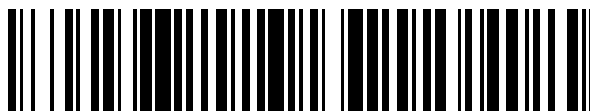


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 490 716**

51 Int. Cl.:

C08G 77/42 (2006.01)

C08H 1/00 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2003** **E 03712350 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014** **EP 1490423**

54 Título: **Copolímeros de proteína-silano / siloxano, su preparación y su uso**

30 Prioridad:

14.03.2002 GB 0206048

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

04.09.2014

73 Titular/es:

CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)

COWICK HALL SNAITH

GOOLE NORTH HUMBERSIDE DN14 9AA, GB

72 Inventor/es:

CHAHAL, SURINDER PALL;

CHALLONER, NICHOLAS IAN y

BARNES ALUN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 490 716 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

Copolímeros de proteína-silano / siloxano, su preparación y su uso

5 La presente invención se refiere a nuevos copolímeros de proteína-silano y/o -siloxano, útiles en la preparación de composiciones para el cuidado del cabello y, en particular, a su uso en champús, acondicionadores y otros tratamientos para el cabello para prolongar la duración de la flexión-abrasión de las fibras del cabello.

10 La necesidad de productos para acondicionamiento del cabello es bien conocida. Dichos productos pueden abordar diversos problemas que se encuentran con el cabello, por ejemplo, tratamientos tales como decoloración o coloración o factores ambientales, tales como sol, calor y contaminación. Algunos productos de acondicionamiento también abordarán la mejora de las cualidades del cabello, tales como brillo o la facilidad de peinado. Además se pueden reivindicar diversas combinaciones con estas ventajas atribuidas a los productos de acondicionamiento para champús y agentes de peinado, que pueden contener agentes de acondicionamiento así como los agentes de limpieza o de peinado habituales.

15 La memoria descriptiva de la patente de Estados Unidos Nº 5 993 792 se refiere a una composición personalizada para el cabello de múltiples componentes en la que se pueden incluir composiciones tales como potenciadores de brillo, hidratantes, aditivos a base de hierbas, fortalecedores del cabello, aditivos con vitaminas, colorantes, vitaminas para el cabello, agentes para engrosar el cabello y similares. Las composiciones de fortalecimiento pueden contener un agente de refuerzo que penetre en el cabello para que ayude al acondicionamiento, fortalecimiento y retención de humedad en el cabello fino, débil y en el cabello con deficiencia de proteínas o pueden proporcionar un acondicionamiento profundo para el cabello seco o tratado químicamente. Por lo general, dichas composiciones de fortalecimiento incluyen una o más proteínas derivadas de plantas o de animales o aminoácidos o una combinación de las mismas; a modo de ejemplo se usa una mezcla acuosa de proteínas derivadas de plantas que comprenden 20 Vegequat W; Crodasone W; y Cropeptide W. Sin embargo, no se proporciona información sobre el efecto específico de dichas proteínas o mezclas de las mismas en el cabello.

25 La memoria descriptiva de la patente Europea Nº EP 681 826 describe una preparación para el tratamiento del cabello a base de agua que consiste básicamente en proteína de trigo hidrolizada y oligosacáridos de trigo, aminoácidos de trigo y pantenol. A modo de ejemplo se usan ensayos en el cabello para observar el efecto de la composición sobre resistencia a la tracción (comportamiento de tensión-deformación) y contenido de humedad. Los métodos de ensayo de tracción hacen uso de un aparato en el que un segmento de la fibra, fijado en cada extremo, se somete a aumentos de extensión durante los cuales la carga se controla continuamente.

30 Varios parámetros se podrían derivar a partir de las curvas de carga-extensión para cabellos tratados que, en comparación con los de las fibras sin tratar, muestran que el tratamiento en particular ha aumentado su resistencia a la tracción. Desafortunadamente, alguno de estos parámetros no son muy realistas con respecto a las condiciones físicas a las que normalmente se someten los cabellos en la cabeza durante el tratamiento y la manipulación cosméticos ('peluquería'). Por lo tanto, parámetros tales como 'carga hasta rotura' o 'el módulo de rendimiento posterior' se miden a menudo en condiciones que, cuando se van a producir en la cabeza, habrían extraído del 35 cabello de su folículo. Por lo tanto, aunque se han usado satisfactoriamente métodos de ensayo de tracción para demostrar mejoras en las propiedades mecánicas del cabello, éstos solamente tienen acceso a un aspecto de los procesos físicos de la fractura del cabello que el consumidor normalmente usa para evaluar la resistencia de los cabellos en la cabeza. Un ensayo más realista implicaría toda la curvatura de los elementos de la fibra (flexión), abrasión y extensión – encontrados en una fractura del cabello normal.

40 Un ensayo, denominado en lo sucesivo en el presente documento 'ensayo de flexabrasión', que mide una fusión de todos los tres elementos que se han mencionado anteriormente, se ha desarrollado una técnica anterior. El ensayo se realiza usando equipo diseñado específicamente para evaluar la duración de la fatiga de un mechón de cabello a través de flexión y alisado. Este equipo se ha construido para que imite la interacción del cabello frente al cabello en la cabeza humana cuando se está cepillando. Cuando un cepillo se presiona a través del cabello, los mechones del cabello se entrelazan y se mueven unos frente a los otros, provocando una cizalla longitudinal dentro del eje de la fibra, que con el tiempo puede provocar división longitudinal y fractura prematura. Tal como se ilustra en la Fig. 1 de la presente memoria descriptiva, con este equipo se imita el daño en el eje del cabello ya que cada mechón de 45 cabello se va moviendo hacia atrás y hacia adelante sobre una pieza de alambre de tungsteno que se retira bruscamente. El método se describe y se ilustra con más detalle en el artículo 'Flexabrasion: A Method for Evaluating Hair Strength' de J.A. Swift, S.P. Chahal, D.L. Coulson y N.I. Challoner, Cosmetics and Toiletries, 2001, Cosmetics & Toiletries Magazine 2001, Vol 116, Nº 12, Páginas 53 - 60, cuyos contenidos totales se incorporan en el presente documento por referencia a los mismos.

50 La memoria descriptiva de la patente Europea Nº EP 540 357 del solicitante describe la preparación de un copolímero de proteína-silano y/o -siloxano en el que el componente de silano y/o -siloxano se une covalentemente a grupos amino de la proteína y al menos alguno de los componentes de silano y/o -siloxano forma reticulaciones entre diferentes cadenas de proteínas, componente de la proteína que forma de un 5 % a un 98 % en peso del polímero. La totalidad del contenido de la presente memoria descriptiva se incorpora en el presente documento por 65

referencia. Los copolímeros que se desvelan en el documento EP 540 357 presentan excelentes propiedades de acondicionamiento, tales como mayor sustentividad hacia la piel y el cabello, y excelente comportamiento de peinado en húmedo y el seco.

Los copolímeros usados a modo de ejemplo en el documento EP 540 357 se forman a partir de proteínas que tienen pesos moleculares medios en peso que varían de 3500 Daltons (D) a 10000 D y se hacen reaccionar con una cantidad estequiométrica de silano de modo que el grado de modificación de los grupos amino de la proteína está entre un 48 % y un 82 %. Por lo general, la reacción y la reticulación posterior del copolímero de proteína-silano producen un copolímero del peso molecular ponderado medio elevado (generalmente en el intervalo de 100-150 kD).

En particular, el copolímero del Ejemplo 2 del documento EP 540 357, que está disponible en el mercado con el nombre comercial Crodasone W, se forma haciendo reaccionar una proteína de trigo hidrolizada que tiene un peso molecular ponderado medio de aproximadamente 10000 D con una cantidad estequiométrica de silano de modo que el grado de modificación de los grupos amino de la proteína es de un 60 %. La cuaternización de los grupos amino restantes mediante la unión de grupos lauril dimetil quat al copolímero da como resultado un copolímero que tiene un grado de modificación de un 85 %.

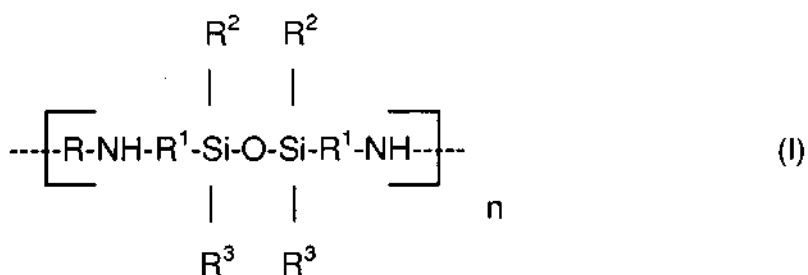
Dichos productos forman una película sobre la superficie del cabello humano, transmitiendo de este modo propiedades de superficie excelentes tales como capacidad de peinado en seco y húmedo al cabello tratado con sistemas de champú que incorporan el producto. Sin embargo, dichos compuestos no tienen efecto sobre las propiedades de flexabráción del cabello.

Por lo tanto, existe una necesidad de una composición que puede ejercer una mejora en la duración de la fatiga del cabello, especialmente cabello que se ha sometido a condiciones o tratamientos adversos, particularmente decoloración, coloración y/o permanente. Especialmente, existe la necesidad de una composición que se ocupe de las necesidades en particular de flexión y alisado del cabello, y además de las interacciones cabello-cabello, especialmente fricción o abrasión, durante la peluquería, tales como cepillado del cabello.

El documento JP 2002 080320 (Tsuruike Toshitazu) describe una gama de péptidos sililados para uso en formulaciones de cosmética capilar. La patente de Estados Unidos 4.645.811 (Oculus Contact Lens Co.) y el documento JP 60 241448 (Kanegafuchi Chemical Ind) describen una gama de polisiloxanos que encuentran aplicación en lentes de contacto para inhibir la unión de materia proteica. Sin embargo, se mantienen en silencio sobre el uso de dichas proteínas para mejorar la flexabráción del cabello, y sobre los copolímeros en particular que se describen a continuación.

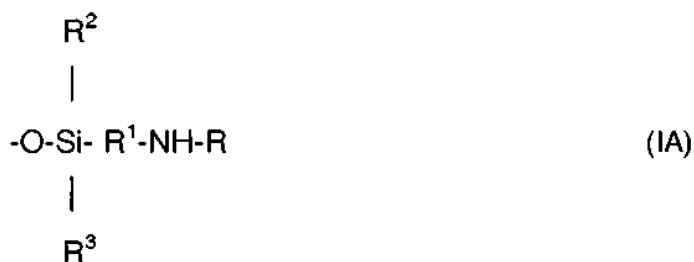
Los inventores han encontrado sorprendentemente que composiciones de copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano en las que la proporción de grupos reactivos amino de la proteína que se modifican por reacción con el silano es inferior a la de las composiciones que se desvelan en la técnica anterior que transmiten una mejora sustancial de la duración de la fatiga, y particularmente las propiedades de flexabráción, del cabello tratado con estas composiciones cuando se compara con las composiciones conocidas de la técnica anterior.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano que se puede obtener haciendo reaccionar una proteína y un compuesto de silano, las cantidades relativas de la proteína y del compuesto de silano siendo de modo que en el intervalo de 0,1 a 0,4 moléculas de silano están presentes para cada grupo amino reactivo de la proteína, en el que el peso molecular ponderado medio de dicho copolímero está en el intervalo de 1,5 a 3kD, y el copolímero tiene la fórmula general (I):

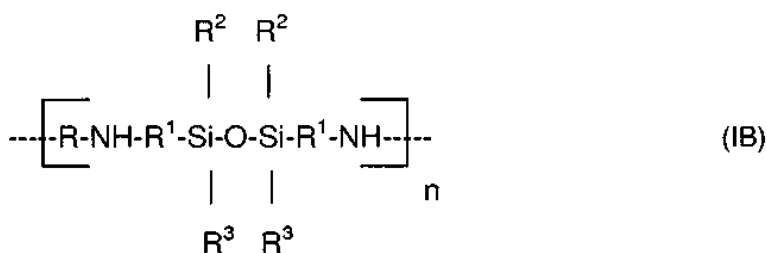


en la que

R es el resto de una proteína hidrolizada R-NH₂;
cada R¹ es independientemente el resto de un silano organofuncional HR¹-Si(R²)(R³)-OH en el que R² y R³ son cada uno independientemente metilo, hidroxilo, alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono o un resto de un compuesto de fórmula (IA):



o (IB):



en la que R, R¹, R² y R³ son cada uno independientemente tal como se definen; y n corresponde al número de grupos amino que reaccionan, preferentemente en el intervalo de 1 a 101.

En aspectos adicionales, la presente invención proporciona el uso de una composición de copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano en la preparación de una composición para reducir el daño al cabello causado por la flexión y/o abrasión del mismo.

La invención también proporciona el uso de un copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano en la preparación de una composición para aumentar la duración de la flexabráción, tal como se define en el presente documento, de fibras capilares.

En aspectos adicionales, la presente invención proporciona el uso de una composición de copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano, tal como se ha definido anteriormente, en la preparación de una composición para reducir el daño al cabello causado por la flexión y/o abrasión del mismo.

La invención también proporciona el uso de un copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano, tal como se ha definido anteriormente, en la preparación de una composición para aumentar la duración de la flexabráción, tal como se define en el presente documento, de fibras capilares.

El uso de las composiciones de copolímero de acuerdo con la presente invención no solamente mejora la resistencia a la tracción del cabello tratado con las mismas, sino que también mejora el módulo de flexión y la fricción entre fibras, reduciendo de este modo significativamente los efectos dañinos de la tensión química y ambiental sobre el cabello.

Para formar el copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano de la presente invención, la proteína y el compuesto de silano se hacen reaccionar de modo que en el intervalo de 0,1 a 0,4, en especial aproximadamente 0,2, moléculas de silano están presentes para cada grupo amino reactivo de la proteína. Cuando 0,2 moléculas de silano están presentes para cada grupo amino reactivo de la proteína, el copolímero resultante comprende, en el intervalo de un 10 a un 15 %, grupos amino sililados y, en el intervalo de un 85 a un 90 %, grupos amino sin reaccionar.

Los inventores han encontrado que el tratamiento del cabello con las composiciones de copolímero de acuerdo con la presente invención transmite mejoras significativas a la duración de la flexabráción, tal como se describe en el presente documento, de dicho cabello cuando se compara con el cabello tratado con composiciones que se describen en la técnica anterior. Este es particularmente el caso del cabello que ha experimentado tratamiento adverso tal como decoloración, coloración, suavizado y/o permanente (especialmente decoloración).

Además, los inventores han encontrado que el tratamiento del cabello con las composiciones de copolímero de acuerdo con la presente invención confiere una reducción significativa del daño al cabello causado por la flexión y/o abrasión del mismo cuando se compara con el cabello tratado con composiciones que se describen en la técnica anterior. Este es particularmente el caso del cabello que ha experimentado tratamiento adverso tal como decoloración, coloración y/o permanente (especialmente decoloración).

Los copolímeros preferentes para uso de acuerdo con la invención son aquéllos en los que el copolímero es el producto de reacción de un hidrolizado de proteínas y un silano organofuncional. Más preferentemente, el silano organofuncional comprende un epoxisilano que puede reaccionar con uno o más grupos amino de la proteína, tales como glicidoxipropil trimetoxi silano.

La proteína puede derivar a partir de fuentes animales o vegetales o por fermentación. Se puede presentar en forma de una proteína modificada químicamente (por ejemplo, cuaternizada) con la condición de que algunos grupos amino libre aún estén presentes en las moléculas de proteína. Ejemplos de proteínas que se usan en la actualidad en formulaciones cosméticas y que se pueden usar como el componente proteico del copolímero, incluyen colágeno, elastina, queratina, caseína, proteína de trigo, proteína de soja y seda. En la presente memoria descriptiva, el término "proteína" se usa para incluir proteínas tanto nativas como hidrolizadas y por lo tanto comprende ambas proteínas denominadas apropiadamente y polipéptidos, péptidos y peptonas, ya que las últimas se pueden clasificar como proteínas hidrolizadas.

El peso molecular medio del componente proteico puede ser de 200 Daltons (D) a 500 kD, está preferentemente dentro del intervalo de 295 D a 50 kD y está más preferentemente dentro del intervalo de 295 D-25,5 kD, incluso más preferentemente 350-1000 D, expresado como peso molecular ponderado medio (P_m) derivado a partir de cromatografía por exclusión de tamaño. Los copolímeros de proteína-silano y/o proteína-siloxano en los que el peso molecular ponderado medio del componente proteico está en el intervalo de 600-800 D son particularmente preferentes, como tratamiento del cabello con composiciones que contienen dichos copolímeros que confieren una reducción particularmente notable del daño por flexabrásió.

El copolímero adecuadamente tiene un peso molecular ponderado medio (P_m) en el intervalo de 1,5 a 3 kD. En un ejemplo en particular, el copolímero tiene un peso molecular ponderado medio de 2611 D.

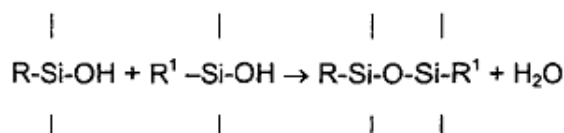
Es especialmente preferente cuando el hidrolizado de proteína es un hidrolizado de proteína vegetal, particularmente en el que el hidrolizado de proteína vegetal tiene su origen en patata o trigo.

Es necesario que el componente proteico se pueda disolver en agua o en otro disolvente o cosolvente adecuado (tal como alcohol, por ejemplo, propilenglicol o polietilenglicol) para permitir que la reacción se produzca.

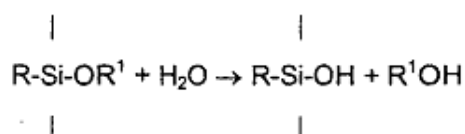
El reactivo de silano organofuncional es preferentemente soluble en un disolvente común a la proteína para la reacción eficaz. Las condiciones para la reacción de los silanos organofuncionales con la proteína para conseguir el grado de reacción y de reticulación deseados se debe controlar con cuidado, pero será evidente o fácilmente determinable por los expertos la materia de modificación de proteínas.

El silano organofuncional usado para la reacción con el componente proteico para formar el copolímero de fórmula (I) debe contener un grupo funcional que pueda reaccionar con los grupos amino terminales de la cadena y/o de la cadena lateral de la proteína. Los grupos reactivos adecuados incluyen, por ejemplo, grupos de haluro de acilo, haluro de sulfonilo, anhídrido, aldehído y epóxido. El componente de silicio del copolímero puede ser cualquier compuesto que contenga un grupo (Si-O-Si) o cualquier silano que pueda formar un siloxano *in situ* por condensación de grupos silanol (Si-OH) (véase la Reacción 1 que sigue a continuación) o cualquier alcoxisilano o halosilano que se hidroliza para formar un silanol correspondiente (véase la Reacción 2 que sigue a continuación) y después se condensa para formar un grupo siloxano (Reacción 1).

Reacción 1



Reacción 2



El reactivo de silicio puede formar preferentemente reticulaciones con el componente proteico. La reticulación se puede realizar a través del uso de reactivos de silicio polifuncionales o de reactivos de silicio monofuncionales que contienen grupos silanol (o grupos alcoxisilano o halosilano que se pueden convertir en grupos silanol por hidrólisis) capaces de formar reticulaciones de siloxano por condensación entre diferentes cadenas. Por lo tanto, dichos reactivos de silicio monofuncionales deberían tener al menos uno y hasta tres grupos hidroxilo unidos al menos un átomo de silicio en su estructura. Generalmente, pero no necesariamente, el grupo o grupos silanol estarán en parte de la molécula reactiva alejada del grupo organofuncional amino reactivo.

Para que se produzca la reacción de los grupos amino de la proteína, por lo general es necesario que el pH del sistema sea superior a pH 7 y preferentemente dentro del intervalo de pH de 8 a 11,5. La reacción se puede realizar a temperatura ambiente, pero se usa preferentemente una temperatura elevada y más preferentemente una temperatura de 30-80 °C.

Un método adecuado para la preparación de composiciones de copolímero para uso de acuerdo con la invención se representa con las siguientes etapas:

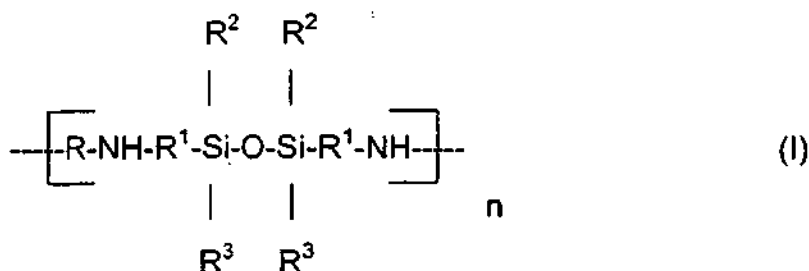
En un recipiente adecuado, el componente proteico se calienta y el pH se ajusta a alcalino para desprotonar los grupos amino. A continuación se añade una cantidad calculada de silano (esto se basa en la valoración de Formol, una técnica que se describe en Cobbett, W. G., Gibbs, J. A. y Leach, A. A. (1964). J. Appl. Chem. (Londres), 14, 296-302.) para estimar el grado de modificación de grupos amino en proteínas) – la cantidad de silano se calcula para modificar un 5-40 %, preferentemente un 10-40 % de los grupos amino disponibles. Después de la reacción, el pH se ajusta a ácido, y se trata de manera convencional. A continuación, se pueden añadir aditivos convencionales, tales como conservantes.

Un método preferente para la preparación de composiciones de copolímero para uso de acuerdo con la invención se representa con las siguientes etapas:

1. Cargar el componente proteico, preferentemente proteína vegetal hidrolizada, en un tanque adecuado y calentar a 30-60 °C (preferentemente 40-50 °C).
2. Ajustar el pH a 9,5-11,0 (preferentemente 10,0-10,5) con hidróxido sódico.
3. Añadir Una cantidad calculada de silano (esto se basa en la valoración de Formol, mencionada anteriormente) y se calcula para modificar un 5-40 % (preferentemente un 10-20 % de los grupos amino disponibles) durante un período de tiempo de 60-240 minutos (preferentemente un periodo de 90-120 minutos).
4. Mantener la temperatura a 30-60 °C, preferentemente 40-50 °C, y el pH a 9,5-11,0, preferentemente 10,0-10,5, durante la adición de silano.
5. Mantener las condiciones de reacción durante un periodo adicional de 3-7 horas (preferentemente 4-5 horas).
6. Acidificar a pH 3,5-5,5 (preferentemente 4,0-5,0) con un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico.
7. Conservar mediante la adición de un conservante.
8. Enfriar y ajustar el pH a pH 3,5-5,5 (preferentemente 4,0-5,0).
9. Filtrar a través de un lecho de filtro de profundidad hasta burbujeo.

Por lo tanto, la composición de copolímero producida también comprende (sin reaccionar) hidrolizado de proteína. La composición de copolímero puede comprender copolímero terminado en silanol y/o copolímero reticulado con siloxano. La cantidad de copolímero terminado en silanol y/o copolímero reticulado con siloxano en la composición de copolímero varía de acuerdo con las cantidades relativas de grupos silano y proteína/amino que reaccionan en conjunto, tal como se ha indicado anteriormente.

Por consiguiente, la presente invención comprende el copolímero de fórmula general (I):



en la que

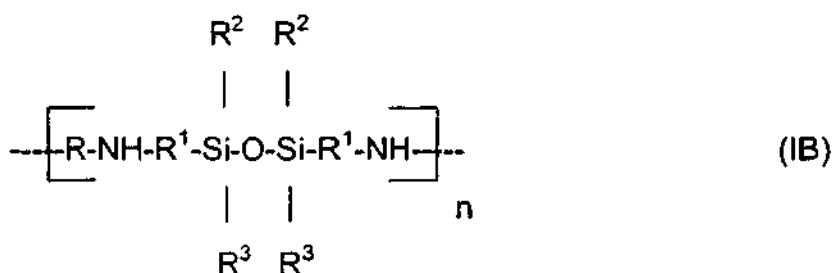
R es el resto de una proteína hidrolizada R-NH₂; cada R¹ es independientemente el resto de un silano organofuncional HR¹-Si(R²)(R³)-OH en el que R² y R³ son cada uno independientemente metilo, hidroxilo, alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

R^2 y R^3 son cada uno independientemente metilo, hidroxi, alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono o un resto de un compuesto de fórmula (IA):



5

o (IB):



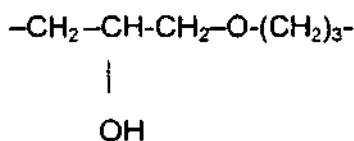
10 en la que R , R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente tal como se definen ; y n corresponde al número de grupos amino que reaccionan, preferentemente en el intervalo de 1 a 101, que tienen de 0,1 a 0,4 moléculas de silano por un grupo amino reactivo de la proteína.

15 R es preferentemente el resto de proteína vegetal hidrolizada, tal como proteína de trigo o de patata hidrolizada, especialmente proteína de patata.

La naturaleza del grupo R^1 , que es el resto del silano organofuncional usado para la reacción con el componente proteico para formar el copolímero, depende de la naturaleza del grupo funcional presente originalmente en el silano organofuncional. Por ejemplo, cuando el grupo funcional presente originalmente en el silano organofuncional es un haluro de acilo, el grupo R^1 contendrá por lo general un grupo carbonilo unido directamente al átomo de nitrógeno del resto de proteína. De forma análoga, cuando el grupo funcional presente originalmente en el silano organofuncional es un haluro de sulfonilo, el grupo R^1 contendrá por lo general un grupo sulfonilo unido directamente al átomo de nitrógeno del resto de proteína. Preferentemente, el grupo R^1 se deriva de la reacción de un silano organofuncional que contiene un grupo epóxido como grupo funcional. En este caso, en el compuesto de copolímero final de fórmula (I), el grupo R^1 contendrá un resto de fórmula $-CH_2-CH(OH)-$, cuya parte de metileno está unida directamente al átomo de nitrógeno del resto de proteína.

Preferentemente, el grupo R^1 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que se puede interrumpir con uno o más átomos de oxígeno y que puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados entre grupos hidroxi, átomos de halógeno, grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y grupos alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

Más preferentemente, el grupo R^1 es un grupo de fórmula

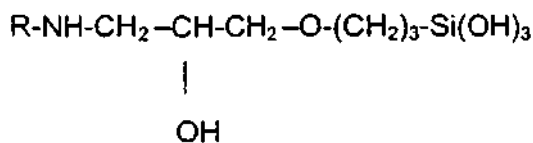


35

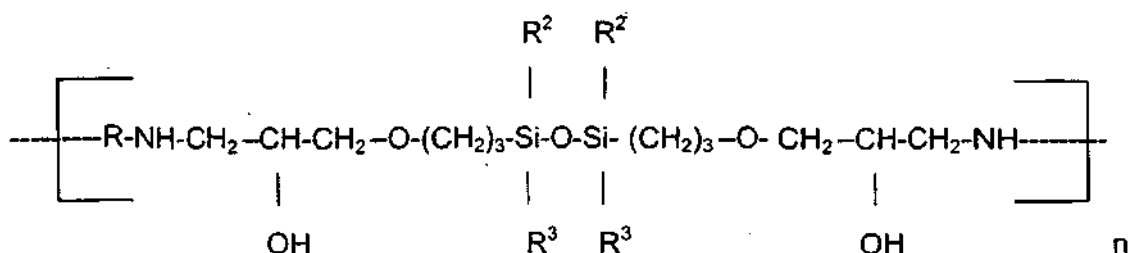
Cuando el copolímero no está reticulado, los grupos R^2 y R^3 son cada uno independientemente metilo, hidroxi, alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. En el caso de copolímeros reticulados, el polímero está reticulado con una cadena similar de fórmula (I) por condensación de dos grupos silanol para formar un siloxano tal como en la Reacción 1 anterior.

40

En el caso de copolímeros reticulados, el compuesto de fórmula (IA) puede comprender:



El copolímero comprende preferentemente un compuesto de fórmula (III)

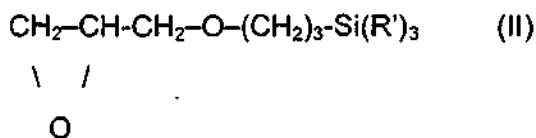


en la que R es un resto de proteína hidrolizada o de proteína de patata; R^2 y R^3 son cada uno distintos de metilo; y n es de 1 a 4, preferentemente aproximadamente 2.

Es especialmente preferente cuando el copolímero es la proteína vegetal hidrolizada 2-hidroxipropil silanol.

En los copolímeros para uso en la invención, los grupos carboxilo del componente proteico y/o grupos amino del componente proteico que no están unidos al componente de silicio, se pueden modificar químicamente por reacción con un componente que no es silicio, por ejemplo, por esterificación, acilación o cuaternización.

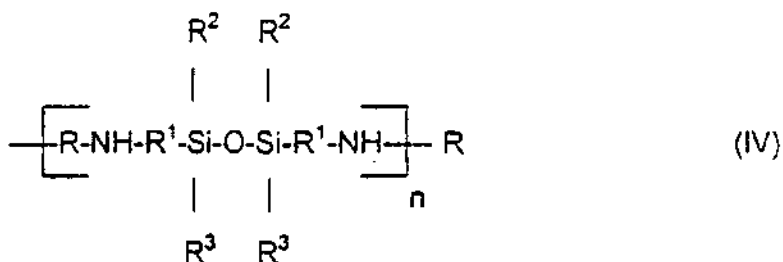
De los copolímeros que se han descrito anteriormente, son particularmente preferentes para uso de acuerdo con la presente invención los copolímeros formados por reacción de una proteína vegetal hidrolizada con un compuesto de silano de fórmula (II):



en la que cada grupo R' es independientemente un grupo hidroxilo o un grupo que pueda experimentar hidrólisis para formar un grupo hidroxilo, las cantidades relativas de la proteína hidrolizada y del compuesto de silano siendo de modo que en el intervalo de 0,1 a 0,4 moléculas de silano están presentes para cada grupo amino reactivo de la proteína, y, si fuera necesario, una o ambas de las siguientes etapas (i) o (ii):

- (i) hidrólisis de cualquier grupo R' que sea distinto de grupos hidroxilo para formar un compuesto en el que R' es un grupo hidroxilo, y
- (ii) reticulación del copolímero resultante.

De acuerdo con una realización preferente adicional, la presente invención comprende el copolímero de fórmula general (IV):

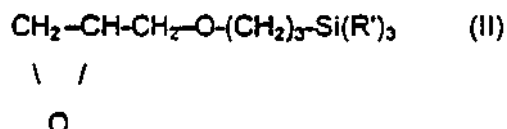


en la que

R es el resto de una proteína hidrolizada R-NH₂ y R¹, R² y R³ tienen los significados tan como se han definido anteriormente.

Los copolímeros que se han descrito anteriormente entran dentro de la divulgación general de la memoria descriptiva de la patente Europea del solicitante N° EP 540 357. Sin embargo, dichos copolímeros no se desvelan específicamente ya sea en este documento o en cualquier otro documento de la técnica anterior. Por lo tanto, estos copolímeros son nuevos y forman parte de la presente invención.

Por lo tanto, la presente invención proporciona, en un aspecto adicional, una composición de copolímero que se puede obtener por reacción de una proteína vegetal hidrolizada con un compuesto de silano de fórmula (II):



en la que cada grupo R' es independientemente un grupo metilo, un grupo hidroxilo o un grupo que pueda experimentar hidrólisis para formar un grupo hidroxilo, con la condición de que al menos uno de los grupos R' represente un grupo hidroxilo o un grupo que pueda experimentar hidrólisis para formar un grupo hidroxilo, las cantidades relativas de la proteína y del compuesto de silano siendo de modo que en el intervalo de 0,1 a 0,4 moléculas de silano están presentes para cada grupo amino reactivo de la proteína, y, si fuera necesario, una o ambas de las siguientes etapas (i) o (ii):

- (i) hidrólisis de cualquier grupo R' que sea distinto de grupos hidroxilo para formar un compuesto en el que R' es un grupo hidroxilo, y
- (ii) reticulación del copolímero resultante.

En los compuestos de fórmula (II) usados para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención, cada uno de los grupos R' puede ser independientemente un grupo hidroxilo (de modo que los compuestos de fórmula (II) incluyen un grupo silanol) o un grupo que pueda experimentar hidrólisis para formar un grupo hidroxilo. Ejemplos de grupos adecuados que pueden experimentar hidrólisis para formar un grupo hidroxilo (es decir, grupos funcionales unidos a un átomo de silicio que se puede hidrolizar para producir un silanol) incluyen átomos de halógeno y grupos alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente grupos metoxi y etoxi, y de forma particularmente preferente grupos metoxi.

Los copolímeros de la presente invención se pueden usar para preparar composiciones acuosas sencillas para aplicación al cabello, tal como una composición acuosa "sin aclarado" o una composición acuosa "con aclarado".

Para dichas composiciones, se puede usar una solución diluida del copolímero en agua. la concentración del principio activo en dicha solución puede variar de un 0,01 % en p/p a un 10 % en p/p, y es preferentemente de un 0,05 % en p/p a un 5 % en p/p, más preferentemente 0,5 % en p/p a un 2 % en p/p, y lo más preferentemente de aproximadamente un 1 % en p/p. Preferentemente, se usa una solución tamponada, en la que el pH de la solución se ajusta a ligeramente ácido, con un pH en el intervalo de 5-6, usando una base tal como un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico. En el caso de formulaciones con aclarado posterior, se proporcionan instrucciones para retirar con lavado la solución de copolímero después de la aplicación; dependiendo del nivel de tratamiento requerido, dichas instrucciones también pueden requerir que la solución permanezca en el cabello durante algunos minutos, tal como de 1 a 30 minutos. Para formulaciones sin aclarado posterior, la etapa de retirada con lavado se omite.

Es más precedente cuando la composición está en forma de una composición de champú, peinado o acondicionamiento, tal como una para su aplicación a cabello con decoloración, coloración o normal (virgen, sin tratar). De forma adecuada, dichas composiciones comprenden de un 0,05 a un 20 % en p/p, preferentemente de aproximadamente un 0,25 a un 1 % del copolímero, basado en el peso total de la composición.

Por consiguiente, la presente invención también proporciona una composición, tal con una composición de champú, acondicionador, peinado o una solución acuosa sencilla, que comprende un copolímero de proteína-silano o -siloxano, tal como se ha descrito anteriormente, en asociación con instrucciones para su uso para prevenir, tratar o reducir el daño al cabello causado por la flexión y/o abrasión del mismo.

Dicha composición y sus instrucciones asociadas se proporcionan convenientemente en un envase que las contiene o que las incluye. El envase y/o la composición se pueden proporcionar con componentes adicionales adecuados para el tratamiento del cabello. En particular, la composición de champú, peinado o acondicionamiento puede comprender uno, los ingredientes convencionales de las mismas o vehículos de las mismas, que incluyen pero no se limitan a: potenciadores del brillo, agentes hidratantes, aditivos a base de hierbas, fortalecedores del cabello, aditivos

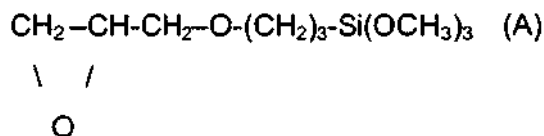
con vitaminas, colorantes, agentes para engrosar del cabello; agentes de fijación y de peinado; agentes para el control de la caspa; absorbentes de ultravioleta; aceites esenciales y fragancias; tensioactivos aniónicos, no iónicos o catiónicos; agentes potenciadores del engrosamiento o de la viscosidad; detergentes; agentes estabilizantes; emolientes; agentes quelantes; agentes neutralizantes; conservantes; desinfectantes; antioxidantes; agentes antiestáticos; agentes de acondicionamiento; ingredientes para desenredar; agentes emulsionantes o dispersantes; estimulantes; calmantes; disolventes; vehículos y similares.

La presente invención se ilustrará a continuación con referencia a los siguientes Ejemplos, Ejemplos de Ensayo y Ejemplos de Ensayo Comparativos. Sin embargo, se debería entender que la invención no se limita a o por estos ejemplos.

Ejemplo 1: Preparación de Copolímero

Se realizaron las siguientes etapas:

1. Hydrosolanum (2000 g), un hidrolizado de proteína de patata disponible en Croda Oleochemicals y que tiene un peso molecular ponderado medio (P_m) de 752, tal como se mide por cromatografía de permeación en gel [disolvente: MeCN/ K_3PO_4 /NaCl (2:8); detector: UV a 220 nm; temperatura: 40 °C; caudal 0,600; patrón: poliestireno sulfonato sódico; columna TSK-GMPW] y red de agua (760 g) se cargaron en un vaso de precipitados adecuado y se agitó. La solución se calentó a 60 °C.
2. El pH se ajustó a 10,2 usando hidróxido sódico al 25 % (275,3 g)
3. Silano Silquest A187 (55,6 g), un compuesto de fórmula (A) que sigue a continuación, (disponible en Cromptons SA, Kennet House, 4 Langley Quay, Slough, Reino Unido) se añadió durante 120 minutos. La cantidad de Silano Silquest A187 añadido se calculó basándose en la valoración de Formol para dar una sustitución de un 20 % de los grupos amino disponibles.
4. Durante la adición, el pH se mantuvo en el intervalo de 10-10,5 usando hidróxido sódico al 25 % (25,2 g), y la temperatura se mantuvo constante a 60 °C.
5. La mezcla de reacción se agitó durante 4 horas a 60 °C.
6. Se añadió ácido clorhídrico al 28 % (187,8 g) para reducir el pH a 4,5.
7. Se añadió Euxyl K300 (25,3 g), un conservante (suministrado por Schülke y Mayr), y la solución se agitó durante una noche a temperatura ambiente.
8. El pH se comprobó a continuación y se añadió ácido clorhídrico al 28 % (14,9 g) para que volviera a 4,5.
9. El licor se filtró a continuación a través de un lecho de filtro de profundidad hasta burbujear.



El copolímero resultante tenía un peso molecular ponderado medio (P_m) de 2611, tal como se mide usando cromatografía de permeación en gel [disolvente: MeCN/ K_3PO_4 /NaCl (2:8); detector: UV a 220 nm; temperatura: 40 °C; caudal ,600; patrón: poliestireno sulfonato sódico; columna TSK-GMPW].

Protocolo de Flexabrsión

El ensayo de Flexabrsión se realiza usando un equipo diseñado específicamente para evaluar el tiempo de duración de la fatiga de un mechón de pelo a través de flexión, estiramiento y abrsión. Esta pieza de equipo se ha construido para que imite la interacción del cabello frente al cabello de la cabeza humana cuando se está cepillando. Cuando un cepillo se presiona a través del cabello, los mechones del cabello se entrelazan y se mueven unos frente a los otros, provocando una cizalla longitudinal dentro del eje de la fibra, que con el tiempo puede provocar división longitudinal y fractura prematura.

Tal como se ilustra en la Fig. 1, con este equipo se imita el daño en el eje del cabello ya que cada mechón de cabello se va moviendo hacia atrás y hacia adelante sobre una pieza de alambre de Tungsteno que se retira bruscamente. Este método de ensayo permite la evaluación del efecto de las composiciones sobre el tiempo de duración de la fatiga. Es un método que ya se ha usado por Leroy F., Franbourg A., Grognet J.C., Vayssie C., Bauer D., tal como se describe en Flexabrsion. Poster at 1st Tricontinental Meet. Hair Res. Socs., Bruselas, 8-10 de Oct. (1995) y en el artículo 'Flexabrsion: A Method for Evaluating Hair Strength' de J.A. Swift, S.P. Chahal, D.L. Coulson y N.I. Challoner, Cosmetics and Toiletries, 2001, Vol 116, Nº 12, Páginas 53-60, cuyos contenidos totales se incorporan en el presente documento por referencia a los mismos.

El equipo de flexabrsión permite el ensayo de 20 segmentos de cabello de la vez. Se coloca en una vitrina con humedad controlada que permite el control de la humedad relativa a la que el cabello se está sometiendo a ensayo.

Ejemplos de Ensayo

En los siguientes Ejemplos de Ensayo y Ejemplo de Ensayo Comparativo, se usaron los siguientes materiales:

- 5 • Cabello Europeo de color marrón virgen (ej De Meo)
- Cabello Europeo de color marrón decolorado (ej De Meo y decolorado usando el método de PVCS que se detalla en el Experimento I que sigue a continuación)
- Cabello Europeo de color marrón liso (ej De Meo y alisado usando el método que se detalla en el Experimento II que sigue a continuación)
- 10 • Cabello Europeo de color marrón con permanente (ej De Meo y sometido a permanente usando el método que se detalla en el Experimento III que sigue a continuación)

Experimento 1 – Protocolo de Decoloración – PVCS

- 15 Materiales Cabello de color marrón europeo (De Meo)
- Persulfato de Amonio
- Peróxido de hidrógeno al 35 %
- Agua Destilada
- pH Metro
- 20 Guantes
- Gafas de protección

Procedimiento (realizado en una campana de bases):

- 25 1. Pesar del cabello a decolorar (W_h).
- 2. Calcular la cantidad de solución de decoloración (B_s) usando la relación de peso de 25/1 (Solución de decoloración / cabello).
- 3. Calcular la cantidad de peróxido de hidrógeno (H_p) necesaria para preparar una solución al 6 % $H_p = B_s \times 0,06/0,3$.
- 30 4. Calcular la cantidad de persulfato de amonio (A_p) necesaria para una solución al 5 % $A_p = 0,05 \times B_s$.
- 5. Verter aproximadamente la mitad del agua necesaria en un vaso de precipitados y llevar el pH a 12 usando hidróxido sódico.
- 6. Añadir el peróxido de hidrógeno y persulfato de amonio.
- 7. Ajustar el pH a 9,5 usando hidróxido sódico.
- 35 8. Añadir el resto del agua.
- 9. Sumergir el cabello en la solución de decoloración durante 30 minutos.
- 10. Aclarar.
- 11. Permitir el secado durante una noche en una toalla seca de papel.
- 40 Para cada ensayo, se usó cabello Europeo de color marrón (ej De Meo) y se incrementó usando el procedimiento de incremento que se describe en el Experimento IV que sigue a continuación.

Experimento II - Protocolo de Alisado

- 45 Materiales

<u>Base de crema de Alisado</u>	% en Peso
Agua	hasta un 100
Polywax NF	15,0
Aceite Mineral	10,0
Hidróxido de Calcio	5,0
Volpo N10	2,0
Propilenglicol	2,0
Crodacol CS90	1,0
	% en Peso
<u>Activador Líquido</u>	
Agua	hasta un 100
Carbonato de Guanidina	25,0
Goma de Xantano	0,2
Conservante	cs
	% en Peso
<u>Champú Neutralizante</u>	
Agua	hasta un 100
Empicol ESB3/M	20,0
Incromine Óxido C	3,0
Incronom 30	6,0

Ácido Láctico
Cloruro Sódico

hasta pH 3,5-4
cs

Procedimiento

1. Añadir activador líquido a la crema de Alisado y mezclar bien.
2. Añadir segmentos y permitir que se empapen durante 15 minutos.
3. Aclarar segmentos minuciosamente con agua corriente caliente.
4. Empapar segmentos en una dilución a 1:10 del champú neutralizante en agua durante 2 minutos.
5. Aclarar segmentos minuciosamente con agua caliente.
6. Tratar inmediatamente.

Experimento III - Protocolo de permanente

Materiales

Se usó un kit de acondicionamiento profundo para permanente con dificultad de rizado de Boots.

Loción para permanente

Agua

Tioglicolato de Amonio

Hidróxido de Amonio

Bicarbonato de Amonio

PEG-40

Aceite de Ricino Hidrogenado

Copolímero de Estireno/PVP

Imidazolidinil Urea

Perfume

Gluceptato Sódico

Policuaternio-6

Dimeticona

BHT - Hidroxitolueno Butilado

Neutralizador

Agua

Peróxido de Hidrógeno

Laureth Sulfato Sódico

Polisorbato 20

Colágeno hidrolizado con TEA-cocoílo

Ácido Fosfórico

EDTA Disódico

Fenoxietanol

Metilparabeno

Etilparabeno

Estannato Sódico

Ácido Cítrico

Procedimiento

1. Añadir segmentos para que se empapen en la loción para permanente durante 25 minutos.
2. Aclarar con agua corriente caliente.
3. Empapar segmentos en el neutralizador durante 10 minutos.
4. Aclarar con agua corriente caliente.
5. Tratar segmentos inmediatamente.

Para cada ensayo, se usó cabello Europeo de color marrón (ej De Meo) y se incrementó usando el procedimiento que se detalla en el Experimento IV que sigue a continuación.

Experimento IV – Procedimiento de Incremento Convencional

3 segmentos de 14 mm se cortaron del extremo de la raíz del cabello (segmentos adyacentes). Se tomó la precaución de evitar el contacto de los fragmentos de cabello. Los segmentos se clasificaron aleatoriamente se marcaron A, B y C.

Se usó la siguiente base acondicionado en todos los estudios:
Acondicionador Capilar Básico: -

	% en Peso
Base Acondicionadora	4
Aceite Mineral Ligero	0,5
Ácido Láctico	a pH 4-4,5
Agua	a un 100
Perfume, Conservante, Color	

Ejemplo de Ensayo 1:

Efecto del Copolímero del Ejemplo 1 en una base acondicionadora (un 1 % en p/p tal como se suministra) en la duración de la flexabrásió del cabello decolorado.

Los segmentos B y C se decoloraron usando el protocolo que sea detallado en el Experimento I y a continuación se secó durante una noche a temperatura ambiente y con humedad relativa. Los segmentos A se empaparon en agua a pH 5,5 durante 30 minutos y a continuación se secaron durante una noche a temperatura ambiente y humedad relativa. A continuación, estos segmentos se fijaron sobre los rizos alisados y se montaron tal como se ha descrito en el Experimento IV que sigue a continuación.

A continuación, los segmentos A se empaparon en agua (pH 5,5) a 35 °C durante 6 minutos y a continuación se secaron durante una noche a temperatura y humedad ambiente. Los segmentos B se empaparon en la base acondicionadora a 35 °C durante 2 minutos, a continuación se aclararon con agua a 35 °C. Esto se repitió dos veces más. Los segmentos C se empaparon en el acondicionador de ensayo (acondicionador más copolímero, 1 % en p/p tal como se suministra) a 35 °C durante 2 minutos, a continuación se aclaró con agua a 35 °C. Esto se repitió dos veces más.

Se permitió que todos los segmentos se secaran durante una noche a temperatura y humedad ambiente. A continuación, los segmentos se colocaron en el aparato de flexabrásió que se ilustra en la Figura 1 y se permitió que se equilibraran a una humedad relativa de un 60 % durante 1 hora. Durante este periodo de tiempo, los segmentos no estaban bajo carga. A continuación, los segmentos se redujeron y se llevó a cabo el experimento de flexabrásió. La duración de la fatiga de cada segmento se registró y los datos se analizaron estadísticamente.

Se ha usado un cálculo del porcentaje para informar los resultados en un formato que expresa el efecto del tratamiento sobre los segmentos en comparación con el control. El cálculo es tal como sigue a continuación: -

$$\text{Diferencia de Porcentaje} = ((B-A)/A) \times 100$$

En el que: -

A = Duración de la fatiga de los segmentos de control
B = Duración de la fatiga de los segmentos de ensayo

Esto se calculó para cada conjunto de segmentos que se había promediado anteriormente. Este cálculo proporciona un aumento o una disminución del porcentaje.

Estos resultados se muestran en la Tabla 1 y en la Figura 2.

Tabla 1

Cabello	Segmentos			% de Diferencia		
	A	B	C	B a A	C a A	C a B
Población	32	32	32	32	32	32
Media	1008	1237	1598	60	175	130
D.T	764	994	1497	134	389	355
Varianza	583588	988730	2239982	17984	151485	126179
			P	0,017	0,016	0,047

Este estudio indica que mediante la decoloración de segmentos de cabello y su posterior tratamiento con la base acondicionadora (control), existe un aumento de la duración de la fatiga de un 60 %; ésto se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que había una diferencia significativa (p = 0,017).

Sin embargo, se observó un aumento de un 175 % en la duración de la fatiga cuando los segmentos decolorados se trataron con el acondicionador que contiene el copolímero, en comparación con los segmentos de control virgen. De nuevo, esta diferencia se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que era estadísticamente significativa ($p = 0,016$).

Los resultados anteriores muestran que, cuando se comparó el efecto del acondicionador que contiene al copolímero sobre el cabello decolorado con el de la base acondicionadora a cuando se usa sola, existe una mejora significativa de un 130 % ($p = 0,047$) en la duración de la fatiga.

Ejemplo de Ensayo 2:

Efecto del Copolímero de la Descripción 1 en una base acondicionadora (activa en un 0,25 % en p/p) en la duración de la flexabrásió de cabello alisado - un tratamiento durante 2 minutos.

Los segmentos A, B y C se fijaron sobre los rizos alisados y se montaron tal como se ha descrito en el Experimento IV mencionado anteriormente.

Los segmentos B y C se alisaron usando el protocolo detallado en el Experimento II mencionado anteriormente.

Los segmentos A se empaparon en agua a pH 5,5 durante 17 minutos.

Los segmentos A se empaparon en agua durante 2 minutos y a continuación se secaron durante una noche a temperatura y humedad ambiente.

Los segmentos B se empaparon en la base acondicionadora y agua (relación a 1:5) a 40 °C durante 2 minutos, a continuación se aclararon con agua a 40 °C.

Los segmentos C se empaparon en el acondicionador de ensayo (acondicionador más copolímero, activo en un 0,25 % en p/p) y agua (relación a 1:5) a 40 °C durante 2 minutos, a continuación se aclararon con agua a 40 °C.

Se permitió que todos los segmentos se secaran durante una noche a temperatura y humedad ambiente. A continuación, los segmentos se colocaron en el aparato de flexabrásió que se ilustra en la Figura 1 y se permitió que se equilibraran a una humedad relativa de un 60 % durante 1 hora. Durante este periodo de tiempo, los segmentos no estaban bajo carga. A continuación, los segmentos se redujeron y se llevó a cabo el experimento de flexabrásió. La duración de la fatiga de cada segmento se registró y los datos se analizaron estadísticamente.

Los resultados se muestran en la Tabla 2 y en la Figura 3, y se indican usando el mismo método de cálculo del porcentaje usado para indicar los resultados del Ejemplo de Ensayo 1.

Tabla 2

	Virgen	Alisado y Acondicionado sin Copolímero	Alisado y Acondicionado con Copolímero			
	Segmentos			% de Diferencia		
	A	B	C	B a A	C a A	C a B
Población	24	24	24	24	24	24
Media	425	220	268	-49	-40	45
D.T	425	284	410	28	53	104
Varianza	180249	80784	167695	762	2793	10867
p				< 0,005	< 0,005	NS
NS = No significativo						

Este estudio indica que al alisar segmentos de cabello y tratarlos posteriormente con la base acondicionadora (control), existe una reducción de la duración de la fatiga de un 49 %; ésto se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que había una diferencia significativa ($p < 0,005$).

Sin embargo, se observó una disminución de un 40 % en la duración de la fatiga cuando los segmentos alisados se trataron con el acondicionador que contiene el copolímero, en comparación con los segmentos de control virgen. De nuevo, esta diferencia se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que era estadísticamente significativo ($p < 0,005$).

Ésto indica que la adición del copolímero de la presente invención al acondicionador mejora los beneficios de acondicionamiento en un 9 %.

Ejemplo de Ensayo 3

Efecto del Copolímero del Ejemplo 1 en una base acondicionadora (activa en un 0,25 % en p/p) en la duración de la flexabrásió del cabello alisado – un tratamiento durante 6 minutos

Los segmentos A, B y C se fijaron sobre los rizos alisados y se montaron tal como se ha descrito en el Experimento IV mencionado anteriormente.

Los segmentos B y C se avisaron usando el protocolo que se ha detallado en el Experimento II.

Los segmentos A se empaparon en agua a pH 5,5 durante 17 minutos.

Los segmentos A se empaparon en agua durante 6 minutos y a continuación se secaron durante una noche a temperatura y humedad ambiente.

Los segmentos B se empaparon en la base acondicionadora y agua (relación a 1:2) a 40 °C durante 6 minutos, a continuación se aclararon con agua a 40 °C.

Los segmentos C se empaparon en el acondicionador de ensayo (acondicionador más copolímero, activo en un 0,25 % en p/p) y agua (relación a 1:2) a 40 °C durante 6 minutos, a continuación se aclararon con agua a 40 °C.

Se permitió que todos los segmentos se secaran durante una noche a temperatura y humedad ambiente. A continuación, los segmentos se colocaron en el aparato de flexabrásió y se permitió que se equilibraran a una humedad relativa de un 60 % durante 1 hora. Durante este periodo de tiempo, los segmentos no estaban bajo carga. A continuación, los segmentos se redujeron y se llevó a cabo el experimento de flexabrásió. La duración de la fatiga de cada segmento se registró y los datos se analizaron estadísticamente.

Los resultados se muestran en la Tabla 3 que sigue a continuación y en la Figura 4. Los resultados se indican usando el mismo procedimiento de cálculo del porcentaje usado para indicar los resultados del Ejemplo de Ensayo 1.

Tabla 3

	Virgen	Alisado y Acondicionado sin Copolímero	Alisado y Acondicionado con Copolímero			
	Segmentos			% de Diferencia		
	A	B	C	B a A	C a A	C a B
Población	28	28	28	28	28	28
Media	401	207	270	-48	-36	80
D.T	406	274	380	36	48	158
Varianza	164972	75082	144256	1262	2346	25084
p				< 0,005	< 0,005	NS

Este estudio indica que al alisar segmentos de cabello y tratarlos posteriormente con la base acondicionadora (control), existe una reducción en la duración de la fatiga de un 48 %; ésto se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que había una diferencia significativa ($p < 0,005$).

Sin embargo, se observó una disminución de solamente un 36 % en la duración de la fatiga cuando los segmentos alisados se trataron con el acondicionador que contiene el copolímero de acuerdo con la presente invención, en comparación con los segmentos de control virgen. De nuevo, esta diferencia se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que era estadísticamente significativo ($p < 0,005$).

Ésto indica que la adición del copolímero de la presente invención al acondicionador mejora los beneficios de acondicionamiento en un 12%.

Ejemplo de Ensayo 4

Efecto del Copolímero del Ejemplo 1 en una base acondicionadora (activa en un 0,25 % en p/p) en la duración de la flexabrásió del cabello con permanente - tres tratamientos durante 2 minutos.

Los segmentos A, B y C se fijaron sobre los rizos alisados y se montaron tal como se ha descrito en el Experimento IV mencionado anteriormente.

Los segmentos B y C se sometieron a permanente usando el protocolo detallado en el Experimento III.

Los segmentos A se empaparon en agua a pH 5,5 durante 35 minutos.

Los segmentos A se empaparon en agua durante 6 minutos y a continuación se secaron durante una noche a temperatura y humedad ambiente.

Los segmentos B se empaparon en la base acondicionadora y agua (relación a 1:2) a 40 °C durante 2 minutos. A continuación, ésto se repitió 2 veces más y a continuación los segmentos se aclararon con agua a 40 °C. Los segmentos C se empaparon en el acondicionador de ensayo (acondicionador más copolímero, activo en un 0,25 % en p/p) y agua (relación a 1:2) a 40 °C durante 2 minutos. A continuación, ésto se repitió 2 veces más y a continuación los segmentos se aclararon con agua a 40 °C.

Se permitió que todos los segmentos se secaran durante una noche a temperatura y humedad ambiente. A continuación, los segmentos se colocaron en el aparato de flexabrásió y se permitió que se equilibraran a una humedad relativa de un 60 % durante 1 hora. Durante este periodo de tiempo, los segmentos no estaban bajo carga. A continuación, los segmentos se redujeron y se llevó a cabo el experimento de flexabrásió. La duración de la fatiga de cada segmento se registró y los datos se analizaron estadísticamente.

Los resultados se muestran en la Tabla 4 que sigue a continuación y en la Figura 5, usando el mismo método de cálculo del porcentaje usado para indicar los resultados del Ejemplo de Ensayo 1.

Tabla 4

	Virgen	Con Permanente y Acondicionado sin Copolímero	Con Permanente y Acondicionado con Copolímero			
	Segmentos			% de Diferencia		
	A	B	C	B a A	C a A	C a B
Población	18	18	18	18	18	18
Media	694	423	514	-35	-26	160
D.T	608	544	613	48	57	473
Varianza	369705	296261	375348	2302	3282	223898
p				0,076	0,007	NS

Este estudio indica que al someter a permanente segmentos de cabello y tratarlos posteriormente con la base acondicionadora (control), se obtiene como resultado una reducción de la duración de la fatiga de un 40 %; ésto se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que había una diferencia significativa ($p = 0,007$).

Sin embargo, solamente se observó una disminución de un 26 % en la duración de la fatiga cuando los segmentos permanentados se trataron con el acondicionador que contiene el copolímero de la presente invención, en comparación con los segmentos de control virgen. De nuevo, esta diferencia se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que era estadísticamente significativo ($p = 0,076$).

Ésto indica que la adición del copolímero de la presente invención al acondicionador mejora los beneficios de acondicionamiento observados en un 9 %.

Ejemplo de Ensayo 5

Efecto del Copolímero del Ejemplo 1 en una base acondicionadora (activa en un 0,25 % en p/p) en la duración de la flexabrásió del cabello con permanente - un tratamiento durante 6 minutos

Los segmentos A, B y C se fijaron sobre los rizos alisados y se montaron tal como se ha descrito en el Experimento IV mencionado anteriormente.

5 Los segmentos B y C se sometieron a permanente usando el protocolo detallado en el Experimento III mencionado anteriormente.

Los segmentos A se empaparon en agua a pH 5,5 durante 35 minutos.

10 Los segmentos A se empaparon en agua durante 6 minutos y a continuación se secaron durante una noche a temperatura y humedad ambiente.

Los segmentos B se empaparon en la base acondicionadora y agua (relación a 1:2) a 40 °C durante 6 minutos, a continuación los segmentos aclararon con agua a 40 °C.

15 Los segmentos C se empaparon en el acondicionador de ensayo (acondicionador más copolímero, activo en un 0,25 % en p/p) y agua (relación a 1:2) a 40 °C durante 6 minutos, a continuación los segmentos se aclararon con agua a 40 °C.

20 Se permitió que todos los segmentos se secaran durante una noche a temperatura y humedad ambiente. A continuación, los segmentos se colocaron sobre el aparato de flexabrásió y se permitió que se equilibraran a una humedad relativa de un 60 % durante 1 hora. Durante este periodo de tiempo, los segmentos no estaban bajo carga. A continuación, los segmentos se redujeron y se llevó a cabo el experimento de flexabrásió. La duración de la fatiga de cada segmento se registró y los datos se analizaron estadísticamente.

25 Los resultados se muestran en la Tabla 5 que sigue a continuación y en la Figura 6, usando el mismo método de cálculo del porcentaje usado para indicar los resultados del Ejemplo de Ensayo I.

Tabla 5

	Virgen	Con Permanente y Acondicionado sin Copolímero	Con Permanente y Acondicionado con Copolímero			
	Segmentos			% de Diferencia		
	A	B	C	B a A	C a A	C a B
Población	18	18	18	18	18	18
Media	530	217	290	-62	-44	70
D.T	532	285	350	27	58	167
Varianza	282844	81117	122261	730	3367	27760
p				0,006	< 0,005	NS

30 Este estudio indica que al someter a permanente segmentos de cabello y tratarlos posteriormente con la base acondicionadora (control) se obtiene como resultado una reducción de la duración de la fatiga de un 62 %; ésto se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que había una diferencia significativa ($p < 0,005$).

35 Sin embargo, una disminución de un 44 % en la duración de la fatiga se observó cuando los segmentos permanentados se trataron con el acondicionador que contiene el copolímero de la presente invención, en comparación con los segmentos de control virgen. De nuevo, esta diferencia se analizó estadísticamente usando el ensayo de t de Student y se encontró que era estadísticamente significativo ($p = 0,006$).

40 Ésto indica que la adición del copolímero de la presente invención al acondicionador mejora los beneficios de acondicionamiento observados en un 18 %.

Ejemplo de Ensayo 6

45 Efecto del Copolímero del Ejemplo 1 en una solución acuosa (activa en un 1 % en p/p) en la duración de la flexabrásió del cabello decolorado.

Los segmentos B y C se decoloraron usando el protocolo detallado en el Experimento I y a continuación se secan durante una noche a temperatura ambiente y humedad relativa. Los segmentos A se empaparon en agua a pH 5,5 durante 30 minutos y a continuación se separan durante una noche a temperatura ambiente y humedad relativa.

Estos segmentos se fijaron a continuación sobre los rizos alisados y se montaron tal como se ha descrito en el Experimento IV que sigue a continuación.

A continuación, los segmentos A y B se empaparon en agua (pH 5,5) durante 10 minutos y a continuación se secaron durante una noche a temperatura y humedad ambiente. Los segmentos C se empaparon en la solución acuosa del copolímero de la descripción 1 (activos en un 1 % en p/p) durante 10 minutos.

Se permitió que todos los segmentos se secaran durante una noche a temperatura y humedad ambiente. A continuación, los segmentos se colocaron en el aparato de flexabrazión y se permitió que se equilibraran a una humedad relativa de un 60 % durante 1 hora. Durante este periodo de tiempo, los segmentos no estaban bajo carga. A continuación, los segmentos se redujeron y se llevó a cabo el experimento de flexabrazión. La duración de la fatiga de cada segmento se registró y los datos se analizaron estadísticamente.

A continuación, los segmentos se redujeron y se llevó a cabo el experimento de flexabrazión. La duración de la fatiga de cada segmento se registró y los datos se analizaron estadísticamente.

Los resultados se muestran en la Tabla 6 que sigue a continuación y en la Figura 7, usando el mismo método de cálculo del porcentaje usado para indicar los resultados del Ejemplo de Ensayo 1.

Tabla 6

	Virgen	Decolorado	Decolorado /copolímero			
	Segmentos			% de Diferencia		
Cabello	A	B	C	B a A	C a A	C a B
Población	16	16	16	16	16	16
Media	1237	749	1129	-20	0	38
D.T	1079	481	934	38	45	61
Varianza	1164457	231060	872040	1422	2006	3709
	P			< 0,05	< 0,1	< 0,05

Este estudio indica que después del tratamiento del cabello decolorado con una solución acuosa activa al 1 % en p/p del copolímero de la presente invención, no se puede observar diferencia en la duración de la flexabrazión en comparación con el cabello sin decolorar virgen. Además, el estudio indicaba que al tratar el cabello decolorado con la solución de la composición de copolímero de la presente invención, se salvaba una mejora de un 38 % ($P < 0,05$) en la duración de la flexabrazión en comparación con los segmentos de cabello solamente decolorados t.

Ejemplo de Ensayo Comparativo

Efecto del Crodasone W (el producto del Ejemplo 2 del documento EP 540357) en una solución acuosa (activa en un 1 % en p/p) en la duración de la flexabrazión del cabello decolorado

Los segmentos B y C se decoloraron usando el protocolo detallado en el Experimento I mencionado anteriormente que a continuación se secaron durante una noche a temperatura ambiente y humedad relativa. Los segmentos A se empaparon en agua a pH 5,5 durante 30 minutos y a continuación se secaron durante una noche a temperatura ambiente y humedad relativa. Estos segmentos se fijaron a continuación sobre los rizos alisados y se montaron tal como se ha descrito en el Experimento IV que sigue a continuación.

A continuación, los segmentos A y B se empaparon en agua (pH 5,5) durante 10 minutos y a continuación se secaron durante una noche a temperatura y humedad ambiente. Los segmentos C se empaparon en una solución acuosa activa al 1 % en p/p de Crodasone W (el copolímero del Ejemplo 2 del documento EP 540357) durante 10 minutos.

Se permitió que todos los segmentos se secaran durante una noche a temperatura y humedad ambiente. A continuación, los segmentos se colocaron sobre el equipo de flexabrazión y se permitió que se equilibraran a una humedad relativa de un 60 % durante 1 hora. Durante este periodo de tiempo, los segmentos no estaban bajo carga. A continuación, los segmentos se redujeron y se llevó a cabo el experimento de flexabrazión. La duración de la fatiga de cada segmento se registró y los datos se analizaron estadísticamente.

Los resultados se muestran en la Tabla 7 que sigue a continuación y en la Figura 8, usando el mismo método de cálculo del porcentaje usado para indicar los resultados del Ejemplo de Ensayo I.

Tabla 7

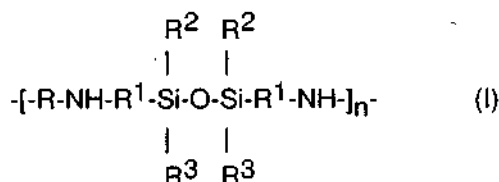
	Virgen	Decolorado	Decolorado / Crodasone W			
	Segmentos			% de Diferencias		
	A	B	C	B a A	C a A	C a B
Población	16	16	16	16	16	16
Media	1381	887	807	-34	-30	-97
D.T	1029	862	752	37	56	215
Varianza	1059617	742746	565031	1332	3104	46189
P				< 0,005	< 0,05	NS

Este estudio indicaba que el tratamiento del cabello decolorado con una solución acuosa activa al 1 % de Crodasone W durante 10 minutos no mejoraba la duración de la flexabrásió del cabello.

- 5 De forma significativa, una comparación de los resultados del Ejemplo de Ensayo 6 y del Ejemplo de Ensayo comparativo indica que el tratamiento del cabello con la composición de copolímero de la presente invención confiere una mejora notable y significativa de la duración de la flexabrásió cuando se compara con el cabello tratado con el copolímero Crodasone W disponible en el mercado.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano que se puede obtener haciendo reaccionar una proteína y un compuesto de silano, siendo las cantidades relativas de la proteína y del compuesto de silano tales que de 0,1 a 0,4 moléculas de silano están presentes para cada grupo amino reactivo de la proteína, en donde el peso molecular ponderado medio del copolímero está en el intervalo de 1.500 a 3.000 Daltons, y el copolímero tiene la fórmula general (I):



en la que

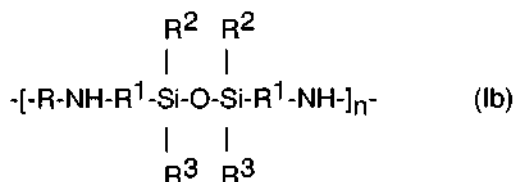
R es el resto de una proteína hidrolizada R-NH₂;

cada R¹ es independientemente el resto de un silano organofuncional HR¹-Si(R²')(R³')-OH en donde R²' y R³' son cada uno independientemente metilo, hidroxilo, alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

R² y R³ son cada uno independientemente metilo, hidroxilo, alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono o un resto de un compuesto de fórmula (Ia):



o (Ib)



en la que R, R¹, R² y R³ son cada uno independientemente tal como se definen ; y n corresponde al número de grupos amino que reaccionan, preferentemente en el intervalo de 1 a 101.

2. Un copolímero tal como se reivindica en la reivindicación 1, en el que R es el resto de proteína vegetal hidrolizada.

3. Un copolímero tal como se reivindica en la reivindicación 2, en el que R es el resto de proteína de patata hidrolizada.

4. Un copolímero tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R¹ es un grupo de fórmula -CH₂-CH(OH)CH₂-O-(CH₂)₃-.

5. Un copolímero tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el peso molecular ponderado medio del componente proteico es de 350 a 1.000 Daltons.

6. Un copolímero tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el peso molecular ponderado medio del componente proteico es de 600 a 800 Daltons.

7. Un copolímero de proteína-silano y/o de proteína-siloxano tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 cuando se usa en una composición para reducir el daño al cabello causado por la flexión y/o la abrasión del mismo.

8. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la reducción del daño por flexión y/o abrasión corresponde a un aumento de la duración de la flexabrasión media (ciclos), tal como se define en el presente documento, superior a un 5 %, y preferentemente superior a un 30 %.
- 5 9. Un copolímero tal como se reivindica en la reivindicación 7 o en la reivindicación 8, en el que la composición está en forma de un champú, acondicionador u otra composición para el tratamiento del cabello.
- 10 10. Un copolímero tal como se reivindica en la reivindicación 9, en el que la composición está en forma de una composición acuosa "sin aclarado" o de una composición acuosa "con aclarado".
- 10 11. Un copolímero tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la composición es para aplicación en el cabello decolorado.
- 15 12. Un copolímero tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la composición comprende de un 0,05 a un 20 % en p/p del copolímero, basado en el peso total de la composición.
- 15 13. Un copolímero tal como se reivindica en la reivindicación 12, en el que la composición comprende de un 0,25 a un 1 % en p/p del copolímero, basado en el peso total de la composición.
- 20 14. Una composición para reducir el daño al cabello causado por la flexión y/o la abrasión, que comprende un copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 25 15. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 14, en donde la composición está en forma de un champú, acondicionador u otra composición para el tratamiento del cabello.
- 25 16. Una composición tal como se reivindica en una cualquiera de la reivindicación 14 o de la reivindicación 15, en donde la composición está en forma de una composición acuosa "sin aclarado" o de una composición acuosa "con aclarado".
- 30 17. Una composición tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en donde la composición es para aplicación a cabello decolorado.
- 35 18. Una composición tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, que comprende de un 0,05 a un 20 %, basado en el peso total de la composición.
- 35 19. Una composición tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, que comprende de un 0,25 a un 1 %, basado en el peso total de la composición.
- 40 20. Un método para reducir el daño al cabello causado por la flexión y/o la abrasión del mismo, que comprende aplicar al cabello una composición que comprende un copolímero de proteína-silano y/o proteína-siloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 45 21. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 20, en el que la reducción del daño por flexión y/o abrasión se corresponde con un aumento de la duración de la flexabrasión media (ciclos), tal como se define en el presente documento, superior a un 5 % y preferentemente superior a un 30 %.
- 45 22. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 20 o en la reivindicación 21, en el que la composición está en forma de un champú, acondicionador u otra composición para el tratamiento del cabello.
- 50 23. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 22, en el que la composición está en forma de una composición acuosa "sin aclarado" o de una composición acuosa "con aclarado".
- 55 24. Un método tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en el que la composición es para aplicación a cabello decolorado.
- 55 25. Un método tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, en el que la composición comprende de un 0,05 a un 20 % en p/p del copolímero, basado en el peso total de la composición.
- 60 26. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 25, en el que la composición comprende de aproximadamente un 0,25 a un 1 % del copolímero, basado en el peso total de la composición.
- 60 27. Un método tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, en el que el copolímero es el producto de reacción de una proteína hidrolizada y un silano organofuncional.
- 65 28. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 27, en el que el silano organofuncional comprende un epoxisilano que puede reaccionar con uno o más grupos amino de la proteína.

29. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 28, en el que el epoxisilano es glicidoxipropil trimetoxi silano.
- 5 30. Un método tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 29, en el que el copolímero comprende aproximadamente 0,2 moléculas de silano por cada grupo amino reactivo de la proteína.
31. Un método tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 30, en el que el copolímero comprende de un 10 a un 15 % de grupos amino sililados.
- 10 32. Un método tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 31, en el que la composición de copolímero comprende hidrolizado de proteína (sin reaccionar).
33. Un método tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 32, en el que la composición de copolímero comprende un copolímero terminado en silanol.
- 15 34. Un método tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 20 a 33, en el que la composición de copolímero comprende un copolímero reticulado con siloxano.

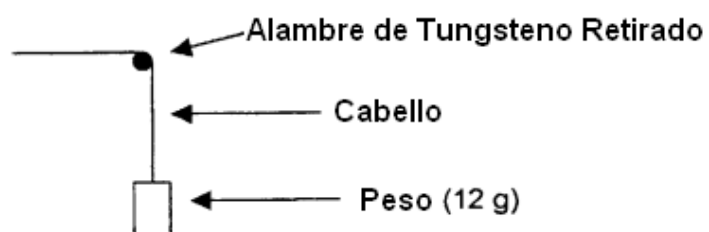


Figura 1

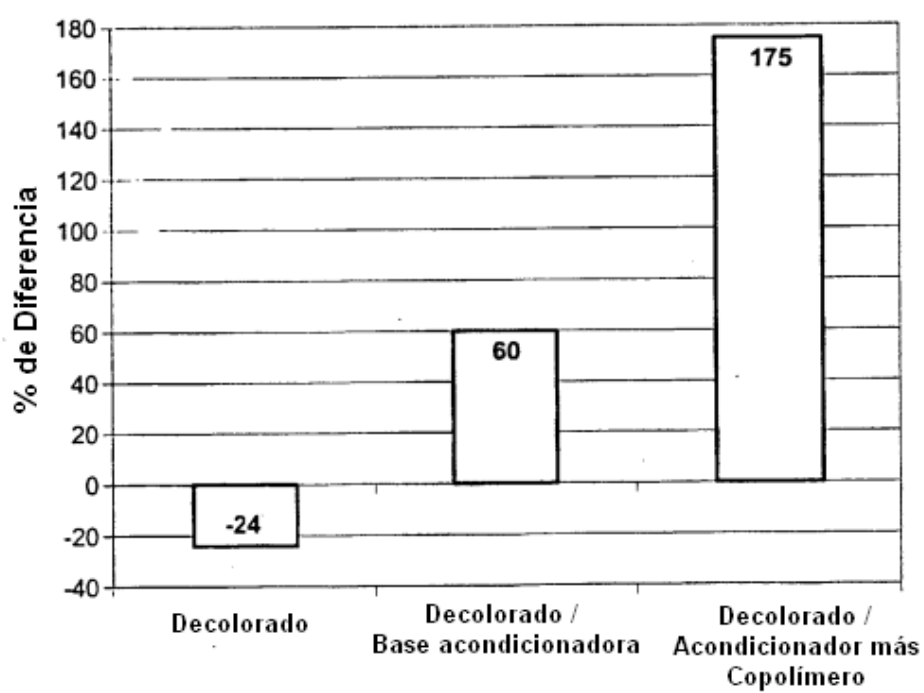


Figura 2

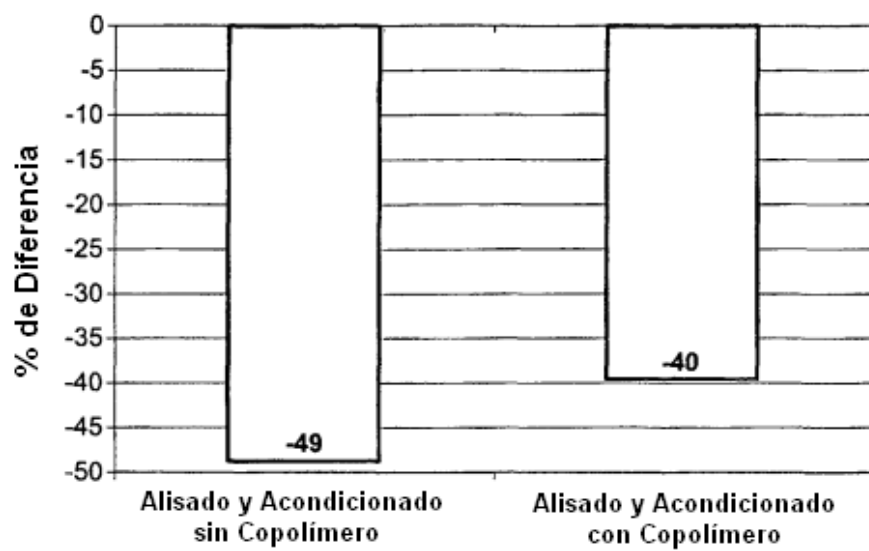


Figura 3

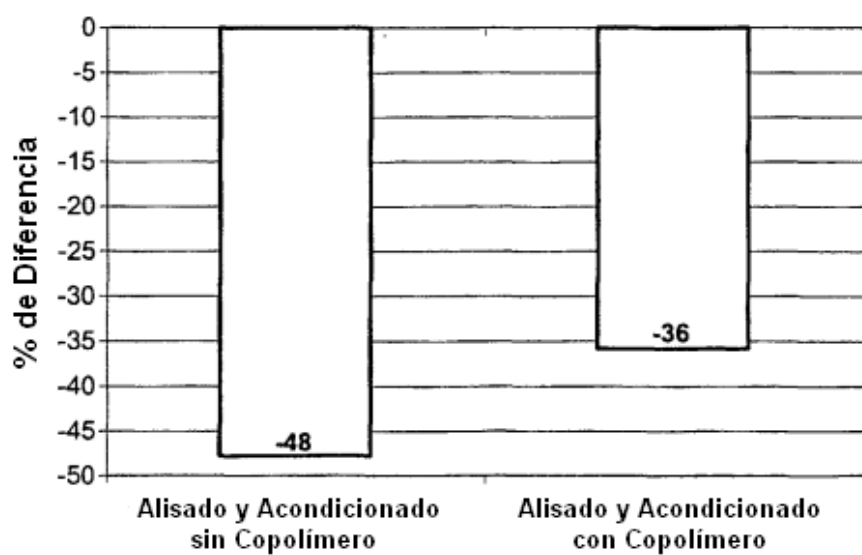


Figura 4

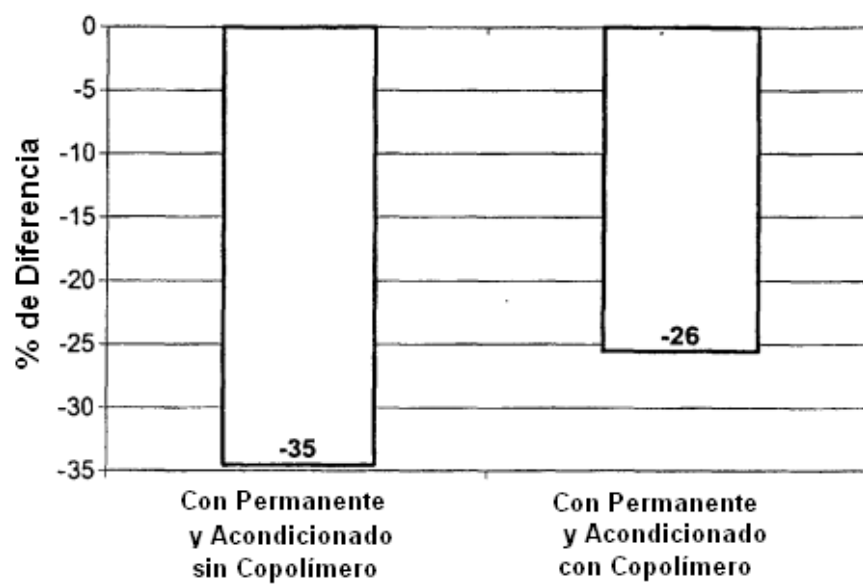


Figura 5

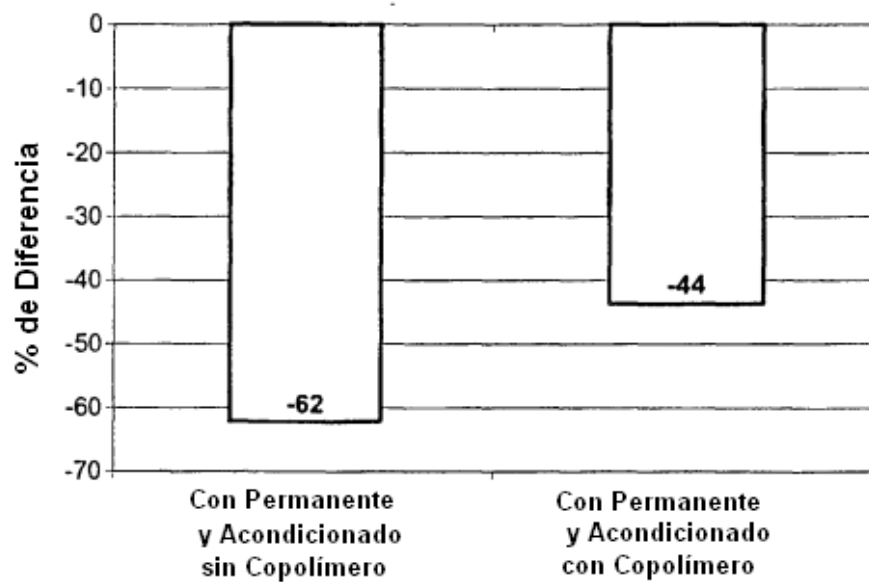


Figura 6

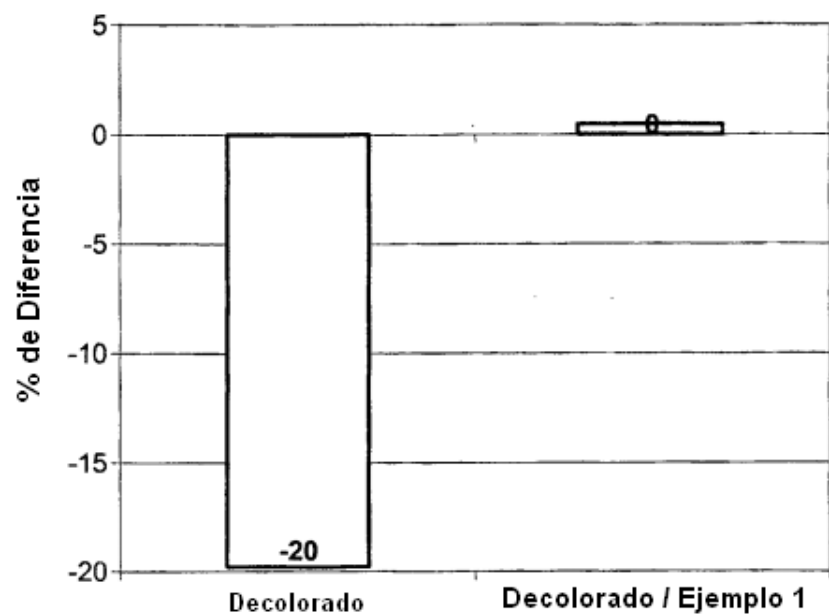


Figura 7

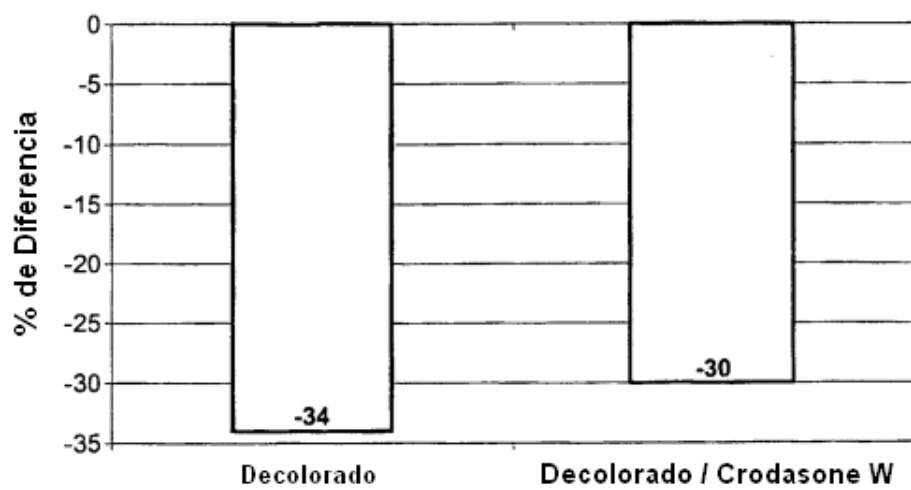


Figura 8