



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 669 596 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 C 91/40
A 61 K 7/13

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 5315/85

⑦③ Titulaire(s):
L'OREAL, Paris 8e (FR)

㉒ Date de dépôt: 12.12.1985

③⑩ Priorité(s): 13.12.1984 LU 85681

⑦② Inventeur(s):
Junino, Alex, Livry-Gargan (FR)
Lang, Gérard, Saint-Gratien (FR)
Jehanno, Nicole, Brunoy (FR)

㉔ Brevet délivré le: 31.03.1989

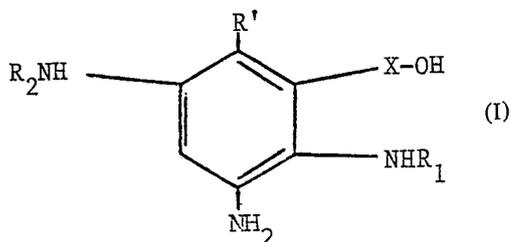
④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 31.03.1989

⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Nitro-2,amino-4,hydroxyalkyl-6 anilines, leur procédé de préparation et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques, notamment des cheveux humains.

⑤⑦ On décrit de nouvelles nitro-2,amino-4,hydroxyalkyl-6 anilines de formule:

aussi faire partie d'un hétérocycle, le radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone; R' désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₄; et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.



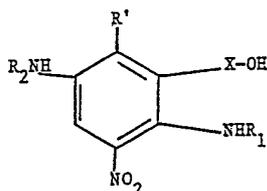
On décrit également le procédé de préparation des composés de formule (I) et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains.

dans laquelle:

X désigne un radical alkylène ramifié ou non, comportant 2 à 6 atomes de carbone, l'un de ces atomes pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle; R₁ et R₂ désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un radical alkyle, mono- ou polyhydrocyalkyle ou aminoalkyle dont la fonction amine peut être mono- ou disubstituée par un radical alkyle ou mono- ou polyhydroxyalkyle, l'atome d'azote pouvant

REVENDEICATIONS

1. Nitro-2, amino-4, hydroxyalkyl-6 aniline de formule (I) suivante:



(I)

dans laquelle:

X désigne un radical alkylène ramifié ou non, comportant 2 à 6 atomes de carbone, pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle;

R₁ et R₂ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ou aminoalkyle dont la fonction amine peut être mono- ou disubstituée par un radical alkyle ou mono- ou polyhydroxyalkyle, l'atome d'azote pouvant aussi faire partie d'un hétérocycle, le radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone, et

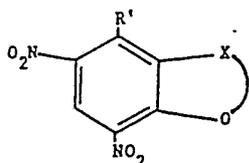
R' désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₄,

et les sels cosmétiquement acceptables de ce composé.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que X désigne un radical éthylène, propylène, diméthyl-1,1 éthylène, diméthyl-1,2 éthylène ou triméthyl-1,1,2 éthylène, R₁ et R₂ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, n-propyle, β-hydroxyéthyle, γ-hydroxypropyle, β,γ-dihydroxypropyle, aminoéthyle ou β-diéthylaminoéthyle, et R' désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

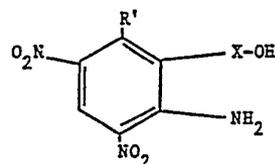
3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'il est choisi dans le groupe comprenant: le (diamino-2,5, nitro-3) phényl-2 éthanol-1, le (diamino-2,5, nitro-3) phényl-1 propanol-2, et l'[amino-2, (β-hydroxyéthyle) amino-5, nitro-3] phényl-1 propanol-2, et les sels de ces composés.

4. Procédé de préparation d'une nitro-2, amino-4, hydroxyalkyl-6 aniline de formule (I) selon la revendication 1 dans laquelle R₁ et R₂ représentent l'hydrogène, caractérisé par le fait qu'on fait réagir une solution aqueuse d'ammoniac sur un composé hétérocyclique de formule:



(IV)

dans laquelle R' et X ont les significations indiquées dans la revendication 1, à une température comprise entre 20 et 120° C, pour obtenir une dinitro-2,4, hydroxyalkyl-6 aniline de formule:

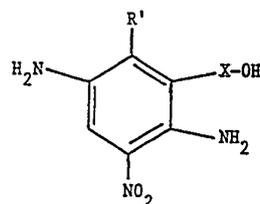


(III)

dans laquelle R' et X ont les significations indiquées ci-dessus, puis on procède à une réduction sélective du composé de formule (III) par transfert d'hydrogène du cyclohexène au composé de formule (III), en utilisant le Pd/C comme catalyseur, en présence d'alcool, d'eau et d'un acide minéral, ou par introduction d'hydrogène à un mélange de composé dinitré (III), d'un solvant polaire, d'un catalyseur d'hydrogénation et d'une solution aqueuse d'un acide minéral à une température comprise entre 20 et 90° C.

5. Procédé pour la préparation d'une nitro-2, amino-4, hydroxyalkyl-6 aniline de formule (I) selon la revendication 1 dans la-

quelle R₁ et R₂ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ou aminoalkyle dont la fonction amine peut être mono- ou disubstituée par un radical alkyle ou mono- ou polyhydroxyalkyle, l'atome d'azote pouvant aussi faire partie d'un hétérocycle, le radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone, ou l'un des symboles R₁ et R₂ représente l'hydrogène et l'autre est défini comme indiqué ci-dessus, caractérisé par le fait qu'on fait réagir une solution aqueuse d'ammoniac sur un composé de formule (IV) dans les conditions définies à la revendication 4, on soumet ensuite la dinitro-2,4, hydroxyalkyl-6 aniline de formule (III) ainsi obtenue au traitement défini à la revendication 4 pour obtenir le composé de formule:



(II)

dans laquelle R' est défini comme indiqué ci-dessus, puis on procède à une alkylation, une hydroxyalkylation ou une aminoalkylation du composé de formule (II).

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé par le fait que le traitement du composé de formule (IV) est effectué en présence de solvants protiques polaires ou de solvants aprotiques polaires.

7. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, notamment pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu solvant, au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 3.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,001 à 5% en poids, et de préférence 0,05 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un composé de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 3.

9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 3 et 11,5, et de préférence compris entre 5 et 11,5.

10. Composition selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée par le fait que les solvants sont choisis parmi l'eau, les alcools inférieurs, les alcools aromatiques, les polyols, les glycols ou éthers de glycols et leurs mélanges.

11. Composition selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les agents tensioactifs, anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les épaississants, les agents dispersants, les agents de pénétration, les séquestrants, les agents filmogènes, les tampons, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants.

12. Composition selon l'une des revendications 7 à 11, destinée à être utilisée pour la coloration directe des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, d'autres colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, les indophénols, les indoanilines et les dérivés nitrés de la série benzénique autres que ceux de la formule (I).

13. Composition selon l'une des revendications 7 à 11, destinée à être utilisée comme lotion de mise en plis, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, contenant au moins une résine cosmétique.

14. Composition selon l'une des revendications 7 à 11, 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. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 7 et 11,5 et qu'elle contient en plus un agent réducteur.

16. Procédé de coloration des fibres kératiniques, notamment des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les

fibres une composition selon l'une des revendications 7 à 12, on laisse poser pendant 5 à 50 minutes, on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

17. Procédé de coloration des fibres kératiniques, notamment des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres lavées et rincées une composition selon la revendication 13, on enroule et on sèche.

18. Procédé de coloration des fibres kératiniques, notamment des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition selon les revendications 14 et 15, on laisse poser pendant 10 à 50 minutes, on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

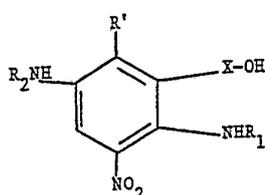
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait qu'on ajoute à la composition un agent oxydant.

DESCRIPTION

La présente invention est relative à de nouvelles nitro-2, amino-4, hydroxyalkyl-6 anilines, à leur procédé de préparation et à leur utilisation en teinture des fibres kératiniques, notamment des cheveux humains.

Il est bien connu que, pour conférer aux cheveux une coloration directe ou des reflets complémentaires dans le cas de la coloration d'oxydation, on peut utiliser les dérivés nitrés de la série benzénique. On a déjà préconisé l'utilisation de nitroparaphénylènediamines dont les atomes d'azote sont mono- ou disubstitués, tant en teinture directe qu'en teinture d'oxydation.

Malheureusement, on a constaté, d'une manière générale, que ces nitroparaphénylènediamines possédaient une stabilité insuffisante aux intempéries et au lavage. La titulaire a donc recherché de nouveaux colorants nitrés présentant une meilleure stabilité aux intempéries et au lavage, et c'est ainsi qu'elle a découvert les nouveaux composés de formule (I):



dans laquelle:

X désigne un radical alkylène ramifié ou non, comportant 2 à 6 atomes de carbone, l'un de ces atomes pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle;

R₁ et R₂ désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ou aminoalkyle dont la fonction amine peut être mono- ou disubstituée par un radical alkyle ou mono- ou polyhydroxyalkyle, l'atome d'azote pouvant aussi faire partie d'un hétérocycle, le radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone;

R' désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁ à C₄.

La présente invention a donc pour objet les nouvelles nitro-2, amino-4, hydroxyalkyl-6 anilines de formule (I) indiquée ci-dessus, ainsi que leurs sels cosmétiquement acceptables.

A titre de radicaux X préférés, on peut citer les radicaux éthylène, propylène, diméthyl-1,1 éthylène, diméthyl-1,2 éthylène et triméthyl-1,1,2 éthylène.

A titre de radicaux R₁ et R₂ plus particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer l'hydrogène, les radicaux méthyle, éthyle, n-propyl, β-hydroxyéthyle, γ-hydroxypropyle, β,γ-dihydroxypropyle, aminoéthyle, β-diéthylaminoéthyle.

Les radicaux R' préférés selon l'invention sont l'hydrogène et le radical méthyle.

Des composés de formule (I) préférés selon l'invention sont:

— le (diamino-2,5, nitro-3) phényl-2 éthanol-1;

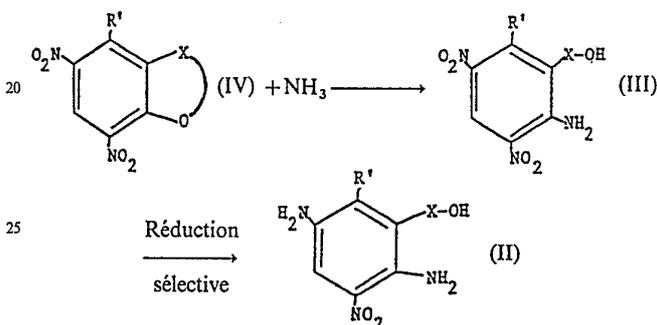
— le (diamino-2,5, nitro-3) phényl-1 propanol-2;

— l'[amino-2, (β-hydroxyéthyl) amino-5, nitro-3] phényl-1 propanol-2, ainsi que leurs sels.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I).

Les nitro-2, amino-4, hydroxyalkyl-6 anilines de formule (I) selon l'invention sont préparées selon un procédé qui consiste à faire réagir une solution aqueuse d'ammoniac sur un composé hétérocyclique de formule (IV) ci-après, puis à procéder à une réduction sélective de la dinitro-2,4, hydroxyalkyl-6 aniline de formule (III) obtenue, pour obtenir une nitro-2, amino-4, hydroxyalkyl-6 aniline de formule (II), qu'on soumet ensuite éventuellement à un procédé chimique classique d'alkylation, d'hydroxyalkylation ou d'aminoalkylation pour obtenir le composé final de formule (I).

Le schéma du procédé est le suivant:



R' et X ayant la signification indiquée ci-dessus.

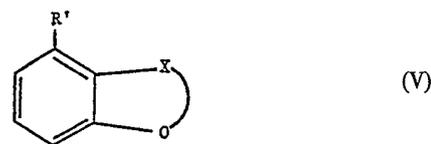
Ce procédé permet d'obtenir d'excellents rendements en composé final de formule (II) ou (I).

La réaction de l'ammoniac sur le composé hétérocyclique de formule (IV) s'effectue à une température comprise entre 20 et 120° C, éventuellement sous pression et éventuellement en présence de solvants protiques polaires tels que l'eau, les alcools, les glycols ou éthers de glycols, ou de solvants aprotiques polaires tels que le formamide, le diméthylformamide, le dioxanne, le tétrahydrofurane.

La réduction sélective du composé de formule (III) s'effectue par transfert d'hydrogène du cyclohexène au composé (III), le Pd/C étant utilisé comme catalyseur, en présence d'alcool, d'eau et d'un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique concentré.

Les composés (II) peuvent être également obtenus par réduction sélective des composés (III), dans un solvant polaire tel qu'un alcool en C₁-C₅, par introduction d'hydrogène, en présence d'un catalyseur d'hydrogène tel que le Pd/C et d'une solution aqueuse d'un acide minéral tel que HCl, H₂SO₄ ou H₃PO₄, à une température comprise entre 20 et 90° C. Ce procédé est décrit dans le brevet français 1 303 215.

Les composés de formule (IV) sont obtenus par nitration des composés de formule (V) suivante:



dans laquelle X et R' ont les significations indiquées ci-dessus.

Les composés de formule (V) sont connus.

La nitration s'effectue en ajoutant le composé (V) à l'acide nitrique fumant à une température comprise entre 30 et 35° C selon G. Chatelus, «Ann. Chim.» 4, 505-547 (1949) ou en ajoutant le composé (V) à un mélange sulfonitrique à une température voisine de 5° C, selon Charles D. Hurd, Rostyslaw Dowbenko, «JACS» 80, pp. 4711-14 (1958). Le composé dinitré (IV) est isolé par dilution du milieu réactionnel à l'eau.

Les composés de formule (IV) dans laquelle X désigne le radical éthylène, propylène, diméthyl-1,1 éthylène, diméthyl-1,2 éthylène ou triméthyl-1,1,2 éthylène sont connus.

Les procédés classiques d'alkylation, d'hydroxyalkylation ou d'aminoalkylation utilisés pour obtenir le composé final de formule (I) à partir du composé de formule (II) peuvent être par exemple ceux décrits dans les brevets FR 2.348.911, 2.497.662 et 2.492.370 de la titulaire ou d'autres procédés classiques.

La présente invention a également pour objet une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, notamment pour cheveux humains, contenant une nitro-2, amino-4, hydroxyalkyl-6 aniline de formule (I) ci-dessus, ainsi qu'un procédé de coloration des fibres kératiniques, notamment des cheveux humains, utilisant ladite composition tinctoriale.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contiennent, dans un milieu solvant, au moins un composé répondant à la formule (I) ou l'un de ses sels cosmétiquement acceptables, et peuvent être utilisées pour la coloration directe des fibres kératiniques ou pour la coloration d'oxydation de ces fibres, auquel cas les composés de formule (I) confèrent des reflets complémentaires à la coloration de base obtenue par développement oxydant de précurseurs de colorants d'oxydation.

Ces composants contiennent les composés selon l'invention dans des proportions comprises entre 0,001 et 5% en poids et de préférence entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le milieu solvant est de préférence un véhicule cosmétique généralement constitué par de l'eau, mais 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 alcanols inférieurs tels que l'éthanol et l'isopropanol, les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, les polyols tels que les glycérols, les glycols ou éthers de glycols comme le butoxy-2 éthanol ou l'éthoxy-2 éthanol, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le monométhyléther et le monoéthyléther du diéthylène-glycol ainsi que les produits 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.

Ces compositions peuvent contenir des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Ces produits tensioactifs sont présents dans les compositions de l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 55% en poids et de préférence entre 4 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions peuvent être épaissies de préférence avec des 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 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 des proportions comprises entre 0,5 et 10% en poids et en particulier entre 0,5 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

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 dispersants, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des tampons et des parfums.

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, de préférence entre 5 et 11,5. 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-1, l' amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3, les alkylamines telles que l'éthylamine 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 ou anthraquinoniques, par exemple la tétraamino-1,4,5,8 anthraquinone, des indophénols, des indoanilines et des colorants nitrés de la série benzénique différents des composés de formule (I).

Les concentrations de ces colorants directs autres que les colorants de formule (I) peuvent être comprises entre 0,001 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions, mises en œuvre dans un procédé de teinture par coloration directe, sont appliquées sur les fibres kératiniques pendant un temps de pose variant de 5 à 50 minutes, puis les fibres sont rincées, éventuellement lavées au shampooing, rincées à nouveau et séchées.

Les compositions selon l'invention peuvent également être mises en œuvre sous forme de lotions capillaires de mise en plis destinées tout à la fois à conférer aux cheveux une légère coloration ou des reflets et à améliorer la tenue de la mise en plis. 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 mise en plis peuvent être en particulier la polyvinylpyrrolidone, les copolymères acide crotonique - acétate de vinyle, vinylpyrrolidone - acétate de vinyle, anhydride maléique - éther butylvinyle, anhydride maléique - éther méthylvinyle ainsi que tout autre polymère cationique, anionique, non ionique ou amphotère habituellement utilisé dans ce type de composition. Ces résines cosmétiques entrent dans les compositions de l'invention à raison de 0,5 à 4% en poids, et de préférence de 1 à 3% en poids sur la base du poids total de la composition.

Lorsque les compositions selon l'invention constituent des teintures d'oxydation impliquant la révélation par un oxydant, les composés de formule (I) conformes à l'invention sont essentiellement utilisés en vue d'apporter des reflets à la teinture finale.

Ces compositions contiennent alors, en association avec au moins un colorant nitré de formule (I) et éventuellement d'autres colorants directs, des précurseurs de colorants par oxydation.

Elles peuvent contenir par exemple des paraphénylènediamines telles que la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la chloro-2 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,6 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,6 méthoxy-3 paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, carbamylméthyl)amino-4-aniline, ainsi que leurs sels.

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

Elles peuvent également contenir de l'orthoaminophénol.

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

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 métadiphénols, les métaaminophénols et leurs sels, les métaphénylènediamines et leurs sels, les métaacylamino-phénols, les méta-urédophénols, les métacarbalcoxyamino-phénols.

On peut enfin mentionner, comme autres coupleurs utilisables dans les compositions de l'invention, l' α -naphтол, les coupleurs pos-

sédant un groupement méthylène actif tels que les composés dicétoniques et les pyrazolones et les coupleurs hétérocycliques dérivés de la pyridine et de la benzomorpholine.

Ces compositions contiennent, en plus des précurseurs de colorants par oxydation, des agents réducteurs présents dans des proportions comprises entre 0,05 et 3% 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 coupleurs peuvent également être présents dans des proportions comprises entre 0,001 et 5% en poids, de préférence entre 0,015 et 2% en poids. Le pH de ces compositions de teinture par oxydation est de préférence compris entre 7 et 11,5 et est ajusté à l'aide d'agents alcalinisants définis ci-dessus.

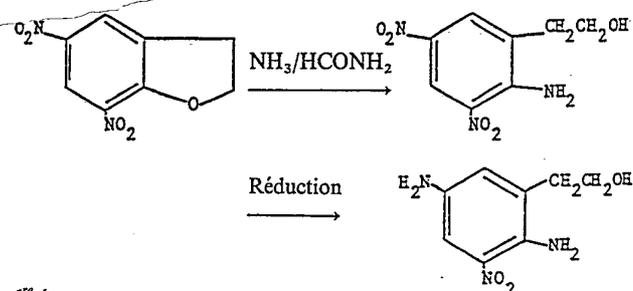
Le procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, mettant en œuvre la révélation par un oxydant consiste à appliquer sur les cheveux la composition tinctoriale comprenant à la fois un colorant selon l'invention et les précurseurs de colorants. Le développement de la coloration peut alors s'effectuer lentement en présence de l'oxygène de l'air, mais on utilise de préférence un système révélateur chimique qui est le plus souvent choisi 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 rince les fibres kératiniques, 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 présenter un caractère limitatif.

Exemple de préparation 1

Préparation du (diamino-2,5, nitro-3) phényl-2 éthanol-1



1^{re} étape

Préparation de l'(amino-2, dinitro-3,5) phényl-2 éthanol-1

On met en suspension dans 350 ml d'ammoniaque à 20% et 220 ml de formamide 0,17 mole (35,7 g) de dihydro-2,3, dinitro-5,7 benzofuranne préparé selon Chatelus, «Ann. Chim.» [12], 4, 505-547 (1949).

Après 8 heures de chauffage à 110° C, on rajoute 100 ml d'ammoniaque à 20%. Le chauffage est maintenu pendant 4 heures. Par refroidissement du milieu réactionnel, le produit attendu précipite.

Après essorage, lavage à l'eau glacée jusqu'à neutralité et séchage sous vide, on obtient 0,13 mole (30,3 g) d'un produit fondant à 151° C, que l'on recristallise du dioxanne.

L'analyse du produit donne des résultats suivants:

Analyse pour $C_8H_9N_3O_5$:

Calculé:	C 42,29	H 3,99	N 18,50	O 35,21%
Trouvé:	C 42,24	H 3,91	N 18,60	O 35,14%

2^e étape

Préparation du (diamino-2,5, nitro-3) phényl-2 éthanol-1

A une suspension de 15,7 g de Pd/C à 10% dans 290 ml d'éthanol absolu additionné de 35 ml d'acide chlorhydrique concentré et

de 64 ml de cyclohexène, on ajoute 0,141 mole (32 g) d'(amino-2, dinitro-3,5) phényl-2 éthanol-1. Après 1¼ heure de chauffage au reflux, le milieu réactionnel est filtré à chaud pour éliminer le catalyseur. Le filtrat est évaporé à sec sous vide et l'extrait sec, après avoir été lavé à l'éthanol absolu, est solubilisé à chaud dans l'eau. On ajoute 15 ml d'ammoniaque à 20%. Par refroidissement, on obtient un précipité rouge du produit attendu qui, après essorage, est recristallisé du Méthylcellosolve. Après séchage, le produit fond à 190° C.

Masse moléculaire calculée pour $C_8H_{11}N_3O_3$: 197.

Masse moléculaire trouvée par dosage potentiométrique dans l'acide acétique par l'acide perchlorique: 199,5.

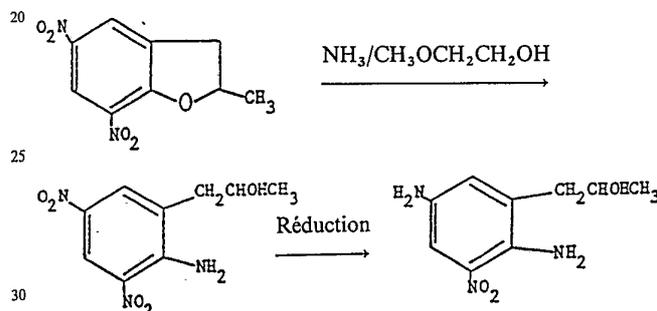
L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants:

Analyse pour $C_8H_{11}N_3O_3$:

Calculé:	C 48,72	H 5,62	N 21,31	O 24,34%
Trouvé:	C 48,88	H 5,67	N 21,33	O 24,60%

Exemple de préparation 2

Préparation du (diamino-2,5, nitro-3) phényl-1 propanol-2



1^{re} étape

Préparation de l'(amino-2, dinitro-3,5) phényl-1 propanol-2

On met en suspension dans 1,1 litre d'ammoniaque à 20% et 600 ml de Méthylcellosolve 0,39 mole (88 g) de dihydro-2,3, dinitro-5,7, méthyl-2 benzofuranne préparé selon «JACS» 80, pp. 4711-14 (1958). Après 18 heures de chauffage à 70° C, le milieu réactionnel est refroidi. Onessore le précipité formé qui, après réempâtage dans l'eau jusqu'à neutralité, puis séchage sous vide, est recristallisé de 170 ml de dioxanne. On obtient, après séchage sous vide, 0,30 mole (72 g) du produit attendu; il fond à 177° C.

L'analyse donne les résultats suivants:

Analyse pour $C_9H_{11}N_3O_5$:

Calculé:	C 44,81	H 4,60	N 17,42	O 33,17%
Trouvé:	C 44,87	H 4,62	N 17,45	O 33,08%

2^e étape

Préparation du (diamino-2,5, nitro-3) phényl-1 propanol-2

A une suspension de 5,6 g de Pd/C à 10% dans 100 ml d'éthanol absolu additionné de 12,5 ml d'acide chlorhydrique concentré et de 23 ml de cyclohexène, on ajoute 0,05 mole (12,05 g) d'(amino-2, dinitro-3,5) phényl-1 propanol-2. Après 3 heures de chauffage au reflux, le milieu réactionnel est filtré à chaud pour éliminer le catalyseur. Le filtrat est évaporé à sec, l'extrait sec est réempâté dans un mélange éthanol/éther éthylique, puis solubilisé à chaud dans le minimum d'eau. On ajoute 15 ml d'ammoniaque à 20% afin de déplacer le chlorhydrate. Le produit attendu précipite. Après essorage, lavage à l'eau et recristallisation de l'éthanol à 96°, il fond à 168° C.

Masse moléculaire calculée pour $C_9H_{13}N_3O_3$: 211.

Masse moléculaire trouvée par dosage potentiométrique dans l'acide acétique par l'acide perchlorique: 210.

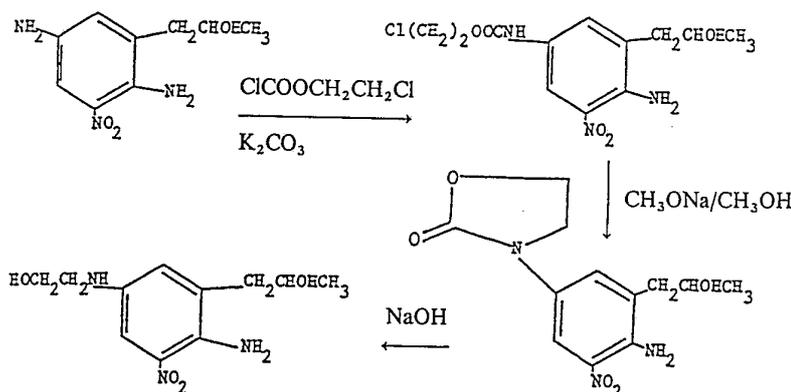
L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants:

Analyse pour $C_9H_{13}N_3O_3$:

Calculé:	C 51,17	H 6,20	N 19,90	O 22,73%
Trouvé:	C 51,31	H 6,21	N 20,03	O 22,66%

Exemple de préparation 3

Préparation de l'[(amino-2, (β-hydroxyéthyl) amino-5, nitro-3] phényl-1 propanol-2

1^{re} étape

Préparation de l'[(amino-4, β-hydroxypropyl-5, nitro-3] phényl] carbamate de β-chloréthyle

On dissout 0,07 mole (14,8 g) de (diamino-2,5, nitro-3) phényl-1 propanol-2 obtenu dans l'exemple de préparation 2 dans 59 ml de dioxanne additionnés de 22 ml d'eau. On ajoute 0,0385 mole (5,3 g) de carbonate de potassium. On élève la température à 90° C, puis on introduit peu à peu, sous agitation, 0,077 mole (11 g) de chloroformiate de β-chloréthyle. L'addition terminée, on verse le mélange réactionnel sur 400 g d'un mélange eau/glace. Le produit attendu précipite; après essorage et séchage sous vide, on obtient 21,8 g du produit attendu. Il fond à 115° C.

2^e étape

Préparation de la N-[(amino-4, β-hydroxypropyl-5, nitro-3] phényl] oxazolidone

On met en suspension 0,056 mole (17,8 g) d'[(amino-4, β-hydroxypropyl-5, nitro-3) phényl] carbamate de β-chloréthyle dans 107 ml d'alcool à 96°. On coule goutte à goutte 12 ml d'une solution de méthylate de sodium à 30% dans le méthanol en maintenant la température à 10° C. Après essorage et réempâtage dans l'eau, on obtient 0,041 mole (11,6 g) du produit attendu.

3^e étape

Préparation de l'[(amino-2, (β-hydroxyéthyl) amino-5, nitro-3] phényl-1 propanol-2

Dans 46 ml d'alcool à 96°, on introduit 0,041 mole (11,5 g) de N-[(amino-4, β-hydroxypropyl-5, nitro-3) phényl] oxazolidone. On élève la température à 85° C et on coule goutte à goutte 8,2 ml de soude 10N. Le chauffage est maintenu 15 minutes après la fin de la coulée. Après filtration, le filtrat est évaporé à sec, puis le résidu est repris par 40 ml d'eau. Le produit attendu cristallise; après recristallisation de l'eau, il fond à 130° C.

Masse moléculaire calculée pour $C_{11}H_{17}N_3O_4$: 255.

Masse moléculaire trouvée par dosage potentiométrique dans l'acide acétique par l'acide perchlorique: 256.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants:

Analyse pour $C_{11}H_{17}N_3O_4$:

Calculé:	C 51,75	H 6,71	N 16,46	O 25,07%
Trouvé:	C 51,80	H 6,70	N 16,62	O 25,18%

Exemple 1

On prépare la composition tinctoriale suivante

(Diamino-2,5, nitro-3) phényl-2 éthanol-1	0,54 g
Butoxy-2 éthanol	15 g
Cellosize WP 03	2 g
Chlorure d'alkyl(suif)diméthylhydroxyéthylammonium	2 g

20 Monoéthanolamine en solution aqueuse à 20%	1 g
Eau qsp	100 g
pH = 9,8	

Ce mélange, appliqué 15 minutes à 30° C sur cheveux, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration: 25 7,5 R 5/10 sur cheveux décolorés au blanc, 7,5 R 5,5/6 sur cheveux naturellement blancs à 90%, ces couleurs étant exprimées selon la notation de Munsell.

Exemple 2

30 On prépare la composition tinctoriale suivante:	
(Diamino-2,5, nitro-3) phényl-1 propanol-2	0,3 g
Butoxy-2 éthanol	10 g
Alcool à 96°	5 g
Cellosize WP 03	2 g
35 Laurylsulfate d'ammonium	5 g
Eau qsp	100 g
pH = 6,9	

Ce mélange, appliqué 20 minutes à 28° C sur cheveux, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration: 40 8 R 5/10 sur cheveux décolorés au blanc, 7,5 R 5,5/6 sur cheveux naturellement blancs à 90%, ces couleurs étant exprimées selon la notation de Munsell.

45 Exemple 3

On prépare la composition tinctoriale suivante:

[Amino-2, (β-hydroxyéthyl) amino-5, nitro-3] phényl-1 propanol-2	0,7 g
50 Alcool à 96°	10 g
Alfol C _{16/18}	8 g
Cire de lanette E	0,5 g
Cemulsol B	1 g
Diéthanolamide oléique	1,5 g
55 Ammoniaque à 5% qs pH = 9,9	
Eau qsp	100 g

Ce mélange, appliqué 10 minutes à 28° C sur cheveux, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration: 60 7,5 RP 4/9 sur cheveux décolorés au blanc, 7,5 RP 5,5/4 sur cheveux naturellement blancs à 90%, ces couleurs étant exprimées selon la notation de Munsell.

Exemple 4

On prépare la composition tinctoriale suivante:

65 (Diamino-2,5, nitro-3) phényl-1 propanol-2	0,16 g
Amino-2, nitro-3 toluène	0,095 g
Nitro-3, γ-hydroxypropylamino-4 aniline	0,12 g

Tétraamino-1,4,5,8 anthraquinone (bleu saphir cibacète microdispersé)

Lauramide	0,12 g
Acide laurique	1,5 g
Cellosize WP 03	1 g
Monoéthanolamine	5 g
Eau qsp	2 g
pH = 9,5	100 g

Ce mélange, appliqué 20 minutes à 28° C sur cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration blond cuivré.

Exemple 5

On prépare la composition tinctoriale suivante:

(Diamino-2,5 nitro-3) phényl-2 éthanol-1	0,2 g
Amino-2, nitro-3 phénol	0,15 g
Bromhydrate de nitro-3, méthylamino-4, N-(β-aminoéthyl) aniline	0,08 g
Alcool à 96°	10 g
Lauramide	1,5 g
Acide laurique	1 g
Cellosize WP 03	5 g
Monoéthanolamine	2 g
Eau qsp	100 g
pH = 9,7	

Ce mélange, appliqué 25 minutes à 28° C sur cheveux décolorés au blanc, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration cuivre rouge.

Exemple 6

On prépare la composition tinctoriale suivante:

[Amino-2, nitro-3 (β-hydroxyéthyl) amino-5] phényl-1 propanol-2	0,36 g
Nitro-3, amino-4 phénol	0,13 g
β-hydroxyéthylamino-2, (di-β-hydroxyéthylamino-4 anilino)-5 benzôquinone-1,4	0,17 g
Alcool à 96°	20 g
Cellosize WP 03	2 g
Chlorure d'alkyl(suif)diméthylhydroxyéthyl-ammonium	2 g
Triéthanolamine à 5%	0,2 g
Eau qsp	100 g
pH = 7,7	

Ce mélange, appliqué 20 minutes à 28° C sur cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration blond cuivré.

Exemple 7

(Diamino-2,5, nitro-3) phényl-1 propanol-2	0,7 g
[Amino-2, (β-hydroxyéthyl) amino-5, nitro-3] phényl-1 propanol-2	0,06 g
Dichlorhydrate de diamino-2,5 pyridine	0,05 g
Paraaminophénol	0,08 g
α-naphtol	0,035 g
Hydroxy-7 benzomorpholine	0,07 g
Dichlorhydrate de (diamino-2,4) phénoxy-1 propanediol-2,3	0,04 g
Dichlorhydrate de N-β-méthoxyéthyl-paraphénylènediamine	0,04 g
Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
Ethomeen TO 12	4,5 g
Comperlan KD	9 g
Propylèneglycol	4 g
Butoxy-2 éthanol	8 g
Ethanol à 96°	6 g

Masquol DTPA	2 g
Hydroquinone	0,15 g
Solution de bisulfite de sodium à 35° B	1,3 g
Ammoniaque à 22° B	10 g
Eau qsp	100 g
pH = 10,5	

Au moment de l'emploi, on ajoute 110 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange, appliqué 20 minutes à 28° C sur des cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration blond cendré.

Exemple 8

On prépare le mélange tinctorial suivant:

[Amino-2, (β-hydroxyéthyl) amino-5, nitro-3] phényl-1 propanol-2	0,1 g
[(β-hydroxyéthyl) amino-2, dinitro-3,5] phényl-2 éthanol-1	0,08 g
Méthyl-2 résorcine	0,06 g
Paraphénylènediamine	0,05 g
Dichlorhydrate de diamino-2,4 phénoxyéthanol	0,03 g
Cemulsol NP 4	21 g
Cemulsol NP 9	24 g
Acide oléique	4 g
Butoxy-2 éthanol	3 g
Ethanol à 96°	10 g
Masquol DTPA	2,5 g
Solution de bisulfite de sodium à 35° B	1 g
Ammoniaque à 22° B	10 g
Eau qsp	100 g
pH = 10,6	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange, appliqué 30 minutes à 28° C sur des cheveux décolorés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration gris bleuté.

Exemple 9

On prépare le mélange tinctorial suivant:

(Diamino-2,5, nitro-3) phényl-2 éthanol-1	0,08 g
(β-hydroxyéthylamino-2, dinitro-3,5) phényl-2 éthanol-1	0,07 g
Paraphénylènediamine	0,06 g
Résorcine	0,035 g
Acétamido-5, méthyl-2 phénol	0,09 g
Phényl-1, méthyl-3, pyrazolone-5	0,065 g
Carbopol 934	3 g
Alcool à 96°	11 g
Butoxy-2 éthanol	5 g
Chlorure d'alkyl(suif)diméthylhydroxyéthyl-ammonium	2 g
Trilon B	0,2 g
Ammoniaque à 22° B	10 g
Bisulfite de sodium à 35° B	1 g
Eau qsp	100 g
pH = 10,2	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange, appliqué 20 minutes à 28° C sur des cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration blond foncé rosé.

Exemple 10

On prépare le mélange tinctorial suivant:

[Amino-2, (β-hydroxyéthyl) amino-5, nitro-3] phényl-1 propanol-2	0,08 g
--	--------

Paraaminophénol
 Dichlorhydrate de diamino-1,4, diméthyl-2,6
 benzène
 Résorcine
 Dichlorhydrate d'[amino-2, (β-hydroxyéthyl)
 amino-4] phénoxyéthanol
 Cellosize WP 03
 Laurylsulfate d'ammonium
 Butoxy-2 éthanol
 Alcool à 96°
 Ammoniaque à 22° B
 Thiolactate d'ammonium
 Eau qsp
 pH = 10,1

Au moment de l'emploi, on ajoute 120 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange, appliqué 40 minutes à 30° C sur des cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration gris clair nacré.

0,09 g Les différents noms commerciaux utilisés dans les exemples qui précèdent sont explicités plus en détail ci-après:
 0,04 g Alfol C_{16/18}: Alcool cétylstéarylique, vendu par la société Condéa.
 0,06 g Cire de lanette E: Alcool cétylstéarylique partiellement sulfaté, vendu par Henkel.
 0,05 g Cemulsol B: Huile de ricin éthoxylée, vendue par Rhône-Poulenc.
 2 g Cellosize WP 03: Hydroxyéthylcellulose, vendue par Union Carbide.
 5 g Lauramide: Monoéthanolamide d'acide laurique, vendu par Witco.
 15 g Ethomeen TO 12: Oléylamine oxyéthylénée à 12 moles d'oxyde d'éthylène, vendue par Armak.
 5 g 10 Comprélan KD: Diéthanolamide d'acide gras de coprah, vendu par Henkel.
 10 g 0,8 g Masquol DTPA: Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentacétique, vendu par Protex.
 100 g 15 Cemulsol NP 4: Nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène, vendu par Rhône-Poulenc.
 Cemulsol NP 9: Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène, vendu par Rhône-Poulenc.
 Carbopol 934: Polymère de l'acide acrylique de PM 2 à 3 millions, vendu par Goodrich Chemical Company.
 20 Trilon B: Acide éthylènediaminetétracétique.