido orgánico, ácido mineral o haluro, d) un radical heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo; xi) acilamino (-N(R)-C(O)-R') en el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; xii) carbamoilo ((R)₂N-C(O)-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que soporta opcionalmente

5 al menos un grupo hidroxilo; xiii) alquilsulfonilamino (R'S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄, un radical fenilo; xiv) aminosulfonilo ((R)₂N-S(O)₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que soporta 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 no sustituido); xvi) ciano; xvii) nitro; xviii) polihaloalquilo, preferiblemente trifluorometilo; xix) un glicosilcarbonilo; xx) un grupo fenilcarboniloxi opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xxi) un grupo glicosiloxi; y xxii) un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

- para los propósitos de la presente invención, el término radical "*glicosilo*" significa un radical derivado de un mono- o polisacárido;
- los radicales "*que contienen uno o más átomos de silicio*" son preferiblemente radicales polidimetilsiloxano, polidifenilsiloxano, polidimetilfenilsiloxano o estearoxidimeticona;
- 15 - 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; se pueden mencionar en particular, entre los radicales heterocíclicos que se pueden usar, grupos furilo, piranilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo o tienilo; aún
20 más preferiblemente, los grupos heterocíclicos son grupos condensados, tales como 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.

25 El ODP o los ODPs que son útiles en el procedimiento de la invención pueden ser naturales o sintéticos. Entre los ODPs naturales están compuestos que pueden estar presentes en la naturaleza y se reproducen mediante (semi)síntesis química.

Las sales de los ODPs 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 da como resultado cloruros.

30 El término "*agentes basificantes*" significa que las bases que se definen para e) pueden ser minerales u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido sódico, lo que da como resultado sales sódicas.

35 Según una realización particular de la invención, la composición comprende, como ingrediente a), uno o más ODPs sintéticos que no existen en la naturaleza.

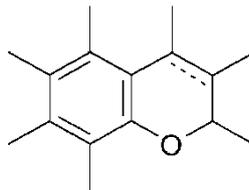
Según otra realización preferida de la invención, la composición que es útil en el procedimiento para teñir fibras queratínicas comprende, como ingrediente a), uno o más ODPs naturales.

40 Más particularmente, el ODP o los ODPs que se pueden usar en el procedimiento de la invención según a) son en particular:

- flavanoles, a modo de ejemplo galato de catequina y epicatequina,
- flavonoles, a modo de ejemplo quercetinas,
- antocianidinas, a modo de ejemplo cianidina, delphinidina y petunidina,
- 45 - antocianinas o antocianos, a modo de ejemplo mirtillina,
- orto-hidroxibenzoatos, por ejemplo sales de ácido gálico,
- flavonas, a modo de ejemplo luteolinas,
- hidroxiestilbenos, por ejemplo 3,3',4,5'-tetrahidroxiestilbeno, opcionalmente oxilado (por ejemplo glucosilado),
- 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,

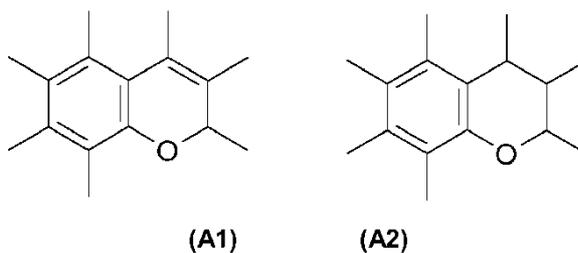
- 2,3-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
- 4,5-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
- dihidroxicinamatos, tales como ácido cafeico y ácido clorogénico,
- orto-polihidroxicumarinas,
- 5 - orto-polihidroxiiisocumarinas,
- orto-polihidroxicumaronas,
- orto-polihidroxiiisocumaronas,
- orto-polihidroxichalconas,
- orto-polihidroxicromonas,
- 10 - quinonas,
- hidroxixantonas,
- 1,2-dihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,4-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,3-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 15 - 2,4,5-trihidroxitolueno y sus derivados,
- proantocianidias y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
- compuestos de cromano y cromeno,
- proatocianinas,
- ácido tánico,
- 20 - ácido elágico,
- y mezclas de los compuestos precedentes.

Según la invención, compuestos de ODP de "cromeno o cromano" significa ODPs que comprenden, en su estructura, al menos un bicyclo de fórmula **(A)** posterior:



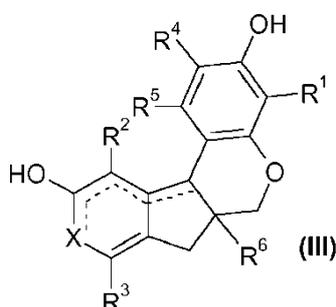
(A)

- 25 representando el enlace endocíclico ---- un enlace sencillo carbono-carbono o también un enlace doble carbono-carbono, según se ilustra mediante la fórmula **(A1)** posterior, que indica la familia del cromeno, y la fórmula **(A2)** posterior, que indica la familia del cromano:



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

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



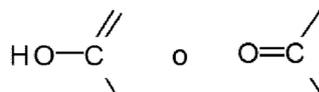
5

y también sus formas tautómeras y/o mesómeras, sus estereoisómeros, sus sales por adición con un ácido o una base cosméticamente aceptables, y sus hidratos;

fórmula (III) en la que:

10

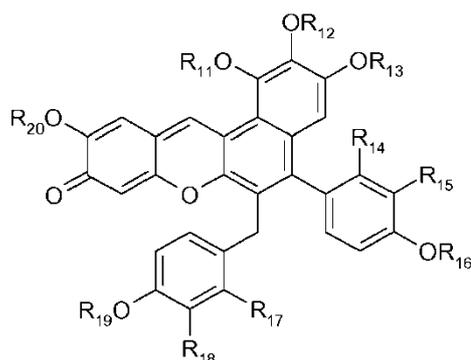
- ---- representa un enlace sencillo carbono-carbono o un doble enlace carbono-carbono, indicando la secuencia de estos enlaces ---- dos enlaces sencillos carbono-carbono y dos enlaces dobles carbono-carbono, estando dichos enlaces conjugados,
- X representa un grupo:



15

- R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido o un grupo aciloxi opcionalmente sustituido; y

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



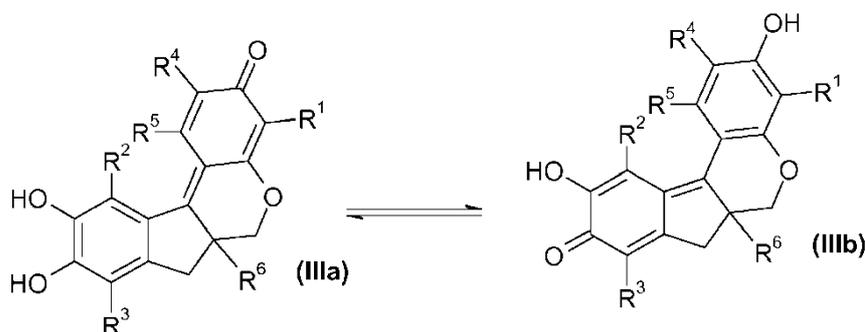
(IV)

y también sus formas tautómeras y/o mesómeras, sus estereoisómeros, sus sales por adición con un ácido o una base cosméticamente aceptables, y sus hidratos;

fórmula (IV) en la que:

- 5
- R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₆, R₁₉ y R₂₀, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄, y
 - R₁₄, R₁₅, R₁₇ y R₁₈, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alcoxi C₁-C₄.

10 En cuanto a los orto-difenoles de fórmula (III) según se definen anteriormente, se pueden encontrar en dos formas tautómeras indicadas (IIIa) y (IIIb):



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

Los radicales alcoxi son radicales alquil-oxi con los radicales alquilo según se definen anteriormente y preferiblemente los radicales alcoxi son radicales alcoxi C₁-C₁₀, tales como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi.

20 Los radicales alquilo o alcoxi, cuando están sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente soportado por al menos un átomo de carbono elegido de: i) un átomo de halógeno o ii) un grupo hidroxilo; iii) un grupo alcoxi C₁-C₂; iv) un grupo alcoxi(C₁-C₁₀)-carbonilo; v) un grupo (poli)hidroxi-alcoxi(C₂-C₄); vi) un grupo amino; vii) un grupo heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; viii) un grupo heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C₁-C₄), preferiblemente metilo;

25 ix) un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C₁-C₆ idénticos o diferentes que soportan 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 ligados, un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado o insaturado y opcionalmente sustituido que comprende opcionalmente al menos otro nitrógeno o heteroátomo distinto de nitrógeno, c) un grupo amonio cuaternario -N⁺R'R''R'''

30 M para el que R', R'' y R''', que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ y M representa el ion conjugado del correspondiente ácido orgánico, 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 el que el radical R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' es un radical alquilo C₁-C₂; xi) un radical carbamoilo ((R)₂N-CO-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xii) un radical alquilsulfonilamino (R'SO₂-NR-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo y el radical R' representa un radical alquilo C₁-C₄, un radical fenilo; xiii) un radical aminosulfonilo ((R)₂N-SO₂-) en el que los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ que soporta opcionalmente al menos un grupo hidroxilo; xiv) un radical carboxilo en forma ácida o salificada (preferiblemente salificada con un metal alcalino o un amonio sustituido o no sustituido); xv) un grupo ciano; xvi) un grupo nitro; xvii) un grupo carboxilo o glicosilcarbonilo; xviii) un grupo fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xix) un grupo glicosiloxi; y xx) un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.

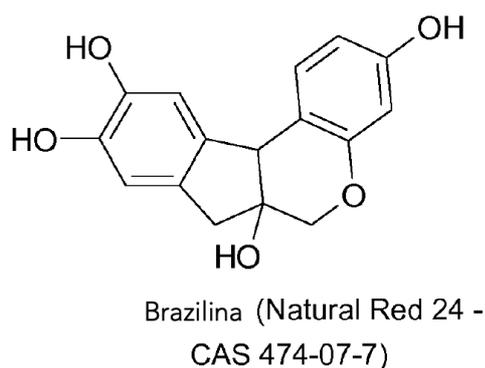
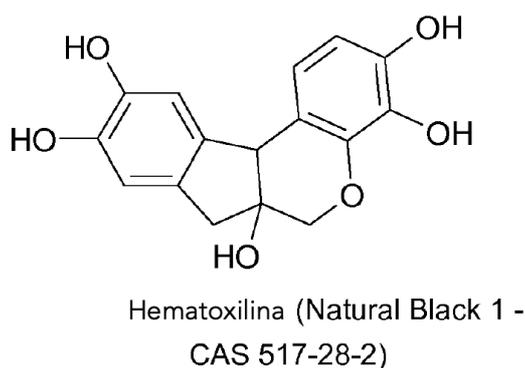
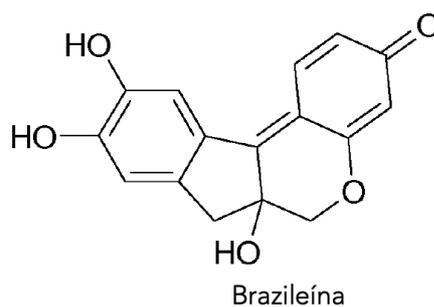
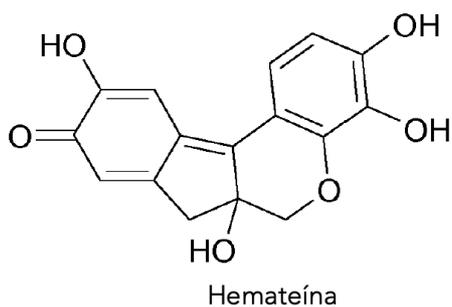
El término "radical glicosilo" significa un radical derivado de un monosacárido o polisacárido.

Preferiblemente, los radicales alquilo o alcoxi de fórmula (III) no están sustituidos.

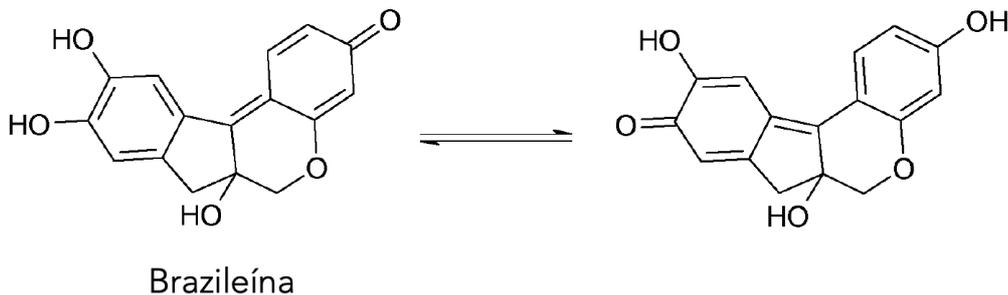
Según una realización particular de la invención, los tintes de fórmula (III) comprenden un radical R₆ que representa un grupo hidroxilo.

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

Más particularmente, la composición según la invención puede comprender uno o más ODPs de fórmula (III) elegidos de hemateína, hemateína, brazileína y brazileína.



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



Entre los ODPs de tipo hematoxilina/hemateína y brazilina/brazileína, ejemplos que se pueden mencionar incluyen hematoxilina (Natural Black 1 según el nombre INCI) y brazilina (Natural Red 24 según el nombre INCI), tintes de la familia del indocromano, que están disponibles comercialmente. Los últimos tintes pueden existir en una forma oxidada y se pueden obtener sintéticamente o mediante extracción de plantas o vegetales que se sabe que son ricos en estos tintes.

Los ODPs de fórmula (III) se pueden usar en forma de extractos. Se puede hacer uso de los siguientes extractos vegetales (género y especie): *Haematoxylon campechianum*, *Haematoxylon brasiletto*, *Caesalpinia echinata*, *Caesalpinia sappan*, *Caesalpinia spinosa* y *Caesalpinia brasiliensis*.

Los extractos se obtienen al extraer las diversas partes de plantas, a modo de ejemplo la raíz, la madera, la corteza o las hojas.

Según una realización particular de la invención, los ODPs naturales son de fórmula (I) y se obtienen a partir de palo de Campeche, palo de Pernambuco, brasilete de la India y palo de Brasil.

Según una realización particular de la invención, los ODPs son de fórmula (IV), preferiblemente aquellos para los que R_{11} y R_{13} representan un radical alquilo, preferiblemente metilo.

Preferiblemente, R_{12} , R_{16} , R_{19} y R_{20} indican, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, preferiblemente metilo.

Preferiblemente, R_{14} y R_{17} indican, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un radical alcoxi, preferiblemente metoxi.

Preferiblemente, R_{18} y R_{15} indican, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alcoxi, preferiblemente metoxi.

Una primera familia particularmente preferida de ODPs que son adecuados para el uso en la presente invención es la de los tintes correspondientes a la fórmula (II) anterior para la que R_{12} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{19} y R_{20} representan cada uno un átomo de hidrógeno. R_{11} y R_{13} representan cada uno un radical metilo y R_{14} representa un radical metoxi.

Los ODPs preferidos de esta primera familia incluyen aquellos para los que R_{18} representa un radical metoxi (santalina B) o un radical hidroxilo (santalina A).

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

- R_{11} y R_{13} representan cada uno un radical metilo,

- R_{17} representa un radical metoxi.

Un tinte preferido de esta segunda familia es aquel para el que, además, R_{19} representa un radical metilo, R_{20} , R_{12} , R_{14} , R_{18} y R_{16} representan cada uno un átomo de hidrógeno y R_{15} representa un radical hidroxilo (santarubina A).

Un segundo tinte preferido de esta segunda familia es aquel para el que R_{18} , R_{20} , R_{12} , R_{14} y R_{16} representan un átomo de hidrógeno, R_{15} representa un radical metoxi y R_{19} representa un radical metilo (santarubina B).

Una tercera familia preferida de ODPs de esta segunda familia es aquella para la que R_{20} , R_{12} , R_{14} , R_{15} , R_{16} y R_{19} representan hidrógeno y R_{18} representa un radical hidroxilo (santarubina C).

El ODP o los ODPs preferidos de esta segunda familia son aquellos para los 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-metilsantarrubina).

5 El ODP o los ODPs de fórmula (IV) se pueden usar en forma de extractos. Se puede hacer uso de extractos vegetales de maderas rojas, reuniendo generalmente las especies de maderas rojas de Asia y África occidental del género *Pterocarpus* y del género *Baphia*. Estas maderas son, por ejemplo, *Pterocarpus santalinus*, *Pterocarpus osun*, *Pterocarpus soyauxii*, *Pterocarpus erinaceus*, *Pterocarpus indicus* o *Baphia nitida*. Estas maderas también se pueden denominar padouk, sándalo, caoba filipina, sándalo africano o palo rojo.

10 Así, extractos que se pueden usar, que comprenden ODPs de fórmula (II), en la presente invención se pueden obtener, por ejemplo, de sándalo rojo (*Pterocarpus santalinus*) mediante extracción básica acuosa, tal como el producto vendido bajo el nombre comercial Santal Concentré SL 709C por la compañía COPIAA, o también por medio de extracción con disolvente de polvo de madera de sándalo, tal como el producto vendido bajo el nombre comercial Santal Poudre SL PP por la misma compañía COPIAA. También se puede mencionar el extracto acuoso/alcohólico de madera de sándalo rojo en polvo de la compañía Alban Muller.

15 Extractos también adecuados para la presente invención se pueden obtener de maderas tales como sándalo africano (*Baphia nitida*) o también palo rojo (*Pterocarpus soyauxii*, *Pterocarpus erinaceus*): así, el último se divide y a continuación se tritura: una extracción alcohólica convencional o una mediante percolación se lleva a cabo posteriormente sobre este material triturado a fin de recoger un extracto pulverulento particularmente adecuado para la puesta en práctica de la presente invención.

20 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 da como resultado cloruros.

30 Las bases pueden ser minerales u orgánicas. En particular, las bases son hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico que conduce a sales sódicas.

Preferiblemente, el ODP o los ODPs de fórmulas (III) y (IV) incluidos en la composición según la invención resultan de extractos vegetales. También se puede hacer uso de mezclas de extractos vegetales.

35 Los extractos naturales de ODPs según la invención pueden estar en forma de polvos o líquidos. Preferiblemente, los extractos están en forma de polvo.

40 En particular, los ODPs de la invención se incluyen entre catequina, quercetina, brazilina, hemateína, hematoxilina, ácido clorogénico, ácido cafeico, ácido gálico, catecol, L-DOPA, pelargonidina, cianidina, (-)-epicatequina, (-)-epigallocatequina, (-)-3-galato de epigallocatequina (EGCG), (+)-catequina, isoquercetina, pomiferina, esculetina, 6,7-dihidroxi-3-(3-hidroxi-2,4-dimetoxifenil)cumarina, santalina AC, mangiferina, buteína, maritimina, sulfurretina, robeína, betanidina, pericampilinona A, teaflavina, proantocianidina A2, proantocianidina B2, proantocianidina C1, proclanidinas DP 4-8, ácido tánico, purpurogalina, 5,6-dihidroxi-2-metil-1,4-naftoquinona, alizarina, wedelolactona, ácido variegático, ácido gonfídico, ácido xerocómico y carnosol, y extractos naturales que los contienen.

Preferiblemente, los ODPs de la invención son cromenos o cromanos y se eligen de hemateína, hematoxilina, brasileína, brazilina y santalina A.

50 El término "carboxilato" significa sal de ácido carboxílico.

Cuando los precursores de tinte tienen formas D y L, las dos formas se pueden usar en las composiciones según la invención, como también mezclas racémicas.

55 Según una realización, los ODPs naturales se derivan de extractos de animales, bacterias, hongos, algas, plantas y frutos, usados en su totalidad o parcialmente. En particular, en cuanto a las plantas, los extractos se derivan de frutos, incluyendo cítricos, de hortalizas, de árboles y de arbustos. También se puede hacer uso de mezclas de estos extractos, que sean ricas en ODPs según se definen anteriormente.

60 Preferiblemente, el ODP o los ODPs naturales de la invención se derivan de extractos de plantas o partes de plantas.

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

65 Los extractos se obtienen mediante la extracción de diversas partes de plantas, a modo de ejemplo la raíz, la madera, la corteza, las hojas, los frutos, las semillas, las vainas o la piel.

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

5 Entre los extractos de frutos, se pueden mencionar extractos de manzana, de uva (en particular de semillas de uva) o extractos de habas y/o vainas de cacao.

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

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

También se puede hacer uso de mezclas de extractos vegetales.

15 Según una realización particular de la invención, el derivado o los derivados de orto-difenol son extractos naturales, ricos en ODPs.

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

20 Preferentemente, el tinte o los tintes según 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, haba de cacao, palo de Campeche, secuoya y mirabolano índico.

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

- 25
- hemateína, brazileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el procedimiento de teñido no use un agente oxidante químico; o también
 - hematoxilina, brazilina, ácido gálico o ácido tánico, cuando el procedimiento de teñido use un agente oxidante químico.

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

35 Según la invención, el tinte o los tintes sintéticos o naturales y/o el extracto o los extractos naturales usados como ingrediente a) en una o más composiciones cosméticas que son útiles en el procedimiento según la invención representan preferiblemente de 0,001% a 20% en peso del peso total de la composición o las composiciones que los contienen.

En cuanto a los tintes puros, especialmente los ODPs puros, el contenido en la composición o las composiciones que los contienen está preferiblemente entre 0,001% y 5% en peso de cada una de estas composiciones que los contienen.

40 En cuanto a los extractos, el contenido en la composición o las composiciones que contienen los extractos de por sí está preferiblemente entre 0,1% y 20% en peso de cada una de estas composiciones, y mejor aún entre 0,5% y 10% en peso de las composiciones que los contienen.

b) sal o sales de titanio:

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

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

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

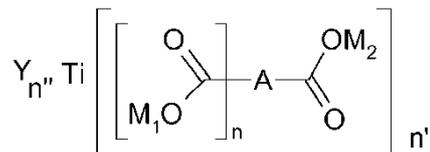
55

Preferentemente, la sal de titanio orgánica derivada de la acción de uno o más ácidos orgánicos según se definen previamente, preferiblemente ácidos carboxílicos de fórmula (I) según se define previamente, es un complejo

opcionalmente cargado (en particular cargado negativamente), que está complejado con uno o más grupos carboxilato de ácidos carboxílicos.

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

5



(I-A)

fórmula **(I-A)** en la que:

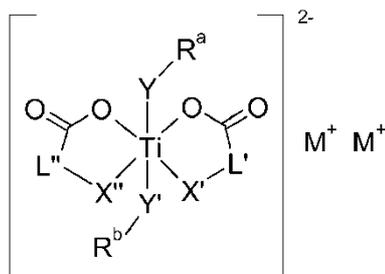
- **A** es idéntico al de la fórmula **(I)**;
- **n**, **n'** y **n''**, que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 1, 2, 3 o 4 y $n' + n'' = 6$;
- **M₁** y **M₂**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un ion conjugado catiónico elegido en particular de cationes de un metal alcalino tal como Na o K o de un metal alcalinotérreo tal como Ca o un catión orgánico tal como amonio, preferiblemente amonio o un átomo de hidrógeno;
- indicando **TiY_{n''}** Ti(OH)_{n''} o Ti(O)_{n''/2} o Ti(OH)_{m₁}(O)_{m₂} con $m_1 + m_2 = n''$.

10

Preferentemente, el radical **A** del compuesto **(I-A)** según 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 ácido o los ácidos carboxílicos usados para formar la sal o las 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.

20

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



(I-B)

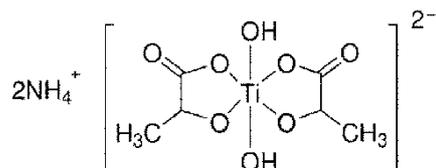
fórmula **(I-B)** en la que:

- **L'** y **L''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo (hetero)arileno, alquileo (C₁-C₆) o alquencileno (C₂-C₆) divalente, 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 interrumpidos con uno o más heteroátomos tales como oxígeno; preferiblemente, **L'** y **L''** son idénticos y representan un grupo metileno o etileno opcionalmente sustituido con un grupo alquilo (C₁-C₄);
- **X'** y **X''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un heteroátomo tal como oxígeno, azufre o amino R^c-N, representando R^c un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄); preferiblemente, **X'** y **X''** son idénticos y representan un átomo de oxígeno;
- **Y** e **Y'**, que pueden ser idénticos o diferentes, son según se definen para **X'** y **X''**; preferiblemente, **Y** e **Y'** son idénticos y representan un átomo de oxígeno;

30

- R^a y R^b , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_6), alqueniilo (C_2-C_6) o (hetero)arilo; particularmente, R^a y R^b , que son idénticos, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C_1-C_4), preferiblemente hidrógeno;
- M^+ , que puede ser idéntico o diferente, representa un ion conjugado 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.

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



El procedimiento de teñido puede usar uno o más ácidos orgánicos b1) de fórmula (I) según se define previamente.

Según una variante ventajosa, el procedimiento de teñido también usa b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) según se define previamente. Más preferentemente, el ácido o los ácidos carboxílicos b1) son distintos de los ácidos carboxílicos complejados a las sales de Ti.

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

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

El término "*ácido mineral*" significa un ácido que no comprende átomos de carbono, aparte del 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).

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

La sal o las sales de titanio (b) están presentes en la composición o las composiciones cosméticas usadas en el procedimiento según la invención en un contenido que varía de 0,001% a 20% en peso, con relación al peso total de la composición o las composiciones que las contienen.

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

c) polisacárido o polisacáridos basados en celulosa

Según la presente invención, el procedimiento de teñido usa c) uno o más polisacáridos basados en celulosa, es decir uno o más polímeros de polisacárido basados en celulosa, que preferiblemente son espesantes.

Los polímeros basados en celulosa pueden ser polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros o iniónicos asociativos o no asociativos.

Según la invención, el término "polisacárido basado en celulosa" significa cualquier polímero que soporte en su estructura secuencias de residuos de glucosa conectados a través de enlaces β -1,4; además de celulosas no sustituidas, los derivados de celulosa pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o iniónicos. Así, los polisacáridos basados en celulosa de la invención se pueden elegir de celulosas no sustituidas, incluyendo aquellas en forma microcristalina, y éteres de celulosa. Entre estos polisacáridos basados en celulosa, se distinguen éteres de celulosa, ésteres de celulosa y éster-éteres de celulosa. Entre los ésteres de celulosa están ésteres minerales de celulosa (nitratos, sulfatos, fosfatos de celulosa, etc.), ésteres de celulosa orgánicos (monoacetatos, triacetatos, amidopropionatos, acetatobutiratos, acetatopropionatos y acetatotrimelitatos de celulosa, etc.), y ésteres orgánicos/minerales mixtos de celulosa, tales como acetatobutirato-sulfatos de celulosa y acetatopropionato-

sulfatos de celulosa. Entre los éster-éteres de celulosa, se pueden mencionar ftalatos de hidroxipropilmetilcelulosa y sulfatos de etilcelulosa.

5 El término "*polímeros asociativos*" significa polímeros que son capaces, en un medio acuoso, de combinarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas. Su estructura química comprende más particularmente al menos una región hidrófila y al menos una región hidrófoba, preferiblemente una o más cadenas laterales hidrocarbonadas hidrófobas.

10 El término "*grupo hidrófobo*" significa un radical o polímero con una cadena 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. Preferentemente, el grupo hidrocarbonado se deriva de un compuesto monofuncional. A modo de ejemplo, el grupo hidrófobo se puede derivar de un alcohol graso tal como alcohol estearílico, alcohol dodecílico o alcohol decílico. También puede indicar un polímero hidrocarbonado, a modo de ejemplo polibutadieno. Según una realización particular de la invención, el polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa son no asociativos.

Los polisacáridos basados en celulosa "*no asociativos*" de la invención son polisacáridos basados en celulosa que no comprenden cadenas grasas, es decir que preferiblemente no comprenden cadenas C₁₀-C₃₀ en su estructura.

20 Según una primera variante, el polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa no asociativos son iniónicos. Se pueden mencionar éteres de celulosa iniónicos sin una cadena grasa C₁₀-C₃₀, es decir que son "*no asociativos*", se pueden mencionar alquil(C₁-C₄)-celulosas, tales como metilcelulosas y etilcelulosas (por ejemplo, Ethocel standard 100 Premium de Dow Chemical); (poli)hidroxi-alquil(C₁-C₄)-celulosas, tales como hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas (por ejemplo, Natrosol 250 HHR proporcionado por Aqualon) e hidroxipropilcelulosas (por ejemplo, Klucel EF de Aqualon); (poli)hidroxi-alquil(C₁-C₄)-alquil(C₁-C₄)-celulosas mixtas, tales como hidroxipropilmetilcelulosas (por ejemplo, Methocel E4M de Dow Chemical), hidroxietilmetilcelulosas, hidroxietilcelulosas (por ejemplo, Bermocol E 481 FQ de Akzo Nobel) e hidroxibutilmetilcelulosas.

30 Según una segunda variante, el polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa no asociativos son aniónicos. Entre los ésteres de celulosa aniónicos sin una cadena grasa, se pueden mencionar (poli)carboxi-alquil(C₁-C₄)-celulosas y sus sales. Ejemplos que se pueden mencionar incluyen carboximetilcelulosas, carboxietilmetilcelulosas (por ejemplo Blanose 7M de la compañía Aqualon) y carboximetilhidroxietilcelulosas, y sus sales sódicas.

35 Según una tercera variante, el polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa no asociativos son catiónicos. Entre los éteres de celulosa catiónicos sin una cadena grasa, se pueden mencionar derivados de celulosa tales como copolímeros de celulosa o derivados de celulosa injertados con un monómero de amonio cuaternario hidrosoluble, y descritos en particular en la patente US 4 131 576, tales como (poli)hidroxi-alquil(C₁-C₄)-celulosas, a modo de ejemplo hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropilcelulosas injertadas especialmente con una sal de metacrililoiltrimetilamonio, metacrilamidopropiltrimetilamonio o dimetil dialilamonio. Los productos comerciales correspondientes a esta definición son más particularmente los productos vendidos bajo los nombres Celquat® L 200 y Celquat® H 100 por la compañía National Starch.

45 Según otra realización particular de la invención, el polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa son asociativos.

Se pueden mencionar especialmente (poli)hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o sus mezclas. Los radicales alquilo soportados por las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores comprenden preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo indican preferiblemente grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo. Ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas que contienen ácidos grasos C₈-C₃₀ que se pueden indicar incluyen los productos Quatrisoft LM 200®, Quatrisoft LM-X 529-18-A®, Quatrisoft LM-X 529-18B® (alquilo C₁₂) y Quatrisoft LM-X 529-8® (alquilo C₁₈) vendidos por la compañía Aqualon, y los productos Crodacel QM®, Crodacel QL® (alquilo C₁₂) y Crodacel QS® (alquilo C₁₈) vendidos por la compañía Croda y el producto Softcat SL 100® vendido por la compañía Aqualon.

55 También se pueden mencionar celulosas o sus derivados, modificados con grupos que comprenden al menos una cadena grasa, tales como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo o sus mezclas en los que los grupos alquilo son de C₈, y en particular:

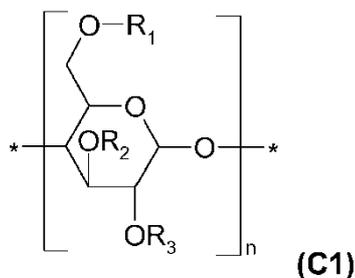
- 60 • alquilhidroxietilcelulosas iniónicas tales como los productos Natrosol Plus Grade 330 CS y Polysurf 67 (alquilo C₁₆) vendidos por la compañía Aqualon;
- nonoxinilhidroxietilcelulosas iniónicas tales como el producto Amercell HM-1500 vendido por la compañía Amerchol;

- alquilcelulosas iniónicas tales como el producto Bermocoll EHM 100 vendido por la compañía Berol Nobel.

Entre los polisacáridos basados en celulosa según la invención, se pueden mencionar espesantes en fase grasa, especialmente polímeros que soportan en el esqueleto al menos un bloque cristalizante. Como polisacáridos basados en celulosa, que son en particular espesantes en fase grasa, se puede hacer uso así de polisacáridos basados en celulosa semicristalinos. Los polisacáridos basados en celulosa semicristalinos que se pueden usar en el contexto de la invención pueden estar no reticulados o parcialmente reticulados, con la condición de que el grado de reticulación no impida su disolución o dispersión en la fase oleosa líquida al calentar por encima de su punto de fusión. Entonces, puede ser un caso de reticulación química, mediante reacción con un monómero multifuncional durante la polimerización. También puede ser un caso de reticulación física, que entonces bien se puede deber al establecimiento de enlaces de hidrógeno o de tipo dipolar entre grupos soportados por el polisacárido, a modo de ejemplo interacciones dipolares entre ionómeros de carboxilato, estando estas interacciones en una pequeña cantidad y soportadas por el esqueleto polimérico; o bien se puede deber a una separación de fases entre los bloques cristalizables y los bloques amorfos soportados por el polisacárido.

Preferiblemente, los polisacáridos basados en celulosa semicristalinos que son adecuados para el uso en la invención no están reticulados.

Según una realización particular de la invención, el polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa son especialmente ésteres monoalquílicos o polialquílicos de celulosa y de ácidos grasos, especialmente correspondientes a la fórmula (C1) posterior:



fórmula (C1) en la que:

- **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,
- **R₁**, **R₂** y **R₃**, que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen de hidrógeno y un grupo acilo (R-C(O)-) en el que el radical R es un grupo hidrocarbonado 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 distinto de hidrógeno.

En particular, **R₁**, **R₂** y **R₃** pueden representar hidrógeno o un grupo acilo (R-C(O)-) en el que R es un radical hidrocarbonado según se define anteriormente, con la condición de que al menos dos de dichos radicales **R₁**, **R₂** y **R₃** sean idénticos y distintos de hidrógeno.

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

En particular, **n** mencionado previamente varía ventajosamente de 25 a 50 y es especialmente igual a 38 en la fórmula general del éster sacarino que se puede usar en la presente invención.

En particular, cuando los radicales **R₁**, **R₂** y/o **R₃**, que pueden ser idénticos o diferentes, contienen un grupo acilo (R-C(O)), estos radicales se pueden elegir 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, linoléico, puníco, estearidónico, araquidónico y estearólico, y sus mezclas.

Los polisacáridos basados en celulosa, que son en particular espesantes, se pueden usar solos o como mezclas en todas las proporciones. Preferiblemente, los espesantes son espesantes en fase acuosa.

Preferiblemente, los polisacáridos basados en celulosa según la presente invención tienen ventajosamente en solución o en dispersión, con 1% de material activo en agua, una viscosidad, medida usando un reómetro a 25°C, de más de 0,1 ps y aún más ventajosamente mayor de 0,2 cp, a una velocidad de cizalladura de 200 s⁻¹.

5 Preferiblemente, el polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa c) de la invención se eligen de éteres de celulosa, en particular hidroxialquilcelulosas, en particular hidroxialquil(C₁-C₄)-celulosas, y especialmente se eligen de hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas e hidroxipropilcelulosas.

10 Las hidroxialquilcelulosas pueden ser iniónicas, catiónicas y aniónicas. Preferiblemente, son iniónicas. Las hidroxialquilcelulosas de la invención son preferiblemente hidroxietilcelulosas y más preferentemente hidroxietilcelulosas.

15 Más preferentemente, se hará uso de hidroxietilcelulosas iniónicas libres de cadenas grasas o de cetilhidroxietilcelulosas, a modo de ejemplo los compuestos vendidos bajo los nombres Polysurf 67CS®, Natrosol 250MR®, Natrosol 250HHR® y Natrosol Plus 330® por la compañía Ashland, y sus mezclas.

20 El polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa de la invención pueden estar presentes en la composición o las composiciones de tinte de la invención en contenidos que varían de 0,01% a 30% en peso, en particular de 0,05% a 20% en peso y mejor aún de 0,1% a 10% en peso, con relación al peso total de la composición que los contiene.

d) compuesto o compuestos orgánicos líquidos con un valor $\delta H < 16$ (MPa)^{1/2}

25 Según una realización preferida particular de la invención, el procedimiento de teñido también usa d) uno o más compuestos orgánicos líquidos que tienen un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C y preferiblemente menos de o igual a 15 (MPa)^{1/2}.

30 Se entiende que el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C d) son diferentes del ácido o los ácidos carboxílicos b1) de fórmula (I) según se define previamente. También se entiende que el compuesto o los compuestos orgánicos con un valor del parámetro de solubilidad $\delta H < 16$ (MPa)^{1/2} a 25°C d) son solubles en agua con una solubilidad de más de 10 g/l de agua a 25°C.

Para los propósitos de la presente invención, el término "*compuesto orgánico líquido*" significa un compuesto orgánico que es líquido a temperatura ambiente a 25°C.

35 El compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C se describen, por ejemplo, en el libro de referencia Hansen solubility parameters A user's handbook, Charles M. Hansen, CRC Press, 2000, páginas 167 a 185 y también en el libro Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters CRC Press, páginas 95 a 121 y páginas 177 a 185, The 3 dimensional solubility parameter & solvent diffusion coefficient, their importance in surface coating formulation, Charles M. Hansen, Copenhagen Danish Technical Press, 1967, páginas 13-29.

40 Como un recordatorio, los compuestos orgánicos tiene un parámetro de solubilidad de Hansen global δ , que se define en el artículo "Solubility parameter values" de Eric A. Grulke en the "Polymer Handbook", 3ª Edición, Capítulo VII, páginas 519-559, mediante la relación:

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

relación en la que:

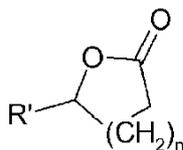
- δ_d caracteriza las fuerzas de dispersión de London derivadas de la formación de dipolos inducidos durante impactos moleculares, es decir interacciones apolares,
- 50 • δ_p caracteriza las fuerzas de interacción de Debye entre dipolos permanentes,
- δ_h caracteriza las fuerzas de interacción de tipo enlace de hidrógeno.

Así, el parámetro de solubilidad de Hansen δH tiene en cuenta la solubilidad asociada con la formación de enlaces de hidrógeno en los compuestos orgánicos líquidos.

55 Según una realización, el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos tienen un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH que varía de 6 (MPa)^{1/2} a 14 (MPa)^{1/2} a 25°C, y preferiblemente que varía de 4 (MPa)^{1/2} a 10 (MPa)^{1/2} a 25°C.

Preferiblemente, el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos comprenden un peso molecular de menos de 500 g/mol y aún más preferentemente menos de 250 g/mol.

- 5 Entre los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 y particularmente menos de o igual a $15 \text{ (MPa)}^{1/2}$ a 25°C , se pueden mencionar derivados de propilenglicol, alcoholes fenólicos tales como alcohol bencílico, carbonatos de alquileo y lactonas, en particular las lactonas de fórmula **(D1)**:



(D1)

- 10 fórmula **(D1)** en la que:

- **n** es 1, 2 o 3;
- **R'** representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ lineal o ramificado; un radical hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado.

- 15 Según una realización ventajosa, el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 $\text{(MPa)}^{1/2}$ a 25°C se eligen de los siguientes compuestos:

| Nombre | δH |
|--|------------|
| Alcohol bencílico | 13,7 |
| Éter metílico de dipropilenglicol | 11,2 |
| Éter metílico de tripropilenglicol | 10,4 |
| Éter n-butílico de propilenglicol (PnB) | 9,2 |
| Éter n-propílico de propilenglicol (PnP) | 9,2 |
| Acetato de éter monometílico de dipropilenglicol | 8 |
| 3-Fenil-1-propanol | 12,1 |
| 2-Fenil-1-propanol | 12,9 |
| Éter 2-etilhexílico de etilenglicol | 5,1 |
| 1-Octanol | 11,9 |
| 1-Decanol | 10 |
| Alcohol tridecílico | 9 |
| γ -Butirolactona | 7,4 |
| Carbonato de propileno | 4,1 |

- 20 Preferiblemente, el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 $\text{(MPa)}^{1/2}$ a 25°C se eligen de alcoholes, éteres y ácidos y/o una mezcla de estos compuestos.

- 25 Preferiblemente, el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 $\text{(MPa)}^{1/2}$ a 25°C se eligen de:

- derivados de propilenglicol tales como éter butílico de propilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, éter metílico de tripropilenglicol o éter propílico de propilenglicol, éter n-butílico de propilenglicol, acetato de éter monometílico de dipropilenglicol;

- 30 - alcoholes aromáticos, preferiblemente alcoholes fenólicos tales como alcohol bencílico, 3-fenil-1-propanol o 2-fenil-1-etanol;

- carbonatos de alquileo;
 - lactonas, en particular las lactonas de fórmula (D1);
 - alcoholes tales como 1-decanol o 1-octanol;
 - éteres tales como éter 2-etilhexílico de etilenglicol;
- 5 - y/o una mezcla de estos compuestos.

Preferiblemente, el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C se eligen de alcoholes, alcoholes aromáticos, en particular de alcohol bencílico, éteres, derivados de propilenglicol, y/o una mezcla de estos compuestos.

- 10 Según una realización, el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C se eligen de alcoholes.

En particular, el alcohol o los alcoholes que se pueden usar como compuestos orgánicos líquidos con un parámetro de solubilidad de Hansen δH según se describe anteriormente se pueden elegir de alcoholes aromáticos, en particular de alcohol bencílico, 3-fenil-1-propanol y 2-fenil-1-etanol, y/o una mezcla de estos compuestos.

15

Según una realización, el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C se eligen de éteres.

- 20 En particular, los éteres que se pueden usar como compuestos orgánicos líquidos con un parámetro de solubilidad de Hansen δH según se describe anteriormente pueden ser éter butílico de propilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, éter metílico de tripropilenglicol o éter propílico de propilenglicol.

Preferiblemente, el compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C se eligen de alcohol bencílico, preferiblemente alcohol bencílico.

25

El compuesto o los compuestos orgánicos líquidos con un parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C pueden estar presentes en la composición que los contiene en un contenido de más de o igual a 0,5% en peso, preferiblemente en un contenido de más de o igual a 1% en peso, más preferentemente en un contenido que varía de 1% a 40% en peso y mejor aún de 5% a 30% en peso con relación al peso total de la composición que los contiene.

30

e) agente o agentes oxidantes químicos

Según una realización particular de la invención, el procedimiento de teñido también usa uno o más agentes oxidantes químicos. El término "agente oxidante químico" significa un agente oxidante distinto del oxígeno atmosférico. Más particularmente, el procedimiento 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 la glucosa oxidasa o ácido úrico con uricasa); v) peróxidos metálicos que generan peróxido de hidrógeno en agua, tales como peróxido cálcico o peróxido magnésico; vi) perboratos; y/o vii) percarbonatos.

35

40

Según 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) percarbonatos.

45

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

Por otra parte, la composición o las composiciones que comprenden peróxido de hidrógeno o un sistema generador de peróxido de hidrógeno también pueden incluir diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones para teñir fibras queratínicas según se definen anteriormente.

50

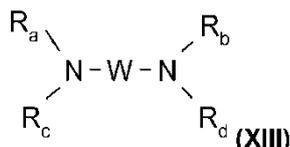
Según una realización particular de la invención, el agente o los agentes oxidantes químicos usados preferiblemente representan de 0,001% a 12% en peso de agentes oxidantes químicos (de peróxido de hidrógeno) con relación al peso total de la composición o las composiciones que lo contienen o los contienen, y aún más preferentemente de 0,2% a 2,7% en peso.

55

f) agente o agentes basificantes

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

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



15 fórmula (XIII) en la que **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 idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C_1-C_4) o hidroxil-alquilo (C_1-C_4); preferiblemente, **W** representa un radical propileno. Los hidróxidos minerales u orgánicos se eligen preferiblemente de a) hidróxidos de un metal alcalino, b) hidróxidos de un metal alcalinotérreo, a modo de ejemplo hidróxido sódico o hidróxido potásico, 20 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.

El hidróxido se puede formar *in situ*, a modo de ejemplo hidróxido de guanidina, formado al hacer reaccionar hidróxido cálcico con carbonato de guanidina.

25 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 idénticos 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 idénticos 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 metales alcalinos o metales alcalinotérreos y aminoácidos tales como arginina; preferentemente (bi)carbonatos de metales alcalinos y aminoácidos.

40 Se pueden mencionar carbonatos o hidrogenocarbonatos de Na, K, Mg y Ca y sus mezclas, y en particular hidrogenocarbonato sódico. Estos hidrogenocarbonatos se pueden originar a partir de un agua natural, por ejemplo agua mineral del manantial de Vichy o de La Roche-Posay o agua de Badoit (cfr. la patente, por ejemplo, el documento FR 2 814 943). Se pueden mencionar en particular carbonato sódico [497-19-8] = Na_2CO_3 , 45 hidrogenocarbonato sódico o bicarbonato sódico [144-55-8] = $NaHCO_3$, y dihidrogenocarbonato sódico = $Na(HCO_3)_2$.

Según una realización particularmente ventajosa, el agente o los agentes basificantes f) se eligen de aminoácidos, tales como arginina, y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, solos o como mezclas. Preferentemente, permanecen unidos durante el procedimiento de teñido.

50

El agente o los agentes basicantes según se definen anteriormente representan preferiblemente de 0,001% a 10% en peso del peso de la composición o las composiciones que los contienen, más particularmente de 0,005% a 8% en peso de la composición.

Agua:

- 5 Según una realización de la invención, preferiblemente se incluye agua en el procedimiento de la invención. Se puede originar a partir del humedecimiento de las fibras queratínicas y/o a partir de la composición o las composiciones que comprenden los compuestos a) a e) según se definen previamente o a partir de una o más de otras composiciones.
- 10 Preferiblemente, el agua se origina al menos a partir de una composición que comprende al menos un compuesto elegido de a) a f) según se definen previamente.

Las composiciones:

- Las composiciones según la invención comprenden generalmente agua o una mezcla de agua y de uno o más disolventes orgánicos o una mezcla de disolventes orgánicos.
- 15 El término "disolvente orgánico" significa una sustancia orgánica que es capaz de disolver o dispersar otra sustancia sin modificarla químicamente.
- 20 Las composiciones según la invención pueden comprender opcionalmente un disolvente orgánico distinto del compuesto o los compuestos orgánicos líquidos que tienen un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C d) según se definen previamente.

Los adyuvantes:

- 25 La composición o las composiciones del procedimiento de teñido según la invención también pueden contener diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones de tinte para el cabello, tales como tensioactivos aniónicos, catiónicos, iniónicos, anfóteros o dipolares o sus mezclas, polímeros aniónicos, catiónicos, iniónicos, anfóteros o dipolares o sus mezclas distintos de los polisacáridos basados en celulosa c) según se definen previamente, espesantes minerales u orgánicos distintos de los polisacáridos basados en celulosa c) según se definen previamente, y en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, iniónicos y anfóteros, antioxidantes, penetrantes, secuestradores, fragancias, tampones, dispersantes, agentes acondicionadores, a modo
- 30 de ejemplo siliconas modificadas o no modificadas volátiles o no volátiles, agentes peliculígenos, ceramidas, agentes conservantes y opacificadores.
- El procedimiento de teñido de la invención también puede usar, además de los compuestos a), b), opcionalmente c) y opcionalmente d), al menos otro ácido carboxílico particular de fórmula (I) según se define previamente. Más
- 35 particularmente, el ácido 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 ácido o los ácidos carboxílicos de la invención se eligen de los ácidos de fórmula (I) que
- 40 tienen una solubilidad en agua de más de o igual a 1% en peso a 25°C y a presión atmosférica.
- Preferiblemente, los ácidos de fórmula (I) comprenden al menos un grupo hidroxilo en su estructura. Aún más preferentemente, el ácido se elige de α -hidroxiácidos. Los ácidos preferidos de la invención se eligen de ácido
- 45 glicólico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido cítrico.
- Las sales de los ácidos de fórmula (I) pueden ser sales de bases orgánicas o minerales, tales como hidróxido sódico, amoniaco acuoso o hidróxido potásico, o sales de aminas orgánicas, tales como alcanolaminas. Los ácidos de fórmula (I) o sus sales están presentes en la composición o las composiciones que los contienen en un contenido
- 50 que varía de 0,1% a 20% en peso.
- Dichos adyuvantes se eligen preferiblemente de tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos o iniónicos o sus mezclas y espesantes minerales u orgánicos.
- Los adyuvantes anteriores están presentes generalmente en una cantidad de cada uno de ellos de entre 0,01% y
- 55 40% en peso con relación al peso de la composición, y preferiblemente entre 0,1% y 20% en peso con relación al peso de la composición.

Huelga decir que un experto en la técnica tendrá cuidado de seleccionar este o estos compuestos adicionales opcionales de modo que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas con la composición o las composiciones que son útiles en el procedimiento de teñido según la invención no se vean afectadas adversamente, o no lo hagan sustancialmente, por la adición o las adiciones previstas.

5 La composición o las composiciones cosméticas de la invención pueden estar en diversas formas galénicas, tales como un polvo, una loción, una *mousse*, una crema o un gel, o en cualquier otra forma que sea adecuada para teñir fibras queratínicas. También pueden estar envasadas en un botella con acción de bombeo libre de propelente o bajo presión en un recipiente para aerosol en presencia de un propelente y formar una espuma.

10 **pH de la composición o las composiciones:**

Según una realización preferida de la invención, el pH de al menos una de las composiciones cosméticas que comprenden al menos uno de los ingredientes a), b), c), d) y e) es ácido, es decir menor de 7,0, preferiblemente menor de 5,0, en particular a un pH de entre 0 y 4 inclusive, más particularmente entre 0,5 y 3,5.

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

20 Cuando el procedimiento según la invención usa uno o más tintes de ODP, la composición que contiene el ODP o los ODPs a) tiene preferiblemente un pH ácido de menos de 7, preferiblemente menos de 5, en particular un pH entre 0 y 4 inclusive y aún mejor entre 1 y 3.

25 Según una realización particular de la invención, la composición que contiene la sal o las 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, más particularmente entre 0,5 y 3,5.

30 El pH de estas composiciones se puede ajustar hasta el valor deseado por medio de agentes basificantes según se definen previamente en f) o al usar agentes acidificantes habitualmente usados en el teñido de fibras queratínicas, o alternativamente por medio de sistemas tamponadores estándar. Entre los agentes acidificantes para las composiciones usadas en la invención, ejemplos que se pueden mencionar incluyen ácidos minerales u orgánicos, a modo de ejemplo ácido clorhídrico, ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos, a modo de ejemplo ácido acético, ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico, o ácidos sulfónicos.

35 El término "*ácido carboxílico*" significa un compuesto que comprende al menos un grupo ácido carboxílico -C(O)-OH, preferiblemente de fórmula (I) según se define previamente, que comprende preferiblemente entre 1 y 4 grupos ácido carboxílico, tales como 1 o 2; o se elige 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, representado het un grupo heterocíclico, tal como pirrolidona, siendo posible que el grupo alquilo o het esté opcionalmente sustituido con uno o más grupos elegidos especialmente de OH, y (di)(alquil)(C₁-C₆)-amino.

40 **Procedimiento de teñido en una o más etapas**

El procedimiento para teñir fibras queratínicas consiste en tratar, en una o más etapas, con una o más composiciones cosméticas que contienen los siguientes ingredientes, tomados juntos o separadamente en dicha composición o composiciones:

45 a) uno o más tintes elegidos de tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural según se definen previamente, preferiblemente elegidos de los ODPs según se definen previamente;

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

c) uno o más polisacáridos basados en celulosa según se definen previamente;

50 d) opcionalmente uno o más compuestos orgánicos líquidos que tienen un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C y preferiblemente menos de o igual a 15 (MPa)^{1/2};

e) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos especialmente 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 procedimiento de teñido está a pH ácido, es decir menor de 7, preferiblemente menor de 5, en particular a un pH de entre 0 y 4 inclusive.

5 Según una realización particular de la invención, el procedimiento de teñido se realiza en al menos dos etapas que comprenden una primera etapa en la que las fibras queratínicas se tratan con una composición cosmética que comprende a) uno o más tintes elegidos de tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural, preferiblemente uno o más ODPs según se definen previamente, b) una o más sales de titanio y opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos según se definen previamente, c) uno o más polisacáridos basados en celulosa según se definen
10 previamente, y d) opcionalmente uno o más compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen $\delta H < 16$ (MPa)^{1/2} a 25°C, preferiblemente menor de o igual a 15 (MPa)^{1/2}; seguida por una segunda etapa en la que se aplica una composición cosmética alcalina, es decir una composición cuyo pH es mayor 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 f) uno o más agentes oxidantes químicos.

15 Preferentemente, la composición que comprende a) + b) +c) + opcionalmente d) y opcionalmente b1) y opcionalmente e) está a pH ácido, es decir menor de 7, preferiblemente menor de 5, en particular a un pH de entre 1 y 3 inclusive.

20 Preferentemente, la composición cosmética aplicada a las fibras queratínicas durante la segunda etapa también comprende e) 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.

25 El tiempo de espera después de aplicar la composición que comprende el tinte o los tintes, especialmente el ODP o los ODPs según se definen previamente, se fija generalmente a entre 3 y 120 minutos, preferentemente entre 10 y 60 minutos y más preferentemente entre 15 y 45 minutos.

30 Según una realización particular de la invención, el procedimiento para teñir fibras queratínicas se realiza en dos etapas al aplicar a las fibras queratínicas una composición de tinte que comprende los ingredientes a), b), b1), c) y opcionalmente d) según se definen previamente y a continuación, en una segunda etapa, una composición que comprende el ingrediente e) y opcionalmente el ingrediente f) según se define previamente se aplica a dichas fibras queratínicas, entendiéndose que al menos una de las dos composiciones es acuosa. Preferiblemente, la composición que comprende el tinte o los tintes, especialmente el ODP o los ODPs a) es acuosa. Aún más preferentemente, las dos composiciones usadas en esta realización son acuosas.

35 Según una realización particular de la invención, el procedimiento de teñido se realiza en varias etapas al aplicar a las fibras queratínicas, en una primera etapa, una composición cosmética que comprende:

a) uno o más ODPs según se definen previamente, especialmente elegidos de:

- hemateína, brazileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el procedimiento de teñido no use un agente oxidante químico e);

40 o también

- hematoxilina o brazilina, cuando el procedimiento de teñido use un agente oxidante químico e);

b) una o más sales de titanio orgánicas según se definen previamente; ventajosamente, el ingrediente b) se elige de sales o complejos de Ti(IV); b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) según se definen previamente; y

45 c) uno o más polisacáridos basados en celulosa según se definen previamente;

d) opcionalmente uno o más compuestos orgánicos que son líquidos a 25°C con un valor del parámetro de solubilidad δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C según se definen previamente;

y a continuación, en una segunda etapa, aplicar a dichas fibras una composición cosmética que comprende:

50 e) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno según se definen previamente; f) uno o más agentes basificantes elegidos de aminoácidos y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, solos o como una mezcla;

55 entendiéndose que:

- preferentemente, la composición que comprende a) + b) + c) + opcionalmente d) y opcionalmente b1) está a pH ácido, es decir menor de 7, preferiblemente menor de 5, en particular a un pH de entre 1 y 3 inclusive; y
- la composición que comprende el agente o los agentes basificantes está a pH alcalino, preferiblemente de entre 8 y 12 y más particularmente de entre 8 y 10.

5 Para este procedimiento de teñido, el tiempo de espera después de la aplicación para la primera etapa se fija generalmente a 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 fija generalmente a entre 3 y 120 minutos, preferiblemente entre 3 y 60 minutos y más preferiblemente entre 5 y 30 minutos.

10 Según otra realización, el procedimiento para teñir fibras queratínicas se realiza en dos o tres etapas.

Según esta realización, el procedimiento para teñir fibras queratínicas se realiza en varias etapas al aplicar a las fibras queratínicas, en una primera etapa, una composición cosmética que comprende:

15 a) uno o más tintes elegidos de tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural, en particular uno o más ODPs, especialmente elegidos de:

- hemateína, brasileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el procedimiento de teñido no use un agente oxidante químico e);

o también

20 - hematoxilina o brazilina, cuando el procedimiento de teñido use un agente oxidante químico e);

b) una o más sales de titanio según se definen previamente, y

25 b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos de fórmula **(I)** según se definen 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 los ácidos carboxílicos de la invención se eligen de ácido cítrico, ácido láctico, ácido glicólico y ácido tartárico;

y a continuación, en una segunda etapa, aplicar a dichas fibras una composición cosmética que comprende:

30 c) uno o más polisacáridos basados en celulosa según se definen previamente, que son particularmente iniónicos y no asociativos, preferiblemente elegidos de hidroxil-alquil(C₁-C₄)-celulosas tales como hidroxietilcelulosas (HEC);

d) opcionalmente uno o más compuestos orgánicos líquidos con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δ_H de $< 16 \text{ (MPa)}^{1/2}$ a 25°C, preferiblemente elegidos de alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico;

35 e) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno;

f) uno o más agentes basificantes elegidos de aminoácidos, tales como arginina, y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, solos o como mezclas;

entendiéndose que:

40 - preferentemente, la composición que comprende a) + b) y opcionalmente b1) está a pH ácido, es decir menor de 7, preferiblemente menor de 5, en particular a un pH de entre 1 y 3 inclusive; y

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

En particular, el procedimiento de teñido de la invención se realiza en al menos dos etapas: en la primera etapa, los ingredientes a), b) y c) y opcionalmente d) se aplican conjuntamente a las fibras queratínicas, en particular el cabello, y a continuación, en la segunda etapa, los ingredientes e) y f) se aplican conjuntamente a dichas fibras.

5 Independientemente del método de aplicación, la temperatura de aplicación está generalmente entre temperatura ambiente (de 15 a 25°C) y 220°C y más particularmente entre 15 y 45°C. Así, después de la aplicación de la composición según la invención, el pelo de la cabeza se puede someter ventajosamente a un tratamiento térmico al calentar hasta una temperatura de entre 30 y 60°C. En la práctica, esta operación se puede realizar usando un casco de peluquería, un secador de pelo, un dispensador de rayos infrarrojos u otros utensilios de calentamiento estándar.

Se puede hacer uso, como medio tanto para calentar como para alisar el pelo de la cabeza, de una plancha calentadora a una temperatura de entre 60°C y 220°C y preferiblemente entre 120°C y 200°C.

15 Independientemente del método de aplicación, es posible realizar un enjuague o frotamiento mecánico y/o secado de las fibras queratínicas entre cada etapa, en particular antes de realizar la etapa final que comprende la aplicación de una composición que contiene el ingrediente.

20 Las etapas de frotamiento mecánico y secado intermedios también se conocen como "no enjuague controlado" para distinguir de "enjuague abundante estándar con agua" y "no enjuague". El término "frotamiento mecánico" de las fibras significa restregar un artículo absorbente sobre las fibras y retirada física, por medio del artículo absorbente, del ingrediente o los 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 felpa, un trapo o papel absorbente tal como papel de cocina.

25 Según un procedimiento particularmente ventajoso de la invención, el frotamiento mecánico se realiza sin secado total de la fibra, dejando la humedad de la fibra.

30 El término "secado" significa la acción de evaporar los disolventes orgánicos y/o agua presentes en una o más composiciones usadas en el procedimiento de la invención, que comprende o que no comprende uno o más ingredientes a) a e) según se definen previamente. El secado se puede realizar con una fuente de calor (convección, conducción o radiación) al enviar, por ejemplo, una corriente de gas caliente tal como aire necesario para evaporar el disolvente o los disolventes. Fuentes de calor que se pueden mencionar incluyen un secador de pelo, un casco de peluquería, una plancha calentadora, un dispensador de rayos infrarrojos u otros utensilios de calentamiento estándar.

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

40 En todas las formas y variantes particulares de los procedimientos descritos previamente, las composiciones mencionadas son composiciones listas para usar que pueden resultar de la mezclado extemporánea de dos o más composiciones y en particular de composiciones presentes en los estuches de teñido.

dispositivo o "estuche" de teñido

45 Otra materia de la invención es un dispositivo de múltiples compartimentos o "estuche" de teñido. Ventajosamente, este estuche comprende de 2 a 5 compartimentos que comprenden de 2 a 5 composiciones en las que se distribuyen los ingredientes a) a e) según se definen anteriormente, que pueden ser acuosas o pulverulentas, siendo acuosa en particular al menos una de dichas composiciones.

50 Según una primera variante, el estuche comprende cinco compartimentos, comprendiendo respectivamente los cuatro primeros compartimentos los ingredientes a), b), c) y f) según se definen previamente y conteniendo el quinto compartimento una composición oxidante acuosa, tal como agua que comprende e) según se define previamente. Opcionalmente, d) y/o b1) están contenidos preferiblemente con a).

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

60 En otra variante del estuche, este estuche comprende dos compartimentos, en los que la primera composición contenida en el primer compartimento comprende a), b) y c) y el segundo compartimento comprende e) en forma de polvo o en medio acuoso; preferiblemente, la segunda composición es acuosa.

En otra variante del estuche, este estuche comprende cuatro compartimentos, en los que la primera composición contenida en el primer compartimento comprende a), el segundo compartimento comprende b), el tercer compartimento comprende e) y el cuarto compartimento comprende f).

El compuesto c) puede estar en cualquier compartimento, pero preferiblemente con a). El compuesto d) está preferiblemente con a), y el compuesto b1) está preferiblemente con b).

5 En otra variante del estuche, este estuche comprende tres compartimentos, en los que la primera composición contenida en el primer compartimento comprende a), el segundo compartimento comprende e) en forma de polvo o en medio acuoso; preferiblemente, la segunda composición es acuosa y el tercer compartimento comprende f).

10 El compuesto b) puede estar en cualquier compartimento, pero preferiblemente con a). El compuesto b) está con a) o e) y preferiblemente con a). Preferiblemente, el compuesto d) está con a).

15 Según una realización particular de la invención, el estuche comprende cinco compartimentos separados en los que el primer compartimento contiene a) uno o más tintes elegidos de tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural, preferiblemente elegidos de los ODPs según se definen previamente, el segundo compartimento contiene b) la sal o las sales de Ti según se definen previamente, y opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos según se definen previamente, el tercer compartimento contiene c) uno o más polisacáridos basados en celulosa según se definen previamente, el cuarto compartimento contiene e) uno o más agentes oxidantes químicos según se definen previamente, especialmente peróxido de hidrógeno, y un quinto compartimento comprende f) uno o más agentes alcalinos, entendiéndose que el disolvente d) según se define previamente puede estar opcionalmente en al menos uno de los cinco compartimentos.

20 Según una realización particular de la invención, el estuche comprende cuatro compartimentos separados en los que el primer compartimento contiene a) uno o más tintes elegidos de tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural, preferiblemente elegidos de los ODPs según se definen previamente, el segundo compartimento contiene b) la sal o las sales de Ti según se definen previamente, y opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos según se definen previamente, el tercer compartimento contiene e) uno o más agentes oxidantes químicos según se definen previamente, especialmente peróxido de hidrógeno, y un cuarto compartimento comprende f) uno o más agentes alcalinos, entendiéndose que:

- 30 - c) uno o más polisacáridos basados en celulosa según se definen previamente están en al menos uno de los cuatro compartimentos, y
- el disolvente d) según se define previamente puede estar opcionalmente en al menos uno de los cuatro compartimentos.

35 Según una realización particular de la invención, el estuche comprende tres compartimentos separados en los que el primer compartimento contiene a) uno o más tintes elegidos de tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural, preferiblemente elegidos de ODPs según se definen previamente, el segundo compartimento contiene e) uno o más agentes oxidantes químicos según se definen previamente, especialmente peróxido de hidrógeno, y un tercer compartimento comprende f) uno o más agentes alcalinos, entendiéndose que:

- 40 - b) la sal o las sales de Ti según se definen previamente, y opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos según se definen previamente, están con el tinte o los tintes o con el agente o los agentes oxidantes químicos, en particular H₂O₂; preferiblemente, la sal o las sales de Ti están con el tinte o los tintes,
- c) uno o más polisacáridos basados en celulosa según se definen previamente están en al menos uno de los tres compartimentos, preferiblemente con el tinte o los tintes, y
- el disolvente d) según se define previamente puede estar opcionalmente en al menos uno de los tres compartimentos.

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

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

El dispositivo mencionado también puede estar equipado con medios para distribuir la mezcla deseada sobre el cabello, a modo de ejemplo los dispositivos descritos en la patente FR 2 586 913.

55 Además, una materia de la invención es el uso de dicha composición de tinte cosmética para teñir fibras queratínicas.

Además, una materia de la invención es una composición cosmética para teñir fibras queratínicas, que contiene los compuestos a), b), b1), c), d) y e) según se definen previamente.

- 5 Para los propósitos de la presente invención, el término "acumulación" del color de fibras queratínicas significa la variación en la coloración entre mechales de cabello gris no teñido y mechales de cabello teñido.

El ejemplo que sigue sirve para ilustrar la invención sin, sin embargo, ser de naturaleza limitativa.

Ejemplos de teñido

10 **Ejemplo 1:**

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

Composición de teñido:

| Ingredientes | Composición 1 | Composición 2 | Composición 3 |
|---|--------------------|---------------|---------------|
| Hematoxilina, a) vendida por Sigma CAS = 517-28-2 | 4 g | 4 g | 4 g |
| Dihidroxibis(amoniolactato)titanio(IV) a 50% en peso: b) 19495-50-8 | 12,1 g | 12,1 g | 12,1 g |
| Ácido láctico b1) | 10,1 g | 10,1 g | 10,1 g |
| Hidroxietilcelulosa (HEC) c) vendida bajo el nombre Natrosol 250 Mr por Ashland | 1,6 g | - | - |
| HEC c) vendida bajo el nombre Natrosol 250 HHR CS por Ashland | - | 1,4 g | 1,2 g |
| Etanol | 15 g | 15 g | 15 g |
| Goma de xantano vendida bajo el nombre Rhodicare XC por Rhodia | - | - | 0,4 g |
| Agua | c. s. 100 g | c. s. 100 g | c. s. 100 g |
| Agente de pH | c. s. pH = 2 ± 0,2 | | |

15 **Composición reveladora:**

| Composición B | Amount |
|---|-------------|
| Solución acuosa de peróxido de hidrógeno (50%): e) | 2,4 g |
| L-Arginina: f) | 7 g |
| Bicarbonato sódico: f) | 5 g |
| Fosfato de hidroxipropilalmidón vendido bajo el nombre Structure Zea por Akzo Nobel | 5 g |
| Agua | c. s. 100 g |
| Agente de pH | pH 10 ± 0,3 |

Las composiciones de tinte 1 a 3 y a continuación la composición B se aplican con un cepillo a cabello caucásico permanentado que contiene 90% de canas.

- 20 A continuación, las composiciones 1 a 3 se dejan durante un tiempo de 45 minutos a 40°C y la composición B se deja durante un tiempo de 15 minutos a 40°C. Se realiza un enjuague antes de aplicar la composición B.

- 25 Después de estos tiempos de permanencia, los mechales se lavan con champú Elvive Multivitamin, se enjuagan y a continuación se secan bajo un casco.

Resultados del secado

Se encuentra que se obtienen mechales negros fuertemente coloreados, lo que se corrobora mediante las medidas colorimétricas posteriores. Además, se observa que la coloración es visualmente homogénea y persistente con respecto al lavado sucesivo con champú.

30

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

Acumulación de color:

- 5 La variación en la coloración entre los mechones de cabello caucásiano permanentado que contiene 90% de canas, antes y después del tratamiento o teñido, se define mediante (ΔE^*) según la siguiente ecuación:

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

- 10 En esta ecuación, L*, a* y b* representan los valores medidos sobre mechones de cabello después del teñido y L₀*, a₀* y b₀* representan los valores medidos sobre mechones de cabello virgen sin teñir. Cuanto mayor sea el valor de ΔE^* , mejor será la acumulación de color.

Los resultados L, a, b de acumulación de color se reúnen en la tabla posterior:

| Tipos de cabello y tratamiento | Color | L* | a* | b* | Acumulación ΔE^* |
|---|-------|-------|------|------|--------------------------|
| Composición 1 y a continuación B | | | | | |
| Caucásiano permanentado natural, 90% de canas | Negro | 22,16 | 1,97 | 2,39 | 42,9 |
| Composición 2 y a continuación B | | | | | |
| Caucásiano permanentado natural, 90% de canas | Negro | 21,99 | 2,32 | 2,51 | 43,04 |
| Composición 3 y a continuación B | | | | | |
| Caucásiano permanentado natural, 90% de canas | Negro | 21,16 | 1,88 | 1,86 | 44,01 |

- 15 Después de que las fibras queratínicas se hayan tratado con las composiciones 1 a 3, los mechones obtenidos son de un negro muy fuerte e intenso.

Ejemplo 2:

- 20 Las siguientes composiciones de tinte se preparan según el mismo protocolo que en el Ejemplo 1:

Composición de teñido:

| Ingredientes | Composición 4 | Composición 5 |
|--|--------------------|---------------|
| Disperse Red 13, a) 3180-81-2 | 0,5 g | |
| HC Violet 2: 2-N-hidroxipropilamino-5-N,N-bis(b-hidroxietil)aminonitrobenzeno a) | - | 0,5 g |
| Ácido glicólico b1) | 15 g | 15 g |
| Dihidroxibis(amoniolactato)titanio(IV) al 50% en peso: b) | 10,3 g | 10,3 g |
| HEC vendida bajo el nombre Natrosol 250 HHR CS por Ashland, c) | 1,2 g | - |
| HEC vendida bajo el nombre Natrosol 250 Mr por Ashland, c) | - | 1 g |
| Etanol | 15 g | 15 g |
| Alcohol bencílico d) | 5 g | 5 g |
| Agua | c. s. 100 g | c. s. 100 g |
| Agente de pH | c. s. pH = 2 ± 0,2 | |

- 25 Se obtienen mechones de color rojo muy fuerte (composición 4) y mechones violetas (composición 5).

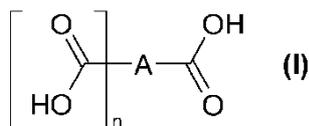
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para teñir fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como el cabello, en el que dichas fibras se tratan, en una o más etapas, con una o más composiciones cosméticas que contienen, tomados conjuntamente o separadamente en dicha composición o composiciones, los siguientes ingredientes:

5 a) uno o más tintes elegidos de tintes directos sintéticos y/o tintes de origen natural, preferiblemente elegidos de orto-difenoles (ODPs);

b) una o más sales de titanio;

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



10 fórmula (I) y una de sus sales, en la que:

- A representa un grupo monovalente cuando n tiene el valor 0 o un grupo polivalente cuando n es mayor de o igual a 1, un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, cíclico o acíclico 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 alquilo (C₁-C₆) monovalente o un grupo alqueno (C₁-C₆) polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;

15

- n representa un número entero entre 0 y 10 inclusive; preferiblemente, n está entre 0 y 5, tal como 0, 1 o 2;

c) uno o más polisacáridos basados en celulosa;

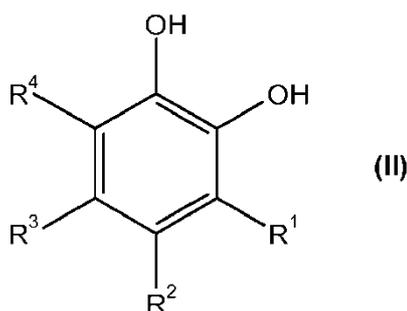
20 d) opcionalmente uno o más compuestos orgánicos que son líquidos a 25°C con un valor del parámetro de solubilidad de Hansen δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C; y

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

25 2. Procedimiento de teñido según la reivindicación 1, caracterizado por que al menos una de las composiciones usadas en el procedimiento de teñido está a pH ácido, es decir menor de 7,0, preferiblemente menor de 5, en particular a un pH de entre 0 y 4 inclusive.

30 3. Procedimiento de teñido según 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 soportados por dos átomos adyacentes contiguos del anillo aromático.

35 4. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ingrediente a) es un ODP de fórmula (II) posterior, o uno de sus oligómeros, tautómeros, isómeros ópticos o isómeros geométricos, y también sus sales o solvatos, tales como hidratos:



fórmula (II) en la que:

5 • **R¹** a **R⁴**, que pueden ser idénticos 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 alcoxi(C₁-C₂₀)-carbonilo, 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) alcoxi(C₁-C₂₀)-arilo, xiii) arilo que puede estar
10 opcionalmente sustituido, xiv) arilo, xv) arilo sustituido, xvi) un compuesto heterocíclico que está saturado o insaturado, que soporta opcionalmente una carga catiónica o aniónica y que está opcionalmente sustituido y/u opcionalmente condensado con un anillo aromático, preferiblemente un anillo bencénico, 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;

15 o dos de los sustituyentes soportados por dos átomos de carbono adyacentes **R¹ - R²**, **R² - R³** o **R³ - R⁴** forman, junto con los átomos de carbono que los soportan, 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, **R¹** a **R⁴** se forman conjuntamente a partir de uno a cuatro anillos; más particularmente, **R²** y **R³** forman un radical pirrolilo o pirrolidinilo condensado al anillo bencénico que soporta los dos hidroxilos;

20 en particular, el ODP o los ODPs a) se eligen de:

- flavanoles, a modo de ejemplo galato de catequina y epicatequina,
- flavonoles, a modo de ejemplo quercetina,
- antocianidinas, a modo de ejemplo cianidina, delphinidina y petunidina,
- 25 - antocianinas o antocianos, a modo de ejemplo mirtilina,
- orto-hidroxibenzoatos, por ejemplo sales de ácido gálico,
- flavonas, a modo de ejemplo luteolina,
- hidroxiestilbenos, por ejemplo 3,3',4,5'-tetrahidroxiestilbeno, opcionalmente oxilado (por ejemplo glucosilado),
- 30 - 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
- 2,3-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
- 4,5-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
- dihidroxicinamatos, tales como ácido cafeico y ácido clorogénico,
- orto-polihidroxycumarinas,
- 35 - orto-polihidroxiisocumarinas,

- orto-polihidroxicumaronas,
- orto-polihidroxiisocumaronas,
- orto-polihidroxichalconas,
- orto-polihidroxicromonas,
- 5 - quinonas,
- hidroxixantonas,
- 1,2-dihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,4-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,3-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 10 - 2,4,5-trihidroxitolueno y sus derivados,
- proantocianidinas y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
- cromanos y cromenos,
- proantocianinas,
- ácido tánico,
- 15 - ácido elágico,
- y mezclas de los compuestos precedentes;

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

- 20 5. Procedimiento de teñido según cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado por que el ODP o los ODPs naturales a) se eligen de extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas y de frutos.
- 25 6. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ácido o los ácidos b1) están presentes y 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, tal como 0, 1 o 2; en particular, el ácido o los ácidos carboxílicos de la invención se eligen de α-hidroxiácidos; preferentemente, el ácido o los ácidos b1) se eligen de ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido glicólico.
- 30 7. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido o los ácidos b1) de fórmula (I) o sus sales están presentes en la composición o las composiciones que los contienen en un contenido que varía de 0,1% a 20% en peso.
- 35 8. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la sal o las sales de titanio se eligen de sales de titanio orgánicas o minerales, preferiblemente de sales de titanio orgánicas, y en particular en las que el titanio es de estado de oxidación 2, 3 o 4, preferiblemente de estado de oxidación 4.
- 40 9. Procedimiento de teñido según la reivindicación precedente, caracterizado por que la sal o las sales de titanio orgánicas b) se derivan de la reacción de un ácido o ácidos orgánicos con titanio, en el que el ácido o los ácidos orgánicos se eligen de ácidos orgánicos que comprenden:

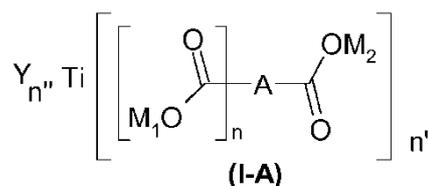
a) al menos una cadena hidrocarbonada C₁-C₂₀ lineal o ramificada opcionalmente insaturada o un grupo (hetero)cicloalquilo o (hetero)arilo, y

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

preferiblemente, el ácido o los ácidos orgánicos se eligen de los ácidos carboxílicos de fórmula (I) según se definen en la reivindicación 1 o 7, mejor aún de ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido glicólico y más particularmente ácido láctico y ácido glicólico.

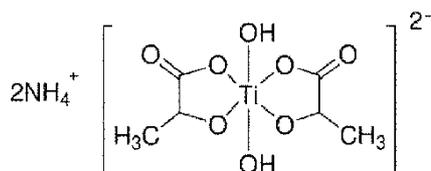
10. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ácido o los ácidos b1) son de fórmula (I) según se define en la reivindicación 1 o 6 y estos ácidos son diferentes del ácido o los ácidos orgánicos de la sal de titanio según se define en la reivindicación 8 o 9.

11. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la sal o las sales de titanio orgánicas b) se eligen de las de fórmula (I-A) posterior:



fórmula (I-A) en la que:

- **A** es según se define en la reivindicación 1 o 6;
- **n**, **n'** y **n''**, que pueden ser idénticos o diferentes, son iguales a 1, 2, 3 o 4 con $n' + n'' = 6$;
- **M₁** y **M₂**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un ion conjugado catiónico tal como un catión de un metal alcalino tal como Na o K o de un metal alcalinotérreo tal como Ca o un catión orgánico tal como amonio, preferiblemente amonio o un átomo de hidrógeno;
- **TiY_{n''}** representa Ti(OH)_{n''}, Ti(O)_{n''/2} o Ti(OH)_{m₁}(O)_{m₂} con $m_1 + m_2 = n''$; preferiblemente, la sal o las sales de titanio orgánicas del procedimiento de teñido son sales de dihidroxibis(lactato)titanio(IV) tales como las que tienen la siguiente fórmula:



12. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho procedimiento usa c) uno o más polisacáridos basados en celulosa iniónicos asociativos o no asociativos; en particular, el polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa c) son no asociativos e iniónicos, preferiblemente elegidos de éteres de celulosa iniónicos: alquil(C₁-C₄)-celulosas tales como metilcelulosas y etilcelulosas; (poli)hidroxi-alquil(C₁-C₄)-celulosas tales como hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas e hidroxipropilcelulosas; celulosas mixtas de (poli)hidroxi-alquil(C₁-C₄)-alquil(C₁-C₄)-celulosa tales como hidroxipropilmetilcelulosas, hidroxietilmetilcelulosas, hidroxietilcelulosas e hidroxibutilmetilcelulosas; más preferentemente, el polisacárido o los polisacáridos basados en celulosa c) se eligen de hidroxialquilcelulosas, en particular hidroxi-alquil(C₁-C₄)-celulosas, y especialmente se eligen de hidroximetilcelulosas, hidroxietilcelulosas e hidroxipropilcelulosas, en particular hidroxietilcelulosas iniónicas.

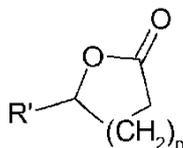
13. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho procedimiento usa d) uno o más compuestos orgánicos que son líquidos a 25°C con un valor del parámetro de solubilidad δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C, preferiblemente elegidos de disolventes orgánicos, especialmente elegidos de:

- derivados de propilenglicol tales como éter butílico de propilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, éter metílico de tripropilenglicol o éter propílico de propilenglicol, éter n-butílico de propilenglicol, acetato de éter monometílico de dipropilenglicol;

- alcoholes aromáticos, preferiblemente alcoholes fenílicos tales como alcohol bencílico, 3-fenil-1-propanol o 2-fenil-1-etanol;

- carbonatos de alquileno;

- lactonas, en particular las lactonas de fórmula (D1)



(D1)

5

fórmula (D1) en la que:

• n es 1, 2 o 3;

• R' representa un átomo de hidrógeno; un radical alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado; un radical hidroxialquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;

10

- alcoholes tales como 1-decanol o 1-octanol;

- éteres tales como éter 2-etilhexílico de etilenglicol;

- y/o una mezcla de estos compuestos.

15

14. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho procedimiento usa d) uno o más compuestos orgánicos que son líquidos a 25°C con un valor del parámetro de solubilidad δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C, que se eligen de alcoholes, alcoholes aromáticos, en particular de alcohol bencílico, éteres, derivados de propilenglicol, y/o una mezcla de estos compuestos, preferiblemente se eligen de alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico.

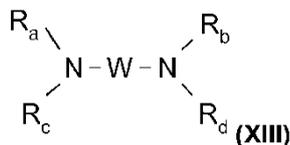
20

15. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho procedimiento usa e) 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.

25

16. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el procedimiento de teñido usa f) uno o más agentes basicantes elegidos en particular de: i) (bi)carbonatos, ii) amoníaco acuoso, iii) alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y sus derivados, iv) etilendiaminas oxietilenadas y/u oxipropilenadas, v) hidróxidos minerales u orgánicos, vi) silicatos de metales alcalinos, tales como metasilicatos sódicos, vii) aminoácidos, preferiblemente aminoácidos básicos tales como arginina, lisina, ornitina, citrulina e histidina, y viii) los compuestos de fórmula (XIII) posterior:

30



35

fórmula (XIII) en la que W es un radical alquileno (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 idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) o hidroxi-alquilo(C₁-C₄); preferentemente, W representa un radical propileno; preferiblemente, el agente o los agentes basicantes se eligen de (bi)carbonatos y aminoácidos, solos o como mezclas.

40

17. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho procedimiento se realiza en al menos dos etapas que comprenden una primera etapa en la que las fibras queratínicas se tratan con una composición cosmética que comprende a) uno o más tintes elegidos de tintes directos

5 sintéticos y/o tintes de origen natural, especialmente ODPs según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, b) una o más sales de titanio elegidas especialmente de sales de titanio orgánicas según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8, 9 y 11; b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 6 y 10; c) uno o más polisacáridos basados en
 10 celulosa según se definen en la reivindicación 1 o 12 y opcionalmente d) uno o más compuestos orgánicos que son líquidos a 25°C con un valor del parámetro de solubilidad δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C según se definen en la reivindicación 1, 13 o 14; seguida por una segunda etapa en la que se aplica una composición cosmética alcalina, es decir una composición cuyo pH es mayor de 7, preferiblemente entre 8 y 12 inclusive y en particular entre 8 y 10,5, que comprende f) uno o más agentes basificantes según se definen en la reivindicación 16; preferentemente, la
 15 composición cosmética aplicada a las fibras queratínicas durante la segunda etapa también comprende e) uno o más agentes oxidantes químicos según se definen en la reivindicación 15, elegidos en particular de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, preferiblemente peróxido de hidrógeno.

18. Procedimiento de teñido según la reivindicación precedente, realizado en varias etapas al aplicar a las fibras queratínicas, en una primera etapa, una composición cosmética que comprende:

a) uno o más ODPs según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, elegidos especialmente de:

- hemateína, brasileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el procedimiento de teñido no use un agente oxidante químico e);

20 o también

- hematoxilina o brazilina, cuando el procedimiento de teñido use un agente oxidante químico e);

b) una o más sales de titanio orgánicas según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8, 9 y 11; ventajosamente, el ingrediente b) se elige de sales o complejos de Ti(IV); b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos de fórmula (I) según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 6 y 10; y

25 c) uno o más polisacáridos basados en celulosa según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 12;

d) opcionalmente uno o más compuestos orgánicos que son líquidos a 25°C con un valor del parámetro de solubilidad δH de menos de 16 (MPa)^{1/2} a 25°C según se define en la reivindicación 1, 13 o 14; y a continuación, en una segunda etapa, aplicar a dichas fibras una composición cosmética que comprende:

30 e) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno según se definen en la reivindicación 15; f) uno o más agentes basificantes elegidos de aminoácidos y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, solos o como una mezcla;

entendiéndose que:

35 - preferentemente, la composición que comprende a) + b) + c) + opcionalmente d) y opcionalmente b1) está a pH ácido, es decir menor de 7, preferiblemente menor de 5, en particular a un pH de entre 1 y 3 inclusive; y

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

40 19. Composición cosmética para teñir fibras queratínicas, que contiene los compuestos a), b), b1), c), d) y e) según se definen según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.

20. Dispositivo de múltiples compartimentos que comprende de 2 a 5 compartimentos que contienen de 2 a 5 composiciones, en las que se distribuyen los ingredientes a), b), b1), c), d) y e) según se definen según una
 45 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, siendo dichas composiciones acuosas o pulverulentas, siendo acuosa al menos una de estas composiciones.