

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 81 22424

Se référant : au brevet d'invention n° 8116316 du 26 septembre 1981.

(54) Procédé de préparation de nitro-anilines, compositions tinctoriales pour cheveux les contenant et nitro-anilines nouvelles.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 89/00; A 61 K 7/13; C 07 C 91/44.

(22) Date de dépôt..... 30 novembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 3-6-1983.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL. — FR.

(72) Invention de : Andrée Bugaut et Alex Junino.

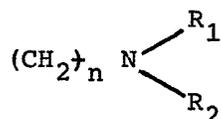
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

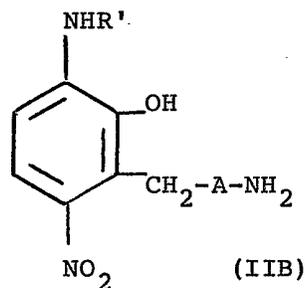
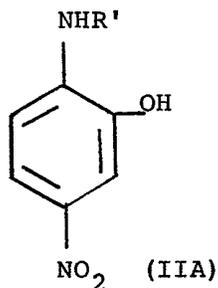
Procédé de préparation de nitro-anilines, compositions tincto-
riales pour cheveux les contenant et nitro-anilines nouvelles.

La demanderesse a décrit et revendiqué dans sa demande de
brevet français n° 81 16 316 un procédé de préparation de
nitro-anilines essentiellement caractérisé par le fait que
l'on fait réagir une amine de formule RNH_2 dans laquelle R
désigne hydrogène, alkyle, alkyl mono- ou polyhydroxylé,
alcoylalkyle, aminoalkyle de formule :



dans laquelle R_1 et R_2 identiques ou différents désignent
hydrogène, alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé, et n désigne
un nombre entier de 2 à 4, sur le 3,4-méthylènedioxynitroben-
zène.

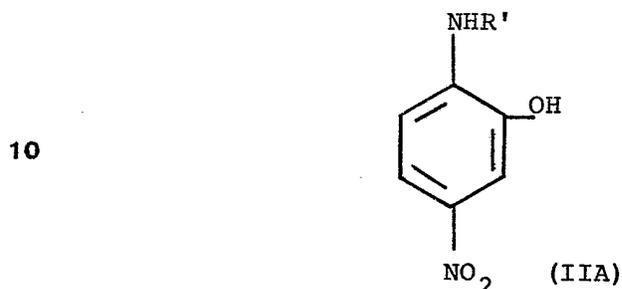
La demanderesse a découvert maintenant, ce qui fait
l'objet de la présente invention, qu'en utilisant comme amine
une amine de formule $R'NH_2$ dans laquelle R' désigne CH_2CH_2-OH
ou bien $CH_2CHOHCH_3$ la réaction avec le 3,4-méthylènedioxynitro-
benzène conduisait à la formation de deux composés répondant
aux formules :



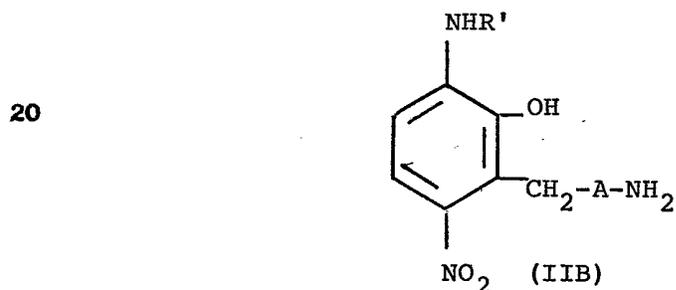
dans lesquelles R' a la signification indiquée ci-dessus et A
désigne un groupement $-O-CH_2CH_2-$ ou bien $-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_2-$

Le procédé conforme à la présente invention est essen-
tiellement caractérisé par le fait que l'on fait réagir une
amine de formule $R'NH_2$ dans laquelle R' désigne un groupement
 $-CH_2CH_2OH$ ou bien $-CH_2CHOHCH_3$ sur le 3,4-méthylènedioxynitro-
benzène en procédant au chauffage du 3,4-méthylènedioxynitro-

benzène dans un excès d'amine de formule $R'NH_2$ à une température de 70 à 170°C pendant une durée de 1 à 30 heures, que l'on additionne au produit brut réactionnel obtenu une solution d'acide chlorhydrique diluée, que l'on sépare par filtration le produit insoluble en milieu chlorhydrique, qu'on purifie pour obtenir un composé de formule :



15 que les eaux mères de filtration sont alcalinisées à l'aide d'une solution sodique, que l'on isole le produit qui précipite en milieu sodique et qu'on le purifie et répondant à la formule :

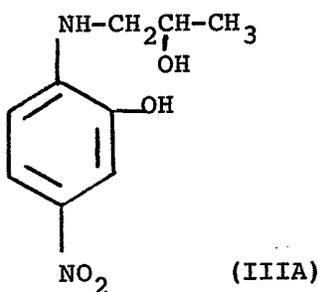


25 Dans le procédé décrit ci-dessus, le produit insoluble en milieu chlorhydrique dilué, est séparé et lavé à l'eau, puis traité par une solution sodique diluée. On élimine ensuite par filtration la fraction insoluble en milieu sodique constituée par le produit initial n'ayant pas réagi. Par acidification du filtrat on obtient le produit de formule (IIA) pratiquement pur.

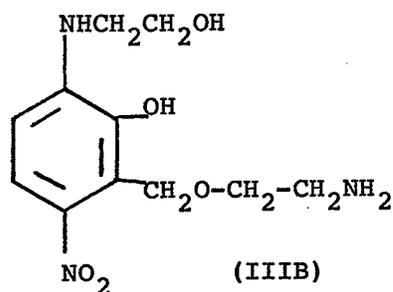
35 Le produit précipité à partir des eaux mères de filtration alcalinisées est obtenu après avoir refroidi au préalable les eaux mères à 0°C. Le précipité est essoré, lavé à l'eau et séché.

Les composés nouveaux préparés conformément à ce procédé répondent aux formules suivantes :

3

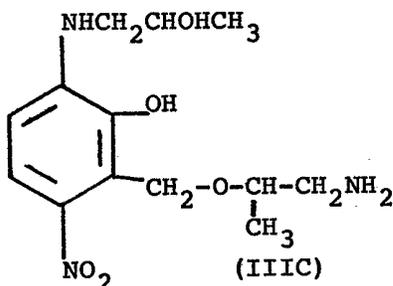


10



15

20



25

Ces composés peuvent également être préparés sous forme de leurs sels tels que chlorhydrate, bromhydrate, sulfate.

La demanderesse a découvert que les composés ainsi préparés sont particulièrement bien appropriés pour être utilisés dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et en particulier pour la teinture des cheveux humains.

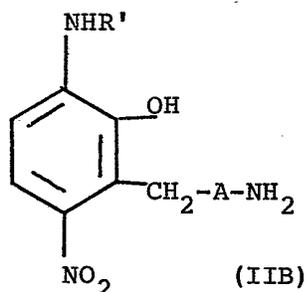
30

L'invention a donc également pour objet de nouvelles compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elles contiennent au moins un colorant répondant à la formule :

35

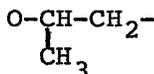
4

5



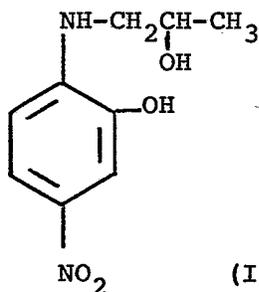
dans laquelle R' désigne un groupement $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ou bien $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ et A désigne un groupement $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ou bien

10



ou un composé de formule :

15



20

ou leurs mélanges ainsi que les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

25

Les compositions susdéfinies conformes à l'invention sont caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu solvant cosmétiquement acceptable au moins un composé répondant à la formule (IIB) ou (IIIA) et peuvent être utilisées pour la coloration directe des fibres kératiniques ou en coloration d'oxydation de ces fibres, auquel cas ces composés de formule (IIB) ou (IIIA) confèrent des reflets complémentaires à la coloration de base obtenue par développement oxydant de précurseurs de colorants d'oxydation.

30

Ces compositions contiennent les composés selon l'invention dans des proportions comprises entre 0,001 et 5% en poids et de préférence entre 0,01 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

35

Elles peuvent contenir des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges et de préférence des agents tensio-actifs cationiques.

et/ou non ioniques. Ces produits tensio-actifs sont présents dans les compositions de l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 55% en poids et de préférence entre 2 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Dans l'application cosmétique, le véhicule cosmétique est généralement constitué par de l'eau et on peut également ajouter dans les compositions des solvants organiques pour solubiliser des composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants on peut citer, les
10 alcanols inférieurs tels que l'éthanol et l'isopropanol, les polyols tels que le glycérol, les glycols ou éthers de glycol, comme le butoxy-2 éthanol, l'éthylèneglycol, le monoéthyléther d'éthylène glycol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol ainsi que les produits
15 analogues et leurs mélanges. Ces solvants sont de préférence présents dans des proportions allant de 1 à 75% en poids et en particulier de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions peuvent être épaissies de préférence
20 avec les composés choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose et les polymères divers ayant la fonction d'épaississant tels que plus particulièrement les
25 dérivés d'acide acrylique. Il est également possible d'utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces agents épaississants sont présents de préférence dans les proportions comprises entre 0,5 et 10% en poids et en particulier entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir divers adjuvants habituellement utilisés dans les compositions tinctoriales pour cheveux et en particulier des agents de pénétration, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des tampons, des parfums, des agents d'alcalinisation
35 et des agents d'acidification.

Ces compositions peuvent se présenter sous des formes diverses telles que liquide, crème, gel ou toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des cheveux. Elles peuvent en outre être conditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur.

Le pH de ces compositions tinctoriales peut être compris entre 3 et 11,5 et de préférence entre 5 et 10,5. On l'ajuste à la valeur souhaitée à l'aide d'un agent alcalinisant tel que l'ammoniaque, le carbonate de sodium, de potassium ou d'ammonium, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les alcanolamines telles que la mono, la di- ou la triéthanolamine, l' amino-2 méthyl-2 propanol ou l' amino-2 méthyl-2 propane-diol-1,3, les alkylamines telles que l'éthylamine, la diéthylamine ou la triéthylamine, ou à l'aide d'un agent d'acidification tel que les acides phosphorique, chlorhydrique, tartrique, acétique, lactique ou citrique.

Lorsque les compositions sont destinées à être utilisées dans un procédé de coloration directe des cheveux, elles peuvent contenir, en plus des composés conformes à l'invention, d'autres colorants directs tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques, comme par exemple la tétraaminoanthraquinone, des aminoquinones, des colorants nitrés de la série benzénique différents des composés de formule (IIB) ou (IIIA) et plus particulièrement les composés suivants :

la méthyl-2 nitro-6 aniline,
 le nitro-3 amino-4 phénol,
 le nitro-3 N- β -hydroxyéthylamino-4 phénol,
 le nitro-3 amino-4 méthyl-6 phénol,
 l' amino-3 nitro-4 phénol,
 l' amino-2 nitro-3 phénol,
 l' amino-2 nitro-5 phénol,
 le β -hydroxyéthylamino-2, nitro-5 phénol,
 le nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-6 anisole,
 le N- β , γ -dihydroxypropylamino-3 nitro-4 anisole,
 le (N-méthylamino-3, nitro-4)phénoxyéthanol,
 le (N-méthylamino-3, nitro-4) phényl, β , γ -dihydroxypropyl-
 éther,

la N,N'-di(- β -hydroxyéthyl)nitro paraphénylènediamine,
la nitro-3, N'-méthylamino-4, N,N-(di- β -hydroxyéthyl)aniline,
ainsi que les colorants de formule (II) décrits dans la
demande de brevet principal. Les concentrations de ces colo-
5 rants directs autres que les colorants de formule (IIB) ou
(IIIA) peuvent être comprises entre 0,001 et 5% en poids par
rapport au poids total de la composition.

Ces compositions sont appliquées sur les fibres kérati-
niques pendant un temps de pose de 5 à 70 minutes, puis les
10 fibres sont rincées, éventuellement lavées, rincées à nouveau
et séchées.

Ces compositions peuvent également être mises en oeuvre
sous forme de lotions capillaires, de mise en plis destinées tout
à la fois à conférer aux cheveux une légère coloration et à
15 améliorer leur tenue. Dans ce cas, elles se présentent sous
forme de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques
renfermant au moins une résine cosmétique et leur application
s'effectue sur des cheveux humides préalablement lavés et
rincés qui sont éventuellement enroulés puis séchés.

Les résines cosmétiques utilisées dans les lotions de
20 mise en plis peuvent être en particulier la polyvinylpyrro-
lidone, les copolymères acide crotonique-acétate de vinyle,
vinylpyrrolidone-acétate de vinyle, monoesters des copolymères
anhydride maléique-éther butylvinylique, anhydride maléique-
25 éther méthylvinylique ainsi que tout autre polymère catio-
nique, anionique, non ionique ou amphotère habituellement
utilisé dans ce type de compositions. Ces résines cosmétiques
entrent dans les compositions de l'invention à raison de 1 à
3% en poids et de préférence de 1 à 2% en poids sur la base du
30 poids total de la composition.

Lorsque les compositions constituent des teintures d'oxy-
dation les composés de formule (IIB) ou (IIIA) conformes à
l'invention sont essentiellement utilisés en vue d'apporter
des reflets à la teinture finale.

35 Ces compositions contiennent alors en association avec au
moins un colorant nitré de formule (IIB) ou (IIIA), des précur-
seurs de colorants par oxydation.

Elles peuvent contenir par exemple des paraphénylène-
diamines telles que : la paraphénylènediamine, la parato-
luylènediamine, la diméthyl-2,6 paraphénylènediamine, la
diméthyl-2,6 méthoxy-3 paraphénylènediamine, la N-(β -mé-
thoxyéthyl) paraphénylènediamine, la N,N-di(β -hydroxyéthyl)
amino-4 aniline, la N,N-(éthyl, carbamylméthyl) amino-4 ani-
line, ainsi que leurs sels.

Elles peuvent également contenir des paraaminophénols,
par exemple : le paraaminophénol, le N-méthyl paraaminophénol,
le chloro-2 amino-4 phénol, le chloro-3 amino-4 phénol, le
méthyl-2 amino-4 phénol, et leurs sels.

Elles peuvent aussi contenir des dérivés hétérocycliques,
par exemple : la diamino-2,5 pyridine, l' amino-7 benzomorpho-
line.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir en
association avec les précurseurs de colorants par oxydation
des coupleurs bien connus dans l'état de la technique.

A titre de coupleurs, on peut citer notamment : les méta-
diphénols tels que la résorcine, la méthyl-2 résorcine, les
métaaminophénols tels que : le métaaminophénol, le méthyl-2
amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -hydroxyéthyl) amino-5 phénol,
l'hydroxy-6 benzomorpholine et leurs sels, les métaphénylène-
diamines telles que : le (diamino-2,4) phénoxyéthanol, le
(diamino-2,4) phényl, β -hydroxypropyl éther, l' amino-6 benzo-
morpholine, le [N-(β -hydroxyéthyl) amino-2 amino-4] phénoxy-
éthanol, le (diamino-2,4)phényl, β , γ -dihydroxypropyléther et
leurs sels, les métaacylamino-phénols, les métauréidophénols,
les métacarbaloxyaminophénols tels que : le méthyl-2 acétyl-
amino-5 phénol, le méthyl-2 uréido-5 phénol, le méthyl-2
carbéthoxyamino-5 phénol.

On peut enfin mentionner comme autres coupleurs utili-
sables dans les compositions de l'invention : l' α -naphtol, les
coupleurs possédant un groupement méthylène actif tels que les
composés dicétoniques et les pyrazolones et les coupleurs
hétérocycliques tels que la diamino-2,4 pyridine, ainsi que
leurs sels.

Ces compositions contiennent, en plus des précurseurs de colorants par oxydation, des agents réducteurs tels que plus particulièrement le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide ascorbique et l'hydroquinone. Ces agents réducteurs sont présents dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition. Les précurseurs de colorants par oxydation peuvent être utilisés dans les compositions de l'invention à des concentrations comprises entre 0,001 et 5% en poids et de préférence entre 0,03 et 2% en poids sur la base du poids total de la composition. Les coupléurs peuvent également être présents dans des proportions comprises entre 0,001 et 5% en poids et de préférence entre 0,015 et 2% en poids. Leur pH est de préférence compris entre 7 et 11,5 et est ajusté à l'aide d'agents alcalinisants définis ci-dessus.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, mettant en oeuvre la révélation par un oxydant, consiste à appliquer sur les cheveux la composition tinctoriale comprenant à la fois un colorant selon l'invention et les précurseurs de colorants et à développer la coloration à l'aide d'un agent oxydant présent dans la composition tinctoriale ou bien appliqué sur les cheveux dans un deuxième temps.

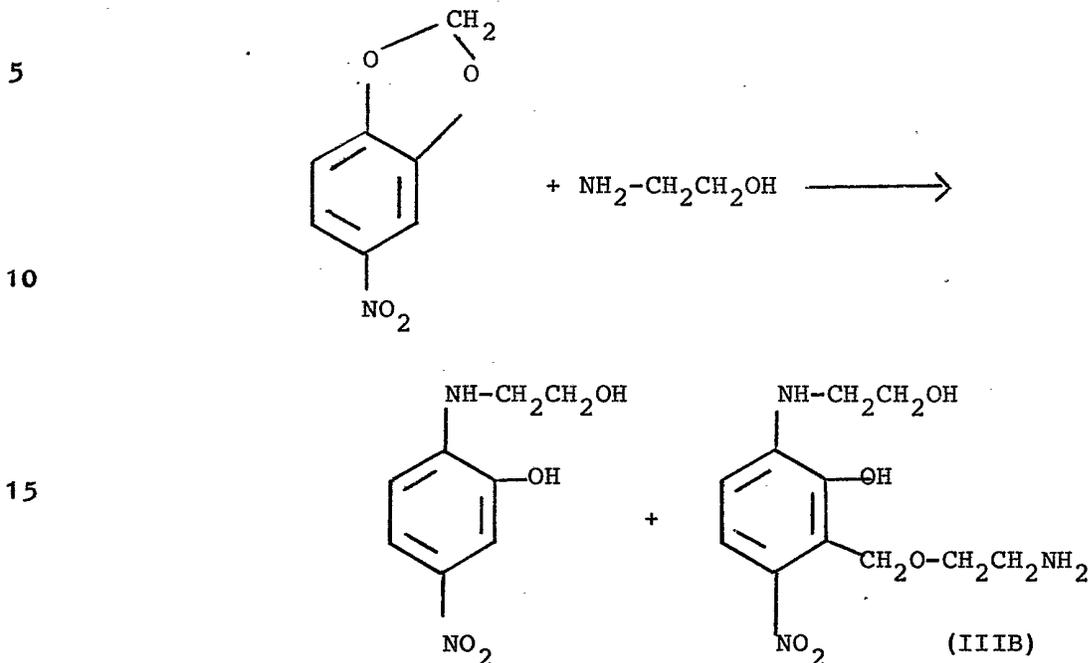
L'agent oxydant est choisi de préférence parmi l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée et les persels. On utilise en particulier une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

Une fois que l'on a appliqué sur les fibres kératiniques la composition avec l'agent oxydant on laisse poser pendant 10 à 50 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on les rince, on les lave éventuellement au shampooing, on les rince à nouveau et on sèche.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE DE PREPARATION 1

Préparation de l' [β -hydroxy-2, N- β -hydroxyéthylamino-3 nitro-6] benzyloxy-2 éthylamine.



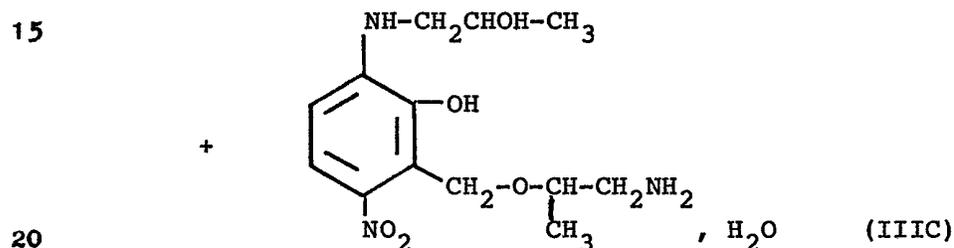
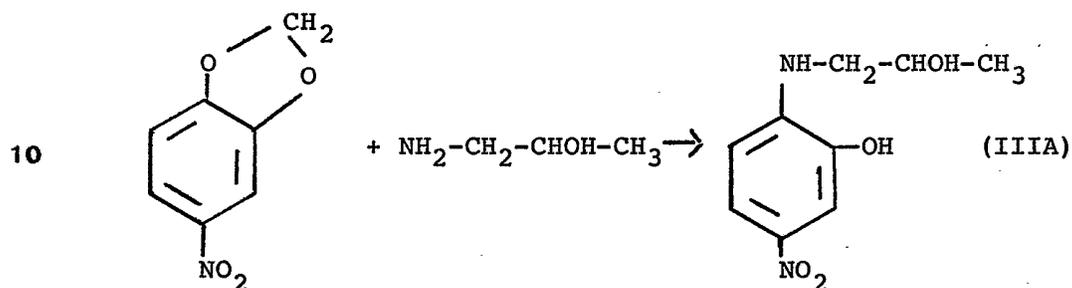
La préparation du N- β -hydroxyéthylamino-2 nitro-5 phénol a déjà été décrite dans l'exemple 2 de la demande de brevet principal n° 81 16 316. Au cours de cette préparation, après chauffage pendant 3 heures 1/2 de 0,299 mole (50 g) de 3,4-méthylènedioxy-nitrobenzène dans 250 ml de monoéthanolamine on verse le milieu réactionnel dans 2 litres d'eau glacée additionnés de 300 ml d'acide chlorhydrique $d = 1,18$. On essore le N- β -hydroxyéthylamino-2, nitro-5 phénol qui est purifié selon le procédé décrit. Le point de fusion est de 207° , rendement 59%.

Les eaux mères de filtration, refroidies à 0°C sont alcalinisées jusqu'à pH 10 à l'aide d'une solution sodique 5N.

L' [β -hydroxy-2, N- β -hydroxyéthylamino-3, nitro-6] benzyl-oxy-2 éthylamine précipite aussitôt, on l'essore, le lave à l'eau et le sèche. On obtient 15 g de produit chromatographiquement propre. Le point de fusion est de 190°C .

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{11}H_{17}N_3O_5$	
C%	48,70	48,38
H%	6,32	6,35
N%	15,49	15,50

EXEMPLE DE PREPARATION 2



A. Préparation du N-β-hydroxypropylamino-2 nitro-5 phénol

On chauffe 8 heures au bain-marie bouillant 0,418 mole (70 g) de 3,4-méthylènedioxy-nitrobenzène dans 350 ml d'amino-1 propanol-2 puis on verse le milieu réactionnel refroidi dans 1500 ml d'eau glacée. On élimine par filtration environ 5 g de produit initial qui n'a pas réagi.

Le filtrat est additionné sous agitation, de 330 ml d'acide chlorhydrique $d = 1,18$ de manière à avoir un pH de 3,5. Le produit attendu précipite sous forme cristallisée. On l'essore, le lave à l'eau et le recristallise dans l'alcool. Après séchage, on obtient 32 g de produit. Le point de fusion est de $184^{\circ}C$. Rendement : 36,3%.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_9H_{12}N_2O_4$	
C%	50,94	50,88
H%	5,70	5,69
N%	13,20	13,26

B. Préparation du monohydrate de 1'hydroxy-2, N-β-hydroxy-propylamino-3, nitro-6/benzyloxy-2 propylamine.

Après essorage du N-β-hydroxypropylamino-2, nitro-5 phénol, les eaux mères refroidies à 0°C sont alcalinisées jusqu'à pH 10 à l'aide d'une solution sodique 5N puis saturées
 5
 sous agitation de chlorure de sodium. Le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'eau et redissous en vue de le purifier dans 140 ml de solution chlorhydrique 0,5N. Après filtration pour éliminer un léger insoluble cette solution
 10
 chlorhydrique est extraite deux fois à l'acétate d'éthyle pour éliminer un peu de N-β-hydroxypropylamino-2, nitro-5 phénol. Elle est ensuite alcalinisée à l'aide d'ammoniaque. Le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'eau et recristallisé deux fois dans l'alcool. Après séchage sous vide il
 15
 fond à 142°C.

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{13}H_{21}O_5N_3, H_2O$	
C%	49,21	49,26
H%	7,25	7,22
20 N%	13,25	13,21

EXEMPLE 1

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	N- β -hydroxypropylamino-2, nitro-5 phénol	0,6 g
	Butoxy-2 éthanol	10 g
5	Alfol C ₁₆ /C ₁₈	8 g
	Cire de lanette E	0,5 g
	Cemulsol B	1 g
	Diéthanolamide oléique	1,5 g
	Ammoniaque à 5%	1 g
10	Eau q.s.p.	100 g
	pH 8,8	

Ce mélange appliqué 30 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés leur confère, après rinçage et shampooing une coloration 5Y 7/10 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 2

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	N- β -hydroxypropylamino-2, nitro-5 phénol	0,2 g
	Tétraaminoanthraquinone	0,35 g
	Nitro-3, N- β -hydroxyéthylamino-4 phénol	0,1 g
20	Nitro-3, amino-4, méthyl-6, N- β -hydroxyéthyl-aniline	0,05 g
	Propylèneglycol	10 g
	Cellosize WP 03	2 g
	Chlorure de cétyle diméthyl hydroxyéthyl ammonium	2 g
25	Solution de triéthanolamine à 20%	1 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 8,2	

Ce mélange appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés leur confère après rinçage et shampooing une coloration blond cuivré.

EXEMPLE 3

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	[Hydroxy-2, N- β -hydroxypropylamino-3, nitro-6]	
	benzyloxy-2 propylamine	0,45 g
35	Propylèneglycol	10 g
	Carbopol 934	2 g

Ammoniaque à 5% 3 g
 Eau q.s.p. 100 g
 pH 5,2

5 Ce mélange appliqué 30 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés leur confère, après rinçage et shampooing une coloration 1,5 Y 7/10 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 4

On prépare la composition tinctoriale suivante :

10 [Hydroxy-2, N- β -hydroxypropylamino-3, nitro-6]
 benzyloxy-2 propylamine 0,45 g
 Propylèneglycol 10 g
 Carbopol 934 2 g
 Solution monoéthanolamine à 20% 7 g
 Eau q.s.p. 100 g
 15 pH 7,7.

Ce mélange appliqué 20 minutes à 28°C sur des cheveux décolorés leur confère après rinçage et shampooing une coloration 5 YR 6/11 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 5

On prépare la composition tinctoriale suivante :

20 [hydroxy-2, N- β -hydroxypropylamino-3, nitro-6]
 benzyloxy-2 propylamine 0,15 g
 N- β -hydroxyéthylamino-2, (N,N-di- β -hydroxyéthyl-
 amino-4) anilino-5 benzoquinone-1,4 0,15 g
 25 Nitro-3, amino-4, N- β -hydroxyéthylaniline 0,13 g
 Chlorhydrate de nitro-3, N'- β -aminoéthylamino-4
 N-di- β -hydroxyéthylaniline 0,03 g
 Ethanol à 96° 5 g
 Diéthanolamides d'acides gras de coprah 2,2 g
 Acide laurique 0,8 g
 30 Monoéther éthylique de l'éthylèneglycol 2 g
 Solution de monoéthanolamine à 20% 1 g
 Eau q.s.p. 100 g
 pH 8,4.

35 Ce mélange appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés leur confère, après rinçage et shampooing une coloration cuivre à reflets pourpres.

EXEMPLE 6

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	[hydroxy-2, N- β -hydroxyéthylamino-3, nitro-6]	
	benzyloxy-2 éthylamine	0,54 g
5	Solution d'acide lactique à 10%	0,5 g
	Carboxyméthylcellulose	2 g
	Laurylsulfate d'ammonium	5 g
	Butoxy-2 éthanol	10 g
	Eau q.s.p.	100 g
10	pH 6,2.	

Ce mélange tinctorial appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés leur confère après rinçage et shampooing une coloration 7,5 YR 6/10 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 7

15 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	[hydroxy-2, N- β -hydroxyéthylamino-3, nitro-6]	
	benzyloxy-2 éthylamine	0,25 g
	Chlorhydrate de nitro-3, N'- β -aminoéthylamino-4	
	N-di- β -hydroxyéthylaniline	0,095 g
20	Méthyl-2, amino-4, nitro-5 phénol	0,065 g
	Butoxy-2 éthanol	10 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 6,25	

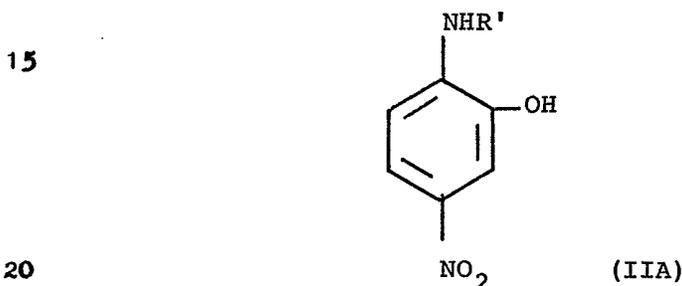
25 Ce mélange, appliqué 25 minutes à 28°C sur des cheveux naturellement blancs à 95% leur confère après rinçage et shampooing, une coloration blond clair cuivré.

Dans les exemples qui précèdent les noms commerciaux utilisés désignent les produits suivants :

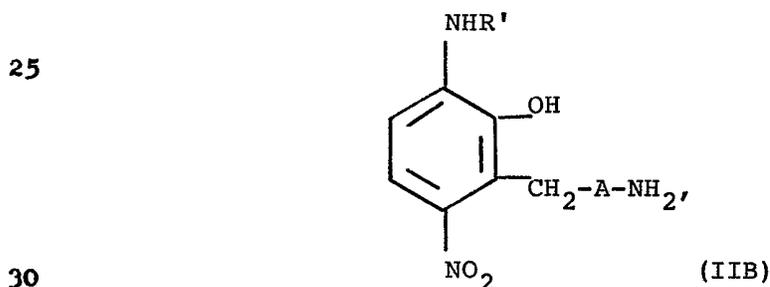
	Cellosize WPO3	Hydroxyéthylcellulose vendu par la Société Union Carbide.
5	Alfol C _{16/18}	Alcool cétylstéarylique vendu par la Société Condéa.
	Cire de Lanette E	Alcool cétylstéarylique partiellement sulfaté vendu par la Société Henkel.
10	Cemulsol B	Huile de ricin éthoxylée vendue par la Société Rhône Poulenc.
	Carbopol 934	Polymère de l'acide acrylique de poids moléculaire 2 à 3 millions vendu par la Société Goodrich Chem. Company.
15	Trilon B	Acide éthylènediamine tétracétique.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de nitroanilines consistant à faire réagir une amine de formule RNH_2 sur le 3,4-méthylène-dioxynitrobenzène tel que défini dans la demande de brevet français n° 81 16 163, caractérisé par le fait que l'on fait réagir une amine de formule $\text{R}'\text{NH}_2$ dans laquelle R' désigne $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ou bien $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ sur le 3,4-méthylènedioxynitrobenzène, en utilisant un excès d'amine de formule $\text{R}'\text{NH}_2$, à une température de 70 à 170°C pendant une durée de 1 à 30 heures que l'on additionne au produit brut réactionnel obtenu une solution d'acide chlorhydrique diluée et que l'on sépare par filtration le produit insoluble en milieu chlorhydrique pour obtenir un composé de formule :



que l'on refroidit les eaux mères résultant de la filtration et qu'on les alcalinise à l'aide d'une solution sodique en vue de précipiter un produit de formule :

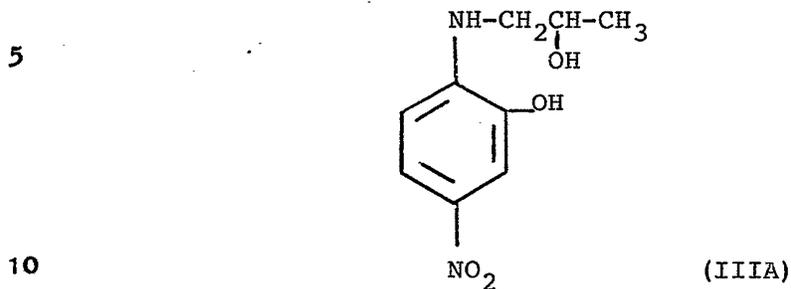


dans laquelle A désigne $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ou $-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$

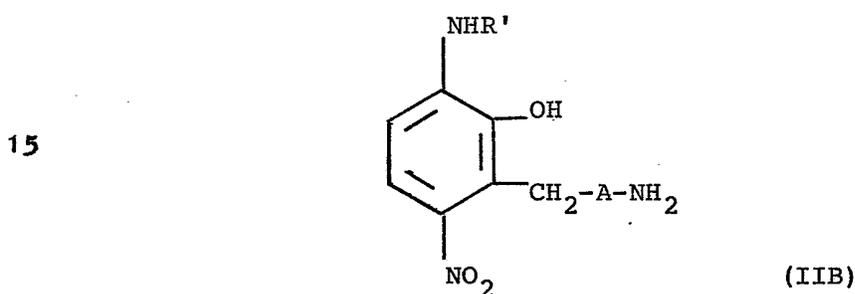
le produit ainsi obtenu étant purifié.

35 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le produit insoluble en milieu chlorhydrique, séparé par filtration, est lavé à l'eau puis solubilisé dans une solution sodique diluée, filtré et isolé après acidification du filtrat.

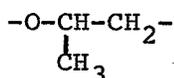
3. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un colorant répondant à la formule :



ou bien à la formule :

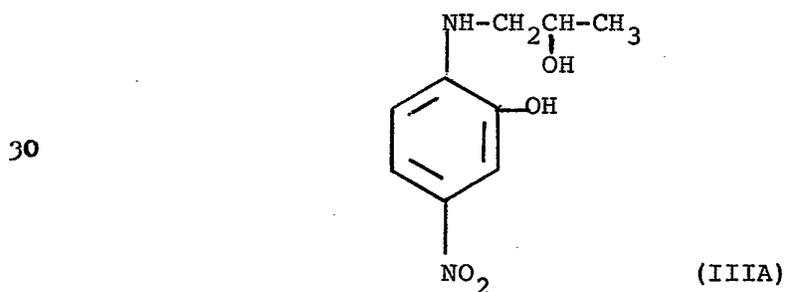


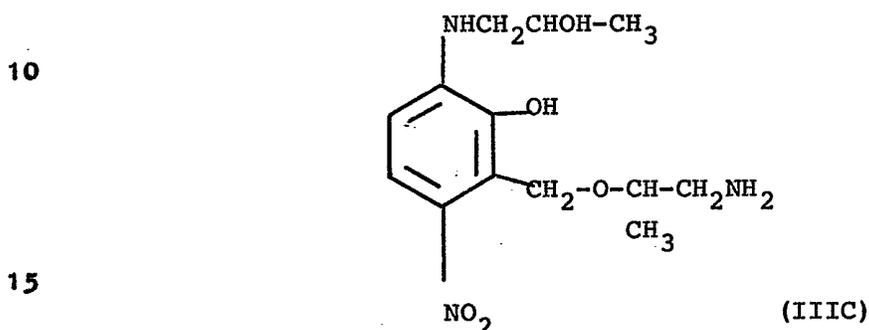
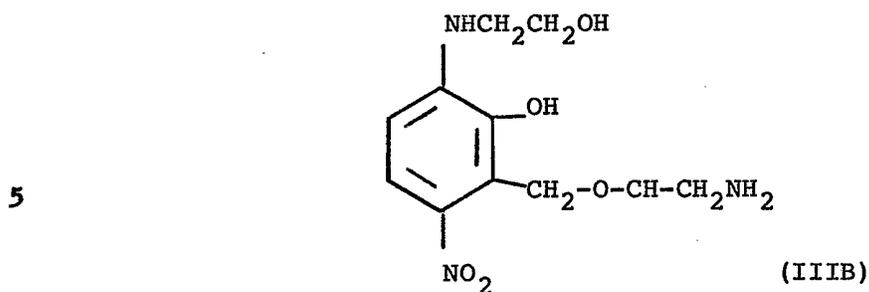
dans laquelle R' désigne un groupement -CH₂CH₂OH ou bien CH₂CHOH- CH₃ et A désigne un groupement -OCH₂CH₂- ou bien



ou leurs sels cosmétiquement acceptables.

4. Composition tinctoriale selon la revendication 3, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un colorant répondant aux formules :





5. Composition selon la revendication 3 ou 4, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un composé de formule (IIB) ou (IIIA) dans les proportions de 0,001 à 5% en poids.

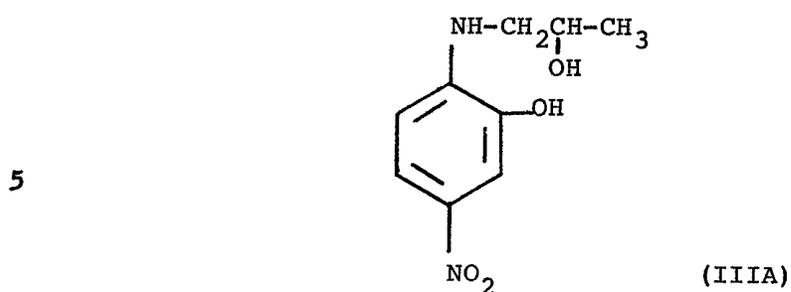
6. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que les solvants sont choisis parmi l'eau, les alcanols inférieurs, les polyols, les éthers de glycols ou leurs mélanges.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjuvants cosmétiques choisis parmi les agents tensio-actifs, les épaississants, les agents de pénétration, les séquestrants, les filmogènes, les tampons, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants.

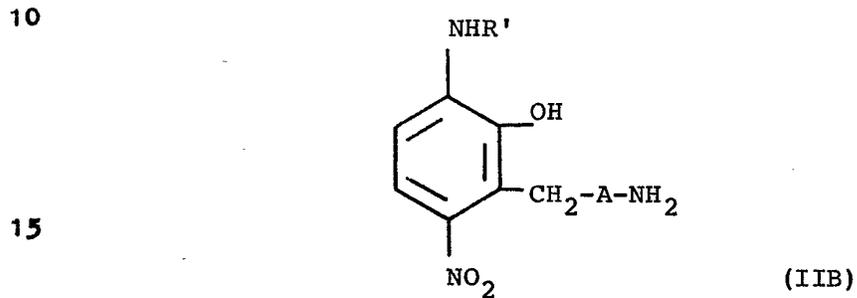
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, destinée à être utilisée pour la coloration directe des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre d'autres colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques, les aminoquinones, les dérivés nitrés de la série benzénique autres que ceux de formule (IIB) ou (IIIA).

- 5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, destinée à être utilisée comme lotion de mise en plis, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique contenant au moins une résine cosmétique.
- 10 10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 3 et 11,5 et de préférence 5 à 10,5.
- 10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, destinée à être utilisée pour la teinture d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un précurseur de colorant par oxydation.
- 15 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 7 et 11,5 et qu'elle contient en plus un agent réducteur.
- 20 13. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 3 à 8, on laisse poser pendant 5 à 70 minutes, on rince, on lave éventuellement, on rince à nouveau et on sèche.
- 25 14. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres lavées et rincées une composition telle que définie dans la revendication 9 ou 10, qu'on enroule éventuellement et qu'on sèche.
- 30 15. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition telle que définie dans les revendications 11 ou 12, éventuellement additionnée d'un agent oxydant, qu'on laisse poser pendant 10 à 50 minutes, qu'on rince, qu'on lave éventuellement au shampooing, qu'on rince à nouveau et qu'on sèche.
16. Composé caractérisé par le fait qu'il répond à la formule (IIIA) :

21



17. Composé caractérisé par le fait qu'il répond à la
formule :



15

dans laquelle R' désigne $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ou bien $-\text{CH}_2-\text{CHOHCH}_3$ et A
désigne un groupement $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ou bien $-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$