

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 958**

51 Int. Cl.:

A61K 8/25 (2006.01)

A61K 8/28 (2006.01)

A61K 8/29 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06727176 .7**

96 Fecha de presentación: **06.04.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1865914**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Tintes oxidantes mejorados para el cabello**

30 Prioridad:

06.04.2005 GB 0506930

10.09.2005 GB 0518504

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

17.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

17.12.2012

73 Titular/es:

THE BOOTS COMPANY PLC (100.0%)
Nottingham NG2 3AA, GB

72 Inventor/es:

FORBES, NEIL ROBERT;
GALLEY, EDWARD y
SHEARD, CHRISTINE

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 392 958 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

Tintes oxidantes mejorados para el cabello

- 5 Esta invención se relaciona con los sistemas de tintes oxidantes mejorados para el cabello, y los métodos de uso de tales composiciones para dar color al cabello.

10 El color del cabello se debe a la presencia de pigmentos de melanina en la corteza del tallo del cabello. Hay dos tipos de pigmentos: eumelanina, un pigmento oscuro que predomina en el cabello negro y el castaño, y feomelanina, un pigmento más claro que se encuentra en el cabello rojo y rubio. La cutícula es una vaina lisa, incolora y translúcida que rodea la corteza. El color que observamos se debe a una combinación de luz que ha atravesado la corteza coloreada y la luz que se reflejan por la cutícula.

15 Durante muchos años el color del cabello se ha alterado usando sustancias naturales y artificiales. Los colorantes modernos para el cabello se pueden agrupar básicamente en seis tipos, descritos como naturales, progresivos, temporales, semi-permanentes, demi-permanentes y permanentes.

20 Los colorantes naturales para el cabello se usan desde los tiempos antiguos para alterar la tonalidad del cabello. La alheña es el colorante natural que más frecuentemente se usa para el cabello. Se usa extensivamente para enrojecer el cabello, el cabello especialmente oscuro, pero el color producido sólo perdura a través de varios lavados con champú. También, los resultados pueden ser algo imprevisibles así como es difícil controlar la concentración.

25 Los colorantes progresivos para el cabello están compuestos de sales metálicas (por ejemplo, plomo o bismuto) las cuales se oxidan para formar compuestos coloreados oscuros durante la exposición al aire.

30 Los colorantes temporales para el cabello son tintes ácidos que no penetran el tallo del cabello en ningún grado significativo, y generalmente se lavan del cabello después de uno o dos lavados. Ellos afectan la manera en la que la cutícula refleja la luz, y ellos tienden a hacer el aspecto del cabello opaco. Los ejemplos incluyen los tintes como Rojo Ponceau y Amarillo Ácido C.I.

35 Los tintes semi-permanentes para el cabello, conocidos a menudo como tintes directos, son moléculas pequeñas que pueden atravesar fácilmente la cutícula hacia la corteza y sin dañar las escamas de la cutícula. Aunque esto permite una mayor durabilidad que los tintes temporales, los tintes también se pueden lavar fácilmente, y típicamente perduran hasta aproximadamente 6-8 lavados. Dado que no se usa ningún agente blanqueador, no es posible aclarar el cabello usando los tintes semi-permanentes. Ejemplos de tales tintes incluyen el Azul HC 2 y el Naranja HC 1.

40 Los tintes permanentes para el cabello, también denominados tintes oxidantes para el cabello, generalmente se comercializan como estuches de dos componentes. Un componente contiene moléculas del precursor del tinte que son suficientemente pequeñas para penetrar hasta el tallo del cabello. El otro componente, el cual se puede describir como la loción desarrolladora contiene un agente oxidante, por ejemplo, peróxido de hidrógeno. Los dos componentes se mezclan inmediatamente antes de la aplicación al cabello. Las moléculas del precursor y del agente oxidante se difunden hacia el tallo del cabello donde el agente oxidante comienza una cascada de reacciones, que causa que las moléculas del tinte se combinen para formar dímeros, trímeros y moléculas más grandes coloreadas. El aumento en el tamaño molecular significa que los tintes se entranpan bajo la cutícula de cabello, y no se lavarán. Además de iniciar la reacción de polimerización, el agente oxidante blanquea la melanina natural del cabello, y por tanto se pueden alcanzar colores más claros que el color original.

45 Otra parte integral del sistema de tinte permanente para el cabello es un material alcalino, normalmente amoníaco el cual se usa para levantar la cutícula del cabello que permite a las moléculas precursoras del tinte penetrar más fácilmente. Además, es necesario un pH alcalino para que el peróxido de hidrógeno se degrade para producir oxígeno. Además, variando el pH se pueden variar las proporciones relativas de las reacciones de polimerización entre las moléculas del tinte y así influenciar en la tonalidad del color del cabello producida. El álcali se incluye normalmente en la composición que contiene las moléculas de precursor del tinte.

55 La formación del color depende de los precursores y los tintes directos presentes, del pH, y de la duración del contacto de la composición del tinte para el cabello con el cabello. El color logrado por un colorante permanente para el cabello es relativamente de larga duración, aunque se desvanece con el tiempo (se nota típicamente después de 20-24 lavados), y por tanto el tiempo de re-aplicación normalmente se rige por el deseo de reforzar el color, así como la emergencia de nuevas raíces no coloreadas.

60 Los colorantes demi-permanentes son muy similares a los colorantes permanentes, excepto que se usan niveles más bajo

de peróxido de hidrógeno y no se usa amoníaco, lo que significa que los productos son más suaves, pero menos durables. Típicamente, el color perdura entre 12 y 24 lavados.

5 En el contexto de la presente invención por "tinte oxidante para el cabello" se entiende un sistema de tinte demi-permanente o permanente que incluye un agente oxidante.

Los colorantes semi-permanentes, demi-permanentes y permanentes para el cabello se describen en Estados Unidos como colorantes de Nivel 1, 2 y 3 respectivamente.

10 Los tintes permanentes para el cabello se pueden usar individualmente o, más comúnmente, en combinación con otros tintes (a veces hasta aproximadamente 10). Los tintes que reaccionarán entre ellos para formar los colores se conocen como "bases" (o "intermediarios primarios"), el mejor conocido de los estos es la *p*-fenilendiamina (PPD). Las bases se pueden combinar para producir colores diferentes. Hay otro grupo de tintes que se combinarán con las bases para formar moléculas coloreadas, pero los cuales no pueden formar colores en ausencia de una o más bases. Estos tintes se denominan "acopladores" (o "modificadores del color"). Todos los tintes convencionales permanentes para el cabello
15 contienen al menos una base.

20 Las siguientes tablas muestran algunas bases y acopladores usados comúnmente (J. F. Corbett, *Hair colorants: chemistry and toxicology*, H. Butler (ed). Weymouth: Micelle Press, 1998), aunque debe destacarse que existen otros numerosos tintes para el cabello no enumerados los cuales se usan menos frecuentemente.

Base	Color del cabello
<i>p</i> -Fenilendiamina	Marrón oscuro / negro
2,5-Diaminotolueno	Marrón rojizo
2-Cloro- <i>p</i> -fenilendiamina	Gris oscuro-negro
N-Fenil- <i>p</i> -fenilendiamina	Gris oscuro / negro
N,N-Bis(2-hidroxietilo)- <i>p</i> -fenilendiamina	Marrón
3-Metil-4-aminofenol	Marrón
2-β-Hidroxietilo- <i>p</i> -fenilendiamina	Marrón
<i>p</i> -Aminofenol	Caoba claro
N-Metil- <i>p</i> -aminofenol	Rubio claro
Acoplador	Color del cabello con base
Resorcinol	(A) marrón verdoso; (C) amarillo-gris
4-Clororesorcinol	(A) marrón verdoso
2-Metilresorcina	(A) amarillo marrón; (C) gris-violeta
1-Naftol	(A) púrpura; (B) azul
2-Metil-1-naftol	(A) azul-violeta, (C) rojo
1,5-Dihidroxinaftaleno	(A) azul-gris
1,7-Dihidroxinaftaleno	(A) violeta
5-Hidroxibenzodioxano	—
2,5-Dihidroxi-4-metilpiridina	—
<i>m</i> -Aminofenol	(A) magenta / marrón
4-Amino-2-hidroxitolueno	(A) magenta; (C) naranja-rojo
5-(2-Hidroxietilo)amino-2-metilfenol	(C) naranja-rojo
6-Hidroxibenzomorfolina	—
<i>m</i> -Fenilendiamina	(A) azul; (B) verde-azul

Base	Color del cabello
2,4-Diaminofenoxietanol	(A) violeta-azul; (C) rojo oscuro
2,6-Diaminopiridina	(A) azul
3,3'-Dihidroxidifenilamina	—
o-Aminofenol	
A=p-Fenildiamina B=N,N-Bis(2-hidroxietyl)-p-Fenilendiamina C=p-Aminofenol	

5 Existen ventajas claras para usar un tinte oxidante para el cabello en lugar de un tinte para el cabello natural, progresivo o semi-permanente, principalmente por la duración de tiempo o el número de lavados para los cuales el cabello es coloreado. El color del cabello también puede ser más consistente.

10 Sin embargo, el uso de tintes oxidantes para el cabello también se acompaña de varias desventajas. Los agentes oxidantes pueden destruir los enlaces disulfuro en la queratina del cabello, y el uso tan regular de tintes oxidantes para el cabello puede conllevar eventualmente a que la proteína del cabello se debilite hasta que el cabello se rompe.

15 El intervalo de colores que se pueden producir por los tintes oxidantes para el cabello actuales está limitado por el número de moléculas base disponible. En particular, las tonalidades rojas permanentes son difíciles de alcanzar usando las combinaciones convencionales de tintes oxidantes, y tienden a ser lavadas rápidamente.

20 Además, se ha especulado que un número de tintes permanentes para el cabello se asocian con riesgos de salud. Algunos son alérgenos conocidos (donde se usa un número de tintes comunes de oxidación, la frase "puede causar una reacción alérgica" debe mostrarse en el envase), y algunos se han relacionado con el cáncer, aunque el debate continúa. El tinte de mayor preocupación con relación a la salud es la PPD, y los productos que contienen este tinte deben mostrar la declaración "contiene fenilendiaminas". A veces se reclama que los tintes más oscuros, los cuales son químicamente similares a los alquitranes carcinogénicos del carbón son los menos seguros, pero desafortunadamente es difícil producir colores oscuros permanentes sin el uso de PPD. El uso de PPD se prohibió previamente en Francia y Alemania, donde se usó en cambio una base alternativa (2,5-diaminotolueno), aunque la prohibición ha sido levantada ya.

25 Los tintes permanentes para el cabello usan amoníaco, y esto se debe declarar en el producto envasado. El amoníaco tiene un olor desagradable, y también puede dañar el cabello. El levantamiento de las escamas de la cutícula para la penetración por el agente oxidante es en sí mismo un proceso potencialmente perjudicial. El uso repetido de colorantes permanentes para el cabello puede dejar las escamas permanentemente levantadas y perturbar el contenido de humedad del cabello, dejándolo débil y quebradizo con poco brillo o lustre.

30 Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones mejoradas de tintes oxidantes para el cabello que no contengan moléculas de tinte que causen preocupaciones de seguridad o toxicológicas asociadas con ellas. Las composiciones de tintes oxidantes para el cabello que evitan el uso de amoníaco u otros materiales alcalinos agresivos, y que producen un color que no se desvanece, presentarían claramente una ventaja significativa sobre la técnica anterior.

35 Además, existe una necesidad por composiciones oxidantes de tintes para el cabello que produzcan un mayor intervalo de colores, en particular colores rojos.

40 Se inventó una forma mejorada de composición oxidante de tinte para el cabello, la cual supera o sustancialmente mitiga las desventajas anteriormente mencionadas y/u otras de la técnica anterior. Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un sistema oxidante de tinte para el cabello que comprende un tinte para el cabello, un compuesto de organotitanato y un agente oxidante

45 Por "organometálico" en el contexto de la presente invención se entienden los compuestos en los cuales hay una interacción de enlace entre uno o más grupos orgánicos o moléculas y un grupo principal, o átomo de metal de transición, lantánido o actínido, o metaloide (por ejemplo boro, silicio o germanio). Una molécula organometálica es normalmente una que contiene un enlace metal-carbono. Sin embargo, en este contexto, también incluimos compuestos en los que la interacción del enlace está entre uno o más de otros átomos en el fragmento orgánico, por ejemplo, los átomos de oxígeno. Tales compuestos organometálicos pueden incluir *entre otros*, representantes de las siguientes clases: hidruros moleculares de metal, alcóxidos metálicos, tiolatos, amidas, y fosfuros, y quelatos metálicos.

El sistema de tintes oxidante para el cabello según la invención es principalmente ventajoso porque la inclusión del compuesto de organotitanato permite producir diferentes colores y tonalidades permanentes para el cabello sin el uso de moléculas de tinte que pueden ser no seguras o tóxicas (por ejemplo, PPD). También se pueden producir composiciones de tintes permanentes para el cabello más seguras sin el uso de amoníaco u otros materiales alcalinos nocivos. Estos sistemas según la presente invención también pueden producir colores más intensos que las combinaciones de tintes oxidantes estándares, y los colores pueden ser de mayor duración (incluso sin el uso de amoníaco). Estos sistemas de tintes para el cabello pueden no necesitar ser frecuentemente aplicados para mantener el mismo color, lo cual es más conveniente para el usuario, ahorrando gastos y reduciendo el potencial por daño del cabello asociado con el uso repetido de agentes oxidantes. Los sistemas según la invención pueden ser más suaves y benévolos en el cabello y su uso puede conllevar por consiguiente a un menor daño del cabello.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para colorear el cabello, dicho método involucra la aplicación al cabello de un tinte para el cabello, un compuesto de organotitanato y un agente oxidante.

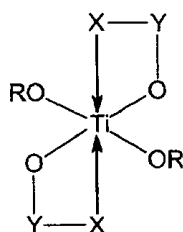
El tinte para el cabello, el compuesto de organotitanato y el agente oxidante pueden estar contenidos en una sola formulación, o en dos o tres formulaciones separadas.

Preferentemente, el sistema de tinte para el cabello comprende dos formulaciones separadas una de las cuales contiene el tinte para el cabello y la otra contiene al agente oxidante. El compuesto de organotitanato puede incluirse en la formulación que contiene el tinte para el cabello, o en la formulación que contiene al agente oxidante.

Las formulaciones separadas pueden aplicarse separadamente al cabello, de modo que se mezclen en el cabello, o más preferentemente, las formulaciones separadas se pueden pre-mezclar por el usuario inmediatamente antes de la aplicación al cabello.

Los organotitanatos preferidos son tetraalquil titanato o compuestos de titanato quelato de las siguientes fórmulas generales:

tetraalquil titanato : $Ti(OR)_4$
titanato quelato:



en la cual

R es un ligando,

X representa un grupo funcional que contiene oxígeno o nitrógeno, y

Y representa una cadena de dos o tres carbono.

Cuando el organotitanato contiene al menos un ligando representado por R, preferentemente cada R representa un grupo alquilo de C_{2-20} de cadena lineal o ramificada. Los ligandos representados por R en el agente de unión pueden ser iguales o diferentes.

Los ejemplos específicos de tetraalquil titanatos adecuados incluyen, pero no se restringen a, tetraisopropiltitanato (disponible bajo el nombre comercial TYZOR TPT de DuPont de Nemours y Compañía, LLC), tetra-n-butiltitanato (disponible de DuPont bajo el nombre comercial TYZOR TnBT), tetrakis(2-etilhexil) titanato (disponible como el TYZOR TOT de DuPont), diisopropildiisosteartitanato u otros materiales que pueden describirse por la fórmula general $Ti(OR)_4$.

Los ejemplos específicos adecuados de quelatos de titanato incluyen, pero no se restringen a, titanato quelato de acetilacetato (disponible de DuPont bajo el nombre comercial TYZOR TPT), titanato quelato de etil acetoacetato (disponible de DuPont como TYZOR DC), titanato quelato de diisopropil di-trietanolamino (disponible de DuPont como TYZOR TE), titanato quelato del ácido láctico (sal de amonio) (disponible de DuPont como TYZOR LA) u otros materiales que se pueden describir por la fórmula general anterior.

Más preferentemente el tinte para el cabello será una mezcla de una base y un acoplador. Una combinación particularmente preferida de base y acoplador es p-aminofenol y 5-amino-o-cresol.

La concentración del organotitanato típicamente estará en exceso de 0,0001 % en peso del sistema general (es decir, según se aplica al cabello), más comúnmente en exceso de 0,001 % en peso del sistema general, y preferentemente en exceso de 0,05% en peso del sistema general. La concentración del organotitanato es preferentemente menor que 10% en peso del sistema general, y preferentemente menor que 1 % del sistema general. La concentración del organotitanato puede estar por lo tanto en el intervalo de 0,0001 % a 10% en peso del sistema general, con mayor preferencia 0,001 % y 1 % y con la máxima preferencia 0,05% a 1 % en peso del sistema general.

El tinte para el cabello utilizado en la presente invención puede ser una o más bases, uno o más acopladores, o una mezcla de bases y acopladores. Preferentemente el tinte para el cabello se seleccionará del grupo que consiste de bases que incluyen *p*-fenilendiamina, 2,5-diaminotolueno, 2-cloro-*p*-fenilendiamina, *N*-fenil-*p*-fenilendiamina, *N,N*-bis(2-hidroxietil)-*p*-fenilendiamina, 3-metil-4-aminofenol, 2-β-hidroxietil-*p*-fenilendiamina, *p*-aminofenol y *N*-metil-*p*-aminofenol, y acopladores que incluyen resorcinol, 4-clororesorcinol, 2-metilresorcinol, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, 5-hidroxibenzodioxano, 2,5-dihidroxi-4-metilpiridina, *m*-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 6-hidroxibenzomorfolina, *m*-fenilendiamina, 2,4-diaminofenoxietanol, 2,6-diaminopiridina, 3,3'-dihidroxidifenilamina o-aminofenol y 2-metil-5-amino-6-clorofenol.

Con mayor preferencia el tinte para el cabello será una mezcla de una base y un acoplador. Una combinación particularmente preferida de base y acoplador es *p*-aminofenol y 5-amino-o-cresol.

Los niveles de uso máximo para todos los tintes oxidantes permitidos se especifican en las Regulaciones para Productos Cosméticos (Seguridad) 2004 en el momento de escritura, y se deben adherir a estas. Generalmente, la concentración del tinte para el cabello típicamente estará en exceso de 0,001 % en peso del sistema general (es decir, según se aplica al cabello), y preferentemente en exceso de 0,01 % en peso del sistema general. La concentración del tinte para el cabello es preferentemente menor que 10% en peso del sistema general, más comúnmente menor que 5% y preferentemente menor que 3%. La concentración del tinte para el cabello puede estar por lo tanto en el intervalo de 0,001 % a 10% en peso del sistema general, con mayor preferencia 0,01 % y 5% en peso del sistema general.

El agente oxidante es preferentemente peróxido de hidrógeno. Alternativamente, la formulación puede comprender un compuesto que, en el uso, es capaz de generar peróxido de hidrógeno. Los ejemplos de la última clase de compuestos incluyen peróxido de urea (peróxido de carbamida), persulfato de amonio y peróxido de cinc.

Los niveles de uso máximo para el peróxido de hidrógeno, y compuestos que liberan peróxido de hidrógeno (por ejemplo peróxido de cinc), están limitados bajo las Regulaciones para Productos Cosméticos (Seguridad) 2004 en el momento de escritura, y estos límites se deben adherir a esta. Otros agentes oxidantes pueden o no pueden tener los límites legales especificados. Otros agentes oxidantes pueden o no tener límites legales especificados. Generalmente, la concentración de agentes oxidantes típicamente estará en exceso de 0,01 % en peso del sistema general (es decir, según se aplica al cabello), más comúnmente en exceso de 1 % en peso del sistema general, y preferentemente en exceso de 3% en peso del sistema general. La concentración de los agentes oxidantes es preferentemente menor que 15% en peso del sistema general, y preferentemente menor que 10%. La concentración de los agentes oxidantes puede estar por lo tanto en el intervalo de 0,01% a 15% en peso del sistema general, con mayor preferencia 1 % y 10% y con la máxima preferencia 3% a 10% en peso del sistema general.

Como uno puede imaginar, la cascada de reacciones entre un agente oxidante y el tinte es compleja, particularmente cuando se usa una combinación de bases y acopladores. No sorprende por consiguiente que, en muchos tintes permanentes convencionales para el cabello las estructuras de las moléculas conjugadas finales no se entiendan totalmente. Los tintes para el cabello se formulan rutinariamente para un color específico por lo que es esencialmente una aproximación de prueba y error.

Se encontró que las formulaciones de la presente invención producen colores más intensos, mucho más duraderos y nuevos colores y tonalidades comparado con los tintes oxidantes convencionales de cabello. Además, esto se logra sin el uso de tintes que pueden ser inseguros o tóxicos (por ejemplo, PPD), y sin usar amoníaco (o un material alcalino agresivo equivalente).

Se demostró que cuando se adicionan organotitanatos a los sistemas de tinte permanentes para el cabello, el color resultante se puede intensificar. Por "intensidad" del color se entiende, en el contexto de la presente solicitud, el grado de saturación o croma (según el sistema Munsell de color). Se podría pensar que una intensidad mayor de color pudiera deberse a más tinte remanente en el cabello después de lavar. Sin embargo, la propia solución del tinte es visiblemente más intensa en color después que ha pasado algún tiempo, sugiriendo que se afecta la formación del propio cromóforo. Si el mecanismo simplemente fuera uno en el cual el tinte se une más fuertemente al cabello sería muy difícil de explicar el incremento en la intensidad del color de la solución.

- 5 Cuando los organotitanatos se adicionan a un sistema de tinte permanente la tonalidad cambia significativamente. Por "tonalidad" nos referimos al atributo de un color por el cual se reconoce como rojo, púrpura, verde, etc., y el cual aproximadamente corresponde a su longitud de onda dominante. Si la acción del organometálico fuera simplemente unir más tinte al cabello se esperaría que afectase la intensidad pero no la tonalidad.
- 10 En los sistemas de tinte permanente convencionales debe estar presente un tinte base para que se forme el color. Los tintes acopladores adicionales también pueden estar presentes, pero los acopladores no se usan sin al menos una base. Sorprendentemente, se encontró que los sistemas de tinte para el cabello de la presente invención que contienen sólo moléculas de tintes acopladores (y ninguna base) en la mezcla con un organotitanato y un agente oxidante generan colores intensos. Las tonalidades que se tienen hasta ahora que sólo son posibles mediante el uso de bases, PPD, (o sus derivados), se pueden formar sin PPD o cualquier otra base potencialmente tóxica.
- 15 Sorprendentemente, los sistemas oxidantes de tinte para el cabello de la presente invención no requieren la inclusión de un material alcalino adicional. En particular, los sistemas de la presente invención no requieren de amoníaco para desempeñarse como colorantes permanentes mejorados para el cabello. La adición de un organometálico mejora la durabilidad del color, incluso comparado con un sistema oxidante convencional de tinte para el cabello que contiene amoníaco.
- 20 Los sistemas que no contienen amoníaco son particularmente ventajosos porque pueden ser más suaves, causando menos daño al cabello, pueden tener un olor más agradable, y pueden ser generalmente más agradables para usar. Sin embargo, en algunas modalidades de la invención el uso de un material alcalino, por ejemplo, amoníaco, puede ser deseable. El amoníaco se puede incluir a niveles comparables con los niveles usados en el tinte oxidante convencional para el cabello o, más preferentemente, el amoníaco puede estar presente en cantidades más pequeñas.
- 25 Los sistemas de la presente invención son adecuados para proporcionar beneficios estéticos o terapéuticos adicionales al cabello vía la incorporación de otros ingredientes adecuados incluyendo los acondicionadores, antioxidantes, agentes humectantes, proteínas, aminoácidos, vitaminas, aceites esenciales, agentes de brillo, agentes protectores solares, activos de anti-caspa, perfumes y auxiliares de deslizamiento, por ejemplo, siliconas.
- 30 Las formulaciones usadas en la presente invención comprenden un portador aceptable del tinte para el cabello, los organotitanatos y cualquier ingrediente beneficioso adicional. La selección de los portadores adecuados se basa en el tipo del producto intencional y las propiedades estéticas y sensoriales deseadas. El portador y las formulaciones se pueden formular de varias maneras incluyendo, pero sin limitarse a, emulsiones, que incluyen las emulsiones aceite-en-agua, agua-en-aceite, agua-aceite-agua, aceite-agua-aceite, agua-en-silicona y aceite-en-agua-en-silicona.
- 35 En estos tipos de formulación, el intervalo de ingredientes en el portador aceptable puede ser amplio. Tales ingredientes son típicamente surfactantes, espesantes, agentes secuestrantes, ceras, aceites, siliconas, agentes gelificantes, agentes para perlado, agentes para ajuste de pH, emulsionantes, conservantes, perfumes y colorantes.
- 40 Las formulaciones también pueden incluir un surfactante tal como sales cosméticamente aceptables de sulfatos de alquil éter (tales como laureth sulfato de amonio o laureth sulfato de sodio), alquil y alquilamidoalquil betaínas (tales como cocamidopropil betaína), alcoholes etoxilados, polietilenglicol carboxilatos, sales de alquil sulfato aceptadas (tales como lauril sulfato de amonio o lauril sulfato de sodio), sulfosuccinatos (tales como laureth sulfosuccinato disódico), anfoacetatos y anfodiaceatos (tales como cocoanfodiaceatos disódicos), alquilglucósidos y alcohol sulfonatos.
- 45 Las formulaciones también pueden incluir un espesante o un agente controlador de la viscosidad como un óxido de amina, polímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno (por ejemplos, aquellos disponible de BASF Wyandotte bajo el nombre comercial "Pluronic" RTM), alcoholes grasos etoxilados, derivado celulósicos (como la hidroxipropilmetil celulosa), sal (NaCl), amidas de ácido ftálico, alcoholes polivinílicos y los alcoholes grasos, adecuadamente en una cantidad de aproximadamente 0,5% a 10% en peso de la formulación.
- 50 Las formulaciones pueden incluir además agentes gelificantes tales como PVM, MA o un polímero entrecruzado de decadieno (disponible bajo el nombre comercial Stabizez 06), adecuadamente en una cantidad de aproximadamente 0.1% a 2,0% en peso de la formulación.
- 55 Los agentes secuestrantes se pueden adicionar a las formulaciones, como el ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA) y sales de este, adecuadamente en una cantidad de aproximadamente 0,005% a 0,5% en peso de la formulación.
- 60 También se pueden incluir en las formulaciones ceras tal como la manteca de cacao, adecuadamente en una cantidad de aproximadamente 0,01% a 1,0% en peso de la formulación.

Se pueden incluir agentes de perlado, por ejemplo, monoetanolamina esteárica, adecuadamente en una cantidad de aproximadamente 0,01% a 10% en peso de la formulación.

5 El pH de las formulaciones está preferentemente en el intervalo de 8 a 12, más preferentemente pH 9 a 10,5. Para alcanzar esto, la formulación puede necesitar ser tamponada usando medios bien conocidos en la técnica, tal como un sistema que comprende ácido succínico, ácido láctico, ácido cítrico y las sales aceptables de estos, ácido fosfórico, y sales mono- o disódicas de fosfato y carbonato de sodio. El pH se puede ajustar con un agente como el hidróxido de sodio, aminometil propanol, trietanolamina y potasa cáustica, adecuadamente en una cantidad de aproximadamente 0,01% a 10% en peso de la formulación. Los ligandos del organotitanato pueden afectar el pH de la formulación y por consiguiente el requisito de tamponado. Por ejemplo, la liberación de trietanolamina en la hidrólisis de Tyzor TE aumentará el pH de un sistema de tinte para el cabello.

15 Si la formulación está en forma de una emulsión, los emulsificantes que se usan pueden ser cualquier emulsificante conocido en la técnica para el uso en emulsiones agua-en-aceite o de aceite-en-agua, ejemplos de los cuales siguen:

- a) sesquioleatos como el sesquioleato de sorbitán, disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Arlacel 83 (ICI), o sesquioleato de 2- poliglicerilo;
- 20 b) ésteres etoxilados de derivados de aceites naturales como el éster polietoxilado del aceite de ricino hidrogenado disponible comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Arlacel 989 (ICI);
- c) emulsificantes de silicona como los poliols de silicona disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial de ABIL WS08 (Th. Goldschmidt AG);
- d) emulsificantes aniónicos como jabones de ácidos grasos, por ejemplo, estearato de potasio y sulfatos de ácidos grasos, por ejemplo, cetostearyl sulfato de sodio disponible comercialmente bajo el nombre comercial de Dehydag (Henkel);
- 25 e) alcoholes grasos etoxilados, por ejemplo, los emulsificantes disponibles comercialmente bajo el nombre comercial de Brij (ICI);
- f) ésteres de sorbitán, por ejemplo, los emulsificantes disponibles comercialmente bajo el nombre comercial Span (ICI);
- 30 g) ésteres de sorbitán etoxilados, por ejemplo, los emulsificantes disponibles comercialmente bajo el nombre comercial de Tween (ICI);
- h) ésteres etoxilados de ácidos grasos como los estearatos etoxilados, por ejemplo, los emulsificantes disponibles comercialmente bajo el nombre comercial de Myrj (ICI);
- i) los mono-, di -, y triglicéridos etoxilados, por ejemplo, los emulsificantes disponibles comercialmente bajo el nombre comercial de Labrafil (Alfa Chem.);
- 35 j) las ceras auto-emulsificables no iónicas, por ejemplo, la cera disponible comercialmente bajo el nombre comercial de Polawax (Croda);
- k) los ácidos grasos etoxilados, por ejemplo, los emulsificantes disponibles comercialmente bajo el nombre comercial de Tefose (Alfa Chem.); y
- 40 l) mezclas de estos.

Las formulaciones se pueden formular en una amplia variedad de tipos de productos, incluyendo champús, acondicionadores, lociones, cremas, pastas, atomizadores, geles, ceras, sueros, espumas y tónicos. Las formulaciones preferidas son fáciles de aplicar uniformemente al cabello, pero lo suficientemente viscosas que hacen que estas no escapen o goteen una vez aplicadas al cabello. Las formulaciones preferidas por consiguiente se formulan en lociones, 45 cremas, geles, espumas, champús y acondicionadores.

Los sistemas de tinte permanentes para el cabello de la presente invención pueden estar inicialmente en una o más formulaciones separadas (las cuales se combinan durante el uso). El tipo de producto de formulaciones separadas puede ser el mismo o diferente. Más preferentemente, existen dos formulaciones que se mezclan conjuntamente antes de la aplicación, una que es un champú o producto tipo acondicionador que contiene el tinte y la otra un producto tipo loción que contiene al agente oxidante. Los organotitanatos pueden estar contenidos en cualquiera de las formulaciones, y típicamente se mezclan volúmenes iguales o similares de las formulaciones separadas inmediatamente antes de la aplicación al cabello húmedo o seco.

55 En otras modalidades, algunos o todos los componentes del sistema se pueden suministrar como una mezcla de polvo seca. El agua se adiciona después inmediatamente antes del uso para constituir la formulación.

Las formulaciones se aplican típicamente al cabello seco, y se dejan durante un tiempo predeterminado mientras se desarrolla el color. Este tiempo está preferentemente entre aproximadamente 1 y 120 minutos. Se puede aplicar calor para 60 acelerar el desarrollo del color

El cabello se enjuaga después con agua y se aplica normalmente un champú y/o un acondicionador.

En general, se efectúan pruebas de hebras y parches 48 horas antes del uso de un producto de tinte oxidante de cabello. Se puede anticipar que una prueba de parche se desarrolla para verificar específicamente las alergias por contacto a un organometálico particular y/o tinte para el cabello empleado en las formulaciones de tintes oxidantes para el cabello de la presente invención.

Los siguientes resultados experimentales demuestran los beneficios de la presente invención, y enfatizan las mejoras sobre los colorantes para el cabello que están actualmente disponibles.

Los valores L^* , a^* y b^* son aquellos que se usan por la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) en el método CIELAB de medición de color. L^* representa la diferencia entre la luz (donde $L^*=100$) y oscuridad (donde $L^*=0$), a^* representa la diferencia entre el verde ($-a^*$) y rojo ($+a^*$) y b^* representa la diferencia entre amarillo ($+b^*$) y azul ($-b^*$). Con estas coordenadas, se puede definir cualquier color. Las diferencias en L^* , a^* , b^* o E^* se representa como ΔL^* , Δa^* , Δb^* o ΔE^* , donde $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$. ΔE^* representa la magnitud de la diferencia en el color, pero no indica la naturaleza de la diferencia del color.

1. Intensidad mejorada de color usando las combinaciones estándares de tinte.

Se demostró que cuando se adicionan los organotitanatos a los sistemas de tinte permanente para el cabello, los colores resultantes se pueden intensificar.

Se prepararon las soluciones de *p*-aminofenol (PAP) y 4-amino-2-hidroxitolueno (también conocido como 5-amino-o-cresol) (PAOC) a una concentración de 0,25% en agua. 10ml de cada solución se adicionaron a tres frascos de vidrio de 30ml, y en cada uno se suspendió una muestra de cabellos blanqueados. Una gota de solución acuosa de peróxido de hidrógeno (30%) se adicionó a cada frasco, después 1 gota de solución de quelato de trietanolamina titanato (obtenido de Dupont como Tyzor TE) se adicionó a uno solo frasco. Los frascos se sellaron y se agitaron, después se dejaron por dos horas antes de que las muestras fueran eliminadas, lavadas y secadas por soplado. El color de las muestras se midió usando un colorímetro Minolta. Los resultados (los colores de las muestras de cabello teñidas con los sistemas oxidantes de tinte para el cabello, con y sin la adición de un organotitanato) se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
PAP/PAOC/H ₂ O ₂	51,43	20,92	35,80	17,34
PAP/PAOC/H ₂ O ₂ /Tyzor TE	31,16	27,19	23,63	35,78
No tratadas	82,33	-0,34	13,37	—
ΔE^* da una medida de la diferencia de color entre las muestras tratadas y no tratadas, mostrando que la adición de organotitanato intensifica el color. Cabe destacar que el organotitanato usado sin la presencia de tintes adicionales no imparte mucho color al cabello, siempre que el organotitanato no actúa por si mismo como un tinte.				

2. Cambios en la cromaticidad usando las combinaciones estándares de tinte.

Los datos en la Tabla 1 describen el color de las muestras de cabello, teñidas con y sin el organotitanato. En particular, a^* y b^* proporcionan la información sobre la tonalidad. La tonalidad (h_{ab}) se puede expresar cuantitativamente usando la expresión siguiente:

$$h_{ab} = \arctan (b^*/a^*)$$

El cálculo de la tonalidad de las muestras de cabellos teñidos con sistemas de tinte oxidante para el cabello, con y sin la adición de un organotitanato, se muestra en la Tabla 2

Tabla 2

	L*	a*	b*	h _{ab}
PAP/PAOC/H ₂ O ₂	51,43	20,92	35,80	1,04
PAP/PAOC/H ₂ O ₂ /Tyzor TE	31,16	27,19	23,63	0,71

Se puede ver por comparación de los valores para h_{ab} en la Tabla 2 que la tonalidad se altera cuando se adiciona el organotitanato (Tyzor TE).

3. Color extendido más perdurable

Las pruebas de lavado se realizaron usando las muestras preparadas anteriormente, lavando cada muestra a mano durante 30 segundos usando un champú estándar y enjuagando después con agua fría durante 30 segundos. Una muestra adicional a la cual se adicionó 1 gota de solución de amoníaco a la solución de coloreado, también se incluyó en el ensayo. Después de cada juego de 5 lavados y enjuagues las muestras se secaron por soplado y se midió el color usando un colorímetro. Como mostraron los resultados anteriores, ΔE^* inmediatamente después de la coloración no era el mismo para todas las muestras lo que significa que es difícil de comparar la velocidad de desteñido usando el ΔE^* directamente. Por consiguiente, para cada medición del color, ΔE^* se calcula como un porcentaje del valor inicial de ΔE^* , lo que permite que se observe la velocidad relativa de pérdida de color (desvanecimiento). Los resultados se dan en la Tabla 3.

Tabla 3

	ΔE^* después de x lavados y enjuagues					
X	0	5	10	15	20	25
PAP/PAOC/H ₂ O ₂	100,00	92,57	90,51	86,15	84,14	80,12
PAP/PAOC/H ₂ O ₂ /NH ₃	100,00	93,13	86,75	81,61	83,18	81,91
PAP/PAOC/H ₂ O ₂ /Tyzor TE	100,00	95,81	95,36	95,66	92,60	90,41

Los resultados en la Tabla 3 muestran que la adición de un organotitanato mejora la durabilidad del color, incluso comparado con un sistema que contiene amoníaco.

4. Nuevas combinaciones de tinte (colorantes libres de base)

Normalmente, una base debe estar presente para que se forme el color. Los acopladores adicionales también pueden estar presentes, pero no se usan los acopladores sin al menos una base. La Tabla 4 muestra cómo la presencia del organotitanato causa que los acopladores actúen de manera similar a las bases. ΔE^* da una medida de diferencia del color entre las muestras no tratadas y tratadas.

Tabla 4

	L*	a*	b*	ΔE^*	Color
No tratadas	82,3	-0,3	13,4	-	Rubio
PAOC/5A6COC/H ₂ O ₂	75,4	4,9	31,2	1,6	Rubio
PAOC/5A6COC/H ₂ O ₂ /Tyzor TE	45,3	37,9	39,8	71,2	Rojo/naranja
MAP/H ₂ O ₂	74,5	3,2	20,3	6,2	Rubio
MAP/H ₂ O ₂ /Tyzor TE	27,2	10,8	12,8	51,5	Marrón

Se muestran dos ejemplos, uno que usa un solo acoplador, m-aminofenol (MAPA), y el otro que usa PAP y 2-metil-5-amino-6-clorofenol (también conocido como 5-amino-6-cloro-o-cresol) (5A6COC). Claramente, se forma un poco de color cuando el acoplador se usa solo por sí mismo (como se esperaría). Sin embargo, cuando se adiciona el organotitanato, se forma un color intenso. Estas son nuevas combinaciones de moléculas del tinte, y con la capacidad de formar tonalidades que normalmente dependen del PPD o sus derivados, esto ofrece la posibilidad de colorantes libres de PPD, y de derivados

libres de PPD. Esto abre además la posibilidad de que colores nuevos mejorados (por ejemplo un mejor rojo) puedan estar disponibles, lo cual no es posible usando las combinaciones convencionales oxidantes de tintes de cabello.

- 5 La invención se describirá ahora con más detalle, a modo de ilustración solamente, con referencia a los Ejemplos 1 a 3. El tipo y cantidad de tinte para el cabello que se incorpora en el tinte oxidante para el cabello según la invención dependerá del efecto del colorante deseado

Ejemplo 1

- 10 Componente base surfactante de champú que contiene el tinte para el cabello y un organometálico

Ingrediente	% p/p
1. Cocamida MEA	3,5
2. Glicol diestearato	3,5
3. Gluceptato de sodio	0,25
4. Metabisulfato de sodio	2,0
5. Erbtroborato de sodio	0,3
6. Cocamidopropil betaína	6,625
7. Lauril éter sulfato de sodio diluido	25,75
8. Laureth-3	10
9. Ácido oleico	4
10. Amoniaco	3,5
11. Ácido cítrico monohidrato	0,1
12. Tintes para el cabello	qs
13. Organotitanato	qs
14. Agua purificada al	100%

Método

- 15 1. Calentar 1, 2 & 8 a 70–75°C, hasta la fusión.
 2. Dispersar 3, 4, 5, 11 & 12 en 14 y calentar hasta 70–75°C.
 3. Agitar en 6 & 7, hasta la fase acuosa, y mantener a 70–75°C.
 4. Adicionar fase aceite a la fase acuosa y homogeneizar por 10 minutos.
 5. Enfriar hasta <35°C.
 20 6. Agitar en 9 & 10 lentamente.

Ejemplo 2

Componente base de la emulsión (acondicionador) que contiene el tinte para el cabello y un organometálico

Ingredientes	% p/p
1. EDTA tetra sódico	0,14
2. Benzoato de sodio	0,1
3. Fenoxietanol	0,1
4. Ácido cítrico monohidrato	1,5
5. Ceteath-25	1,5
6. Alcohol cetearílico	2,25

Ingredientes	% p/p
7. Alcohol estearílico	2,25
8. Tintes para el cabello	qs
9. Organotitanato	qs
10. Agua purificada	al 100 %

Método

- 1) Calentar 5, 6 & 7 hasta 70–75°C.
- 2) Dispersar 1, 2 & 8 en 9. Calentar hasta 70–75°C
- 3) Adicionar aceites a la fase acuosa y homogeneizar por 10 minutos.
- 4) Enfriar hasta <35°C.
- 5) Agitar en 3.

Ejemplo 3

Componente de la loción desarrolladora que contiene el agente oxidante

Ingredientes	% p/p
1. EDTA tetra sódico	0,1
2. Ácido fosfórico	0,1
3. Solución de peróxido de hidrógeno (65%)	25,0
4. Ceteath-20	2,0
5. Alcohol cetearílico	4,0
6. Estannato sódico	0,005
7. Agua purificada	al 100 %

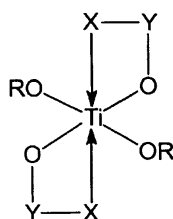
Método

1. Dispersar 1, 2 & 6 en 7. Calentar hasta 70–75°C.
2. Calentar 4 & 5 hasta 70–75°C hasta la fusión.
3. Adicionar aceites al agua y homogeneizar por 10 minutos.
4. Enfriar hasta <35°C.
5. Agitar en 3, seguido por 7.

En uso, una combinación adecuada del producto sería el producto base del champú o acondicionador (por ejemplo la formulación del Ejemplo 1 o Ejemplo 2) portando las moléculas de tinte para el cabello y el organometálico, y la loción desarrolladora (por ejemplo la formulación del Ejemplo 3) que libera al agente oxidante. El organometálico se puede incluir en la loción desarrolladora con el agente oxidante, pero más preferentemente en la formulación base que porta el tinte para el cabello. Típicamente, volúmenes iguales de la formulación base y de la loción desarrolladora se mezclan conjuntamente para iniciar la reacción. Esta mezcla se aplica después al cabello seco por cualquier tiempo de aproximadamente 1 minuto a 120 minutos. El cabello se enjuaga después con agua y se usa normalmente un champú o acondicionador. Después, se deja secar el cabello naturalmente o se puede secar con una toalla o con el uso de un secador de cabello.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de tinte oxidante para el cabello que comprende un tinte para el cabello, un compuesto de organotitanato y un agente oxidante.
2. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el organotitanato es un tetraalquil titanato descrito por la fórmula general $Ti(OR)_4$ o un compuesto de titanato quelato descrito por la fórmula general :



en la cual

R es un ligando,

X representa un grupo funcional que contiene oxígeno o nitrógeno, y

Y representa una cadena de dos o tres carbonos.

3. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en la reivindicación 2, en donde cada ligando representado por R es un grupo alquilo de C_{2-20} de cadena lineal o ramificada.
4. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en la reivindicación 2, en donde el organotitanato es un tetraalquil titanato seleccionado del grupo que consiste de tetraisopropiltitanato, tetra-n-butiltitanato, tetrakis(2-etilhexil)titanato y diisopropildiisosteariltitanato, o un compuesto de titanato quelato seleccionado del grupo que consiste de titanato quelatado de acetilacetato, titanato quelato de etil acetoacetato, titanato quelato de diisopropil di-trietanolamino y titanato quelatado del ácido láctico (sal de amonio).
5. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en la reivindicación 4, en donde el compuesto de titanato quelato es titanato quelato de diisopropil di-trietanolamino.
6. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la concentración del organotitanato está en el intervalo de 0,0001 % a 10% en peso del sistema general.
7. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el tinte para el cabello comprende una o más bases y uno o más acopladores.
8. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en la reivindicación 7, en donde la una o más bases se selecciona del grupo que consiste de *p*-fenilendiamina, 2,5-diaminotolueno, 2-cloro-*p*-fenilendiamina, N-fenilo-*p*-fenilendiamina, N,N-bis(2-hidroxietil)-*p*-fenilendiamina, 3-metil-4-aminofenol, 2-β-hidroxietil-*p*-fenilendiamina, *p*-aminofenol y N-metil-*p*-aminofenol, y el uno o más acopladores se seleccionan del grupo que consiste de resorcinol, 4-clororesorcinol, 2-metilresorcinol, 1-naftol, 2-metil-1-naftol, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 1,7-dihidroxi-naftaleno, 5-hidroxibenzodioxano, 2,5-dihidroxi-4-metilpiridina, *m*-aminofenol, 5-amino-2-metilfenol, 5-(2-hidroxietil)amino-2-metilfenol, 6-hidroxibenzomorfolina, *m*-fenilendiamina, 2,4-diaminofenoxietanol, 2,6-diaminopiridina, 3,3'-dihidroxi-difenilamina o-aminofenol y 2-metil-5-amino-6-clorofenol.
9. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en la reivindicación 8, en donde el tinte para el cabello comprende una mezcla de *p*-aminofenol y 5-amino-o-cresol.
10. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde la concentración del tinte para el cabello está en el intervalo de 0,01 % a 5% en peso del sistema general.
11. Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno o un compuesto que, en uso, es capaz de generar peróxido de hidrógeno.

- 5 **12.** Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la concentración de agentes oxidantes está en el intervalo de 0,01% a 15% en peso del sistema general.
- 5 **13.** Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende además uno o más agentes estéticos o terapéuticos beneficiosos.
- 10 **14.** Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en donde alguno o todos los componentes del sistema se suministran como una mezcla de polvo seco.
- 10 **15.** Un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, que comprende dos o más formulaciones separadas, una de las cuales contiene el tinte para el cabello y el organotitanato, y la otra contiene el agente oxidante.
- 15 **16.** Un método para colorear el cabello, el método involucra la aplicación al cabello de un sistema de tinte oxidante para el cabello como se reivindica en cualquier reivindicación anterior.