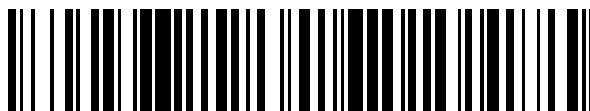


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 299**

51 Int. Cl.:

A61K 8/29 (2006.01)

A61K 8/34 (2006.01)

A61K 8/362 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2015 PCT/EP2015/078560**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091721**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2015 E 15805159 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3229756**

54 Título: **Procedimiento de teñido del cabello que usa al menos un tinte, una sal de titanio y un polímero espesante aniónico**

30 Prioridad:

08.12.2014 FR 1462050

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

10.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LALLEMAN, BORIS;
LAGRANGE, ALAIN y
ALBOUY, FRANÇOISE**

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 2 778 299 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 de teñido del cabello que usa al menos un tinte, una sal de titanio y un polímero espesante aniónico

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, b) una o más sales de titanio y b1) opcionalmente uno o más ácidos carboxílicos particulares, c) uno o más polímeros espesantes derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico y d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos tales como peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno.

Es una práctica conocida obtener coloraciones "permanentes" con composiciones de tinte que contienen precursores de tintes de oxidación, que se conocen generalmente como bases de oxidación, tales como orto- o para-fenilendiaminas, orto- o para-aminofenoles y compuestos heterocíclicos. Estas bases de oxidación son compuestos incoloros o débilmente coloreados que, cuando se combinan con productos oxidantes, pueden dar lugar a compuestos coloreados a través de un proceso de condensación oxidativa. También se sabe que los tonos obtenidos se pueden variar al combinar estas bases de oxidación con acopladores o modificadores de la coloración, eligiéndose los últimos especialmente de meta-diaminas aromáticas, meta-aminofenoles, meta-difenoles y ciertos compuestos heterocíclicos tales como compuestos indólicos. Este procedimiento de teñido por oxidación consiste en aplicar a las fibras queratínicas bases o una mezcla de bases y acopladores con peróxido de hidrógeno (H_2O_2 o solución acuosa de peróxido de hidrógeno), como agente oxidante, en dejar que se difunda y a continuación en enjuagar las fibras. Las coloraciones resultantes del mismo son permanentes, fuertes y resistentes a agentes externos, especialmente a la luz, el mal tiempo, el lavado la transpiración y el frotamiento.

Sin embargo, todavía se busca incrementar la eficacia de los tintes de oxidación usados durante este procedimiento a fin de mejorar su acumulación sobre las fibras queratínicas. En efecto, esta mejora sería posible en particular para disminuir el contenido de los tintes de oxidación presentes en composiciones para teñido, para reducir el tiempo de espera sobre las fibras queratínicas y/o usar otras familias de tintes que tengan una capacidad de teñido débil pero que sean capaces especialmente de proporcionar nuevos tonos o de producir coloraciones que son más persistentes con respecto a agentes externos tales como la luz o los champús, o, finalmente, de conducir a mejores calidades de trabajo tales como menos manchado del cuero cabelludo o la ropa, o menos coloración de la mezcla de teñido (más clara) durante la aplicación o el tiempo de espera.

Por otra parte, es una práctica común teñir las fibras queratínicas y en particular cabello humano con composiciones de tinte que contienen tintes directos. Los tinte estándar que se usan son, en particular, tintes del tipo nitrobencénico, antraquinónico, nitropiridínico, azoico, xanténico, acridínico, azínico o triarilmetánico, o tintes naturales.

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

Se necesita hacer progresos en este campo a fin de proporcionar resultados de teñido potentes y resistentes que respeten la naturaleza del cabello usando composiciones que contengan tintes que sean especialmente naturales.

En el campo del uso de 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 hidrogenocarbonato en una relación de Mn, Zn/hidrogenocarbonato particular y opcionalmente una enzima. Según estos documentos, es posible obtener coloraciones de materiales queratínicos con oxígeno atmosférico o cualquier sistema generador de oxígeno.

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 las fibras capilares.

Es una práctica conocida usar metales a pH ácido para teñir fibras queratínicas en cantidades similares a las empleadas para tintes que usan un procedimiento de mordentado, que consiste en preparar las fibras antes de 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 no respetar siempre la naturaleza cosmética de la fibra queratínica.

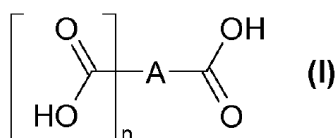
Otros documentos describen el uso de ODPs en combinación con sales de Mn y Zn y otras sales metálicas, incluyendo sales de titanio, y un agente oxidante químico (FR 297 673, W02011/086284, W02011/086282 y FR 2951 374).

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

Así, existe una necesidad real de desarrollar procedimientos que hagan posible obtener coloraciones más potentes y/o más persistentes usando tintes, especialmente tintes de oxidación, tintes directos de origen natural o artificial, 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 sudoración), 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 comportamiento de teñido satisfactorio, para que el producto sea estable y para tener calidades 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.

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, tomados conjuntamente o separadamente en dicha composición o composiciones, los siguientes ingredientes:

- a) uno o más tintes elegidos en particular de tintes de oxidación y tintes directos, de origen sintético o natural, preferiblemente elegidos de ODPs;
- b) una o más sales de titanio; en particular, la sal de Ti comprende un Ti de 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 la fórmula (I) posterior:



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

- **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 por 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 alquilenos (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;

c) uno o más polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico;

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

Preferiblemente, 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) y opcionalmente d) según se definen previamente.

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

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

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de teñir fibras queratínicas humanas con resultados de teñido persistentes. 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 una "acumulación" y/o fuerza satisfactorias de la coloración.

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

a) el tinte o los tintes

Según la presente invención, el procedimiento de teñido usa a) uno o más tintes. El tinte o los tintes usados en el procedimiento según la invención pueden ser precursores de tintes de oxidación y/o tintes directos de origen sintético o 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 precursores de tintes de oxidación, más particularmente se eligen de bases de oxidación, opcionalmente combinados con uno o más acopladores.

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

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

- 15 Entre las para-fenilendiaminas, ejemplos que se pueden mencionar incluyen para-fenilendiamina, para-tolilendiamina, 2-cloro-para-fenilendiamina, 2,3-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-para-fenilendiamina, 2,6-dietil-para-fenilendiamina, 2,5-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-para-fenilendiamina, N,N-dietil-para-fenilendiamina, N, N-dipropil-para-fenilendiamina, 4-amino-N,N-dietil-3-metil-anilina, N,N-bis(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, 4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-metil-anilina, 4-N,N-bis(β-hidroxietil)amino-2-cloroanilina, 2-β-hidroxietil-para-fenilendiamina, 2-fluoro-para-fenilendiamina, 2-isopropil-para-fenilendiamina, N-(β-hidroxipropil)-para-fenilendiamina, 2-hidroximetil-para-fenilendiamina, 2-metoximetil-para-fenilendiamina, N,N-dimetil-3-metil-para-fenilendiamina, N-etil-N-(β-hidroxietil)-para-fenilendiamina, N-(β,γ-dihidroxipropil)-para-fenilendiamina, N-(4'-aminofenil)-para-fenilendiamina, N-fenil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietiloxi-para-fenilendiamina, 2-β-acetilaminoetiloxi-para-fenilendiamina, N-(β-metoxietil)-para-fenilendiamina, 4-aminofenilpirrolidina, 2-tienil-para-fenilendiamina, 2-β-hidroxietilamino-5-aminotolueno y 3-hidroxi-1-(4'-aminofenil)pirrolidina, y sus sales por adición con un ácido.

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

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

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

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

- 40 Entre las bases heterocíclicas, se pueden mencionar en particular derivados de piridina, derivados de pirimidina y derivados de pirazolo.

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

- 45 Otras bases de oxidación piridínicas que son útiles en la presente invención son las bases de oxidación de 3-aminopirazolo[1,5-a]piridina o sus sales por adición, descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2 801 308.

- 50 Ejemplos que se pueden mencionar incluyen pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-acetilaminopirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, ácido 3-aminopirazolo[1,5-a]piridina-2-carboxílico, 2-metoxipirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, (3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)metanol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-5-il)etanol, 2-(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)etanol, (3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-2-il)metanol, 3,6-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, 3,4-diaminopirazolo[1,5-a]piridina, pirazolo[1,5-a]piridina-3,7-diamina, 7-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, pirazolo[1,5-a]piridina-3,5-diamina, 5-(morfolin-4-il)pirazolo[1,5-a]pirid-3-ilamina, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-5-il)(2-hidroxietil)amino]etanol, 2-[(3-aminopirazolo[1,5-a]pirid-7-il)(2-hidroxietil)amino]etanol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-5-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-4-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-6-ol, 3-aminopirazolo[1,5-a]piridin-7-ol, 2-β-hidroxietoxi-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina y 2-(4-dimetilpiperacín-1-il)-3-aminopirazolo[1,5-a]piridina, y también sus sales por adición.

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

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

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

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

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

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

25 Preferiblemente, se hará uso de un 4,5-diaminopirazol y aún más preferentemente de 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)pirazol y/o una de sus sales.

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

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

40 Bases heterocíclicas que se pueden usar preferentemente incluyen 4,5-diamino-1-(β-hidroxietil)pirazol y/o 2,3-diamino-6,7-dihidro-1H,5H-pirazolo[1,2-a]pirazol-1-ona y/o una de sus sales.

La base o las bases de oxidación usadas en el contexto de la invención están presentes generalmente en una cantidad de 0,001% a 10% en peso aproximadamente, y preferiblemente que varía de 0,005% a 5%, con relación al peso total de la composición de tinte.

45 Los acopladores adicionales que se usan convencionalmente para el teñido de fibras queratínicas se eligen de las meta-fenilendiaminas, los meta-aminofenoles, los meta-difenoles, los acopladores basados en naftaleno y los acopladores heterocíclicos, y también sus sales por adición.

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

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

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

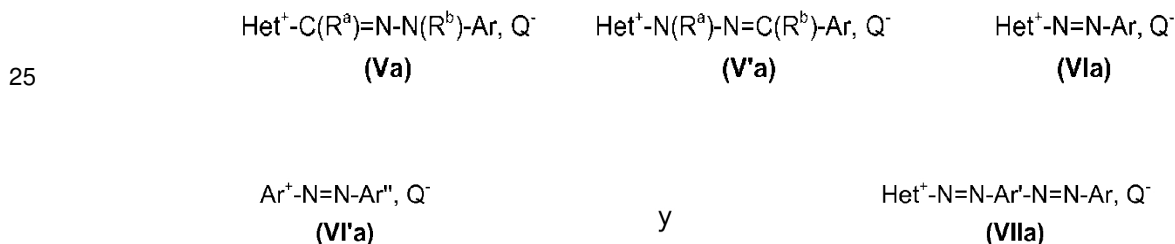
Según otra realización particular de la invención, el tinte o los tintes se eligen de tintes directos.

- 5 El tinte o los tintes directos que se pueden usar en el contexto de la invención pueden ser tintes directos fluorescentes o no fluorescentes, aniónicos, catiónicos o neutros, de origen natural o artificial.

Estos tintes directos 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 nitrobenzénicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, tintes directos naturales, una quinona neutra, ácida o catiónica y en particular tintes directos antraquinónicos, tintes directos azínicos, poliarilmetánicos tales como triarilmetánicos, indoamínicos, polimetínicos tales como estírilicos, porfirínicos, metaloporfirínicos, ftalocianínicos, metincianínicos.

Según una realización particular de la invención, el tinte o los tintes se eligen de tintes directos aniónicos o tintes denominados comúnmente tintes directos "ácidos" o "tintes ácidos" debido a su afinidad por las 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 nitrogenados ácidos, tintes azoicos ácidos, tintes azínicos ácidos, tintes triarilmetánicos ácidos, tintes indoamínicos ácidos, tintes antraquinónicos ácidos, tintes indigoides y tintes naturales ácidos.

20 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 por sustancias ácidas. Los tintes catiónicos se eligen preferentemente de tintes hidrazónicos, (poli)azoicos, polimetínicos tales como estírilicos y (poli)arilmetánicos. Más preferentemente, el tinte o los tintes catiónicos de la invención se eligen de los tintes hidrazónicos de fórmulas (Va) y (V'a), los tintes azoicos (VIa) y (VI'a) y los tintes diazoicos (VIIa) posteriores:



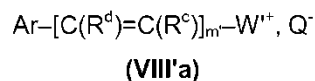
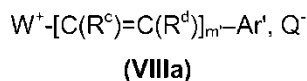
fórmulas (Va), (V'a), (VIa), (VI'a) y (VIIa) con:

- 30 • **Het⁺** que representa 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;
- **Ar⁺** que representa 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;
- 35 • **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;
- 40 • **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 alquilo (C₁-C₈), 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;
- 45 • **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^a** con un sustituyente de **Het⁺** y/o **R^b** con un sustituyente de **Ar** y/o R^a con R^b forman, junto con los átomos que los 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.

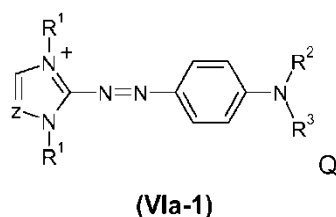
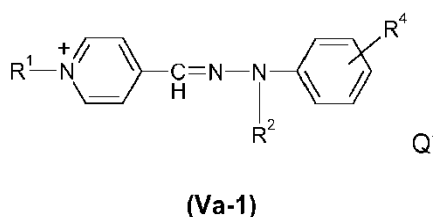
Según una variante preferida de la invención, los tintes catiónicos se eligen de los tintes polimetínicos de fórmulas **(VIIIa)** y **(VIII'a)** posteriores:



fórmulas **(VIIIa)** o **(VIII'a)** con:

- **W⁺** que representa un grupo heterocíclico o heteroarilo catiónico, que comprende particularmente un amonio cuaternario opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituidos especialmente con uno o más grupos hidroxilo;
- **W'⁺** que representa un radical heterocíclico o heteroarilo según se define para **W⁺**;
- **Ar** que representa un grupo (hetero)arilo tal como fenilo o naftilo, opcionalmente sustituido preferentemente con i) uno o más átomos de halógeno tales como cloro o flúor; ii) uno o más grupos alquilo (C₁-C₈), 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 alquílica C₁-C₄ opcionalmente sustituida con uno o más grupos hidroxilo, tales como (di)hidroxietilamino, vii) con uno o más grupos acilamino; viii) uno o más grupos heterocicloalquilo tales como piperacínilo, 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'⁺** 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'⁺** y forma un (hetero)cicloalquilo tal como ciclohexilo;
- **Q⁻** según se define previamente representa preferiblemente un haluro o un mesilato.

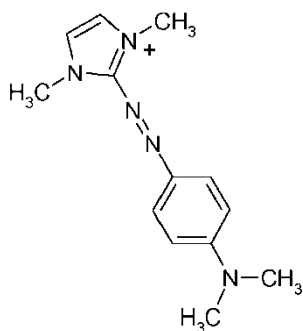
También se pueden mencionar más particularmente los tintes azoicos e hidrazónicos que soportan una carga catiónica endocíclica de fórmulas **(Va)**, **(V'a)**, **(VIa)** y **(VI'a)** según se definen previamente. Más particularmente, los de fórmulas **(Va)**, **(V'a)** y **(VIa)** derivados de los tintes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



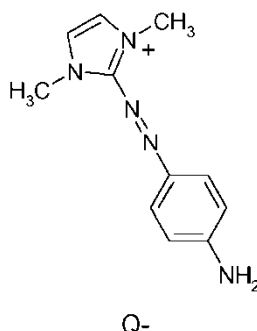
fórmulas **(Va-1)** y **(VIa-1)** con:

- **R¹** que representa un grupo alquilo (C₁-C₄) tal como metilo;
- **R²** y **R³**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), tal como metilo; y
- **R⁴** representa un átomo de hidrógeno o un grupo donante de electrones tal como alquilo (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, alcoxi (C₁-C₈) opcionalmente sustituido, o (di)alquil(C₁-C₈)-amino opcionalmente sustituido en el grupo o 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.

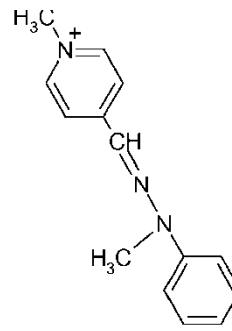
Particularmente, los tintes de la invención se eligen de los de fórmula (IIIa-1) y (IVa-1), particularmente se eligen de Basic Red 51, Basic Yellow 87 y Basic Orange 31 o sus derivados:



Q-
Basic Red 51



Q-
Basic Orange 31



Q-
Basic Yellow 87

5

con Q⁻ según se define previamente, preferiblemente representa 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".

10

Entre los tintes naturales, se pueden mencionar lawsona, juglona, índigo, isatina, curcumina, 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.

15

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

20

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.

25

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, tetrahydroquinolina 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.

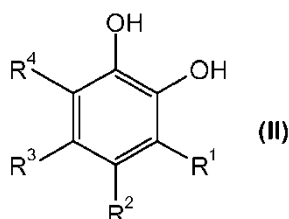
30

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.

35

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:



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 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;
- 10 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.
- 15 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 la cual 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.
- 20 Para los propósitos de la presente invención y a menos que se indique otra cosa:
 - los anillos saturados o insaturados y opcionalmente condensados también 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;
 - 30 - 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;
 - 35 - 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.;
 - 40 - los radicales "*cicloalquilo*" son radicales cicloalquilo C₄-C₈, preferiblemente radicales ciclopentilo y ciclohexilo; los radicales cicloalquilo pueden ser radicales cicloalquilo sustituidos, en particular sustituidos con grupos alquilo, alcoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amina y cetona;
 - los radicales "*alquilo*" o "*alqueno*", cuando están "*opcionalmente sustituidos*", pueden estar sustituidos con al menos un átomo o grupo 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,
 - 45
 - 50

- 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; xi) alquilsulfonilamino (R'-S(O)₂-N(R)-) en el que el radical R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) que 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 o glicosilcarbonilo; xvi) fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xvii) glicosilo; y un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- 20 - 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 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 fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo; xxi) un grupo glicosilo; y xxii) un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- para los propósitos de la presente invención, el término radical "glicosilo" significa un radical derivado de un mono- o polisacárido;
- 55 - los radicales "que contienen uno o más átomos de silicio" son preferiblemente radicales polidimetilsiloxano, polidifenilsiloxano, polidimetilfenilsiloxano o estearoxidimeticona;
- los radicales "heterocíclicos" son radicales que comprenden, en al menos un anillo, uno o más heteroátomos elegidos en particular de O, N y S, preferiblemente O 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 más preferiblemente, los grupos heterocíclicos son grupos condensados, tales como benzofurilo, cromenilo,
- 60

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.

5 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.

10 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.

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

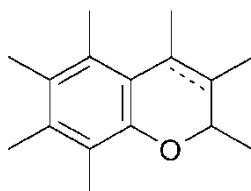
Según otra realización preferida de la invención, la composición que es útil en el procedimiento para teñir fibras queratínicas comprende, como ingrediente a), uno o más ODPs naturales.

20 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 catequina y galato de epicatequina,
- flavonoles, a modo de ejemplo quercetina,
- antocianidinas, a modo de ejemplo cianidina, delfinidina y petunidina,
- 25 - antocianinas o antocianos, a modo de ejemplo mirtillina,
- 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),
- 3,4-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
- 30 - 2,3-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
- 4,5-dihidroxifenilalanina y sus derivados,
- dihidroxicinamatos, tales como ácido cafeico y ácido clorogénico,
- orto-polihidroxicumarinas,
- orto-polihidroxiiisocumarinas,
- 35 - orto-polihidroxicumaronas,
- orto-polihidroxiiisocumaronas,
- orto-polihidroxichalconas,
- orto-polihidroxicromonas,
- quinonas,
- 40 - hidroxixantonas,
- 1,2-dihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,4-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,3-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 2,4,5-trihidroxitolueno y sus derivados,
- 45 - proantocianidias y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,

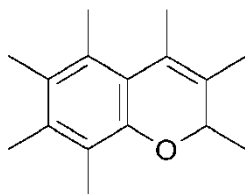
- compuestos de cromano y cromeno,
 - proantocianinas,
 - ácido tánico,
 - ácido elágico,
- 5 - y mezclas de los compuestos precedentes.

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

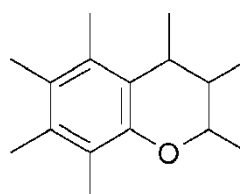


(A)

- 10 representando el enlace endocíclico ---- un enlace sencillo carbono-carbono o también un doble enlace 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:



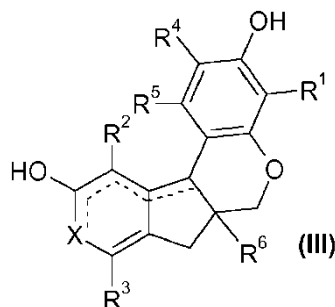
(A1)



(A2)

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

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

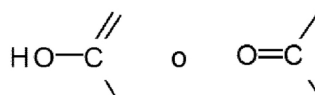


(III)

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;

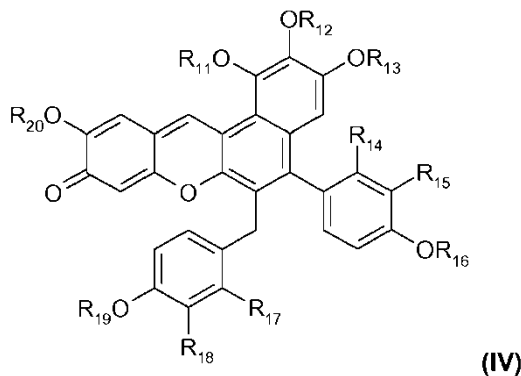
fórmula (III) en la que:

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



- R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , que pueden ser 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):

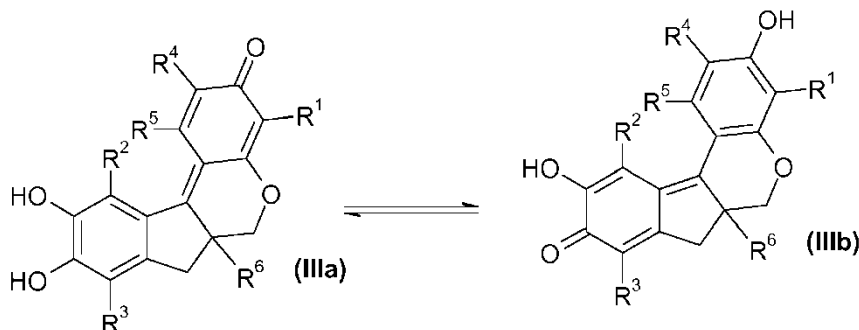


5 y también sus formas tautómeras y/o mesómeras, sus estereoisómeros, sus sales por adición con un ácido o una base cosméticamente aceptables, y sus hidratos;

fórmula (IV) en la que:

- 10
- R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{16} , R_{19} y R_{20} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1 - C_4 , y
 - R_{14} , R_{15} , R_{17} y R_{18} , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical hidroxilo o un radical alcoxi C_1 - C_4 .

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 C_1 - C_{20} , particularmente C_1 - C_{10} , preferiblemente C_1 - C_6 , tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo.

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

25 Los radicales alquilo o alcoxi, cuando están sustituidos, pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente soportado por al menos un átomo de carbono elegido de: i) un átomo de halógeno o ii) un grupo hidroxilo; iii) un grupo alcoxi C_1 - C_2 ; iv) un grupo alcoxi(C_1 - C_{10})-carbonilo; v) un grupo (poli)hidroxil-alcoxi(C_2 - C_4); vi) un grupo amino; vii) un grupo heterocicloalquilo de 5 o 6 miembros; viii) un grupo heteroarilo de 5 o 6 miembros opcionalmente catiónico, preferiblemente imidazolio, opcionalmente sustituido con un radical alquilo (C_1 - C_4), preferiblemente metilo; ix) un radical amino sustituido con uno o dos radicales alquilo C_1 - C_6 idénticos o diferentes que soportan opcionalmente al menos: a) un grupo hidroxilo, b) un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o dos radicales alquilo C_1 - C_3 opcionalmente sustituidos, siendo posible que dichos radicales alquilo formen, con el átomo de nitrógeno al que están 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 - $N^+R'R''R'''$, M' para el que R' , R'' y R''' , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un

30

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 glicosilo; y xx) un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo.

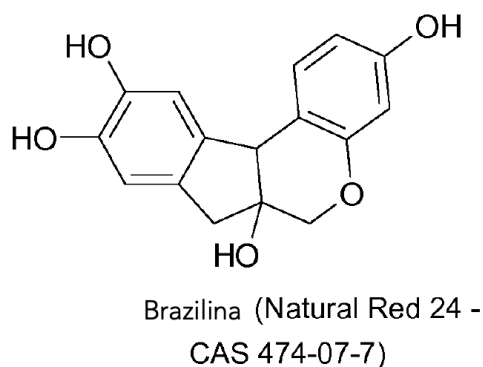
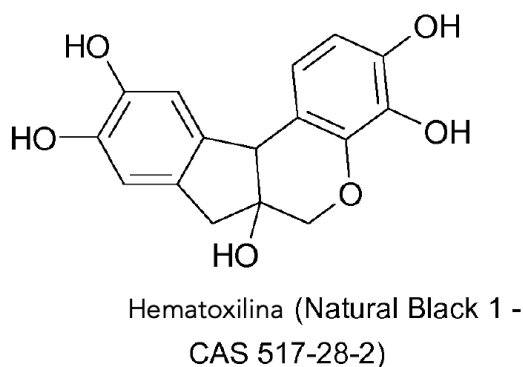
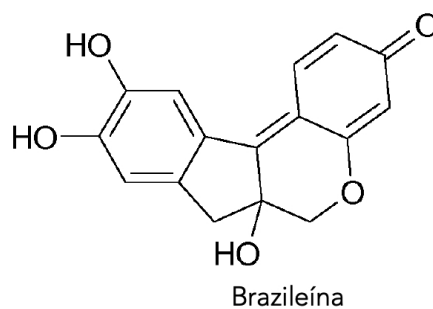
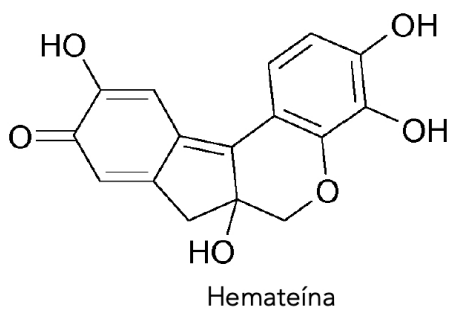
El término "radical glicosilo" significa un radical derivado de un monosacárido o polisacárido.

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

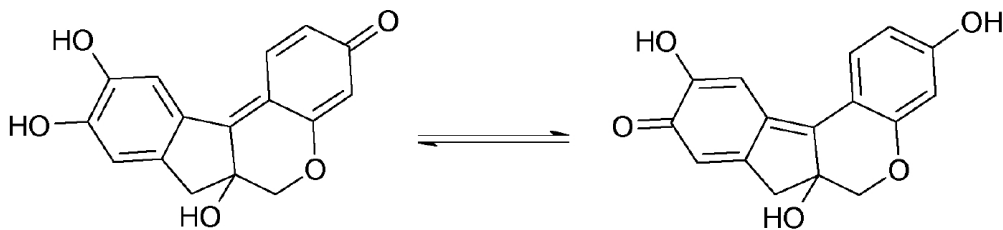
Según una realización particular de la invención, los tintes de fórmula (III) comprenden un radical R₆ que representa un grupo hidroxilo.

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 hematoxilina, hemateína, brazilina y brasileína.



La brasileína 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.



Brazileína

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 u hortalizas que se sabe que son ricas 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 R₁₁ y R₁₃ representan un radical alquilo, preferiblemente metilo.

Preferiblemente, R₁₂, R₁₆, R₁₉ y R₂₀ indican, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, preferiblemente metilo.

Preferiblemente, R₁₄ y R₁₇ indican, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un radical alcoxi, preferiblemente metoxi.

Preferiblemente, R₁₈ y R₁₅ indican, independientemente uno de otro, 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 R₁₂, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₉ y R₂₀ representan cada uno un átomo de hidrógeno. R₁₁ y R₁₃ representan cada uno un radical metilo y R₁₄ representa un radical metoxi.

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

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

- R₁₁ y R₁₃ representan cada uno un radical metilo,
- R₁₇ representa un radical metoxi.

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

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

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

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

15 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.

20 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.

25 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.

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

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

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.

40 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.

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

50 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, robteína, betanidina, pericampilina A, teaflavina, proantocianidina A2, proantocianidina B2, proantocianidina C1,

procianidinas DP 4-8, ácido tánico, purpurogalina, 5,6-dihidroxi-2-metil-1,4-naftoquinona, alizarina, wedelolactona, ácido variegático, ácido gonfídico, ácido xerocómico y carnosol, y extractos naturales que los contienen.

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

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

10 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.

15 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.

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

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

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

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

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.

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

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

35 También se puede hacer uso de mezclas de extractos vegetales.

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

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

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.

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

- 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.

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.

5

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.

10

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.

15

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) la sal o las sales de titanio:

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

20

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.

25

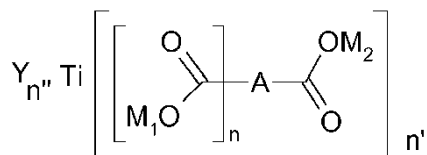
El término "*ácido orgánico*" significa un ácido, es decir un compuesto que es capaz de liberar un catión o protón H⁺ o H₃O⁺, en medio acuoso, que comprende al menos una cadena hidrocarbonada C₁-C₂₀ lineal o ramificada opcionalmente insaturada, o un grupo (hetero)cicloalquilo o (hetero)arilo y al menos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

30

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

35

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



(I-A)

fórmula (I-A) en la que:

40

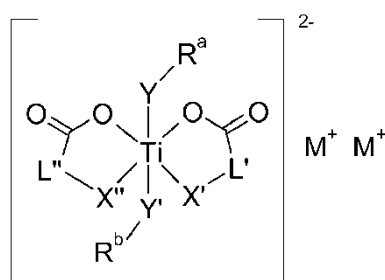
- **A** es idéntico al de la fórmula (I);
- **n**, **n'** y **n''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan 1, 2, 3, 4 y n' + n'' = 6;
- **M₁** y **M₂**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un ion conjugado catiónico tal como un catión de un metal alcalino (Na o K) o de un metal alcalinotérreo (Ca) o un catión orgánico tal como amonio, preferiblemente amonio o un átomo de hidrógeno;

45

- indicando **TiY_{n''}** Ti(OH)_{n''} o Ti(O)_{n''/2} o Ti(OH)_{m₁}(O)_{m₂} con m₁+m₂ = n''.

5 Preferentemente, el radical **A** del compuesto **(I-A)** 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.

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

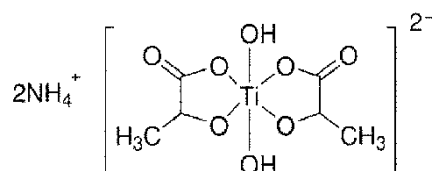


(I-B)

10 fórmula **(I-B)** en la que:

- **L'** y **L''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo (hetero)arileno, alquileo (C₁-C₆) o alquenileno (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;
- 15 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;
- 20 • **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;
- **R^a** y **R^b**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₆), alquenilo (C₂-C₆) o (hetero)arilo; particularmente, **R^a** y **R^b**, que son idénticos, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (C₁-C₄), preferiblemente hidrógeno;
- 25 • **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:



30

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

35 Según una variante ventajosa, el procedimiento de teñido también usa b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula **(I)** según se definen 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.

5 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.

10 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).

15 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.

20 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) el polímero o los polímeros espesantes aniónicos

25 Según la presente invención, el procedimiento de teñido usa c) uno o más polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico, preferiblemente elegido de monómeros que soportan una función ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado que soporta una función ácido monosulfónico.

30 Para los propósitos de la presente invención, el término "polímero espesante" significa un polímero que, cuando se introduce al 1% en peso en una solución acuosa o una solución acuosoalcohólica que contiene 30% de etanol, y a pH 7, o en un aceite elegido de vaselina, miristato de isopropilo o ciclopentadimetilsiloxano, hace posible alcanzar una viscosidad de al menos 100 cps y preferiblemente de al menos 500 cps, a 25°C y a una velocidad de cizalladura de 1 s⁻¹. Esta viscosidad se puede medir usando un viscosímetro de cono/placa (reómetro Haake R600 o similar).

Los polímeros espesantes aniónicos que son útiles en el contexto de la invención pueden ser polímeros asociativos o no asociativos.

35 Se recuerda que los polímeros asociativos son polímeros que son capaces, en un medio acuoso, de asociarse reversiblemente entre sí o con otras moléculas. Su estructura química comprende más particularmente al menos una región hidrófila y al menos una región hidrófoba. El término "grupo hidrófobo" significa un radical o polímero con una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada, que comprende al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 50 átomos de carbono, en particular de 6 a 30 átomos de carbono y más preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono.

40 No asociativos

Entre los polímeros espesantes no asociativos aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico, que se pueden usar, se pueden mencionar homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico reticulados, homopolímeros o copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y sus copolímeros de acrilamida reticulados, homopolímeros de acrilato amónico o copolímeros de acrilato amónico y de acrilamida, solos o sus mezclas.

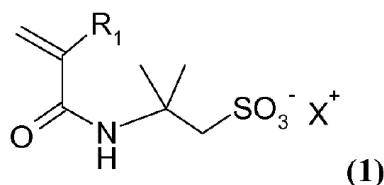
45 Una primera familia de polímeros espesantes no asociativos que es adecuada para el uso está representada por homopolímeros de ácido acrílico reticulados.

Entre los homopolímeros de este tipo, se pueden mencionar los reticulados con un éter de alcohol alílico de la serie sacarina, a modo de ejemplo, los productos vendidos bajo los nombres Carbopol 980, 981, 954, 2984 y 5984 por la compañía Noveon o los productos vendidos bajo los nombres Synthalen M y Synthalen K por la compañía 3 VSA.

50 Los polímeros espesantes aniónicos no asociativos también pueden ser copolímeros de ácido (met)acrílico reticulados, tales como el polímero vendido bajo el nombre Aqua SF1 por la compañía Noveon.

Los polímeros espesantes no asociativos se pueden elegir de homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y sus copolímeros de acrilamida reticulados.

5 En cuanto a estos homopolímeros y copolímeros, que pueden estar parcialmente o totalmente neutralizados, se pueden mencionar polímeros que comprenden de 90% a 99,9% en peso, con relación al peso total del polímero, de unidades de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS®) de fórmula (1) posterior:



en la que X⁺ indica un ion conjugado catiónico, en particular un metal alcalino o alcalinotérreo, o un amonio, preferiblemente amonio, o una mezcla de cationes; R₁ indica un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado tal como metilo, y R₂ indica preferiblemente un átomo de hidrógeno.

10 Más particularmente, los cationes se eligen de metales alcalinos (a modo de ejemplo sodio o potasio), iones amonio opcionalmente sustituidos con de 1 a 3 radicales alquilo, que pueden ser idénticos o diferentes, que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, que soportan opcionalmente al menos un radical hidroxilo, cationes derivados de N-metilglucamina o de aminoácidos básicos, a modo de ejemplo arginina y lisina. Preferiblemente, el catión es un ion amonio o sodio.

15 Por otra parte, el polímero comprende de 0,01% a 10% en peso, con relación al peso total del polímero, de unidades reticuladas derivadas de al menos un monómero que contiene al menos dos insaturaciones etilénicas (doble enlace carbono-carbono).

20 Los monómeros que se reticulan que contienen al menos dos insaturaciones etilénicas se eligen, por ejemplo, de éter dialílico, cianurato de trialilo, maleato de dialilo, (met)acrilato de etilo, éter dialílico de dipropilenglicol, éteres dialílicos de poliglicol, éter divinílico de trietilenglicol, éter dialílico de hidroquinona, tetraaliloxietano, di(met)acrilato de tetra- o dietilenglicol, trialilamina, tetraaliletildiamina, éter dialílico de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, metilénbis(met)acrilamida o divinilbenceno, éteres alílicos de alcoholes de la serie sacarina, u otros éteres alílicos o vinílicos de alcoholes polifuncionales, y también ésteres alílicos de derivados de ácido fosfórico y/o vinilfosfórico, o mezclas de estos compuestos.

25 Para detalles adicionales relativos a estos polímeros, se puede hacer referencia al documento EP 815 828.

Un polímero de este tipo que se puede mencionar especialmente es el homopolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulado y neutralizado vendido por la compañía Clariant bajo el nombre comercial Hostacerin® AMPS (nombre CTFA: poliacrildimetiltauramida amónica).

30 Entre los copolímeros reticulados parcialmente o totalmente neutralizados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de acrilamida, se puede mencionar en particular el producto descrito en el Ejemplo 1 del documento EP 503 853, y se puede hacer referencia a dicho documento en lo relativo a estos polímeros.

35 Como copolímeros reticulados de acrilamida/acrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico, se puede mencionar el copolímero usado en el producto comercial Sepigel 305® (nombre CTFA: poliacrilamida e isoparafina C13-C14 y lauret-7) o el copolímero usado en el producto comercial vendido bajo el nombre Simulgel 600® (nombre CTFA: acrilamida/acriloidimetiltaurato sódico e isohexadecano y polisorbato-80) por la compañía SEPPIC.

De forma similar, la composición puede comprender, como polímeros espesantes aniónicos no asociativos, homopolímeros de acrilato amónico o copolímeros de acrilato amónico y de acrilamida.

40 Entre los homopolímeros de acrilato amónico que se pueden mencionar está el producto vendido bajo el nombre Microsap PAS 5193 por la compañía Hoechst. Entre los copolímeros de acrilato amónico y de acrilamida que se pueden mencionar está el producto vendido bajo el nombre Bozeapol C Nouveau o el producto PAS 5193 vendido por la compañía Hoechst. Se puede hacer referencia especialmente a los documentos FR 2 416 723, US 2 798 053 y US 2 923 692 en cuanto a la descripción y la preparación de estos compuestos.

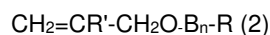
Asociativos

Los polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico también se pueden elegir de polímeros asociativos.

5 Preferentemente, el grupo hidrófobo 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.

Entre los polímeros espesantes asociativos aniónicos que se pueden mencionar están:

10 - (1) los que comprenden al menos una unidad hidrófila que consiste en un ácido vinilmonocarboxílico y al menos una unidad de éter alílico de cadena grasa, más particularmente aquellos cuya unidad hidrófila es un ácido acrílico o un ácido metacrílico o sus mezclas, y cuya unidad de éter alílico de cadena grasa corresponde al monómero de fórmula (2) posterior:



15 en la que R' indica H o CH₃, B indica un radical etilenoxi, n es cero o indica un número entero que varía de 1 a 100, R indica un radical hidrocarbonado elegido de radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo y cicloalquilo, que contienen de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 24 átomos de carbono y aún más particularmente de 12 a 18 átomos de carbono. Una unidad de fórmula (2) que se prefiere más particularmente es una unidad en la que R' indica H, n es igual a 10 y R indica un radical estearilo (C₁₈).

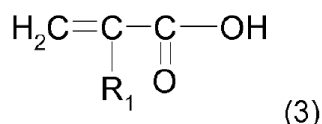
Polímeros asociativos aniónicos de este tipo se describen y preparan según un procedimiento de polimerización en emulsión de la Patente EP-0 216 479.

20 Entre estos polímeros asociativos aniónicos, los que se prefieren particularmente son polímeros formados por de 20% a 60% en peso de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, de 5% a 60% en peso de (met)acrilatos de alquilo inferior, de 2% a 50% en peso de éter alílico de cadena grasa de fórmula (2) y de 0 a 1% en peso de un agente de reticulación que es un monómero polietilénico insaturado copolimerizable bien conocido, a modo de ejemplo ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol o metilénbisacrilamida.

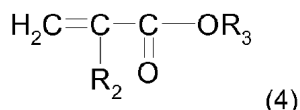
25 Entre los últimos polímeros, los más particularmente preferidos son terpolímeros reticulados de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de éter de alcohol estearílico de polietilenglicol (10 EO) (Estearret-10), en particular los vendidos por la compañía Ciba bajo los nombres Salcare SC80® y Salcare SC90®, que son emulsiones acuosas al 30% de un terpolímero reticulado de ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de éter alílico de estearret-10 (40/50/10);

30 - (2) los que comprenden al menos una unidad hidrófila de tipo ácido monocarboxílico olefínico insaturado, y al menos una unidad hidrófoba de éster alquílico (C₁₀-C₃₀) de tipo ácido carboxílico insaturado.

Estos polímeros se eligen preferiblemente de aquellos en los que la unidad hidrófila de tipo ácido monocarboxílico olefínico insaturado corresponde al monómero de fórmula (3) posterior:



35 en la que R₁ indica H, CH₃ o C₂H₅, es decir unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico, y en el que la unidad hidrófoba de éster alquílico (C₁₀-C₃₀) de tipo ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de fórmula (4) posterior:



40 en la que R₂ indica H o CH₃ o C₂H₅ (es decir, unidades de acrilato, metacrilato o etacrilato) y preferiblemente H (unidades de acrilato) o CH₃ (unidades de metacrilato), indicando R₃ un radical alquilo C₁₀-C₃₀ y preferiblemente C₁₂-C₂₂.

Los ésteres alquílicos (C₁₀-C₃₀) de ácidos carboxílicos insaturados según la invención comprenden, por ejemplo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de dodecilo, y los correspondientes metacrilatos, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de dodecilo.

45 Polímeros aniónicos de este tipo se describen y preparan, por ejemplo, según las patentes US 3 915 921 y US 4 509 949.

Se hará uso más particularmente, entre los polímeros asociativos aniónicos de este tipo, de polímeros formados por una mezcla de monómeros que comprende:

- esencialmente ácido acrílico;

- un éster de fórmula (4) descrita anteriormente en la que R_2 indica H o CH_3 , indicando R_3 un radical alquilo que contiene de 12 a 22 átomos de carbono, y

5 - un agente de reticulación, que es un monómero polietilénico insaturado copolimerizable bien conocido, a modo de ejemplo ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol y metilbisacrilamida.

Entre los polímeros asociativos aniónicos de este tipo que se usarán más particularmente están los que consisten en de 95% a 60% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), de 4% a 40% en peso de acrilato de alquilo C_{10} - C_{30} (unidad hidrófoba) y de 0% a 6% en peso de monómero polimerizable por reticulación, o alternativamente los que consisten en de 98% a 96% en peso de ácido acrílico (unidad hidrófila), de 1% a 4% en peso de acrilato de alquilo C_{10} - C_{30} (unidad hidrófoba) y de 0,1% a 0,6% en peso de monómero polimerizable por reticulación tales como los descritos anteriormente.

Entre dichos polímeros anteriores, los más particularmente preferido según la presente invención son los productos vendidos por la compañía Goodrich bajo los nombres comerciales Pemulen TR1®, Pemulen TR2® y Carbopol 1382®, y aún más preferentemente Pemulen TR1®, y el producto vendido por la compañía SEPPIC bajo el nombre Coatex SX®.

15 También se pueden mencionar polímeros que, además de los monómeros de fórmula (3) y de fórmula (4), contienen uno o más de otros monómeros. Este monómero adicional puede ser especialmente una vinil-lactama y en particular vinilpirrolidona.

Un ejemplo de un polímero que se puede mencionar es el terpolímero de ácido acrílico/metacrilato de laurilo/vinilpirrolidona vendido bajo el nombre Acrylidone LM por la compañía ISP.

- (III) terpolímeros acrílicos que comprenden:

(a) aproximadamente de 20% a 70% en peso de un ácido monocarboxílico que contiene insaturación α,β -monoetilénica

25 (b) aproximadamente de 20% a 80% en peso de un monómero no tensioactivo que contiene insaturación α,β -monoetilénica distinto de (a),

(c) aproximadamente de 0,5% a 60% en peso de un monouretano iniónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohidroxilado con un monoisocianato que contiene insaturación monoetilénica, tal como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0 173 109 y más particularmente el terpolímero descrito en el Ejemplo 3, a saber un terpolímero etoxilado (40 EO) de ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetil-meta-isopropenilbencilisocianato de alcohol behenílico, tal como una dispersión acuosa al 25%.

30 - (IV) copolímeros que comprenden entre sus monómeros un ácido monocarboxílico que contiene insaturación α,β -monoetilénica y un éster de un monoácido carboxílico que contiene insaturación α,β -monoetilénica y de un alcohol graso oxialquileno.

Preferentemente, estos compuestos también comprenden como monómero un éster de un ácido carboxílico α,β -monoetilénicamente insaturado y de un alcohol C_1 - C_4 .

Un ejemplo de un compuesto de este tipo que se puede mencionar es Aculyn 22® vendido por la compañía Röhm & Haas, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquileno.

- (V) Copolímeros anfífilicos que comprenden al menos una unidad de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS®) de fórmula (1) descrita anteriormente y al menos un monómero que soporta un grupo hidrófobo.

40 Estos copolímeros pueden estar reticulados. Cuando están reticulados, los agentes de reticulación se pueden elegir de compuestos poliolefinicamente insaturados usados para la reticulación de polímeros obtenidos mediante polimerización radical. El agente de reticulación se elige más particularmente de dimetacrilato de etilenglicol, tetraaliloxietano, diacrilato de etilenglicol, dialilurea, triacrilato de etilenglicol, dialilurea, triacrilato de trimetilolpropano o metilbisacrilamida, o una mezcla de estos compuestos. Preferiblemente, el agente de reticulación es triacrilato de trimetilolpropano.

45 Preferiblemente, el copolímero o los copolímeros de AMPS® anfífilicos están reticulados con un agente de reticulación, preferiblemente triacrilato de trimetilolpropano.

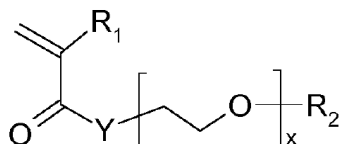
El monómero o los monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico del copolímero contenido en la composición según la invención están en forma libre o están parcialmente o totalmente neutralizados con una base mineral (hidróxido sódico, hidróxido potásico o amoníaco acuoso) o una base orgánica, tal como mono-, di- o trietanolamina, un aminometilpropanodiol, N-metilglucamina, aminoácidos básicos, tales como arginina y lisina, y la mezcla de estos compuestos.

Preferiblemente, el monómero o los monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico según la invención están parcialmente o completamente salificados en la forma de la sal amónica.

55 Preferiblemente, el monómero o los monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico según la invención están completamente salificados, preferiblemente en la forma de la sal amónica.

El copolímero o los copolímeros de AMPS® anfífilos comprenden al menos un monómero que soporta un grupo hidrófobo que es preferiblemente un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos una parte de cadena hidrocarbonada grasa que comprende de 6 a 50 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 30 y más particularmente de 12 a 18 átomos de carbono.

- 5 Este monómero hidrófobo etilénicamente insaturado se elige preferiblemente de los acrilatos o las acrilamidas de fórmula (5):



(5)

- 10 en la que R₁ indica un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, preferiblemente metilo; Y indica O NH; R₂ indica un radical hidrocarbonado hidrófobo que comprende de 6 a 50 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono y aún más preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono; x indica un número que varía de 0 a 100.

Según una realización particular de la invención, en la fórmula (5), Y indica un átomo de oxígeno.

Según una realización particular de la invención, en la fórmula (5), el grupo R₁ representa un metilo.

- 15 Según una realización particular de la invención, x representa un número entero entre 3 y 25, y x es preferiblemente igual a 4.

Según una realización particular de la invención, en la fórmula (5), el grupo R₂ representa un radical alquilo que comprende de 12 a 18 átomos de carbono.

- 20 Según una realización aún más preferida de la invención, en la fórmula (5), Y indica un átomo de oxígeno, el grupo R₁ representa un metilo, el grupo R₂ representa un radical alquilo que comprende de 12 a 18 átomos de carbono, y x representa un número entero entre 3 y 25, y x es preferiblemente igual a 4.

Según una realización particular de la invención, el monómero que soporta un grupo hidrófobo de fórmula (5) es metacrilato de estearilo etoxilado (25 EO), correspondiente al compuesto de fórmula (2) en la que el grupo Y indica O, el grupo R₂ representa un radical alquilo que comprende 18 átomos de carbono y x es igual a 25.

- 25 En particular, el monómero que soporta un grupo hidrófobo se elige de metacrilato de laurilo tetraetoxilado, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo etoxilado (25 EO), y sus mezclas.

Preferiblemente, el monómero que soporta un grupo hidrófobo es metacrilato de laurilo tetraetoxilado.

Según una realización particular de la invención, el monómero que soporta un grupo hidrófobo de fórmula (5) es metacrilato de laurilo tetraetoxilado (4 EO), correspondiente al compuesto de fórmula (5) en la que el grupo Y indica O, el grupo R₂ representa un radical alquilo que comprende 12 átomos de carbono y x es igual a 4.

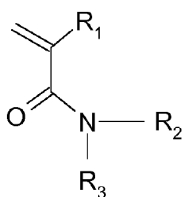
- 30 Según una realización particular de la invención, el copolímero de AMPS® puede comprender al menos un monómero de fórmula (5) en la que x es igual a 0, indicando Y preferiblemente un átomo de oxígeno, representando el grupo R₁ un metilo, y representando el grupo R₂ un radical alquilo que comprende de 12 a 18 átomos de carbono.

En esta realización, el monómero con un grupo hidrófobo es preferiblemente metacrilato de laurilo.

- 35 Según una realización particular, el copolímero de AMPS® comprende al menos un monómero de fórmula (5) en la que x es igual a 0, indicando Y preferiblemente un átomo de oxígeno, representando el grupo R₁ un metilo, y representando el grupo R₂ un radical alquilo que comprende de 12 a 18 átomos de carbono, y al menos un monómero de fórmula (5) en la que Y indica un átomo de oxígeno, el grupo R₁ representa un metilo, el grupo R₂ representa un radical alquilo que comprende de 12 a 18 átomos de carbono, y x representa un número entero entre 3 y 25, y x es preferiblemente igual a 4.

- 40 Preferiblemente, el copolímero de AMPS® comprende, como monómeros que soportan un grupo hidrófobo, metacrilato de laurilo y/o metacrilato de laurilo tetraetoxilado.

Según una realización particular de la invención, el copolímero o los copolímeros de AMPS® también pueden comprender al menos un monómero etilénicamente insaturado que no comprende grupos hidrófobos, preferiblemente correspondiente a la fórmula general (6) posterior:



(6)

en la que R₁ indica un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, R₁ indica preferiblemente un átomo de hidrógeno, R₂ indica un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y R₃ indica un radical alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y R₂ y R₃ indican preferiblemente un metilo.

- 5 El monómero etilénicamente insaturado que no comprende grupos hidrófobos se elige de (met)acrilamidas tales como acrilamida, ácidos (met)acrílicos y sus ésteres ((met)acrilatos), tales como acrilato de 2-hidroxi-etilo, vinilpirrolidonas, N-alquil(C₁-C₄)-acrilamidas y N,N-di-alquil(C₁-C₄)-acrilamidas tales como N,N-dimetilacrilamida.

Preferiblemente, el monómero etilénicamente insaturado que no comprende grupos hidrófobos es N,N-dimetilacrilamida.

- 10 Un copolímero de AMPS® que se puede mencionar es el copolímero de AMPS®/metacrilato de estearilo etoxilado (25 EO), a modo de ejemplo el copolímero vendido bajo la referencia Aristoflex HMS por la compañía Clariant, de nombre INCI copolímero de acriloldimetiltaurato amónico/metacrilato de estearet-25.

- 15 También se puede mencionar el copolímero de AMPS® elegido de los copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, preferiblemente completamente salificado, de N,N-dimetilacrilamida, de metacrilato de laurilo tetraetoxilado y de metacrilato de laurilo, preferiblemente reticulado, a modo de ejemplo el copolímero vendido bajo el nombre Sepimax Zen por la compañía SEPPIC, y de nombre INCI polímero cruzado de poliacrilato 6.

Según una realización preferida, el monómero que soporta un grupo hidrófobo se elige de metacrilato de laurilo tetraetoxilado, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo etoxilado (25 EO), y sus mezclas.

- 20 El polímero o los polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico representan generalmente de 0,01% a 30%, preferiblemente de 0,1% a 20%, mejor aún de 0,1% a 10% en peso y aún más preferentemente de 0,5% a 5% en peso con relación al peso total de la composición que los comprende.

d) el agente o los agentes oxidantes químicos

- 25 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.

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.

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

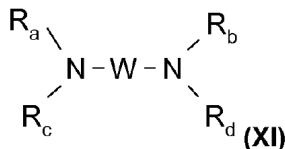
Por otra parte, la composición o las composiciones que comprenden peróxido de hidrógeno o un sistema generador de peróxido de hidrógeno también pueden incluir diversos adyuvantes usados convencionalmente en composiciones para teñir fibras queratínicas según se definen posteriormente.

- 40 Según una realización particular de la invención, el agente o los agentes oxidantes químicos usados representan preferiblemente 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 o los contienen, e incluso más preferentemente de 0,2% a 2,7% en peso.

e) el agente o los agentes basificantes

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

Particularmente, dicho agente se elige de 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 (XI) posterior:



fórmula (XI) en la que W es un radical alquileo (C₁-C₈) divalente opcionalmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo o al menos un radical alquilo (C₁-C₄) y/u opcionalmente interrumpido por 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); 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, 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.

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

a) carbonatos de metales alcalinos (Met₂⁺, CO₃²⁻), de metales alcalinotérreos (Met'²⁺, CO₃²⁻), de amonio ((R"₄N⁺)₂, CO₃²⁻) o de fosfonio ((R"₄P⁺)₂, CO₃²⁻), 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 (C₁-C₆) opcionalmente sustituido tal como hidroxietilo); y

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

➤ R⁺, HCO₃⁻, 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 (C₁-C₆) opcionalmente sustituido, tal como hidroxietilo, y, cuando R' representa un átomo de hidrógeno, el hidrogenocarbonato se conoce entonces como dihidrogenocarbonato (CO₂, H₂O); y

➤ Met'²⁺ (HCO₃⁻)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.

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., por ejemplo, el documento FR 2 814 943). Se pueden mencionar en particular carbonato sódico [497-19-8] = Na₂CO₃, hidrogenocarbonato sódico o bicarbonato sódico [144-55-8] = NaHCO₃, y dihidrogenocarbonato sódico = Na(HCO₃)₂.

Según una realización particularmente ventajosa, el agente o los agentes basificantes e) 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.

El agente o los agentes basificantes 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:

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.

Preferiblemente, el agua se origina al menos a partir de una composición que comprende al menos un compuesto elegido de a) a e) según se definen previamente.

Las composiciones:

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

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

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

15 Los disolventes orgánicos están presentes en proporciones preferiblemente de entre 1% y 40% en peso aproximadamente y aún más preferentemente entre 5% y 30% en peso aproximadamente, con relación al peso total de la composición de tinte.

Los adyuvantes:

20 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 polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico c) según se definen previamente, espesantes minerales u orgánicos distintos de los polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico c) según se definen previamente, y en particular espesantes asociativos poliméricos aniónicos, catiónicos, iniónicos y anfóteros, antioxidantes, penetrantes, sequestradores, fragancias, tampones, dispersantes, agentes acondicionadores, a modo de ejemplo siliconas modificadas o no modificadas volátiles o no volátiles, agentes peliculígenos, ceramidas, agentes conservantes y opacificadores.

30 El procedimiento de teñido de la invención también puede usar, además de los compuestos a), b) y opcionalmente c), al menos otro ácido carboxílico particular de fórmula (I) según se define previamente. Más 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.

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

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

45 Las sales de los ácidos de fórmula (I) pueden ser sales de bases orgánicas o minerales, tales como hidróxido sódico, amoníaco 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 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.

50 Los adyuvantes anteriores están presentes generalmente en una cantidad de cada uno de ellos de entre 0,01% y 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 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 la presente invención, el pH de al menos una de las composiciones cosméticas que comprenden al menos uno de los ingredientes a), b), c) o d) es ácido, es decir 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 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 e) 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 Se entiende que 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 y 2; elegido 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
40 elegidos en particular de OH, y (di)alquil(C₁-C₆)-amino.

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 según se definen previamente, preferiblemente 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 polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de un monómero que soporta una función monoácido orgánico según se definen previamente;
- 50 d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos en particular de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno;

preferiblemente, la composición o al menos una de las composiciones usadas en el 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, más particularmente entre 0,5 y 3,5.

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, preferiblemente uno o más ODPs según se definen previamente, b) una o más sales de titanio orgánicas y opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos según se definen previamente y c) uno o más polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico según se definen previamente; seguida por una segunda etapa en la que se aplica una
10 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 d) uno o más agentes oxidantes químicos

Preferentemente, la composición cosmética aplicada a las fibras queratínicas durante la segunda etapa también comprende d) uno o más agentes oxidantes químicos elegidos especialmente de peróxido de hidrógeno y uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, preferiblemente peróxido de hidrógeno.
15

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.

20 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) y c) según se definen previamente y a continuación, en una segunda etapa, una composición que comprende el ingrediente e) y opcionalmente el ingrediente d) según se definen previamente se aplica a dichas fibras queratínicas, entendiéndose que al menos una de las dos composiciones es acuosa. Preferiblemente, la composición que
25 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.

Para este procedimiento de teñido, el tiempo de espera después de la aplicación para la primera etapa se fija generalmente 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 preferentemente entre 5 y 30 minutos.
30

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 una o más etapas al aplicar a las fibras queratínicas, en una primera etapa, una composición cosmética que comprende:
35

a) uno o más tintes, 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 d);

o también

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

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

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;
45

c) uno o más polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico según se definen previamente;

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

d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno;
50

e) 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:

- preferentemente, la composición que comprende la sal o las sales de titanio 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 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) se aplican conjuntamente a las fibras queratínicas, en particular el cabello, y a continuación, en la segunda etapa, los ingredientes d) y e) se aplican conjuntamente a dichas fibras.

10 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.

15 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.

20 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 e).

25 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.

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

35 El término "secado" significa la acción de evaporar los disolventes orgánicos y/o el agua presentes en una o más composiciones usadas en el procedimiento de la invención, que comprenden o que no comprenden 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.

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

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 mezcladura 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 o "estuche" de teñido de múltiples compartimentos. 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 en polvo a), b), c) y e) según se definen previamente y conteniendo el quinto compartimento una composición oxidante acuosa, tal como agua que comprende d) según se define previamente.

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.

5 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 d) en forma de polvo o en medio acuoso; preferiblemente, la segunda composición es acuosa.

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

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

Las composiciones a), b), c) y opcionalmente d) se mezclan en el momento del uso.

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

20 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.

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

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

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

Ejemplos de teñido

Ejemplo 1:

35 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:

Composición	1	2
Extracto de palo de Campeche que comprende 76% de hematoxilina: a)	4 g	4 g
Dihidroxibis(lactato amónico)titanio(IV) al 50% en peso: b)	12,1 g	12,1 g
Polímero cruzado de acriloidimetiltaurato amónico/metacrilato de estearat-25 (Aristoflex HMS de Clariant) c)	2 g	-
Polímero cruzado de poliacrilato 6 (Sepimax Zen de SEPPIC) c)	-	1,5 g

Composición	1	2
Etanol	15 g	15 g
Ácido láctico	10,1 g	10,1 g
Agua	cs 100 g	cs 100 g
Agente de pH (ácido sulfúrico)	cs pH = 2,3 ± 0,3	cs pH = 2,3 ± 0,3

Composición reveladora:

Composición B	Cantidad
Solución acuosa de peróxido de hidrógeno (50%): d)	1,7 g
Bicarbonato sódico: e)	5 g
L-Arginina: e)	7 g
Fosfato de hidroxipropilalmidón vendido bajo el nombre Structure Zea por Akzo Nobel	5 g
Agua	cs 100 g
Agente de pH (hidróxido sódico)	pH 10 ± 0,3

Mechones de cabello caucásico permanentado que contienen 90% de canas se tratan sucesivamente con:

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

- 5 Después de estos tiempos de espera, los mechones se lavan con champú multivitaminado Elvive, se enjuagan y a continuación se secan bajo un casco.

Resultados del teñido

- 10 Se encuentra que se obtienen mechones 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.

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*).

- 15 *Acumulación de color:*

La variación en la coloración entre los mechones de cabello caucásico natural o permanentado que comprende 90% de canas o de cabello chino que contiene 100% de canas antes y después del tratamiento o teñido, se define mediante (ΔE^*) según la siguiente ecuación:

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

ES 2 778 299 T3

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

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

Cabello	Color	L^*	a^*	b^*	Acumulación ΔE^*
Referencia					
Caucasiano permanentado natural, 90% de canas	-	60,72	1,27	14,65	-
Después de la coloración con la composición 1 y a continuación B	Negro	19,54	0,81	0,27	43,63
Después de la coloración con la composición 2 y a continuación B	Negro	19,12	0,87	0,31	44

Ejemplo 2:

La composición de tinte 3 posterior se prepara según el mismo protocolo que en el Ejemplo 1:

Composición	3
Extracto de palo de Campeche que comprende 76% de hematoxilina: a)	4 g
Dihidroxibis(lactato amónico)titanio(IV) al 50% en peso: b)	10,3 g
Homopolímero de ácido acrílico reticulado (Carbopol 980 de Noveon)	1 g
Etanol	10 g
Alcohol bencílico	5 g
Ácido glicólico	15 g
Agua	cs 100 g
Agente de pH	pH 2 ± 0,2

Composición reveladora:

Composición B	Cantidad
Solución acuosa de peróxido de hidrógeno (50%): d)	1,7 g

Composición B	Cantidad
Bicarbonato sódico: e)	5 g
L-Arginina: e)	7 g
Fosfato de hidroxipropilalmidón vendido bajo el nombre Structure Zea por Akzo Nobel	5 g
Agua	cs 100 g
Agente de pH (hidróxido sódico)	pH 10,3 ± 0,2

Mechones del siguiente cabello:

- cabello caucasiano natural y permanentado que contienen 90% de canas, y
- cabello chino que contiene 100% de canas,

se tratan sucesivamente con:

- 5
- composición 3, que se deja reposar sobre los mechones durante 45 minutos a 40°C y a continuación se enjuaga,
 - composición B, que se deja reposar sobre los mechones durante 15 minutos a 40°C.

Después de estos tiempos de espera, los mechones se lavan con champú multivitaminado Elvive, se enjuagan y a continuación se secan bajo un casco.

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

- 10
- Los parámetros colorimétricos se miden según el protocolo indicado para el Ejemplo 1 anterior, y se obtienen los siguientes resultados:

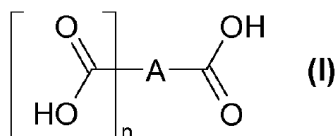
Cabello	Color	L*	a*	b*	Acumulación DE*
Caucasiano natural, 90% de canas	Negro	21,44	0,92	0,14	51,65
Caucasiano permanentado natural, 90% de canas	Negro	21,19	0,53	1,14	48,32
Chino natural, 100% de canas	Negro	23,5	0,88	-0,11	62,62

REIVINDICACIONES

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

- 5 a) uno o más tintes elegidos en particular de tintes de oxidación y tintes directos, de origen sintético o natural, preferiblemente elegidos de orto-difenoles ODPs;
- b) una o más sales de titanio, en las que el titanio en particular tiene el estado de oxidación 2, 3 o 4, preferiblemente el estado de oxidación 4;

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



10

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

- 15 - **A** representa un grupo monovalente cuando *n* tiene el valor 0 o un grupo polivalente cuando *n* es mayor de igual a 1, 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 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 0, 1 o 2;

15

- 20 c) uno o más polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico.

20

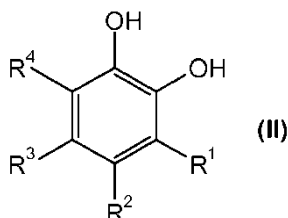
2. Procedimiento de teñido según la reivindicación 1, caracterizado por que al menos una de las composiciones usadas en el procedimiento de teñido está a pH ácido, es decir menor de 7,0, preferiblemente menor de 5, en particular a un pH de entre 0 y 4 inclusive, más particularmente entre 0,5 y 3,5.

3. Procedimiento de teñido según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ingrediente

25 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.

25

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



35

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

40

opcionalmente sustituido, en particular con uno o más grupos hidroxilo o glicosilo, xvii) un radical que contiene uno o más átomos de silicio;

o dos de los sustituyentes soportados por dos átomos de carbono adyacentes $R^1 - R^2$, $R^2 - R^3$, $R^3 - R^4$ o $R^3 - R^4$ 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, R^1 a R^4 forman conjuntamente de uno a cuatro anillos; más particularmente R^2 y R^3 forman un radical pirrolilo o pirrolidinilo condensado al anillo bencénico que soporta los dos hidroxilos.

5. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ODP o los ODPs a) se eligen de:

- flavanoles, a modo de ejemplo catequina y galato de epicatequina,
- flavonoles, a modo de ejemplo quercetina,
- antocianidinas, a modo de ejemplo cianidina, delphinidina y petunidina,
- 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),
- 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,
- orto-polihidroxisocumarinas,
- orto-polihidroxicumaronas,
- orto-polihidroxisocumaronas,
- orto-polihidroxichalconas,
- orto-polihidroxicromonas,
- quinonas,
- hidroxixantonas,
- 1,2-dihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,4-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 1,2,3-trihidroxibenceno y sus derivados,
- 2,4,5-trihidroxitolueno y sus derivados,
- proantocianidias y especialmente las proantocianidinas A1, A2, B1, B2, B3 y C1,
- cromanos y cromenos,
- proantocianinas,
- ácido tánico,
- ácido elágico,
- y mezclas de los compuestos precedentes.

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

6. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ODP o los ODPs se eligen de un derivado o derivados de orto-difenol naturales elegidos de extractos de animales, de bacterias, de hongos, de algas, de plantas y de frutos.

7. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ácido o los ácidos b1) son de fórmula (I), representando A un grupo alquilo (C_1-C_6) monovalente o alquilenos (C_1-C_6)

polivalente opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y representando n un número entero entre 0 y 5 inclusive, 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 se elige de ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico o ácido glicólico.

5 8. 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.

9. 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.

10 10. 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:

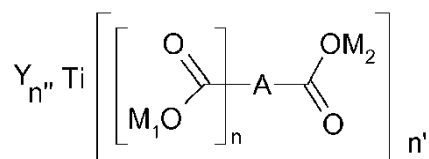
a) al menos una cadena hidrocarbonada C₁-C₂₀ lineal o ramificada opcionalmente insaturada, o un grupo (hetero)cicloalquilo o (hetero)arilo, y

15 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 define 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.

20 11. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ácido o los ácidos b1) son de la fórmula (I) según se define en la reivindicación 1 o 7 y estos ácidos son diferentes del ácido o los ácidos orgánicos de la sal de titanio según se definen en la reivindicación 9 o 10.

12. 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 la fórmula (I-A) posterior:



(I-A)

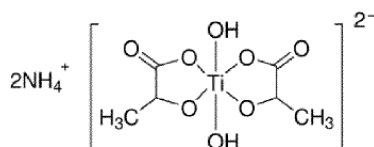
25 fórmula (I-A) en la que:

- **A** es según se define en la reivindicación 1 o 7;
- **n**, **n'** y **n''**, que pueden ser idénticos o diferentes, representan 1, 2, 3, 4 y $n' + n'' = 6$;
- **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;

30 preferiblemente, dicho ácido es un α -hidroxiácido, aún más preferiblemente elegido de ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido cítrico;

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

35 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:



40 13. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero espesante aniónico derivado de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico se elige de polímeros aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado que soporta una función ácido monocarboxílico y/o de al menos un monómero que soporta una función ácido monosulfónico.

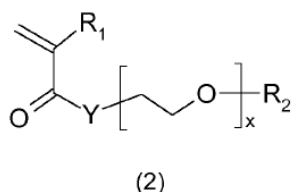
14. Procedimiento de teñido según la reivindicación precedente, caracterizado por que el polímero espesante aniónico se elige de polímeros espesantes aniónicos no asociativos, en particular homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico reticulados, homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y sus copolímeros de acrilamida reticulados, homopolímeros de acrilato amónico o copolímeros de acrilato amónico y de acrilamida, solos o como mezclas, más preferiblemente de homopolímeros de ácido acrílico reticulados.

15. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero aniónico se elige de homopolímeros de ácido acrílico reticulados.

16. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero espesante aniónico derivado de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico se elige de polímeros espesantes aniónicos asociativos, preferiblemente se elige de:

- polímeros que comprenden al menos una unidad hidrófila que consiste en un ácido vinilmonocarboxílico y al menos una unidad de éter alílico de cadena grasa,
- polímeros que comprenden al menos una unidad hidrófila de tipo ácido monocarboxílico olefínico insaturado y al menos una unidad hidrófoba de éster alílico (C₁₀-C₃₀) de tipo ácido carboxílico insaturado,
- terpolímeros acrílicos, copolímeros que comprenden entre sus monómeros un ácido monocarboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y un éster de un ácido carboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado y de un alcohol graso oxialquilenado,
- copolímeros anfífilicos que comprenden al menos una unidad de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS®) y al menos un monómero que soporta un grupo hidrófobo, y
- sus mezclas.

17. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el copolímero espesante aniónico se elige de copolímeros anfífilicos, que preferiblemente están reticulados, que comprenden al menos una unidad de AMPS® y al menos un monómero que soporta un grupo hidrófobo elegido de los acrilatos o las acrilamidas de fórmula (2):



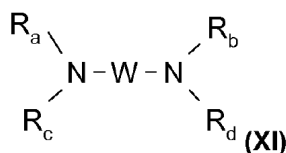
en la que R₁ indica un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, preferiblemente metilo; Y indica O NH; R₂ indica un radical hidrocarbonado que comprende de 6 a 50 átomos de carbono y más preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono y aún más preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono; x indica un número que varía de 0 a 100.

18. Procedimiento de teñido según la reivindicación precedente, caracterizado por que el monómero que soporta un grupo hidrófobo se elige de metacrilato de laurilo, metacrilato de laurilo tetraetoxilado y metacrilato de estearilo etoxilado (25 EO), y sus mezclas.

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero o los polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico representan de 0,01% a 30%, preferiblemente de 0,1% a 20%, mejor aún de 0,1% a 10% en peso y aún más preferentemente de 0,5% a 5% en peso con relación al peso total de la composición que los comprende.

20. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho procedimiento usa d) uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, en particular elegidos de peróxido de hidrógeno o peróxido de urea, preferiblemente peróxido de hidrógeno.

21. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el procedimiento de teñido usa e) uno o más agentes basificantes 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 (XI) posterior:



- fórmula **(XI)** en la que W es un radical alquileo (C₁-C₈) divalente opcionalmente sustituido con al menos un grupo hidroxilo o al menos un radical alquilo (C₁-C₄) y/u opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo, tal como oxígeno o azufre, o por un grupo -N(R_e)-; R_a, R_b, R_c, R_d y R_e, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo (C₁-C₄) o hidroxi-alquilo(C₁-C₄); preferiblemente, W representa un radical propileno; preferiblemente, el agente o los agentes basificantes se eligen de (bi)carbonatos y aminoácidos, solos o como mezclas.
22. Procedimiento de teñido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la composición o las composiciones cosméticas usadas comprenden uno o más disolventes orgánicos elegidos en particular de alcoholes inferiores C₁-C₄, tales como etanol e isopropanol; polioles y éteres poliólicos, tales como 2-butoxietanol, propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, hexilenglicol, y también alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico o fenoxietanol, preferiblemente alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico.
23. 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, especialmente ODPs según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, b) una o más sales de titanio elegidas especialmente de las sales de titanio orgánicas según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 9, 10 y 12, y opcionalmente b1) uno o más ácidos carboxílicos de fórmula **(I)** según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 7 y 11 y c) uno o más polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico según se definen en la reivindicación 1 o 13 a 18; seguido 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 inclusive, que comprende e) uno o más agentes basificantes según se definen en la reivindicación 21; preferentemente, la composición cosmética aplicada a las fibras queratínicas durante la segunda etapa también comprende d) uno o más agentes oxidantes químicos según se definen en la reivindicación 20, elegidos en particular de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno, preferiblemente peróxido de hidrógeno.
24. Procedimiento de teñido según la reivindicación precedente, realizado en diversas 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 6, elegidos especialmente de:
- hemateína, brasileína, ácido gálico o ácido tánico, cuando el procedimiento de teñido no use un agente oxidante químico d);
 - o también
 - hematoxilina o brazilina, cuando el procedimiento de teñido use un agente oxidante químico d);
- b) una o más sales de titanio según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 9, 10 y 12, 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, 7 y 11; y
- c) uno o más polímeros espesantes aniónicos derivados de la polimerización de al menos un monómero que soporta una función monoácido orgánico según se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 13 a 18;
- a continuación, en una segunda etapa, la aplicación a dichas fibras de una composición cosmética que comprende:
- d) opcionalmente uno o más agentes oxidantes químicos elegidos de peróxido de hidrógeno o uno o más sistemas generadores de peróxido de hidrógeno según se definen en la reivindicación 20;
- e) uno o más agentes basificantes elegidos de aminoácidos y (bi)carbonatos, en particular (bi)carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, solos o como mezclas;
- entendiéndose que:
- preferentemente, la composición que comprende la sal o las sales de titanio 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.
25. Composición cosmética para teñir fibras queratínicas, que contiene los compuestos a), b), c) y d) según se definen de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.