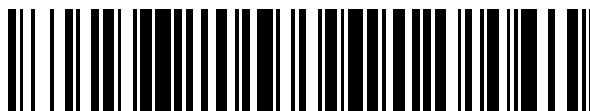


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 501**

51 Int. Cl.:

A61K 8/19 (2006.01)

A61K 8/26 (2006.01)

A61K 8/28 (2006.01)

A61Q 5/10 (2006.01)

D06P 1/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2010 PCT/EP2010/059322**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11000892**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010 E 10730147 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2448545**

54 Título: **Sistemas colorantes catalizados**

30 Prioridad:

02.07.2009 GB 0911493

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

27.01.2017

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF LEEDS (100.0%)
Leeds, Yorkshire LS2 9JT, GB**

72 Inventor/es:

**BLACKBURN, RICHARD, SIMON;
MCGOWAN, PATRICK, COLUMBA;
PASK, CHRISTOPHER, MARTIN y
RAYNER, CHRISTOPHER, MARK**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 598 501 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

Sistemas colorantes catalizados

Campo técnico de la invención

5 Esta invención se refiere a sistemas colorantes catalizados de múltiples componentes que son particularmente aplicable al teñido de fibras textiles y, más especialmente, cabello humano. Más particularmente, se ocupa de los sistemas colorantes oxidantes.

Antecedentes de la invención

10 El teñido de fibras textiles es una industria importante en todo el mundo y continuamente se están haciendo esfuerzos para encontrar nuevos y mejores materiales para este propósito que pueden proporcionar mejoras en términos de factores tales como economía, propiedades de teñido, salud y seguridad y consideraciones medioambientales. Existe un interés particular en el desarrollo de colorantes que pueden ser conveniente y eficientemente aplicados a las fibras textiles, y que proporcionan tonos intensos con buenas propiedades de firmeza a un costo razonable.

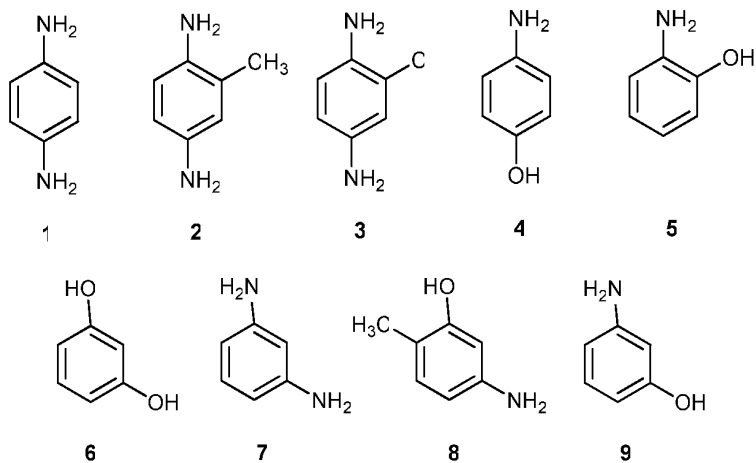
15 La coloración del cabello, desde un punto de vista social, es una empresa importante, por el número de personas que tiñen su cabello, tanto en los salones profesionales como en el hogar, que aumenta de manera constante (<http://www.pg.com>; <http://www.henkel.com>). Sin embargo, las personas que solicitan colorantes para el cabello y que tienen el cabello teñido están expuestas a riesgos significativos para la salud, por la naturaleza de los materiales en uso, y es deseable poder desarrollar medios para coloración del cabello alternativos naturales, no cancerígenos con el fin de reducir al mínimo cualquier riesgo potencial para la salud humana. Además, los colorantes para el cabello disponibles en la actualidad se derivan de fuentes no sostenibles, que consumen combustibles fósiles en su producción, por lo que sería deseable que se pudieran utilizar colorantes naturales de origen vegetal en la industria de la coloración del cabello.

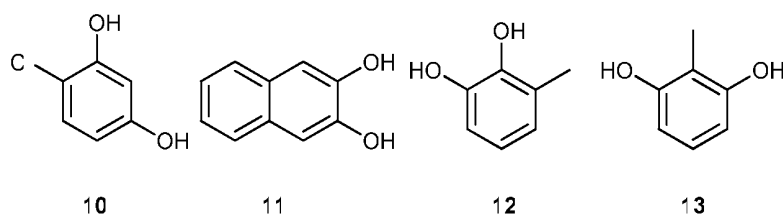
20 La coloración permanente del pelo actualmente representa al menos 80% del mercado de la coloración del cabello (J. S. Anderson, J. Soc. Dyers Col., 2000, 116, 193). Este sistema se basa en la difusión de los precursores incoloros en el cabello donde se someten a reacciones de oxidación para producir la coloración deseada *in situ*; estos colorantes suelen durar al menos 24 champús. La coloración permanente oxidativa del cabello normalmente implica tres componentes, que son:

25 (a) el compuesto intermedio primario (o "base"), que es generalmente una amina aromática orto o para-sustituida (hidroxi, amina, amina sustituida) (por ejemplo, 1-5);

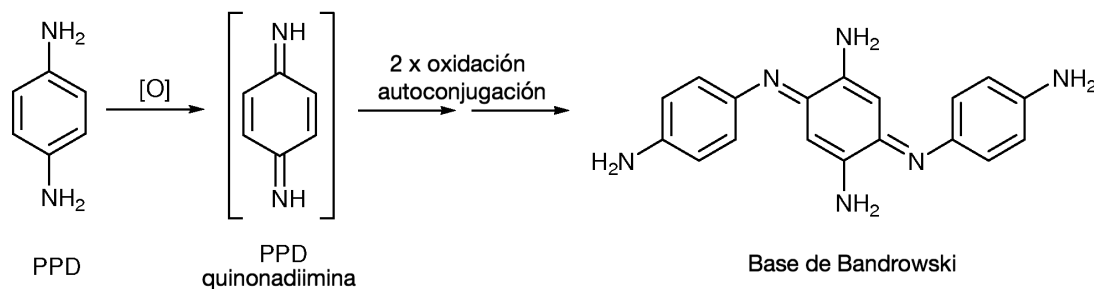
(b) el acoplador, que es generalmente un compuesto aromático con al menos un (usualmente dos) grupos donadores de electrones en posición meta (por ejemplo, 6-13); y

30 (c) un oxidante, que es casi siempre peróxido de hidrógeno (H₂O₂).





Sin embargo, existen preocupaciones significativas con respecto a los potenciales efectos toxicológicos de los componentes que se utilizan, particularmente aminas aromáticas que representan casi la totalidad de los productos intermedios primarios empleados, ya que se sospecha que muchos de ellos son carcinógenos, tumorigénicos o mutágenos, y pueden afectar la reproducción (<http://hazard.com/msds/tox>). De hecho, se cree que muchos de los compuestos intermedios primarios y acopladores pueden ser prohibidos para uso humano en un futuro previsible. En 2008, la Organización Mundial de la Salud anunció evidencia de que el componente colorante para el cabello p-fenilendiamina (PPD; 1) aumenta el riesgo de cáncer de vejiga (Cancer Research RU, <http://www.cancerhelp.org.uk/help/default.asp?page=4124>); PPD es un componente importante de la mayoría de las formulaciones colorantes para el cabello y, aunque solo se sospecha que es carcinógeno, en presencia de peróxido de hidrógeno y la ausencia de acopladores, puede formar una "base trimérica de Bandrowski", como se muestra en el Esquema 1 y lo discuten M. Picardo, C. Cannistraci, A. Cristaudo, C. de Luca y B. Santucci (Dermatologica, 1990, 181, 104), que se sabe que es mutagénica (BN Ames, HO Kammen y E. Yamasaki, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1975, 72, 2423).



Esquema 1. Formación de la base de Bandrowski por oxidación de p-fenilendiamina

PPD y otros compuestos, tales como p-toluendiamina (PTD; 2), resorcinol (6) y amoníaco también puede provocar reacciones adversas severas cuando se usan en la coloración del cabello y la piel (CJ Le Coz, C. Lefebvre, F. Keller, E. Grosshans, Arch Dermatol 2000, 136, 1515; CJ Le Coz, Rev. Fr. Aller. Immunol. Clin. 2001, 41, 504, M. Onder, CA Atahan, P. Oztas, MO Oztas, Int. J. Dermatol. 2001, 40, 577). La dermatitis alérgica de contacto está comúnmente asociada con la exposición a la p-fenilendiamina, como lo observaron EM Coulter, C. Jenkinson, Y. Wu, J. Farrell, B. Foster, A. Smith, C. McGuire, C. Pease, D. Basketter, C. King, PS Friedmann, M. Pirmohamed, BK Park y DJ Naisbett, (J. Investig. Dermatol. 2008, 128, 897). Tales compuestos sospechosos se utilizan en la mayoría de las formulaciones de colorante para el cabello y son esenciales para tonos marrones y negros, que son los colores más populares. Por lo tanto, es deseable, y potencialmente necesario, emplear colorantes que no representen peligro significativo para la salud; esto implicaría necesariamente una combinación de componentes sintéticos menos peligrosos y un mayor uso de compuestos naturales.

Además, muchos sistemas oxidativos de coloración del cabello se basan en el uso de agentes alcalinos, típicamente amoníaco, a fin de elevar la cutícula del cabello, permitiendo de esta manera que los precursores colorantes penetren en el cabello más fácilmente, mientras que también activan el peróxido de hidrógeno. Claramente, los sistemas mejorados que eliminan el requisito del uso de amoníaco también serían deseables.

El documento WO-A-2006/106366 divulga un sistema oxidativo colorante para el cabello que elimina el uso de p-fenilendiamina, y que comprende un colorante para el cabello, un supuesto compuesto organometálico y un agente oxidante. Se dice que el supuesto compuesto organometálico es preferiblemente un compuesto de organotitanato, en particular un titanato de tetraalquilo o un quelato de titanato. Se dice que tales compuestos son útiles para mejorar la sustentividad de las composiciones tópicas aplicadas al cuerpo, estas composiciones comprenden uno o más agentes cosméticos y/o terapéuticos beneficiosos, un agente de unión que tiene ligandos hidrolizables o intercambiables, y un portador.

Los presentes inventores han investigado el uso de una gama más amplia de catalizadores que contienen metal en los sistemas de teñido del cabello con el fin de evitar el uso de materiales potencialmente dañinos. Los inventores han encontrado que los sistemas adecuados pueden estar basados en combinaciones de precursores orgánicos con catalizadores que contienen metal y agentes oxidantes. Muchos de estos sistemas colorantes también encuentran

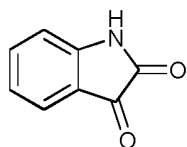
aplicación en el teñido de sustratos de fibra textil.

Resumen de la invención

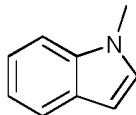
Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema colorante para su aplicación a un sustrato, comprendiendo dicho sistema colorante:

- 5 (a) al menos un precursor del colorante;
- (b) un agente oxidante; y
- (c) un catalizador,

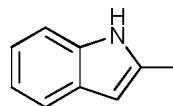
10 en donde dicho catalizador es un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo y comprende al menos un compuesto que contiene metal, en donde dicho al menos un compuesto que contiene metal comprende al menos un compuesto metálico inorgánico que se selecciona de al menos un compuesto de metal de transición del bloque d, en donde dicho metal de transición del bloque d comprende circonio, en donde dicho al menos un precursor del colorante es un precursor orgánico que comprende o bien al menos un compuesto amino aromático o un compuesto aminofenólico, o comprende al menos un compuesto fenólico, o comprende isatina (24), 1-metilindol (25) o 2-metilindol (26), o comprende al menos un compuesto de origen natural o derivado del mismo, en donde dicho al menos un compuesto de origen natural o derivado del mismo comprende al menos un compuesto fenólico o derivado del mismo y dicho al menos un compuesto fenólico de origen natural o derivado del mismo se selecciona de ácido gálico (18), ácido tánico (19), vainillina (20), floroglucinol (21), orcinol (22) o ácido 5-aminosalicílico (23):



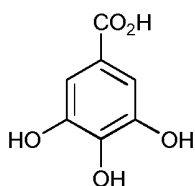
24



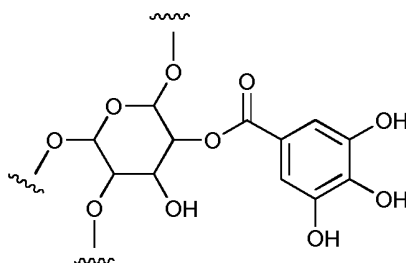
25



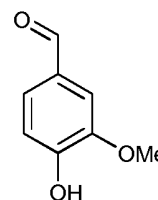
26



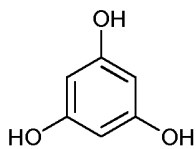
18



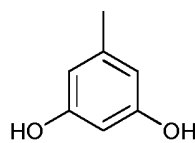
19



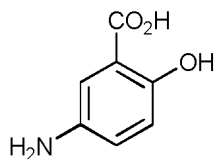
20



21



22



23

20

En una realización preferida de la invención, dicho sustrato comprende cabello humano. En formas de realización alternativas de la invención, dicho sustrato comprende un sustrato polimérico natural o sintético. Las realizaciones adicionales de la invención prevén el uso de sustratos de fibras textiles.

5 Los agentes oxidantes típicos, especialmente para el teñido de sustratos textiles, incluyen percarbonatos, persulfatos, perácidos orgánicos e hidropéroxidos orgánicos. En ciertas circunstancias, también se puede utilizar oxígeno molecular (incluyendo el aire). Un agente oxidante preferido, sin embargo, es peróxido de hidrógeno.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la coloración de un sustrato, comprendiendo dicho método:

- (a) tratar dicho sustrato con al menos un precursor del colorante;
- 10 (b) tratar dicho sustrato con un agente oxidante; y
- (c) tratar dicho sustrato con un catalizador,

en donde dicho al menos un precursor del colorante, dicho agente oxidante y dicho catalizador son como se definen de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

15 En una realización preferida del segundo aspecto de la invención, dichos tratamientos de dicho sustrato con al menos un precursor del colorante, un agente oxidante y un catalizador se llevan a cabo simultáneamente. En una realización alternativa de la invención, dichos tratamientos se llevan a cabo secuencialmente.

Preferiblemente, dicho método se lleva a cabo por tratamiento de dicho sustrato en soluciones acuosas que comprenden dichos sistemas colorantes.

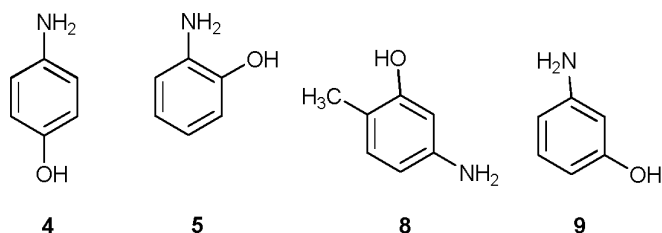
20 En formas de realización preferidas de la invención, dicho sustrato se selecciona de cabello humano, sustratos poliméricos naturales o sintéticos, o sustratos de fibras textiles. Cuando dicho sustrato comprende cabello humano, se prefiere que dicho método se lleve a cabo a temperatura ambiente. En el caso de sustratos poliméricos naturales o sintéticos y fibras textiles, dicho método se puede llevar a cabo a cualquier temperatura y presión adecuadas. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, la coloración de fibras textiles se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura que está preferiblemente en el intervalo de 20°-110°C. En realizaciones alternativas, la coloración de fibras textiles puede tener lugar a presiones elevadas. Se pueden emplear presiones en cualquier valor en el intervalo de 1 a 500 bar, pero, típicamente, las presiones adecuadas estarían en el intervalo de 1 a 20 bar, empleando las correspondientes temperaturas elevadas en el intervalo de 100°-200°C, según el caso.

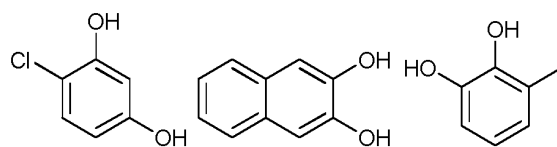
25 En formas de realización preferidas del método de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, dicho agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

30 Descripción de la invención

En las realizaciones más preferidas, se aplican los sistemas colorantes de la invención a cabello humano.

35 Los ejemplos preferidos de dicho al menos un precursor del colorante comprenden componentes existentes colorantes del cabello, tales como p-aminofenol (4), o-aminofenol (5), p-amino-o-cresol (8), m-aminofenol (9), p-clororesorcinol (10), 2,3-dihidroxi-naftaleno (11) y 3-metilcatecol (12), precursores con funciones similares no actualmente en uso como componentes colorantes del cabello, tales como 4-metilresorcinol (14) 1,3-dihidroxi-naftaleno (16) y 1,4-dihidroxi-naftaleno (17).

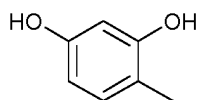




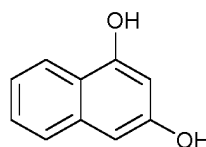
10

11

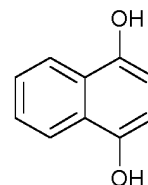
12



14



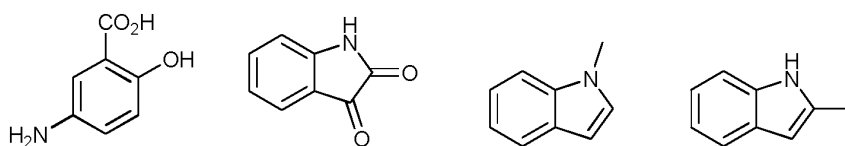
16



17

Estos materiales pueden ser aplicados todos como componentes de sistemas colorantes de acuerdo con el primer aspecto de la invención, en combinación con un agente oxidante y un catalizador, por un método de acuerdo con el segundo aspecto de la invención. Por lo tanto, en ciertas formas de realización, se ensayaron individualmente cada uno de estos derivados como un precursor del colorante para el cabello en un sistema que comprende al menos un catalizador que contiene metal y un agente oxidante, por lo general en la forma de peróxido de hidrógeno, y se aplicó cada uno a muestras de cabello blanco blanqueadas. El uso de m-aminofenol y p-amino-o-cresol trajo como resultado tonos rojo oscuro/marrón, el o-aminofenol produjo un tono marrón, y el p-aminofenol produjo una coloración casi negra. Además, el p-clororesorcinol y el 2,3-dihidroxi-naftaleno ambos produjeron un color rubio, mientras que el uso de 3-metilcatecol dio como resultado un tono marrón medio. El ácido gálico y el ácido tánico, son ambos polifenoles que se encuentran en ciertas maderas y hojas de té, y ambos dieron como resultado una significativa coloración roja/marrón. El floroglucinol, que puede ser aislado de la corteza de árboles frutales, orcinol, que está presente en muchas especies de líquenes, y catecol, que se encuentra en frutas y verduras como manzanas y patatas - todos producen un color rubio, mientras que la vainillina produjo un color rubio naturalmente con olor a vainilla, que ofrecía una característica adicional potencialmente útil.

Los derivados adecuados de estos compuestos fenólicos de origen natural incluyen derivados de ácido salicílico, tales como ácido 5-aminosalicílico (23), mientras que los derivados de amino aromáticos tales como isatina (24), 1-metilindol (25) y 2-metilindol (26) también encuentran aplicación de acuerdo con la invención:



23

24

25

26

Cuando se aplica a muestras de cabello blanco blanqueado en combinación con un catalizador y un agente oxidante, el ácido 5-aminosalicílico produce un color marrón claro, mientras que la isatina y el 2-metilindol dan lugar ambos a un color amarillo pálido y el 1-metilindol produce un color verde.

Dicho al menos un compuesto de circonio para uso como un catalizador puede ser seleccionado a partir de compuestos metálicos inorgánicos, incluyendo, pero no limitado a, un aluminato, bicarbonato, borato, bromato, carbonato, clorita, cianuro, haluro, hexafluorofosfato, hexafluorosilicato, fosfato de hidrógeno, hidrógeno carbonato, hidrógeno sulfato, sulfuro de hidrógeno, hidrógeno sulfito, hidróxido, hipoclorito, yodato, nitrato, nitrito, óxido, peróxido, fosfato, pirofosfato, silicato, sulfamato, sulfato, sulfuro, sulfito, tetrafluoroborato, tiocianato, tiolato, tiosulfato o triflato.

Los compuestos especialmente preferidos en este contexto incluyen $ZrCO_3(OH)_2 \cdot 2ZrO_2$, $ZrCl_4$, ZrF_4 , $ZrF_4 \cdot xH_2O$, $Zr(HPO_4)_2$, $Zr(OH)_4$, ZrI_4 , $ZrO(NO_3)_2$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Zr(SO_4)_2$, $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, $ZrOCl_2$ y $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$. Estos compuestos pueden, por ejemplo, aplicarse en combinación con compuestos aminofenólicos fácilmente disponibles, tales como p-aminofenol o m-aminofenol, y agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno.

Cuando se aplica en combinación con p-aminofenol y peróxido de hidrógeno, $ZrCl_2O$ produjo colores marrón muy oscuro, casi negro y cuando se utilizó este material en combinación con m-aminofenol produjo de nuevo colores marrón oscuro.

En ciertas realizaciones de la invención, dicho catalizador comprende al menos un mineral o arcilla. Los ejemplos preferidos de dichos minerales o arcillas incluyen anatasa, brookita, eudialita, ilmenita, perovskita, rutilo, sabaita, titanita, circón, circonolita, zirclohilita o zirkelita.

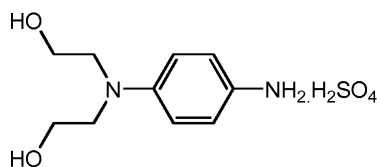
5 En formas de realización preferidas de la invención, dicho sustrato se selecciona de cabello humano, sustratos poliméricos naturales o sintéticos, o sustratos de fibras textiles. Preferiblemente, dicho método se lleva a cabo por tratamiento de dicho sustrato en soluciones acuosas que comprenden dichos sistemas colorantes. Cuando dicho sustrato comprende cabello humano, se prefiere que dicho método se lleve a cabo a temperatura ambiente. En el caso de sustratos poliméricos naturales o sintéticos, o fibras textiles, dicho método se puede llevar a cabo a cualquier temperatura y presión adecuadas. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, la coloración de fibras textiles se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura que está preferiblemente en el intervalo de 20°-110°C. En realizaciones alternativas, la coloración de fibras textiles puede tener lugar a presiones elevadas. Se pueden emplear presiones en cualquier valor en el intervalo de 1-500 bar, pero por lo general, las presiones adecuadas estarían en el intervalo de 1-20 bar, con el empleo de las correspondientes elevadas temperaturas en el intervalo de 100°-200°C, según el caso.

15 Se prefiere que, al realizar el método de acuerdo con el segundo aspecto de la invención para el tratamiento de cabello humano, aplica al menos una de las siguientes condiciones:

- dicho al menos un precursor del colorante comprende un precursor orgánico oxidable y puede, por ejemplo, seleccionarse del grupo de compuestos fenólicos de origen natural anteriormente divulgados aquí, un compuesto amino aromático, un compuesto fenólico o un compuesto aminofenólico; y
- dicho agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

20 En formas de realización alternativas de la invención, los sistemas colorantes de la invención se aplican a los sustratos que comprenden fibras textiles. La aplicación de los sistemas colorantes de acuerdo con la invención a las fibras textiles se puede lograr mediante el tratamiento de dichas fibras con los sistemas colorantes del primer aspecto de la invención de acuerdo con el método del segundo aspecto de la invención. Típicamente, la aplicación de colorantes se consigue por tratamiento de un sustrato con al menos un precursor del colorante, un agente oxidante y un catalizador mediante un método en el que dichos tratamientos se llevan a cabo simultáneamente. Alternativamente, sin embargo, dichos tratamientos pueden llevarse a cabo secuencialmente.

25 En ciertas realizaciones de la invención en las que los sistemas colorantes de la invención se aplican a los sustratos que comprenden fibras textiles, se pueden emplear precursores de colorantes que comprenden compuestos amino aromáticos, compuestos fenólicos y/o compuestos aminofenólicos. De este modo, por ejemplo, se han obtenido excelentes resultados cuando se utiliza sulfato de N,N-bis(hidroxietyl)-p-fenilendiamina (27), y los compuestos aminofenólicos particularmente adecuados incluyen m-aminofenol (9) y p-amino-o-cresol (8).



27

35 Se ha encontrado que la aplicación de al menos uno de estos precursores de colorantes a sustratos de fibras textiles en presencia de catalizadores que contienen metal y peróxido de hidrógeno produce resultados prometedores sobre sustratos textiles incluyendo lana, algodón, polipropileno, poliéster, polietercetona, p-aramida, m-aramida y Lyocell. Se han observado resultados particularmente impresionantes en el caso de la lana.

40 Por lo tanto, se ha observado que el uso de m-aminofenol y sulfato de N,N-bis(hidroxietyl)-p-fenilendiamina como precursores de colorantes con sustratos de lana conduce a una coloración significativa a temperatura ambiente durante un periodo de dos horas, produciendo colorantes marrón y amarillo/verde, respectivamente, mientras que coloraciones realizadas sobre lana con p-aminofenol y m-aminofenol como precursores produjo colores marrón y tonos rojos sobre lana con un precursor p-amino-o-cresol.

Sin embargo, cuando se han aplicado m-aminofenol y sulfato de N,N-bis(hidroxietyl)-p-fenilendiamina a la lana en combinación como precursores del colorante en condiciones de reflujo, se han observado coloraciones significativamente más intensas, dando tonos marrón muy oscuros.

45 Los sistemas colorantes de acuerdo con la invención también han sido exitosamente aplicados a sustratos poliméricos naturales y sintéticos tales como polietileno, poli(cloruro de vinilo), caucho y cuero, así como al papel.

5 La aplicación de los colorantes del primer aspecto de la invención de acuerdo con el método del segundo aspecto de la invención se lleva a cabo preferiblemente usando el mismo procedimiento básico que para colorantes para el cabello, en donde el sustrato se trata típicamente en una mezcla acuosa que contiene los tres componentes del sistema colorante. Lo más preferiblemente, dichos tratamientos se llevan a cabo simultáneamente en un proceso de una sola etapa. Alternativamente, sin embargo, dichos tratamientos pueden llevarse a cabo de forma secuencial a través de un proceso de dos etapas. De este modo, en el proceso de teñido de una sola etapa, se aplican al mismo tiempo el precursor del colorante, el catalizador y el peróxido de hidrógeno, mientras que en el proceso de dos etapas, se aplica primero el precursor del colorante, en un período de aproximadamente 30 minutos, después de lo cual se aplican el catalizador y el peróxido de hidrógeno.

10 Dichos tratamientos pueden llevarse a cabo a cualquier temperatura adecuada, pero el intervalo de temperatura preferido es de 20°-110°C. Las condiciones preferidas de pH para la tinción de lana están en el intervalo de 5-8.

La invención se ilustrará ahora adicionalmente, aunque sin limitar en modo alguno su alcance, por referencia a los siguientes Ejemplos y Experimentos.

Ejemplos y Experimentos

15 Ejemplo 1 - Teñido de cabello

Se prepararon soluciones de precursor del colorante (100 mg) y $ZrOCl_2$ (100 mg) en agua (20 ml) y se añadieron a jarras de vidrio. En cada jarra se suspendió una muestra de cabello rubio decolorado. Se añadió peróxido de hidrógeno (0,1 ml), se sellaron las jarras, y se agitaron las mezclas durante 60 minutos, después de lo cual se retiraron las muestras, se enjuagaron en agua caliente y se secaron al aire. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

20 Tabla 1. Colores observados cuando se tiñeron muestras de cabello con diferentes precursores de colorantes y catalizador $ZrOCl_2$ de acuerdo con la invención

Precursor	Color
<i>p</i> -Aminofenol	Marrón
<i>o</i> -Aminofenol	Marrón
1,4-Dihidroxi-naftaleno	Anaranjado/rojo
Isatina	Amarillo
<i>p</i> -Fenilendiamina	Negro
<i>m</i> -Aminofenol	Rojo/Marrón
3-Metilcatecol	Marrón
Catecol	Rubio
<i>p</i> -Amino- <i>o</i> -cresol	Anaranjado/rojo

Experimento 2 - Teñido de cabello

25 Se prepararon y se añadieron soluciones de *m*-aminofenol (30 mg) en agua (10 ml) en jarras de vidrio. Se añadió catalizador (30 mg), y una muestra de cabello rubio blanqueada suspendida en cada jarra. Se añadió peróxido de hidrógeno (0,1 ml), se sellaron las jarras y se agitaron las mezclas durante 60 minutos, después de lo cual se retiraron las muestras, se enjuagan en agua caliente y se secaron al aire. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

30 Tabla 2. Colores observados cuando se tiñeron muestras de cabello usando precursor del colorante de *m*-aminofenol y diversos catalizadores de acuerdo con el experimento 2

Catalizador	Color
BLANCO	Sin color
VO(OiPr) ₃	Marrón
VOSO ₄	Marrón
MnO ₂	Gris
MnCl ₂ .xH ₂ O	Marrón
NH ₄ VO ₃	Marrón
V ₂ O ₅	Marrón
AZG-370 (Complejo de tetrahidrocloreuro de aluminio y zirconio con glicina)	Marrón
AZP-908 (Complejo de tetrahidrocloreuro de aluminio y zirconio con glicina)	Marrón
REZAL 67 (Solución de pentaclorhidrato de aluminio y zirconio)	Marrón
ZIRCALEM G36L (Solución de glicinato de tetrahidrocloreuro de aluminio y zirconio)	Marrón

Experimento 3 - Teñido de cabello

Se prepararon soluciones de p-amino-o-cresol (30 mg) en agua (10 ml) y se añadieron a jarras de vidrio. Se añadió catalizador (30 mg), y una muestra de cabello rubio blanqueada suspendida en cada jarra. Se añadió peróxido de hidrógeno (0,1 ml), se sellaron las jarras y se agitaron las mezclas durante 60 minutos, después de lo cual se retiraron las muestras, se enjuagan en agua caliente y se secaron al aire. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

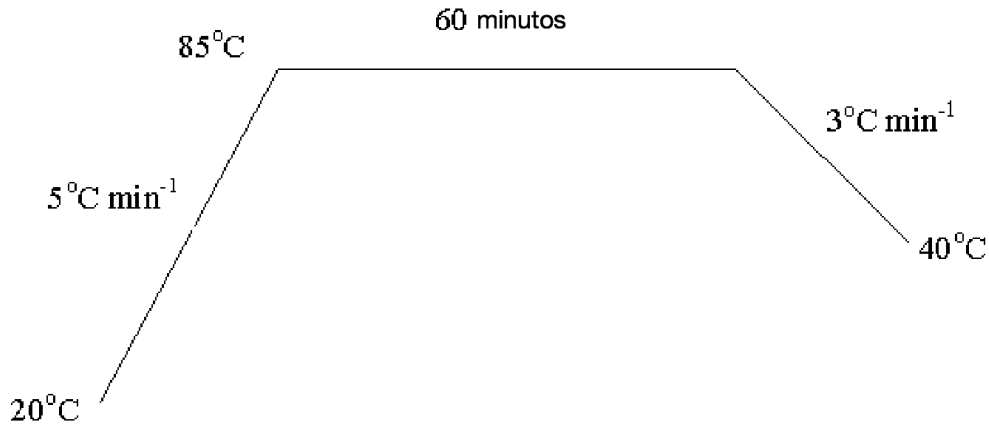
Tabla 3. Colores observados cuando se tiñeron muestras de cabello usando precursor del colorante p-amino-o-cresol y diversos catalizadores de acuerdo con el experimento 3

Catalizador	Color
BLANCO	Sin color
VO(OiPr) ₃	Anaranjado/marrón
VOSO ₄	Anaranjado/marrón
MnO ₂	Marrón
MnCl ₂ .xH ₂ O	Anaranjado/marrón
NH ₄ VO ₃	Anaranjado/marrón
V ₂ O ₅	Marrón
AZG-370 (Complejo de tetrahidrocloreuro de aluminio y zirconio con glicina)	Anaranjado
AZP-908 (Complejo de tetrahidrocloreuro de aluminio y zirconio con glicina)	Anaranjado
REZAL 67 (Solución de pentaclorhidrato de aluminio y zirconio)	Anaranjado
ZIRCALEM G36L (Solución de glicinato de tetrahidrocloreuro de aluminio y zirconio)	Anaranjado

Experimento 4 - Teñido de lana

Se desengrasó primero la lana usando 2 g dm^{-3} de Sandozin NIN durante 15 minutos a 60°C . A continuación, se tiñó el tejido de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 5 1) Se añadió precursor del colorante (10% en peso de la fibra) al baño de coloración acuoso en una relación de licor de 20: 1 y se mezcló;
- 2) Se humedeció el tejido y se añadió al baño de coloración;
- 3) Se añadió complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio (10 ml dm^{-3}) al baño de coloración y se mezcló;
- 4) Se añadió peróxido de hidrógeno (10 ml dm^{-3}) al baño de coloración y se mezcló; y
- 10 5) Se llevó a cabo la tinción de acuerdo con el siguiente perfil de teñido:



Los resultados se resumen en la Tabla 4. Se observó que los colorantes producen tonos compuestos.

Tabla 4. Colores observados cuando se tinte lana usando diversos precursores de colorantes y un catalizador de un complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio de acuerdo con el experimento 4

Precursor	Color
p-Fenilendiamina	Negro
m-Aminofenol	Marrón
p-Aminofenol	Marrón
p-Amino-o-cresol	Marrón
Purpurina	Rosado
Curcumina	Anaranjado
Metol	Marrón

15

Experimento 5 - Teñido de algodón

Se tiñó el tejido de algodón de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 1) Se añadió precursor del colorante (10% en peso de la fibra) al baño de coloración acuoso en una relación de licor de

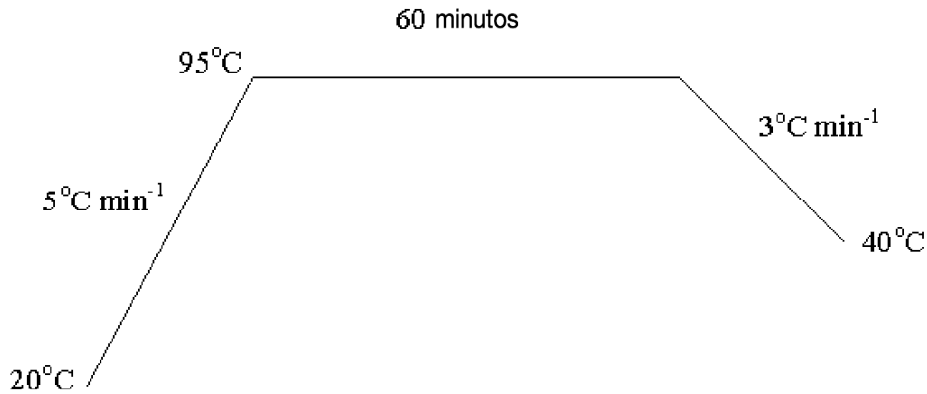
20:1 y se mezcló;

2) Se humedeció el tejido y se lo añadió al baño de coloración;

3) Se añadió complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio (10 ml dm^{-3}) al baño de coloración y se mezcló;

4) Se añadió peróxido de hidrógeno (10 ml dm^{-3}) al baño de coloración y se mezcló; y

5) Se llevó a cabo el teñido de acuerdo con el siguiente perfil de teñido:



Los resultados se resumen en la Tabla 5. Se observó que los colorantes producen tonos compuestos.

Tabla 5. Colores observados cuando se tiñe algodón usando diversos precursores de colorantes y un catalizador de un complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio de acuerdo con el experimento 5

10

Precursor	Color
p-Fenilendiamina	Marrón
m-Aminofenol	Marrón
p-Aminofenol	Marrón
p-Amino-o-cresol	Marrón
Purpurina	Rosado
Curcumina	Anaranjado
Metol	Marrón

Experimento 6 - Teñido de Lyocell

Se desengrasó primero el Lyocell usando 2 g dm^{-3} de Sandozin NIN y 1 g dm^{-3} de Na_2CO_3 durante 15 min a 60°C . A continuación, se tiñó el tejido de acuerdo con el siguiente procedimiento:

15

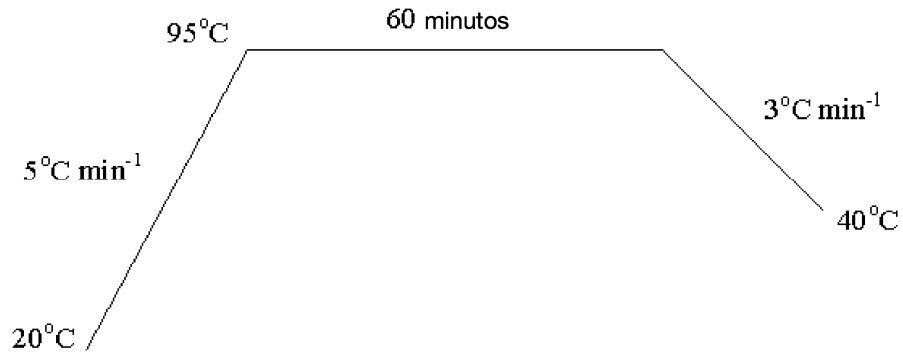
1) Se añadió precursor del colorante (10% en peso de la fibra) al baño de coloración acuoso en una relación de licor de 20:1 y se mezcló;

2) Se humedeció el tejido y se lo añadió al baño de coloración;

3) Se añadió complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio (10 ml dm^{-3}) al baño de coloración y se mezcló;

4) Se añadió peróxido de hidrógeno (10 ml dm⁻³) al baño de coloración y se mezcló;

5) Se llevó a cabo el teñido de acuerdo con el siguiente perfil de teñido:



Los resultados se resumen en la Tabla 6. Se observó que los colorantes producen tonos compuestos.

5 Tabla 6. Colores observados cuando se tiñe Lyocell usando diversos precursores de colorantes y un catalizador de un complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio de acuerdo con el experimento 6

Precursor	Color
p-Fenilendiamina	Marrón
m-Aminofenol	Marrón
p-Aminofenol	Marrón
p-Amino-o-cresol	Marrón
Purpurina	Rosado
Curcumina	Anaranjado
Metol	Marrón

Experimento 7 - Teñido de p-aramida

Se tiñó fibra de p-aramida de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 10
- 1) Se añadió precursor del colorante (10% en peso de la fibra) al baño de coloración acuoso en una relación de licor de 20:1 y se mezcló;
 - 2) Se humedeció el tejido y se lo añadió al baño de coloración;
 - 3) Se añadió complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio (10 ml dm⁻³) al baño de coloración y se mezcló;
 - 4) Se añadió peróxido de hidrógeno (10 ml dm⁻³) al baño de coloración y se mezcló;
- 15
- 5) Se llevó a cabo el teñido de acuerdo con el siguiente perfil de teñido:



Los resultados se resumen en la Tabla 7. Se observó que los colorantes producen tonos compuestos.

Tabla 7. Colores observados cuando se tiñe p-aramida usando diversos precursores de colorantes y un catalizador de un complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio de acuerdo con el experimento 7

Precursor	Color
p-Fenilendiamina	Marrón
m-Aminofenol	Marrón
p-Aminofenol	Marrón
p-Amino-o-cresol	Marrón
Purpurina	Rosado
Curcumina	Anaranjado
Metol	Marrón

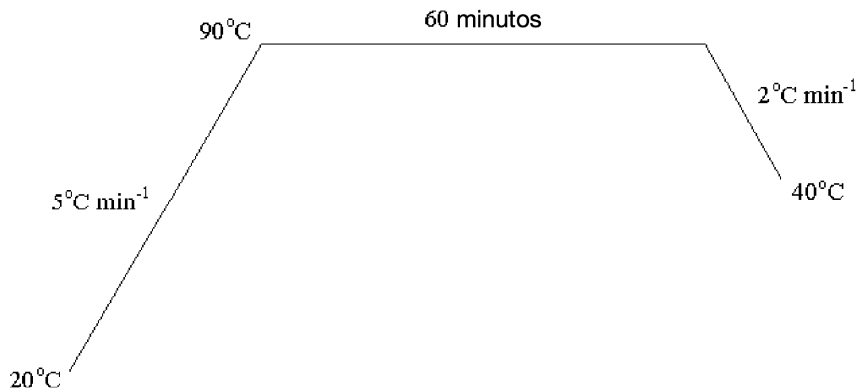
5

Experimento 8 - Teñido de polipropileno

Se tiñó el polímero de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 1) Se añadió precursor del colorante (10% en peso de la fibra) al baño de coloración acuoso en una relación de licor de 20:1 y se mezcló;
- 2) Se humedeció el tejido y se lo añadió al baño de coloración;
- 3) Se añadió complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio (10 ml dm⁻³) al baño de coloración y se mezcló;
- 4) Se añadió peróxido de hidrógeno (10 ml dm⁻³) al baño de coloración y se mezcló; y
- 5) Se llevó a cabo el teñido de acuerdo con el siguiente perfil de tinte:

10



Los resultados se resumen en la Tabla 8. Se observó que los colorantes producen tonos compuestos.

Tabla 8. Colores observados cuando se tiñe polipropileno usando diversos precursores de colorantes y un catalizador de un complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio de acuerdo con el experimento 8

Precursor	Color
p-Fenilendiamina	Marrón
m-Aminofenol	Marrón
p-Aminofenol	Marrón
p-Amino-o-cresol	Marrón
Purpurina	Rosado
Curcumina	Anaranjado

5

Experimento 9 - Teñido de una mezcla de PET/algodón

Se tiñó el tejido de acuerdo con el siguiente procedimiento:

1) Se añadió precursor del colorante (10% en peso de la fibra) al baño de coloración acuoso en una relación de licor de 20:1 y se mezcló;

10 2) Se humedeció el tejido y se lo añadió al baño de coloración;

3) Se añadió complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio (10 ml dm⁻³) al baño de coloración y se mezcló;

4) Se añadió peróxido de hidrógeno (10 ml dm⁻³) al baño de coloración y se mezcló;

5) Se llevó a cabo el teñido de acuerdo con el siguiente perfil de teñido:



Los resultados se resumen en la Tabla 9. Se observó que los colorantes producen tonos compuestos.

Tabla 9. Colores observados cuando se tiñe una mezcla de PET/algodón usando diversos precursores de colorantes y un catalizador de un complejo de quelato de isopropil trietanolamina de titanio de acuerdo con el experimento 9

Precursor	Color
p-Fenilendiamina	Marrón
m-Aminofenol	Marrón
p-Aminofenol	Marrón
p-Amino-o-cresol	Marrón
Purpurina	Rosado
Curcumina	Anaranjado
Metol	Marrón

5

A través de toda la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras "comprende" y "contiene" y variaciones de las mismas significan "incluyendo, pero no limitado a", y no se pretende que (y no) excluyan otras fracciones, aditivos, componentes, números enteros o etapas. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, el singular abarca el plural a menos que el contexto requiera lo contrario. En particular, cuando se utiliza el artículo indefinido, se debe entender que la memoria descriptiva contempla el plural así como el singular, a menos que el contexto requiera lo contrario.

10

Reivindicaciones

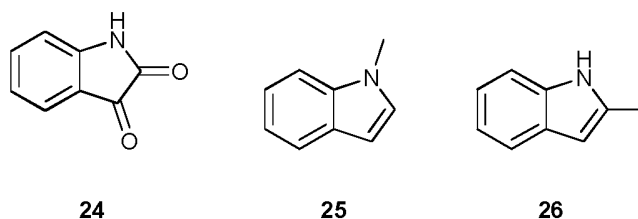
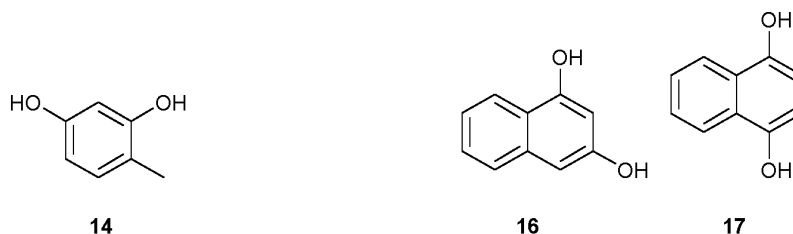
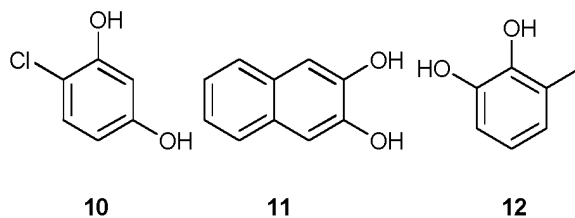
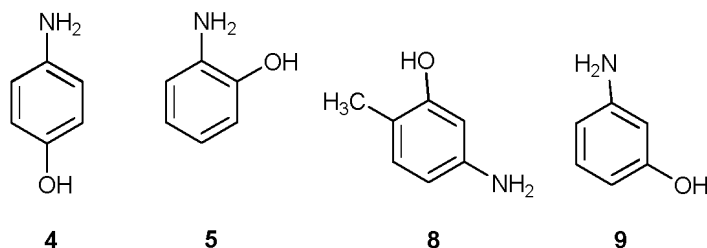
1. Un sistema colorante para su aplicación a un sustrato, comprendiendo dicho sistema colorante:

(a) al menos un precursor del colorante;

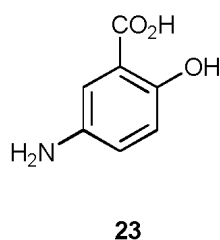
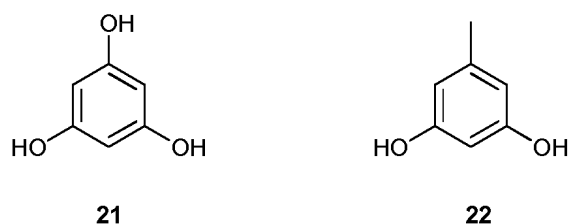
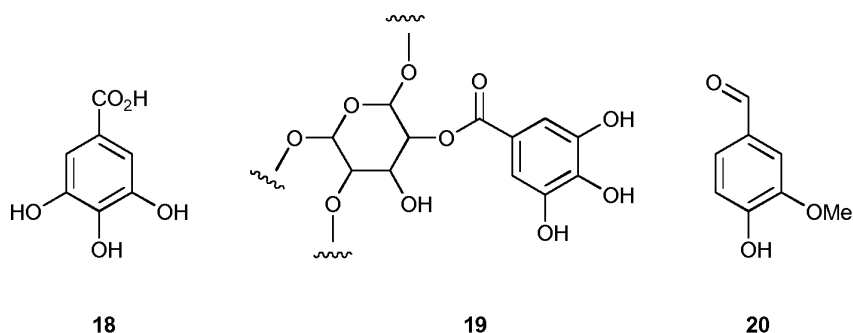
(b) un agente oxidante; y

5 (c) un catalizador,

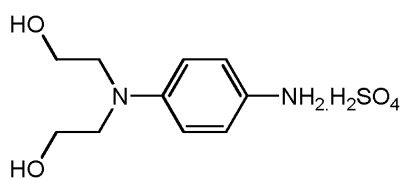
10 en donde dicho catalizador es un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo y comprende al menos un compuesto que contiene metal, en donde dicho al menos un compuesto que contiene metal comprende al menos un compuesto metálico inorgánico que se selecciona a partir de al menos un compuesto de un metal de transición del bloque d, en donde dicho metal de transición del bloque d comprende circonio, en donde dicho al menos un precursor del colorante es un precursor orgánico que comprende o bien al menos un compuesto amino aromático o compuesto aminofenólico que se selecciona opcionalmente de p-aminofenol (4), o-aminofenol (5), p-amino-o-cresol (8) o m-aminofenol (9), o comprende al menos un compuesto fenólico que se selecciona opcionalmente a partir de p-clororesorcinol (10), 2,3-dihidroxi-naftaleno (11), 3-metilcatecol (12), 4-metilresorcinol (14), 1,3-dihidroxi-naftaleno (16) y 1,4-dihidroxi-naftaleno (17), o comprende isatina (24), 1-metilindol (25) o 2-metilindol (26), o comprende al menos un compuesto de origen natural o un derivado del mismo, en donde dicho al menos un compuesto de origen natural o derivado del mismo comprende al menos un compuesto fenólico o derivado del mismo y dicho al menos un compuesto fenólico de origen natural o derivado del mismo se selecciona de ácido gálico (18), ácido tánico (19), vainillina (20), floroglucinol (21), orcinol (22) o ácido 5-aminosalicílico (23):



20



- 5 y en donde dicho sustrato comprende opcionalmente cabello humano, un sustrato polimérico natural o sintético o un sustrato de fibra textil.
- 10 2. Un sistema colorante de acuerdo con la reivindicación 1 en donde dicho al menos un compuesto metálico inorgánico comprende un aluminato, bicarbonato, borato, bromato, carbonato, clorita, cianuro, haluro, hexafluorofosfato, hexafluorosilicato, fosfato de hidrógeno, hidrógeno carbonato, hidrógeno sulfato, sulfuro de hidrógeno, hidrógeno sulfito, hidróxido, hipoclorito, yodato, nitrato, nitrito, óxido, peróxido, fosfato, pirofosfato, silicato, sulfamato, sulfato, sulfuro, sulfito, tetrafluoroborato, tiocianato, tiolato, tiosulfato o triflato.
- 15 3. Un sistema colorante de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en donde dicho al menos un compuesto se selecciona del $ZrCO_3(OH)_2 \cdot ZrO_2$, $ZrCl_4$, ZrF_4 , $ZrF_4 \cdot xH_2O$, $Zr(HPO_4)_2$, $Zr(OH)_4$, ZrI_4 , $ZrO(NO_3)_2$, $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Zr(SO_4)_2$, $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$, $ZrOCl_2$ y $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$.
4. Un sistema colorante de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3 en donde dicho catalizador comprende un mineral o arcilla que opcionalmente comprende al menos una de anatasa, brookita, eudialita, ilmenita, perovskita, rutilo, sabaita, titanita, circón, circonolita, zircohilita o zirkelita.
5. Un sistema colorante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde dicho al menos un compuesto amino aromático comprende N,N-bis (hidroxietil)-p-fenilendiamina (27):



20

6. Un sistema colorante como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en donde dicho agente oxidante se selecciona de percarbonatos, persulfatos, perácidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos, oxígeno molecular y aire o es peróxido de hidrógeno.

7. Un método para la coloración de un sustrato, comprendiendo dicho método:

- (a) tratar dicho sustrato con al menos un precursor del colorante;
- (b) tratar dicho sustrato con un agente oxidante; y
- (c) tratar dicho sustrato con un catalizador,

5 en donde dicho al menos un precursor del colorante, dicho agente oxidante y dicho catalizador son como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y en donde dicho método se lleva a cabo opcionalmente por tratamiento de dicho sustrato en soluciones acuosas que comprenden dicho precursor del colorante, agente oxidante y catalizador y opcionalmente es llevado a cabo a temperatura ambiente.

10 8. Un método como el reivindicado en la reivindicación 7 en donde dicho sustrato comprende cabello humano, papel, un sustrato polimérico natural o sintético, que se selecciona opcionalmente a partir de polietileno, cloruro de polivinilo, caucho o cuero o un sustrato de fibra textil que comprende opcionalmente al menos uno de algodón, lana, polipropileno, poliéster, polietercetona, p-aramida, m-aramida o Lyocell.

15 9. Un método como el reivindicado en la reivindicación 8, en donde dicho sustrato comprende un sustrato polimérico natural o sintético o un sustrato de fibra textil, y que se lleva a cabo a presiones de 1-500 bar, opcionalmente a presión atmosférica y a una temperatura en el intervalo de 20°-110°C, o a presiones de 1-20 bar y temperaturas elevadas en el intervalo de 100°-200°C, o en donde dicha fibra textil comprende lana y dicho método se lleva a cabo opcionalmente a un pH en el intervalo de 5-8.