

Brevet N° **85679** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du **13 décembre 1984**
 Titre délivré : **17 JUIL. 1986**



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

~~La société anonyme dite: L'OREAL S.A., 14, rue Royale, 75008~~ (1)
~~Paris, France, représentée par Maître Alain RUKAVINA, avocat-~~
~~avoué à Luxembourg, 11a, boulevard Joseph II, agissant en sa~~ (2)
~~qualité de mandataire,~~
 dépose(nt) ce ~~treize décembre 1900~~ quatre-vingt-quatre (3)
 à ~~15.00~~ heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

~~"Nouvelles dinotro-2,4,hydroxyalkyl-6 anilines, leur procédé de~~
~~préparation et leur utilisation en teinture des fibres~~
~~kératiniques, et en particulier des cheveux humains".~~
 2. la délégation de pouvoir, datée de _____ le _____
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 13 décembre 1984
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

Monsieur Alex JUNINO, 16, rue du Docteur Bergonié, 93190 (5)
Livry-Gargan; Monsieur Gérard LANG, 44, avenue Lacour, 95210
Saint-Gnatiou; Madame Nicole JEHANNO, 49, rue des Lièvres, 91800
Brunoy; tous trois en France.

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) // déposée(s) en (7) //
 le // (8)

au nom de // (9)

élit(élient) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
11a, boulevard Joseph II (10)

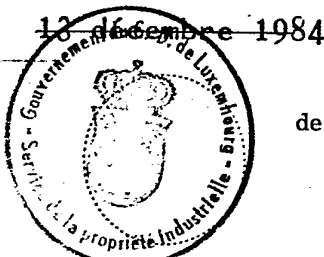
solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du:

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

2.5004

1594/84 - FB/DD
Série 339

Société Anonyme dite : L'OREAL

"Nouvelles dinitro-2,4,hydroxyalkyl-6 anilines, leur procédé de préparation et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains."

Invention de Alex JUNINO
Gérard LANG
Nicole JEHANNO



Nouvelles dinitro-2,4,hydroxyalkyl-6 anilines, leur procédé de préparation et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains.

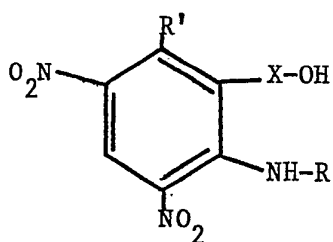
5 La présente invention est relative à de nouvelles dinitro-2,4,hydroxyalkyl-6 anilines, à leur procédé de préparation et à leur utilisation en teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains, aussi bien par coloration directe que par coloration dite d'oxydation.

10 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 des dérivés nitrés de la série benzénique.

On a déjà préconisé l'emploi de dinitro-2,4 anilines N-substituées, qui sont obtenues par réaction d'une amine primaire sur le dinitro-2,4
15 chlorobenzène, tant en teinture directe qu'en teinture d'oxydation.

Néanmoins, ces composés, lorsqu'ils sont utilisés en tant que colorants directs pour la teinture des fibres kératiniques, et plus particulièrement des cheveux humains, donnent des nuances qui sont insuffisamment stables à la lumière, aux intempéries et au lavage.

20 Par conséquent, la demanderesse a recherché d'autres colorants nitroaminobenzéniques permettant d'obtenir des nuances plus solides à la lumière, aux intempéries et au lavage, et c'est ainsi qu'elle a découvert les composés de formule :



30 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;

R désigne 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
35 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 dinitro-2,4, hydroxyalkyl-6 anilines de formule (I), ainsi que les sels cosmétique-
5 ment acceptables des composés comportant 1 fonction amine salifiable.

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.

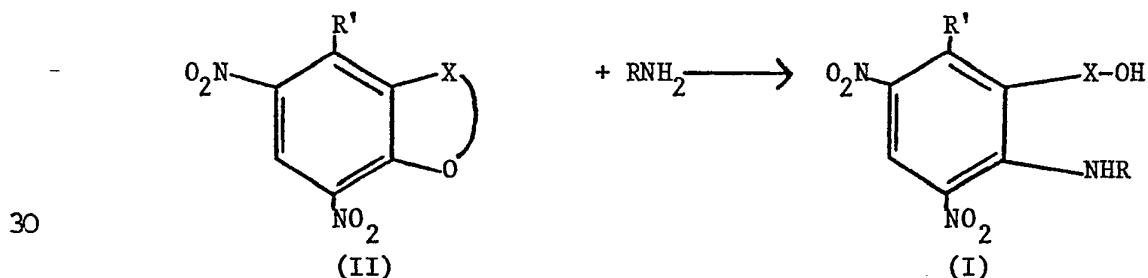
A titre de radicaux R préférés, on peut citer l'hydrogène, les radi-
10 caux méthyle, éthyle, n-propyle, β -hydroxyéthyle, γ -hydroxypropyle, β, γ -dihydroxypropyle, β -aminoéthyle, β -diéthylaminoéthyle.

A titre de radicaux R' préférés, on peut citer l'hydrogène et le radical méthyle.

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

- 15
- l'(amino-2,dinitro-3,5)phényl-2 éthanol-1;
 - le (β -hydroxyéthylamino-2,dinitro-3,5)phényl-2 éthanol-1;
 - l'(amino-2,dinitro-3,5)phényl-1 propanol-2;
 - le (méthylamino-2,dinitro-3,5)phényl-1 propanol-2;
 - le [(β -aminoéthyl)amino-2,dinitro-3,5]phényl-1 propanol-2,
- 20 ainsi que leurs sels.

L'invention a également pour objet le procédé de préparation des
composés de formule (I) consistant à faire réagir une solution aqueuse
d'ammoniac ou une amine aliphatique primaire R-NH₂, où R a la significa-
tion indiquée ci-dessus, sur les composés hétérocycliques de formule (II)
25 selon le schéma réactionnel suivant :

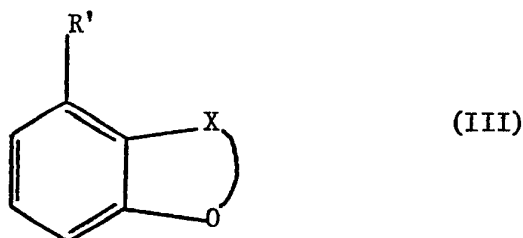


R' et X ayant la signification indiquée ci-dessus.

L'ouverture de l'hétérocycle par l'amine primaire ou par l'ammo-
niac s'effectue à une température comprise entre 20 et 120°C, éventuel-
35 lement sous pression, en présence ou non de solvants protiques polaires
tels que l'eau, les alcools, les glycols ou éthers de glycol, ou de

solvants aprotiques polaires tels que le formamide, le diméthylformamide, le dioxane, le tétrahydrofuranne.

Les composés de formule (II) sont obtenus par nitration des composés de formule (III) :



10 où R' et X ont la signification indiquée ci-dessus, la nitration s'effectuant en ajoutant le composé (III) à l'acide nitrique fumant à une température comprise entre 30 et 35°C [selon G. CHATELUS - Ann. Chem. 4, 505-547 (1949)] ou en ajoutant le composé (III) à un mélange sulfonitrique, à une température voisine de 5°C [selon Charles D. HURD, Rostyslaw DOWBENKO, J.A.C.S. 80, 4711-14 (1958)]; le composé (II) est alors isolé
15 après dilution du milieu réactionnel à l'eau.

Les composés de formule (III) sont connus et la plupart des composés de formule (II) sont également connus.

20 Parmi les composés de formule (II) connus, on peut citer : le dinitro-5,7 coumaranne (ou dihydro-2,3,dinitro-5,7 benzofuranne), le méthyl-2,dinitro-5,7 coumaranne, le diméthyl-2,2,dinitro-5,7 coumaranne, le diméthyl-2,3,dinitro-5,7 coumaranne et le triméthyl-2,2,3 dinitro-5,7 coumaranne.

25 Le procédé de préparation des composés de formule (I) selon l'invention permet d'obtenir d'excellents rendements en ces composés.

Un autre objet de la présente invention est constitué par une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et plus particulièrement pour cheveux humains, contenant dans un milieu solvant, au moins une dinitro-2,4,hydroxyalkyl-6 aniline de formule (I) ci-dessus ou l'un de
30 ses sels cosmétiquement acceptables.

La présente invention vise également un procédé de coloration des fibres kératiniques, et plus particulièrement des cheveux humains, par coloration directe ou par coloration d'oxydation impliquant la révélation par un oxydant.

35 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 compositions 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 le glycérol, les glycols ou éthers de glycols comme le butoxy-2 éthanol ou l'éthoxy-2 éthanol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le monométhyléther et le monoéthyléther du diéthylèneglycol 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 tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges. 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 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 les 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 tincto-
riales pour cheveux et en particulier des agents de pénétration, des
agents dispersants, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des
5 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 con-
ditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur.


10 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 sou-
haitée à l'aide d'un agent alcalinisant tel que l'ammoniaque, le car-
bonate de sodium, de potassium ou d'ammonium, les hydroxydes de sodium
ou de potassium, les alcanolamines telles que la mono, la di- ou la
15 triéthanolamine, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2
propanediol-1,3, les alkylamines telles que l'éthylamine ou la trié-
thylamine ou à l'aide d'un agent d'acidification tel que les acides
phosphorique, chlorhydrique, tartrique, acétique, lactique ou citrique.

20 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, comme par exemple
la tétra-amino-1,4,5,8 anthraquinone, des indophénols, des indoanilines
et des colorants nitrés de la série benzénique différents des composés
25 de formule (I).

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

30 Ces compositions, mises en oeuvre 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
oeuvre sous forme de lotions capillaires de mise en plis destinées tout
35 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 paratoluylènediamine, la chloro-2 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,6 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,6 méthoxy-3 paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)paraphénylènediamine, la N,N-(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-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 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 métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les métacarbal-
5 coxyaminophénols.


On peut enfin mentionner comme autres coupleurs utilisables 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 dérivés de la pyridine et
10 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.

15 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
20 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.

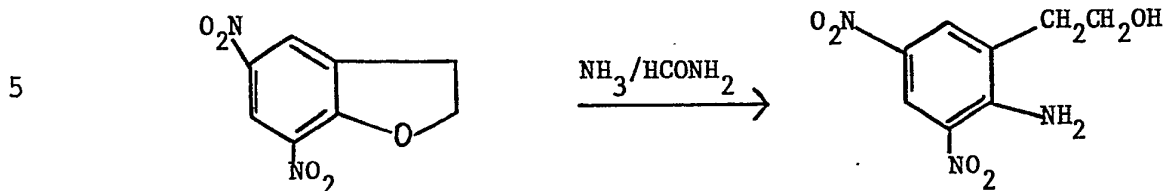
Le procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, mettant en oeuvre la révélation par un oxydant, consiste
25 à appliquer sur les cheveux la composition tinctoriale comprenant à la fois un colorant selon l'invention et les précurseurs de colorants. Le développement de 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,
30 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 kérati-
35 niques, 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 PREPARATION 1



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

10 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 benzofurane 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.

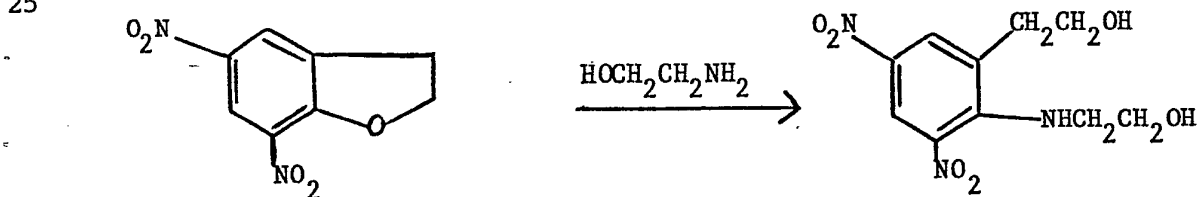
15 Après essorage, lavage à l'eau glacée jusqu'à neutralité et séchage sous vide, on obtient 0,13 mole (30,3 g) d'un produit fondant à 151°C, que l'on recristallise du dioxane.

L'analyse du produit donne les résultats suivants :

20

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	
%C	42,29	42,24
%H	3,99	3,91
%N	18,50	18,60
%O	35,21	35,14

EXEMPLE DE PREPARATION 2



Préparation du (β -hydroxyéthylamino-2,dinitro-3,5)phényl-2 éthanol-1

30 On ajoute, par portions, à température ambiante, 0,29 mole (60,9 g) de dihydro-2,3,dinitro-5,7 benzofurane à 122 ml d'amino-2 éthanol. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est porté 15 minutes à 95°C. On ajoute 500 ml d'eau; après refroidissement, on essore le

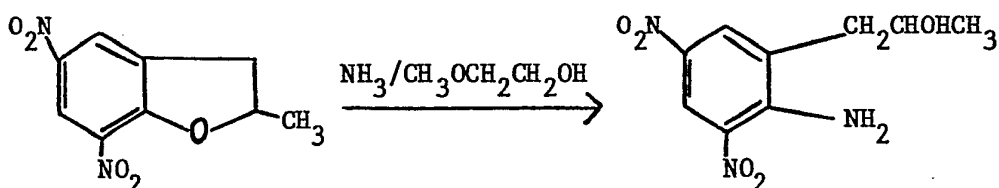
35

produit attendu qui, après reempâtage dans l'eau et recristallisation de 75 ml d'éthanol à 96°, fond à 115°C.

L'analyse donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{13}N_3O_6$	
%C	44,28	44,38
%H	4,83	4,74
%N	15,49	15,48
%O	35,39	35,60

EXEMPLE DE PREPARATION 3



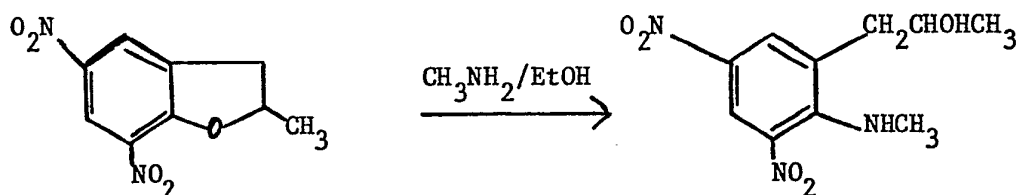
Préparation de 1'(amino-2,dinitro-3,5)phényl-1 propanol-2

On met en suspension dans 1,1 l d'ammoniaque à 20% et 600 ml de Méthylcellosolve 0,39 mole (88 g) de dihydro-2,3,dinitro-5,7,méthyl-2 benzofurane préparé selon J.A.C.S. 80, p. 4711-4714 (1958). Après 18 heures de chauffage à 70°C, le milieu réactionnel est refroidi. On essore le précipité formé qui, après réempâtage dans l'eau jusqu'à neutralité, puis séchage sous vide, est recristallisé de 170 ml de dioxane. 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	Calculé pour	Trouvé
	$C_9H_{11}N_3O_5$	
%C	44,81	44,87
%H	4,60	4,62
%N	17,42	17,45
%O	33,17	33,08

EXEMPLE DE PREPARATION 4



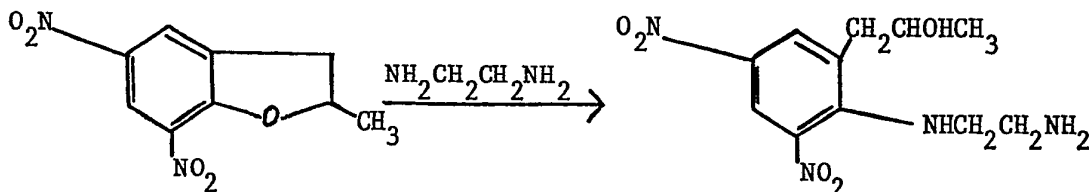
Préparation du (méthylamino-2,dinitro-3,5)phényl-1 propanol-2

On met en suspension dans 100 ml d'une solution de méthylamine à 33% dans l'éthanol, 0,056 mole (12,5 g) de dihydro-2,3,dinitro-5,7, méthyl-2 benzofurane. Après 10 heures d'agitation à température ambiante dans un Erlenmeyer bouché, le milieu réactionnel est porté 30 minutes au reflux de l'alcool. Après refroidissement, le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'alcool puis recristallisé de 50 ml d'éthanol à 96°. Après séchage, on obtient 0,047 mole (12 g) d'un produit fondant à 132°C.

L'analyse donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{10}H_{13}N_3O_5$	
%C	47,06	47,11
%H	5,13	5,03
%N	16,47	16,52
%O	31,34	31,25

EXEMPLE DE PREPARATION 5



Préparation du (β-aminoéthyl)amino-2,dinitro-3,5]phényl-1 propanol-2

A 40 ml d'éthylènediamine, on ajoute sous agitation à température ambiante, 0,089 mole (20 g) de dihydro-2,3,dinitro-5,7,méthyl-2 benzofurane. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est versé sur 500 ml d'eau. Le produit attendu précipite. Après essorage et réempâtage dans l'eau, il est recristallisé de 210 ml d'éthanol à 96°. On obtient 0,074 mole (20,9 g) d'un produit fondant à 140°C.

Masse moléculaire calculée pour $C_{11}H_{16}N_4O_5$: 284.

Masse moléculaire trouvée par dosage potentiométrique dans l'acide acétique par l'acide perchlorique : 293.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour	Trouvé
	$C_{11}H_{16}N_4O_5$	
%C	46,47	46,40
%H	5,67	5,68
5 %N	19,71	19,82
%O	28,14	27,95

EXEMPLE 1

On prépare la composition tinctoriale suivante :

10	(amino-2,dinitro-3,5)phényl-2 éthanol-1		0,2 g
	Alcool à 96°		15 g
	ALFOL $C_{16}/18$		8 g
	Cire de Lanette E		0,5 g
	CEMULSOL B		1 g
15	Diéthanolamide oléique		1,5 g
	Triéthanolamine à 1% en poids		1 g
	Eau	qsp	100 g
	pH = 8,4		

20 Ce mélange, appliqué 30 minutes à 28°C sur cheveux décolorés au blanc, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration : 6,25 Y 8,5/6 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 2

On prépare la composition tinctoriale suivante :

25	(β -hydroxyéthylamino-2,dinitro-3,5)phényl-2, éthanol-1		0,36 g
	Butoxy-2 éthanol		10 g
	ALFOL $C_{16}/18$		8 g
	Cire de Lanette E		0,5 g
	CEMULSOL B		1 g
30	Diéthanolamide oléique		1,5 g
	Triéthanolamine à 1% en poids		1 g
	Eau	qsp	100 g
	pH = 7,8		

35 Ce mélange, appliqué 20 minutes à 28°C sur cheveux, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration :

5 Y 8,5/7 sur cheveux décolorés au blanc;
 5 Y 8/5 sur cheveux naturellement blancs à 90%, ces couleurs étant exprimées selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 3

5 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	(amino-2,dinitro-3,5)phényl-1 propanol-2	0,24 g
	Propylèneglycol	10 g
	COMPERLAN KD	2,2 g
	Acide laurique	0,8 g
10	Ethoxy-2 éthanol	2 g
	Monoéthanolamine	1 g
	Eau	qsp 100 g
	pH = 8,4	

15 Ce mélange, appliqué 30 minutes à 28°C sur cheveux décolorés au blanc, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration : 3,75 Y 8,5/5 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 4

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	(méthylamino-2,dinitro-3,5)phényl-1 propanol-2	0,36 g
20	Alcool à 96°	12 g
	COMPERLAN KD	2,2 g
	Acide laurique	0,8 g
	Ethoxy-2 éthanol	2 g
	Monoéthanolamine	1 g
25	Eau	qsp 100 g
	pH = 8	

30 Ce mélange, appliqué 20 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration : 7 Y 8,5/4 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 5

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	[(β -aminoéthyl)amino-2,dinitro-3,5] phényl-1 propanol-2	0,12 g
	Butoxy-2 éthanol	8 g
35	CARBOPOL 934	2 g

Amino-2,méthyl-2 propanol-1 en solution à 25%

dans l'eau		2 g
Eau	qsp	100 g
pH = 5		

- 5 Ce mélange, appliqué 30 minutes à 30°C sur cheveux décolorés au blanc, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration : 5 Y 8,5/7 selon la notation de Munsell.

EXEMPLE 6

On prépare la composition tinctoriale suivante

10	[(β -aminoéthyl)amino-2,dinitro-3,5] phényl-1 propanol-2		0,415 g
	Nitro-3,N'-méthylamino-4,N,N-(β -hydroxyéthyl)aniline		0,155 g
	Méthyl-2,amino-4,nitro-3,N-(β -hydroxyéthyl)aniline		0,08 g
	Alcool à 96°		12 g
15	ALFOL C _{16/18}		8 g
	Cire de Lanette E		0,5 g
	CEMULSOL B		1 g
	Diéthanolamide oléique		1,5 g
	Monoéthanolamine en solution à 20% dans l'eau		0,25 g
20	Eau	qsp	100 g
	pH = 9,4		

Ce mélange, appliqué 20 minutes à 28°C sur cheveux décolorés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration noisette.

EXEMPLE 7

25 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	(β -hydroxyéthylamino-2,dinitro-3,5)phényl-2 éthanol-1		0,47 g
	Nitro-3, β -hydroxyéthylamino-4 phénol		0,13 g
30	Tétraamino-1,4,5,8-anthraquinone (bleu Cibacète microdispersé)		0,08 g
	Butoxy-2 éthanol		10 g
	CELLOSIZÉ WP 03		2 g
	Chlorure d'alkyl(suif)diméthyl hydroxyéthyl ammonium		2 g
	Ammoniaque à 5%		0,15 g
35	Eau	qsp	100 g
	pH = 8		

Ce mélange, appliqué 25 minutes à 28°C sur cheveux décolorés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration blond foncé doré.

EXEMPLE 8

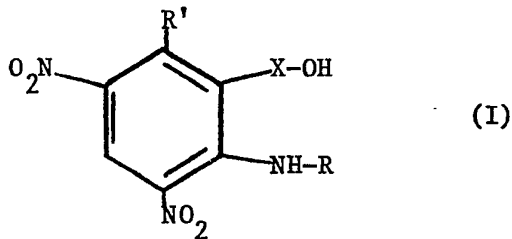
5	On prépare le mélange tinctorial suivant :	
	(β -hydroxyéthylamino-2,dinitro-3,5)phényl-2,	
	éthanol-1	0,205 g
	Paraphénylènediamine	0,08 g
	Paraaminophénol	0,06 g
10	Résorcine	0,085 g
	Métaaminophénol	0,06 g
	β -hydroxyéthylamino-3,méthyl-6 phénol	0,05 g
	-Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
	Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
15	ETHOMEEN TO 12	4,5 g
	COMPERLAN KD	9 g
	Propylèneglycol	4 g
	Butoxy-2 éthanol	8 g
	Ethanol à 96°	6 g
20	MASQUOL DTPA	2 g
	Acide thioglycolique	0,6 g
	Ammoniaque à 22°Bé	10 g
	Eau	qsp 100 g
	pH = 10,5	
25	Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.	
	Le mélange, appliqué 25 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration châtain doré.	

Les différents noms commerciaux utilisés dans les exemples qui précèdent sont explicités plus en détail ci-après :

- CARBOPOL 934 : Polymère de l'acide acrylique de PM 2 à 3 millions vendu par Goodrich Chemical Company.
- 5 ALFOL C_{16/18}
(50/50) : Alcool cétylstéarylique vendu par la Société Condéa.
- Cire de Lanette E : Alcool cétylstéarylique partiellement sulfaté vendu par Henkel.
- 10 CEMULSOL B : Huile de ricin éthoxylée vendue par Rhône Poulenc.
- COMPERLAN KD : Diéthanolamide d'acide gras de coprah vendu par Henkel.
- CELLOSIZÉ WP 03 : Hydroxyéthylcellulose vendue par Union Carbide.
- 15 ETHOMEEN TO 12 : Oléylamine oxyéthylénée à 12 moles d'oxyde d'éthylène vendue par la Société ARMAK.
- MASQUOL DTPA : Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique vendu par la Société PROTEX.

REVENDEICATIONS

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



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;

10

R désigne 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 par un radical mono- ou polyhydroxyalkyle, l'atome d'azote pouvant aussi faire partie d'un hétéro-

15

cycle, les radicaux 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 des composés comportant une fonction amine salifiable.

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

20

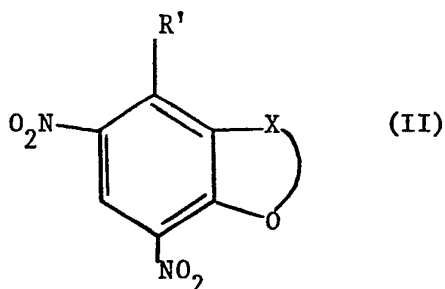
3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi le groupe comprenant : 1'(amino-2,dinitro-3,5)phényl-2 éthanol-1, le (β -hydroxyéthylamino-2,dinitro-3,5)phényl-2 éthanol-1, 1'(amino-2,dinitro-3,5)phényl-1 propanol-2, le (méthylamino-2, dinitro-3,5)phényl-1 propanol-2, le [β -aminoéthyl]amino-2,dinitro-3,5]phényl-1 propanol-2, et les sels de ces composés.

25

30

4. Procédé de préparation d'une dinitro-2,4,hydroxyalkyl-6 aniline de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait réagir une solution aqueuse d'ammoniac ou une amine primaire RNH₂, R ayant la signification indiquée dans la revendication 1, sur le composé hétérocyclique de formule (II) :

35



5

dans laquelle R' et X ont les significations indiquées dans la revendication 1,

10

à une température comprise entre 20 et 120°C, éventuellement sous pression et éventuellement en présence de solvants protiques polaires ou aprotiques polaires.

5. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu solvant, au moins un composé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 3.

15

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

20

7. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 3 et 11,5, et de préférence entre 5 et 11,5.

25

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que les solvants sont choisis parmi l'eau, les alcanols inférieurs, les alcools aromatiques, les polyols, les glycols ou éthers de glycols, ou leurs mélanges.

30

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les agents tensio-actifs 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.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, 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 formule (I).

5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, 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 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, 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 13. Composition selon la revendication 12, 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 14. Procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 5 à 10, on laisse poser pendant 5 à 50 minutes, puis on rince, on lave éventuellement, on rince à nouveau et on sèche.

25 15. Procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier de cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique, sur les fibres lavées et rincées, une composition telle que définie dans la revendication 11, on enroule éventuellement et on sèche.

30 16. Procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition telle que définie dans les revendications 12 ou 13, éventuellement additionnée d'un agent oxydant, on laisse poser pendant 10 à 50 minutes, on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Dessins : planches

20 pages dont 1 page de garde

..... 15 pages de description

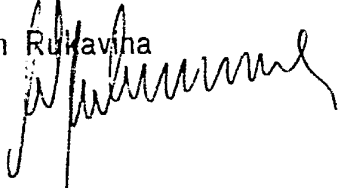
..... 3 pages de revendication

..... 1 résumé descriptif

Luxembourg, le 13 DEC. 1984

Le mandataire :

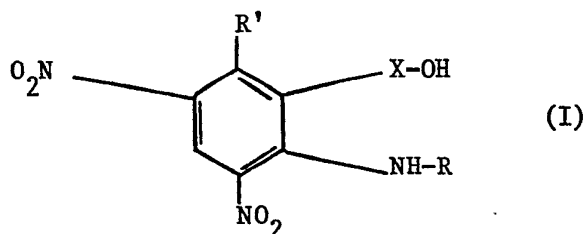
Me Alain Rukavina



ABREGE

Nouvelles dinitro-2,4,hydroxyalkyl-6 anilines, leur procédé de préparation et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains.

La présente invention concerne une dinitro-2,4,hydroxyalkyl-6 aniline de formule :



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 hydroxy; R désigne 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 par un radical mono- ou polyhydroxyalkyle, l'atome d'azote pouvant aussi faire partie d'un hétérocycle, les radicaux 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 ce composé.

L'invention concerne également un procédé de préparation du composé (I) ainsi que son utilisation pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains.