

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 083**

51 Int. Cl.:

A61Q 5/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2007** **E 07810885 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015** **EP 2059306**

54 Título: **Tinte capilar de oxidación por aire catalizada**

30 Prioridad:

10.08.2006 US 836876 P

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

02.06.2015

73 Titular/es:

**COMBE INCORPORATED (100.0%)
1101 Westchester Avenue
White Plains, New York 10604-3597, US**

72 Inventor/es:

MASSONI, JACK

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 537 083 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

Tinte capilar de oxidación por aire catalizada.

5 Antecedentes de la invención

Los productos de tinte capilar permanentes o de oxidación constituyen la mayoría de las fórmulas usadas en la actualidad. Estos tienen la capacidad de cambiar el color del cabello gris o pigmentado, puesto que alteran permanentemente la coloración del cabello. La reaplicación se produce a medida que se hace evidente el crecimiento del nuevo cabello. Las tinturas capilares de oxidación se venden normalmente en forma de un kit de dos componentes. En un recipiente se encuentra una composición alcalina que contiene tinturas de oxidación y un vehículo apropiado. En el otro recipiente se encuentra una composición desarrolladora que utiliza un agente oxidante, habitualmente peróxido de hidrógeno. Las dos composiciones se mezclan inmediatamente antes del uso y se aplican al cabello. El pH alcalino de la mezcla provoca que el tallo del cabello se hinche, permitiendo que los precursores del tinte penetren en la corteza del cabello. Estos precursores de tintura se oxidan entonces, que se combinan para formar moléculas más grandes. Estas moléculas más grandes contienen un nivel significativo de resonancia, produciendo por tanto un producto coloreado que es visible desde el exterior del cabello. Después de un tiempo de desarrollo apropiado, la mezcla se enjuaga del cabello. El color del cabello se altera entonces permanentemente. Dependiendo del pH de la mezcla y de la fuerza del desarrollador, estos sistemas pueden tener la capacidad para decolorar el pigmento natural del cabello, o solamente depositar color con poca acción decolorante. Los denominados "colores permanentes solamente de depósito" han desempeñado un papel pequeño en productos para mujeres al por menor comercializados en los pasados 30 años, pero tienen una cuota significativa del comercio profesional. También constituyen la mayoría de los tintes para hombres vendidos actualmente, debido al aspecto combinado de gris y natural que proporcionan los resultados finales.

Puesto que los productos de decoloración mínima o "colores permanentes solamente de depósito" no requieren el efecto decolorante del pigmento natural producido con la adición de peróxido de hidrógeno o de un tipo similar de oxidante, se han realizado intentos por sustituir o eliminar la porción desarrolladora de los productos de tinturas de oxidación. Con respecto a la sustitución de peróxido de hidrógeno, varias invenciones discuten el uso de enzimas o disoluciones de cloritos. Estos sistemas todavía requieren composiciones de dos componentes que se mezclan inmediatamente antes de la aplicación. Aunque las fórmulas desarrolladoras alternativas son menos agresivas y producen menos daño al cabello, no ofrecen ninguna de las grandes ventajas en relación con la conveniencia mejorada, desorden, facilidad de uso, o aportación de color. Los únicos productos que pueden reivindicar esto son los denominados tintes de oxidación por aire o de autooxidación, que eliminan toda la etapa de mezclamiento. Como dice el nombre, estas composiciones se basan en oxígeno atmosférico para el desarrollo del color. No se requiere mezclamiento. Las fórmulas se aplican al cabello durante 15-30 minutos y se enjuagan. Desafortunadamente, usando este procedimiento, se desarrolla muy poco color en la estructura del cabello. La primera aplicación práctica de esta tecnología se discutió por primera vez en las patentes US nº 3.920.384 y nº 4.054.413. Los productos intermedios primarios tradicionales se combinaron con acopladores que tuvieron un grado elevado de grupos dadores de electrones en el anillo aromático. Estos acopladores son más reactivos que la mayoría de los productos intermedios de tintura, y fueron capaces de producir una pequeña cantidad de color en la estructura del cabello con exposición limitada. Puesto que la cantidad de color desarrollada fue pequeña, la única aplicación comercial para tales fórmulas estaba en el campo de la tinción gradual o progresiva. Consiguientemente, se comercializaron de forma eventual unos pocos productos para los hombres, en un intento por encontrar un medio más seguro de teñir gradualmente el cabello. Antes de estos productos, las composiciones de acetato de plomo fueron los únicos medios de lograr esto. Ambos tipos de productos requieren la reaplicación de las fórmulas varias veces a la semana a fin de desarrollar y mantener cualquier grado de cobertura del gris. Actualmente estos tintes graduales de oxidación por aire solo desempeñan un papel pequeño, incluso en el campo de la tinción para hombres.

Los sistemas de tinción catalizada se han explorado en el pasado para sistemas de tintes de oxidación de dos componentes, en un esfuerzo para acelerar el tiempo de procesamiento o producir tonos más oscuros sobre cabello muy resistente. Se basan en algún tipo de pretratamiento que contiene el catalizador (habitualmente una sal de metal de transición soluble en agua). La etapa de pretratamiento extra hace habitualmente a estos productos muy poco prácticos para la aplicación comercial. Adicionalmente, la acumulación de cobre o hierro en la matriz proteica deja una sensación áspera y dañada al cabello. Se han realizado intentos por aplicar la tecnología de catalizadores metálicos al desarrollo de color de oxidación por aire, con éxito limitado. La patente US nº 4.004.877 usa sales de metales complejadas con ácido tartárico en un sistema de oxidación por aire. Los colores resultantes en el cabello son todavía muy claros con una única aplicación. Adicionalmente, la composición requiere el uso de formamida como disolvente. Por razones de seguridad, este material ya no es aceptable para uso en productos cosméticos. La patente US nº 6.648.925 lleva esta tecnología a una etapa más allá al capturar el catalizador metálico en un clatrato o compuesto zeolítico en una composición de oxidación por aire. Estos son complejos de inclusión en los que los iones metálicos están encerrados completamente en la estructura cristalina de otro compuesto. Son formulaciones difíciles de preparar, y no son prácticas para aplicación comercial. También, estas fórmulas no desarrollan suficiente color sobre el cabello gris para producir una paleta completa para una población típica. La patente US nº 7.060.108 enseña el uso de sales de hierro queladas con compuestos de EDTA a fin de potenciar la absorción del tinte con daño mínimo. Incluso en las condiciones de secado más extremas citadas en esta patente (permanencia durante 30

minutos a 30°C), las formulaciones ensayadas sobre mechones de cabello tampoco producen tonos comparables a "tinte de oxidación solamente de depósito" de dos partes.

El documento US 2006/037153 describe un sistema de tinte de oxidación que comprende una fase de tintura y una fase de desarrollador, en el que la fase de tintura incluye: a) un tensioactivo no iónico soluble en agua; b) un polímero aniónico soluble en agua; c) agua; d) intermedios de tintura de oxidación; e) antioxidantes y estabilizantes de tintura; y la fase del desarrollador comprende: a) alcoholes grasos etoxilados secundarios o b) etoxilados de alquilfenol o c) una combinación de los dos tipos de tensioactivos; d) un oxidante; y e) agua.

La patente US nº 5350424 describe una composición de materia colorante para teñir gradualmente el pelo mediante oxidación atmosférica, en el que la composición de materia colorante contiene un componente de tintura que es atrapado en las fibras del cabello cuando la composición de materia colorante se elimina del cabello, y que da como resultado el desarrollo gradual de color en el cabello debido a la oxidación atmosférica del componente de tintura atrapado.

La patente US nº 5368610 describe métodos, composiciones y kits para la tinción oxidativa del cabello utilizando un precursor de tinte oxidativo del cabello, un clorito de metal alcalino junto con una sal de hierro, manganeso o cobalto soluble en agua, un quelato de dichas sales, o una mezcla de dichas sales y quelatos.

El objetivo de esta invención es proporcionar formulaciones y métodos de fabricación que logren el nivel de deposición de color y propiedades de durabilidad equivalentes a "tintes de oxidación solamente de depósito" de dos partes, pero a partir de un producto de oxidación por aire de un solo componente. Estas formulaciones usan productos intermedios de tintura conocidos y otros ingredientes cosméticos en combinaciones únicas que producen un grado inesperado de cobertura del gris. Adicionalmente, debido a la ausencia de un agente oxidante distinto del oxígeno atmosférico, las composiciones son menos agresivas, dañan menos al cabello, y tienen una retención del color mejor que los sistemas tradicionales de dos partes.

Sumario de la invención

La invención incluye una composición de tinte de oxidación por aire catalizada específica como se describe en la reivindicación 1 que proporcionará un incremento significativo en la cobertura del gris con respecto a la tecnología existente, a la vez que mantiene la seguridad, buenas propiedades de durabilidad, y facilidad de uso. La consistencia de las fórmulas se puede modificar para producir un gel o loción ligeramente viscosa adecuada para la dispensación desde un recipiente de aerosol. Las composiciones proporcionadas por esta invención son susceptibles de oxidación prematura por aire, y por lo tanto se deben de preparar y almacenar en condiciones anaerobias. La composición debería contener los siguientes ingredientes:

1. 70-95% de agua
2. 0,1-1,0% de sal metálica soluble en agua
3. 0,03-0,3% de ácido etidróico
4. 0,1-5% de tinturas de oxidación consideradas como productos intermedios primarios
5. 0,1-3% de un triol aromático
6. 0-3%, o preferentemente 0,1-3% de tinturas de oxidación auxiliares
7. 0,1-0,3% de antioxidantes y estabilizantes
8. 1-5% de tensioactivo soluble en agua que es aniónico, anfótero, no iónico, o una combinación de tales tensioactivos
9. 0,5-2,0% de un polímero aniónico soluble en agua tal como carbómeros
10. 0,5-10% de un sistema disolvente orgánico, tal como aquel que consiste en una combinación de isopropanol y acetato de isopropilo, o etanol y acetato de etilo.
11. Una cantidad suficiente de un alcalinizante cosméticamente aceptable para lograr un pH final de 9,0-10,0.

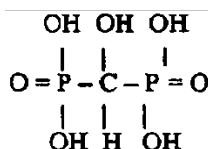
Descripción detallada de la invención

El vehículo usado para portar los productos intermedios de tintura permite niveles muy elevados de agua en las fórmulas acabadas. En esta invención, el agua puede oscilar de 70-95% de la composición. Los tonos más claros usando un menor número de tintes estarán en el extremo superior del intervalo, mientras que los tonos pardo oscuro

y negro estarán próximos al nivel de 70%. Este nivel elevado de agua crea un vehículo muy eficaz para los sistemas de tintura, que normalmente no se depositarían sobre el cabello gris al nivel que está presente para las fórmulas cubiertas por esta invención.

A fin de lograr un potencial máximo de cobertura del gris de las composiciones de tinte de oxidación por aire cubiertas en esta invención, las fórmulas necesitan catalizar el proceso de oxidación dentro de la estructura del cabello. Los catalizadores preferidos son sales metálicas solubles en agua que incluyen sales de cobre, cobalto, cinc, plata, níquel y hierro, preferiblemente con aniones no tóxicos tales como el sulfato, cloruro, nitrato, carbonato, fosfato o sales de ácidos orgánicos tales como el fumarato, citrato, tartrato y similares. Se prefieren las sales de manganeso solubles en agua debido a que crean la mayor deposición de color cuando se añaden a las fórmulas en niveles de 0,1-1,0%. Más preferiblemente, la concentración de la sal anhidra debería ser 0,3-0,7%, en base al peso total de la sal en la composición. La absorción de la tintura en el cabello gris caerá en cualquier lado de los intervalos mencionados anteriormente. Los aniones más preferidos que se deben utilizar junto con manganeso son sulfato o cloruro, aunque son aceptables los nitratos, carbonatos, fosfatos, fluoruro, o bromuro.

La potenciación adicional del color sobre el cabello gris se puede lograr mediante la adición de un agente quelante específico denominado ácido etidróico, o también conocido como ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico. A continuación se indica la estructura.



Además de la absorción añadida del color con el uso del ácido etidróico, el efecto quelante con los iones manganeso ayuda a limitar la cantidad de manganeso que permanece en la estructura del cabello después de que las composiciones se eliminan mediante enjuagado y enjabonado. Algunos iones metálicos tales como cobre o hierro dejarán una sensación áspera y dañada al cabello. El efecto del manganeso sobre el cabello no es dramático como los metales de transición más habituales, pero todavía es prudente limitar la cantidad que queda en el cabello después del tratamiento de color. La cantidad de ácido etidróico requerida funciona bien de 0,03-0,3% cuando se usa con el nivel prescrito de sal de manganeso. Por debajo de este intervalo la saturación del color cae, y por encima del nivel de 0,3% la estabilidad a largo plazo se ve comprometida y también la aportación de color se ve afectada negativamente.

Los colorantes de oxidación por aire explicados en esta invención usan productos intermedios primarios de tinte de oxidación convencionales. Los más útiles de estos incluyen: p-fenilendiamina, sulfato de N,N-bis(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, p-aminofenol, y p-toluendiamina. Otros pueden incluir: 2-cloro-p-fenilendiamina, N-fenil-p-fenilendiamina, p-metilaminofenol, 1-amino-4-(2-metoxietil)-aminobenceno, 2,4,5,6-tetraaminopirimidina, 2-(hidroximetil)-p-fenilendiamina, 3-metil-p-aminofenol, 2-(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilamina, 1,3-dimetil-2,5-diaminobenceno, 2-isopropil-p-fenilendiamina, N-(beta-hidroxipropil)-p-fenilendiamina, 2-metil-p-aminofenol, 2-propil-p-fenilendiamina, 2-(2'-hidroxietilaminometil)-p-aminofenol, 2-(metoximetil)-p-aminofenol, 2-metil-4-dimetilaminoanilina, ácido 5-aminosalicílico, y otros compuestos relacionados. Dependiendo de la intensidad del tono para la composición resultante, el nivel de uso debería variar de 0,1% en los tonos rubios más claros a 5% en los tonos más oscuros.

La invención incluye el uso de trioles aromáticos tales como 1,2,4-bencenotriol, 1,3,5-trietilhidroxibenceno, isocianurato de tris(2-hidroxietilo), y similares, como los acopladores de tintura útiles en todas las composiciones. El acoplador preferido es 1,2,4-bencenotriol. Este material se combinará con los productos intermedios primarios en el párrafo anterior para formar el condensado de oxidación que es atrapado en la estructura del cabello. Estos compuestos producen la mayoría de la coloración parda para las fórmulas derivadas de esta tecnología. La concentración de tinte debería variar de 0,1% a 3%, dependiendo de la intensidad final del color deseada. Este material es muy sensible al oxígeno en forma seca, y por lo tanto todo el 1,2,4-bencenotriol usado en las composiciones resumidas por esta tecnología se forma en disolución mediante hidrólisis ácida de la versión triacetoxi de este compuesto. La hidrólisis se lleva a cabo en etanol o isopropanol calentando con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico hasta 50°C hasta 6 horas. La disolución resultante producirá 10-20% de 1,2,4-bencenotriol u otro triol aromático, dependiendo de la formulación exacta de los materiales de partida.

Las fórmulas se pueden modificar mediante adición de otros acopladores de tintura. Los más útiles de estos incluyen: resorcinol, 4-clororesorcinol, 2-metilresorcinol, m-aminofenol, 1-naftol, 1,5-naftalendiol, 2,7-naftalendiol, 2,4-diaminofenol, hidroxibenzomorfolina, 1-hidroxi-3-dimetilaminobenceno, 4-amino-2-hidroxitolueno, 2-metil-5-hidroxietilaminofenol, 1-metoxi-2,5-diaminobenceno, fenil metil pirazolona, 2,4-diaminofenoxietanol HCl, 4-etoxi-m-fenilendiamina, 1-hidroxi-3-amino-4,6-diclorobenceno, 1-hidroxi-2,5-diamino-4-metoxibenceno, 4-amino-m-cresol, 6-amino-m-cresol, 2-amino-4-hidroxietilaminoanisol, 5-amino-6-cloro-o-cresol, 6-amino-o-cresol, 4,6-bis(2-hidroxietoxi)-m-fenilendiamina HCl, 5-amino-4-cloro-o-cresol, y otros compuestos relacionados. Dependiendo de la intensidad del tono para la composición resultante, el nivel de uso debería variar de 0,1-3%.

Para maximizar la vida útil del producto acabado, se debería usar una pequeña cantidad de antioxidantes o agentes reductores. Un sistema de tinte de oxidación de dos partes típico usará hasta 1% de antioxidantes para asegurar la estabilidad durante la fabricación y en el envase final. Este nivel es demasiado elevado a fin de lograr el nivel más alto de deposición de color en el cabello. Cuando los antioxidantes se usan de forma individual o en combinación en esta composición, el intervalo a usar en esta invención debería ser 0,1-0,3% de la fórmula total. Un nivel por debajo de éste dará como resultado una mala estabilidad a largo plazo, y por encima, el intervalo designado dará como resultado una mala deposición del color. Los agentes reductores más apropiados pueden incluir: sulfito de sodio, sales de bisulfito, sales de tioglicolato, ácido ertórbico, ácido ascórbico, sales de tiosulfato, y otros materiales relacionados.

Se requieren niveles bajos de tensioactivos en las fórmulas a fin de impregnar rápidamente el cabello, producir espuma, y permitir un enjuagado fácil. La concentración se debería de restringir a 1-5% de la fórmula total. Manteniendo este intervalo, los productos mantienen su contenido elevado de agua y la eficacia resultante en la aportación de color al cabello. Estos tensioactivos pueden ser cualquier material aniónico, anfótero, o no iónico, cosméticamente aceptable, que producirá suficiente espuma. Estos pueden ser tan simples como alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, o jabones de ácidos grasos. Más preferiblemente, los tensioactivos deberían de producir un efecto menos agresivo sobre la piel, ya que el pH de trabajo de las fórmulas está entre 9 y 10. Estos pueden incluir: anfoacetatos, alquil poliglicósidos, anfodiacetatos, anfohidroxipropilsulfonatos, anfopropionatos, amidopropil betaínas, sultaínas, óxidos de alquilamidopropilamina, óxidos de alquilamina, alcanolamidas, sulfosuccinatos, y compuestos relacionados.

Para lograr una viscosidad adecuada y propiedades reológicas ideales para permitir una fácil aplicación de producto y adherencia al cabello, las fórmulas se deberían de espesar con polímeros aniónicos solubles en agua, denominados como carbómeros. Estos proporcionan los parámetros necesarios mencionados anteriormente, permiten un contenido elevado de agua en las fórmulas, y la estabilidad de los productos intermedios de tintura y la sal de manganeso. Los más habituales de estos se denominan carbómeros, que se fabrican por la Noveon Corporation con el nombre Carbopol. Estos se pueden describir como homo- y copolímeros de peso molecular elevado de ácido acrílico reticulado con un polialquenoil poliéter que tiene una viscosidad, como se mide en agua, a 0,5-1,0% p/v de 3.000-60.000 mPa s. Los ejemplos de estos incluyen: Carbopol Ultrez 10, Carbopol 940, Carbopol 941, Carbopol 980, Carbopol ETD 2050, Carbopol 981, Carbopol 934, Carbopol 2984, y Carbopol 5984. Otros fabricantes producen materiales similares, y pueden pasar por la denominación CTFA de carbómero. Estos materiales se deberían de usar en las formulaciones a 0,5-2,0% para producir un líquido moderadamente viscoso hasta una forma de gel.

Para ayudar en la solubilidad del tinte y ayudar a portar los productos intermedios de tintura a la corteza del cabello, se usa un sistema de disolvente soluble en agua. Estos disolventes están contenidos en el triol aromático, o en particular, la premezcla de bencenotriol, y son el resultado de la reacción de bencenotriacetato a la forma de triol. Como medio para llevar a cabo esta reacción se puede usar isopropanol o etanol. La disolución resultante contendrá el triol aromático tal como el 1,2,4-trihidroxibenceno, más el alcohol, más el compuesto de acetato correspondiente (acetato de etilo o acetato de isopropilo) dependiendo del triol aromático particular. La formulación final contendrá 0,5-10% de estos sistemas de disolvente, dependiendo del nivel del triol aromático, tal como bencenotriol, que se requiere para el tono particular.

La mejor deposición de color para las fórmulas contenidas en esta invención se produce a partir de pH 9-10. Se necesita una cantidad suficiente de un alcalinizante cosméticamente aceptable para lograr este pH. El alcalinizante puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Estos pueden incluir etanolamina, trietanolamina, aminometil propanol, hidróxido de amonio, carbonatos, bicarbonatos, y otros materiales similares.

Procedimientos experimentales y resultados:

La siguiente es una lista de diversos tonos que se pueden producir usando la tecnología explicada en esta invención. El descriptor de tonos se corresponde con un cabello gris mezclado del 90% según se destiñe en el laboratorio, y en clientes como se da en la Tabla II. En todos los casos, el tiempo de desarrollo fue 10 minutos, seguido del enjuagado, lavado, y secado.

Tabla I

Fórmulas de oxidación por aire catalizada

Ingredientes	Ej. 1 Rubio oscuro % en peso	Ej. 2 Castaño Medio % en peso	Ej. 3 Castaño Medio % en peso	Ej. 4 Castaño Oscuro % en peso	Ej. 5 Negro % en peso
Agua desionizada	92,745	89,000	84,470	77,250	72,000
Sulfato de manganeso	0,200	0,400	0,500	0,600	0,700
Ácido etidróico	0,100	0,050	0,030	0,200	0,300
Ácido eritórlico	0,050	0,100	0,150	0,150	0,200
Sulfito de sodio	0,050	0,050	0,100	0,100	0,100
Decil glucósido	---	---	3,000	---	---
Lauril-anfodiaceato disódico	2,000	---	---	---	---
Cocoamidopropil betaína	---	3,000	---	---	---
Óxido de oleamina	---	---	---	2,500	---
Laureth sulfato de sodio	---	---	---	---	2,000
Ultrez 10 (Carbomer)	1,000	---	1,100	---	1,300
Carbopol 941	---	1,100	---	1,300	---
Aminometil propanol	2,000	---	4,250	---	6,500
Trietanolamina	---	3,000	---	---	---
Monoetanolamina	---	---	---	5,000	---
1,2,4-Bencenotriol	0,300	0,500	0,900	2,000	2,500
Alcohol isopropílico	0,500	---	1,600	---	4,500
Acetato de isopropilo	0,350	---	1,100	---	3,000
Etanol	---	0,900	---	3,600	---
Acetato de etilo	---	0,600	---	2,400	---
p-Fenilendiamina	0,280	0,500	0,950	1,500	3,000
p-Toluendiamina	---	---	---	---	1,000
p-Aminofenol	0,180	0,350	0,350	0,200	---
Sulfato de N,N-Bis(2-Hidroxi- <i>etil</i>)-p-fenilendiamina	0,015	0,250	0,800	1,500	---
m-Aminofenol	0,030	0,100	0,500	1,000	2,000
2-Metil-5-hidroxi- <i>etil</i> amino-fenol	0,200	0,100	0,200	0,100	---
2,4-Diaminofenoxi etanol sulfato	---	---	---	0,300	0,300
Sulfato de 2-amino-4-hidroxi- <i>etil</i> aminoanisol	---	---	---	0,300	0,600

- 5 Los destañidos de los ejemplos 1 a 5 y a lo largo de este documento se midieron usando un espectrofotómetro Minolta 508d usando la escala L,a,b de Hunter. Es típico en la industria el uso de esta escala para medir el color. En general, las medidas son reproducibles y visualmente evidentes a + o – “0,5” para cualquier parámetro.

Medida del color

Muestra	"L"	"a"	"b"
Cabello gris mezclado del 90% sin tratar	57,1	-0,6	9,4
Ejemplo 1	34,3	2,3	6,7
Ejemplo 2	27,9	2,8	6,5
Ejemplo 3	25,2	2,1	4,9
Ejemplo 4	20,5	1,3	4,5
Ejemplo 5	15,8	0,8	1,0

"L" = claridad, + es más claro y – es más oscuro

"a" = cantidades relativas de rojo y verde, + es más rojo y – es más verde

"b" = cantidades relativas de amarillo y azul, + es más amarillo y – es más azul

- 10 Las mismas fórmulas indicadas en los ejemplos 1 a 5 se evaluaron en clientes de peluquería durante un período de seis meses. Se realizaron reaplicaciones cada 5 semanas. Al volver, no se observó debilitamiento inusual del color. Todos los tonos estaban en el tono, y estaban dentro del nivel de color original que se aplicó previamente. Los colores producidos para todas las fórmulas fueron indicativos de un tinte típico de solamente depósito con el mismo descriptor de tono.
- 15

Tabla II

Estudio con clientes de la oxidación por aire catalizada (enero-julio 2006)

Cliente	Tono	Aplicaciones	Resultados
1	Rubio oscuro	2	Nivel 7, buena cobertura, tono frío
2	Rubio oscuro	5	Nivel 7,5, buena cobertura, azul/violeta
3	Rubio oscuro	3	Nivel 8, buena cobertura, tono neutro
4	Rubio oscuro	3	Nivel 8,5, light coverage, tono frío
5	Rubio oscuro	3	Nivel 7, buena cobertura, tono neutro
6	Castaño claro	2	Nivel 6, buena cobertura, frío neutro
7	Castaño claro	5	Nivel 6, buena cobertura, tono AV
8	Castaño claro	5	Nivel 6, buena cobertura, tono AV
9	Castaño claro	4	Nivel 6,5, buena cobertura, tono frío
10	Castaño claro	5	Nivel 5,5, buena cobertura, tono frío
11	Castaño claro	3	Nivel 6, buena cobertura, tono AV
12	Castaño claro	5	Nivel 6,5, buena cobertura, tono frío
13	Castaño claro	1	Nivel 5, buena cobertura, tono neutro
14	Castaño claro	5	Nivel 6,5, buena cobertura, tono AV
15	Castaño claro	4	Nivel 6,5, buena cobertura, tono AV
16	Castaño claro	3	Nivel 6, buena cobertura, tono frío
17	Castaño claro	3	Nivel 6,5, buena cobertura, tono neutro
18	Castaño claro	3	Nivel 6, buena cobertura, tono neutro
19	Castaño medio	5	Nivel 5,5, cobertura media, tono AV
20	Castaño medio	4	Nivel 5, buena cobertura, tono AV
21	Castaño medio	6	Nivel 5,5, buena cobertura, tono frío
22	Castaño medio	3	Nivel 5,5, cobertura excelente, neutro
23	Castaño medio	5	Nivel 5,5, buena cobertura, tono AV
24	Castaño medio	4	Nivel 5, buena cobertura, tono AV
25	Castaño medio	2	Nivel 4,5, buena cobertura, tono neutro
26	Castaño medio	5	Nivel 5, buena cobertura, tono AV
27	Castaño medio	1	Nivel 5, buena cobertura, tono AV
28	Castaño medio	6	Nivel 5, buena cobertura, tono AV
29	Castaño medio	6	Nivel 5,5, buena cobertura, tono neutro
30	Castaño medio	2	Nivel 5, buena cobertura, tono neutro
31	Castaño oscuro	1	Nivel 4, buena cobertura, tono neutro
32	Castaño oscuro	3	Nivel 4, buena cobertura, tono neutro
33	Castaño oscuro	2	Nivel buena cobertura, tono frío
34	Castaño oscuro	4	Nivel 3,5, buena cobertura, tono frío
35	Castaño oscuro	5	Nivel 3,5, buena cobertura, tono frío
36	Negro	5	Nivel 1, buena cobertura, tono AV
37	Negro	3	Nivel 1, buena cobertura, tono AV
38	Negro	1	Nivel 2, buena cobertura, tono AV
39	Negro	2	Nivel 1, buena cobertura, tono AV
Nivel 10 = Rubio extra claro Nivel 9 = Rubio claro Nivel 8 = Rubio medio Nivel 7 = Rubio oscuro Nivel 6 = Castaño claro Nivel 5 = Castaño medio Nivel 4 = Castaño medio/oscuro Nivel 3 = Castaño oscuro Nivel 2 = Castaño oscuro/Negro Nivel 1 = Negro AV = azul violeta			

5 El tono Castaño Medio en el ejemplo 3 se usó como el control para el resto de los experimentos, mientras que se variaron otros parámetros para confirmar los intervalos óptimos proporcionados en las reivindicaciones para esta invención.

Tabla 3

Muestra	Ej. 6 % en peso	Ej. 7 % en peso	Ej. 8 % en peso	Ej. 9 % en peso	Ej. 10 % en peso
Agua	67,470	86,220	85,220	81,720	84,920
Sulfato de manganeso	0,500	0,500	0,500	0,500	0,050
Ácido etidróico	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
Ácido eritórbo	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Sulfito de sodio	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
Decil glucósido	10,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Ultrez 10 (Carbomer)	1,100	1,100	1,100	1,100	1,100
Lauril sulfato de sodio	10,000	- - -	- - -	- - -	- - -
Aminometil propanol	4,250	2,500	3,500	7,000	4,250
1,2,4-Bencenotriol	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900
Alcohol isopropílico	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600
Acetato de isopropilo	1,100	1,100	1,100	1,100	1,100
p-Fenilendiamina	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950
p-Aminofenol	0,350	0,350	0,350	0,350	0,350
Sulfato de N,N-bis(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800
m-Aminofenol	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
2-Metil-5-hidroxietilaminofenol	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200

pH=6,9 pH=8,8 pH=10,3

- 5 El contenido de agua de las fórmulas para estos colorantes de oxidación por aire tiene un impacto significativo sobre la cantidad de deposición de color en el cabello y otras fibras queratinicas. Es necesario un contenido mínimo de agua de 70% a fin de maximizar la absorción de color. Incluso con fórmulas que tienen ligeramente menos agua, como con el ejemplo 6, la intensidad de color sobre el cabello gris comienza a caer. El ejemplo 6 se destiñó durante 10 minutos sobre cabello gris del 90% y se comparó con el tono de control Castaño Medio usado en el ejemplo 3. El aspecto del mechón para el ejemplo 6 fue más similar a un tono entre rubio oscuro y castaño claro. Las lecturas de L.a.b confirman esta observación.

Desteñido sobre cabello gris del 90% durante 10 minutos

Muestra	"L"	"a"	"b"
Ejemplo 3 (tono de control Castaño Medio)	25,2	2,1	4,9
Ejemplo 6 (menor contenido de agua)	30,1	2,2	5,2

- 15 El pH de las composiciones requiere una restricción de pH 9 a pH 10. Las formulaciones en cualquier lado de este intervalo muestran una deposición de color más clara que el tono de control Castaño Medio del ejemplo 3. Esta fórmula tiene un pH de 9,3. Los ejemplos 7, 8 y 9 se prepararon a pH 6,9, 8,8 y 10,3, respectivamente. Incluso los productos que están próximos al intervalo deseado muestran cierta indicación de deposición de color más claro que el control. Todas las fórmulas se destiñeron durante 10 minutos sobre cabello gris del 90% y se compararon con el
- 20 tono de control Castaño Medio usado en el ejemplo 3. En la tabla a continuación se ilustra las lecturas L.a.b.

Desteñido en cabello gris del 90% durante 10 minutos

Muestra	"L"	"a"	"b"
Ejemplo 3 (tono de control Castaño Medio, pH 9,3)	25,2	2,1	4,9
Ejemplo 7 (pH 6,9)	36,7	0,4	9,3
Ejemplo 8 (pH 8,8)	27,1	1,7	5,3
Ejemplo 9 (pH 10,3)	35,9	2,6	6,3

25 Tabla 4

Muestra	Ex.11 % en peso	Ej. 12 % en peso	Ej. 13 % en peso	Ej. 14 % en peso	Ej. 15 % en peso
Agua	84,970	82,970	84,200	84,500	88,070
Sulfato de manganeso	- - -	2,000	0,500	0,500	0,500
Ácido etidróico	0,030	0,030	0,300	- - -	0,030
Ácido eritórbo	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Sulfito de sodio	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
Decil Glucósido	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Ultrez 10 (Carbomer)	1,100	1,100	1,100	1,100	1,100

Aminometil propanol	4,250	4,250	4,250	4,250	4,250
1,2,4-Bencenotriol	0,900	0,900	0,900	0,900	- - -
Alcohol isopropílico	1,600	1,600	1,600	1,600	- - -
Acetato de isopropilo	1,100	1,100	1,100	1,100	- - -
p-Fenilendiamina	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950
p-Aminofenol	0,350	0,350	0,350	0,350	0,350
Sulfato de N,N-bis(2-hidroxietil)-p-fenilendiamina	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800
m-Aminofenol	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
2-Metil-5-hidroxietilaminofenol	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200

La concentración de sal de manganeso se comporta mejor con respecto a la aportación de color sobre el cabello cuando se usa en una cantidad de 0,1-1,0%. La fórmula de control del tono Castaño Medio mostrada en el ejemplo 3 contiene 0,5% de sulfato de manganeso. Los ejemplos 10, 11 y 12 usan 0,05%, 0% y 2% de sulfato de manganeso, respectivamente. Estas composiciones que están justo fuera del intervalo de la invención indican menor deposición de color como se ilustra por los desteñidos y medidas de color tomadas en la tabla más abajo. Todas las fórmulas se destiñeron durante 10 minutos en cabello gris del 90% y se compararon con el tono de control Castaño Medio usado en el ejemplo 3. Para cada mechón se tomaron lecturas de L.a.b.

10 Desteñido en cabello gris del 90% durante 10 minutos

Muestra	"L"	"a"	"b"
Ejemplo 3 (tono de control Castaño Medio, 0,5% de sulfato de manganeso)	25,2	2,1	4,9
Ejemplo 10 (0,05% de sulfato de manganeso)	32,1	2,4	6,6
Ejemplo 11 (sin sulfato de manganeso)	35,5	2,3	6,4
Ejemplo 12 (2,0% de sulfato de manganeso)	29,1	1,4	5,2

El ácido etidróico usado en el contexto de esta invención funciona mejor a concentraciones de 0,03-0,300. En los límites superiores, la deposición de color en el cabello comienza a disminuir pero todavía es útil. El tono de control Castaño Medio usa 0,03% de ácido etidróico. Los ejemplos 13 y 14 usan 0,3% y 0% de ácido etidróico, respectivamente. Todas las fórmulas se destiñeron durante 10 minutos sobre cabello gris del 90% y se compararon con el tono de control Castaño Medio usado en el ejemplo 3. En la tabla a continuación se ilustran las lecturas de L.a.b.

20 Desteñido en cabello gris del 90% durante 10 minutos

Muestra	"L"	"a"	"b"
Ejemplo 3 (tono de control Castaño Medio, 0,03% de ácido etidróico)	25,2	2,1	4,9
Ejemplo 13 (0,3% de ácido etidróico)	26,3	2,2	5,3
Ejemplo 14 (sin ácido etidróico)	29,3	2,4	6,1

Hay muchos ejemplos de publicaciones y patentes que no usan bencenotriol o acopladores de tinturas similares en fórmulas de oxidación por aire. Sin embargo, el grado de absorción de color y de cobertura del gris sobre el cabello se ve afectado de forma importante por la ausencia de estos materiales. El tono de control Castaño Medio en el ejemplo 3 se obtuvo sin el 1,2,4-bencenotriol. El envase de disolvente correspondiente que se usó en la preparación de la tintura de triol no es necesario, y también se eliminó de la fórmula. El ejemplo 15 ilustra este cambio. Usando el ejemplo 3 como control, las fórmulas se destiñeron durante 10 minutos sobre cabello gris del 90%. En la tabla a continuación se muestran las lecturas de L.a.b.

30 Desteñido en cabello gris del 90% durante 10 minutos

Muestra	"L"	"a"	"b"
Ejemplo 3 (tono de control Castaño Medio, 0,9% de 1,2,4-Bencenotriol)	25,2	2,1	4,9
Ejemplo 15 (sin 1,2,4-Bencenotriol)	42,8	-0,6	7,5

En el ejemplo 6 se mostrará una fórmula típica para convertir bencenotriacetato en bencenotriol. Sin embargo, las cantidades pueden variar significativamente, y está limitada solamente por la solubilidad del triol. El ejemplo 16 producirá una disolución de alrededor de 10% de bencenotriol.

Ejemplo 16

Ingrediente	% en peso
Agua desionizada	25,000
Isopropanol	50,000

Ácido sulfúrico	5,000
1,2,4-Triacetoxibenceno	20,000

Procedimiento para la preparación de disolución de bencenotriol:

- 5 1) Añádanse los ingredientes a un recipiente de mezclamiento de acero inoxidable con agitación en el siguiente orden: agua, isopropanol, 1,2,4-triacetoxibenceno, y ácido sulfúrico.
- 2) Calientese con un aparato de reflujo unido a la parte superior de la vasija hasta 50°C durante 4 a 6 horas.
- 10 3) La terminación de la reacción está indicada por la solubilidad de todas las partículas de la tintura.
- 4) Enfríese el lote hasta la temperatura ambiente y almacénese en un recipiente cerrado herméticamente.

Procedimiento para la preparación de composiciones de tintura:

- 15 1) A una vasija de lotes de acero inoxidable encamisada, equipada con una mezcladora de nata o una mezcladora de paletas contra-giratoria, añádanse 90% del agua, y dispérese Ultrez 10 con agitación. Calientese el lote hasta 60-65°C.
- 20 2) Disuélvanse los antioxidantes, el ácido etidróico, y las tinturas con mezclamiento.
- 3) Prepárese una premezcla usando 10% del agua y sulfato de manganeso. Calientese el lote hasta 50°C.
- 4) Añádanse los tensioactivos al lote.
- 25 5) Enfríese el lote hasta 40-45°C, y añádase la premezcla de bencenotriol.
- 6) Añádanse el alcalinizante y la fragancia al lote con mezcla
- 30 7) Añádase al lote la premezcla de sulfato de manganeso. Mézclese hasta uniformidad. Rellénese en tubos y ciérrese inmediatamente.

Nota: Toda la preparación de los lotes y el llenado del producto se debería llevar a cabo a niveles bajos de oxígeno.

- 35 La composición se aplica al cabello sin mezclar con un agente oxidante, y se deja al aire durante 5-15 minutos, se enjuaga y se enjabona.

- 40 En la memoria descriptiva y las reivindicaciones, todos los porcentajes están en peso basado en el peso total de todos los componentes de la composición. Como se usa aquí, "moderadamente viscoso" significa una viscosidad de 0,5-5 Pa·s (500-5000 cps) según se determina mediante un viscosímetro de Brookfield, modelo número DV-E, usando un husillo T-C a 6 rpm a una temperatura de 23°C.

REIVINDICACIONES

1. Composición de tinte capilar de oxidación por aire de un solo componente que comprende:

- 5 a) agua;
 - b) una sal de manganeso soluble en agua como catalizador, en la que el contenido de sal de manganeso soluble en agua es 0,1-1,0% en peso;
 - 10 c) ácido etidróico (ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico) como agente quelante y potenciador de la deposición del color;
 - d) unos productos intermedios de tintura primarios de oxidación;
 - 15 e) 1,2,4-bencenotriol;
 - f) unos acopladores de tintura de oxidación auxiliares;
 - g) unos antioxidantes y estabilizantes de tintura;
 - 20 h) opcionalmente, un tensioactivo soluble en agua;
 - i) opcionalmente, un polímero aniónico soluble en agua;
 - 25 j) un disolvente soluble en agua; y
 - k) un alcalinizante.
2. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que el contenido de agua es 70-95% por peso de la fórmula.
3. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que la sal de manganeso soluble en agua es sulfato de manganeso o cloruro de manganeso.
- 35 4. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que el contenido de ácido etidróico es 0,03-0,30% en peso.
5. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que el contenido de productos intermedios de tintura primarios de oxidación es 0,1-5% en peso.
- 40 6. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que el contenido de 1,2,4-bencenotriol es 0,1-3,0% en peso.
7. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que el contenido de acoplador de tintura de oxidación auxiliares es 0,1-3,0% en peso.
- 45 8. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que el contenido de antioxidantes y estabilizantes de tintura es 0,1-0,3% en peso.
- 50 9. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que los tensioactivos solubles en agua consisten en un tensioactivo aniónico, anfótero, o no iónico cosméticamente aceptable, en la que el contenido es 1-5% en peso.
10. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que el contenido de polímero aniónico soluble en agua es suficiente para producir un líquido moderadamente viscoso a un gel, a concentraciones de 0,5% en peso a 2% en peso de sólidos totales.
- 55 11. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que el sistema de disolvente se selecciona de entre el grupo que consiste en isopropanol y acetato de isopropilo, o etanol y acetato de etilo, y el contenido total del sistema de disolvente es 0,5-10% en peso de la composición total.
- 60 12. Composición de tinte capilar de oxidación por aire como se define en la reivindicación 1, en la que un alcalinizante se selecciona de entre el grupo que consiste en aminometil propanol, trietanolamina, monoetanolamina, amoníaco, carbonatos, bicarbonatos, u otros materiales cosméticamente aceptables, utilizado a una concentración suficiente para llevar el intervalo de pH de la composición hasta 9,0-10,0.
- 65