



## BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1000741A4

NUMERO DE DEPOT : 8700122

Classif. Internat.: C07C A61K

Date de délivrance : 28 Mars 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 13 Février 1987 à 14h15  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : L'OREAL S.A.  
rue Royale 14, PARIS(FRANCE)

représenté(e)(s) par : DELLERE Robert, BUREAU VANDER HAEGHEN, Avenue de la Toison d' Or, 63 - 1060 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION TINCTORIALE POUR FIBRES KERATINIQUES ET EN PARTICULIER POUR CHEVEUX HUMAINS, A BASE DE NITROANILINES HALOGENEES, PROCÉDE DE TEINTURE UTILISANT LADITE COMPOSITION TINCTORIALE ET NOUVELLES 2 - NITROANILINES HALOGENEES UTILISEES.

INVENTEUR(S) : Junino Alex, rue Docteur Bergonié 16, Livry-Gargan (FR); Lang Gérard, avenue Lacour 44, Saint-Gratien (FR); Jehanno Nicole, rue des Lièvres 49, Brunoy (FR); Vandenbosche Jean-Jacques, rue Léon Richet 6, Aulnay-sous-Bois (FR)

Priorité(s) 14.02.86 LU LUA 86309

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 28 Mars 1989  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUXTE L  
Directeur.

Composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, à base de nitro-anilines halogénées, procédé de teinture utilisant ladite composition tinctoriale et nouvelles 2-nitroanilines halogénées utilisées.

5

La présente invention est relative à une composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains contenant des nitro-anilines halogénées, à un procédé de teinture utilisant ladite composition tinctoriale et aux nouvelles 2-nitroanilines et 2-nitrométaphénylènediamines halogénées utilisées.

10

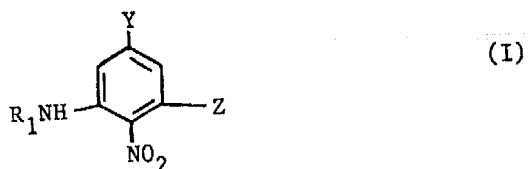
Il est bien connu que, pour conférer aux cheveux une coloration directe ou des reflets complémentaires dans le cas de la coloration d'oxydation, on peut utiliser les dérivés nitrés de la série benzénique.

15

On a déjà préconisé l'utilisation en teinture directe, selon les brevets français 1 508 405 et 1 584 965 de la demanderesse, de 4-nitrométaphénylènediamines éventuellement halogénées.

20

Au cours de ses recherches, la demanderesse a découvert qu'il était possible d'obtenir des teintures capillaires présentant une stabilité à la lumière améliorée en utilisant une famille particulière de nitro-anilines halogénées de formule :



25

dans laquelle Y désigne un atome d'halogène lorsque Z désigne le groupement  $\text{NHR}_2$  et Y désigne un atome d'hydrogène lorsque Z désigne un atome d'halogène

30

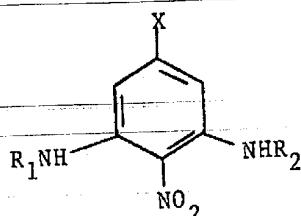
et  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé, alkyle substitué par un groupement alcoxy ou hydroxyalcoxy ou un groupement aminoalkyle dont le groupement amino peut être éventuellement substitué par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle, l'atome d'azote du groupement amino alkyle pouvant également faire partie d'un hétérocycle,

35

les radicaux alkyle mentionnés ci-dessus comportant de 1 à 6 atomes de carbone.

En particulier, les nitrométaphénylénediamines halogénées de formule :

5



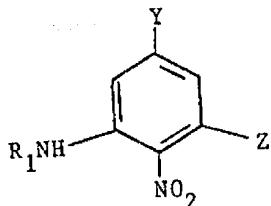
(II)

10 dans laquelle X désigne un atome d'halogène et R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ont les significations indiquées ci-dessus, possèdent une stabilité à la lumière améliorée par rapport aux 4-nitrométaphénylénediamines des brevets français précités.

15 Les composés de formule (II) possèdent également une bonne stabilité au lavage et aux intempéries.

20 La présente invention a donc pour objet une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et en particulier pour cheveux humains, contenant dans un milieu solvant approprié pour procéder à la teinture des fibres kératiniques, au moins un colorant répondant à la formule :

25



(I)

30

dans laquelle Y désigne un atome d'halogène lorsque Z désigne le groupement NHR<sub>2</sub> et Y désigne un atome d'hydrogène lorsque Z désigne un atome d'halogène, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ayant la signification indiquée ci-dessus, ou un sel cosmétiquement acceptable d'un composé de formule

(I) comportant une fonction amine salifiable.

35 L'atome d'halogène est un atome de chlore, de brome ou de fluor, mais de préférence un atome de chlore.

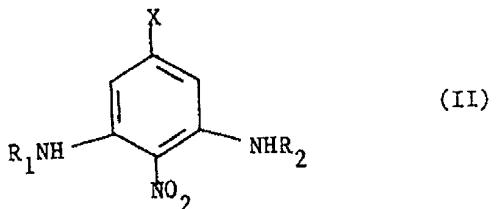
Le groupement alkyle désigne de préférence un radical ayant 1 à 4 atomes de carbone.

35

Parmi les groupements  $R_1$  et  $R_2$  particulièrement préférés, on peut citer l'hydrogène, les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle,  $\gamma$ -hydroxypropyle,  $\beta, \gamma$ -dihydroxypropyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle,  $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyle,  $\beta$ -aminoéthyle,  $\beta$ -hydroxyéthylaminoéthyle,  $\beta$ -diéthylaminoéthyle.

A titre de composés (I) utilisés de préférence dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut citer : le 4-chloro-2,6-diaminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-amino-6-méthylaminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -aminoéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-méthylamino-6-méthylaminonitrobenzène, le 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-chloronitrobenzène, le 2-( $\beta$ -hydroxypropyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxypropyl)amino nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino-6-( $\gamma$ -hydroxypropyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -( $\beta$ '-hydroxyéthylamino)éthyl)amino-6-( $\beta$ '-hydroxyéthylamino)éthyl/amino nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino nitrobenzène et le 4-chloro-2-( $\beta, \gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-( $\beta, \gamma$ -dihydroxypropyl)amino nitrobenzène.

La présente invention vise également les nouvelles 2-nitrométa-phénylénediamines halogénées utilisées conformément à l'invention ayant pour formule :



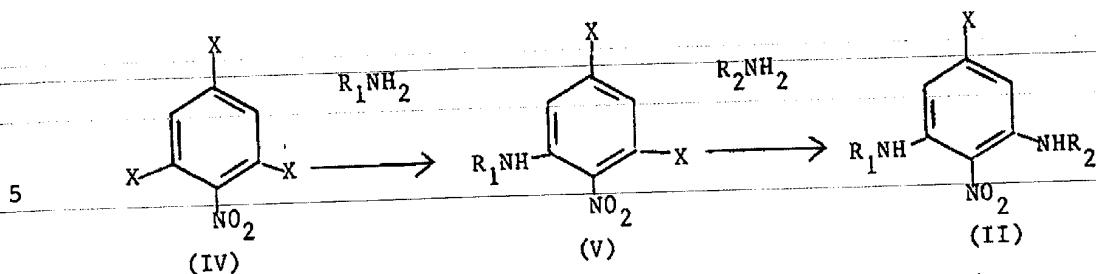
35 dans laquelle X désigne un atome d'halogène de préférence un atome de chlore et  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé, alkyle substitué par un groupement hydroxy ou hydroxyalcoxy, amino-

alkyle dont le groupement amino peut être éventuellement substitué par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle, l'atome d'azote du groupement aminoalkyle pouvant faire partie d'un hétérocycle, à la condition que  $R_1$  et  $R_2$  ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène, les radicaux alkyle sus-mentionnés comportant de 1 à 6 atomes de carbone,

ainsi que les sels cosmétiquement acceptables des composés de formule (II) comportant une fonction amine salifiable.

À titre de composés de formule (II) particulièrement préférés, on peut citer : le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-amino-6-méthylaminonitrobenzène, le 4-chloro-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -aminoéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-méthylamino-6-méthylaminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxypropyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxypropyl)amino-nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\gamma$ -hydroxypropyl)-amino-6-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino-nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-nitrobenzène, le 4-chloro-2-[ $\beta$ -( $\beta$ '-hydroxyéthylamino)éthyl]amino-6-[ $\beta$ -( $\beta$ '-hydroxyéthylamino)éthyl]amino-nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino-nitrobenzène et le 4-chloro-2-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-nitrobenzène.

Les composés de formule (II) ci-dessus utilisés dans la composition tinctoriale selon l'invention peuvent être préparés en faisant réagir dans un premier temps l'ammoniac ou une amine de formule  $NH_2R_1$ ,  $R_1$  ayant la signification ci-dessus définie, sur le 2,4,6-trihalogénonitrobenzène de formule (IV) pour obtenir le composé (V) qui lui-même soumis à l'action d'une amine  $NH_2R_2$  ou d'ammoniac conduit dans un deuxième temps au composé (II) suivant le schéma réactionnel ci-dessous :



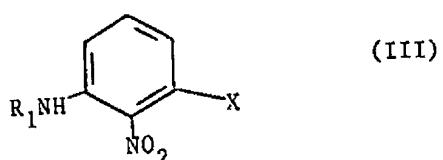
10 (IV). La synthèse du 2,6-diamino-4-chloronitrobenzène par action  
d'ammoniac sur le 2,4,6-trichloronitrobenzène est connue (Beil., vol.  
13, p. 58).

15 La substitution des groupements halogénés par les groupements amino  $\text{NHR}_1$  et  $\text{NHR}_2$  est effectuée en présence ou non de solvants. Les solvants couramment utilisés sont les alcools inférieurs ou les solvants tels que le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone ou la N,N'-diméthylpropylène urée. Dans le cas où l'ammoniac ou l'amine  $\text{NH}_2\text{R}_1$  ou  $\text{NH}_2\text{R}_2$  sont utilisés en solution aqueuse, il est préférable, pour des raisons de solubilité, d'ajouter un tiers solvant choisi parmi ceux cités ci-dessus.

25 Généralement, la température est comprise entre 100 et 150°. Dans le cas d'ammoniac gazeux ou d'amines  $\text{NH}_2\text{R}_1$  et/ou  $\text{NH}_2\text{R}_2$  à point d'ébullition bas, la substitution peut être effectuée dans un autoclave, une pression de  $25 \text{ kg/cm}^2$  étant généralement suffisante.

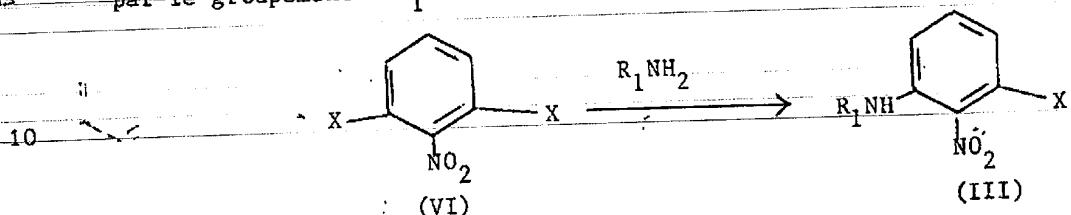
### Les composés de formule :

30



utilisés dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, dans lesquels X désigne un atome d'halogène et de préférence un atome de chlore et R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle,

alkyle mono- ou polyhydroxylé, alkyle substitué par un groupement alcoxy ou hydroxyalcoxy ou aminoalkyle dont le groupement amino peut être éventuellement substitué par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle, l'atome d'azote du groupement amino alkyle pouvant aussi faire partie d'un hétérocycle, sont préparés à partir d'un 2,6-dihalogénonitrobenzène par substitution du groupement halogéné par le groupement  $\text{NHR}_1$  suivant le schéma réactionnel



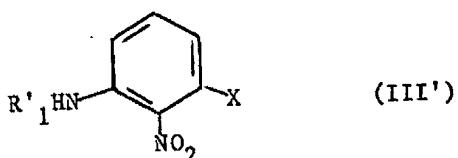
10 dans des conditions de substitution similaires à celles décrites pour le procédé de préparation des composés de formule (II).

15 Toutefois la demanderesse a constaté, que lorsque l'atome d'halogène est un atome de chlore, la substitution de cet atome de chlore par le groupement  $\text{NHR}_1$  nécessite en général des temps plus longs et des températures plus élevées que dans le cas du composé (IV).

20 Les 2,6-dihalogénonitrobenzènes sont préparés suivant les procé-  
dés décrits dans la littérature : par exemple le 2,6-dichlorobenzène peut être préparé par oxydation de la 2,6-dichloroaniline soit par l'acide trifluoroperacétique selon Organic synthesis, Vol. 49, page 47, soit par une solution de perborate de sodium dans l'acide acéti-  
que selon Alexander Mc KILLOP et Jonathan A. TARBIN, Tetrahedron Letters, Vol. 24, n° 14, pages 1505-1508 (1983).

25 Le 2,4,6-trichloronitrobenzène commercial utilisé dans la prépa-  
ration des composés de formule (II) peut également être préparé par cette méthode.

30 L'invention a aussi pour objet les nouvelles 2-nitroanilines halogénées de formule (III')



dans laquelle X désigne un atome d'halogène et de préférence de chlore et R'<sub>1</sub> représente un groupement alkyle polyhydroxylé, alkyle substitué par un groupement alcoxy ou hydroxyalcoxy ou un groupement aminoalkyle dont le groupement amino peut être substitué par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle, l'atome d'azote du groupement aminoalkyle pouvant faire partie d'un hétérocycle, les radicaux alkyle mentionnés ci-dessus comportent de 1 à 6 atomes de carbone ainsi que les sels cosmétiquement acceptables des composés (III') comportant une fonction amine salifiable.

10 Parmi les composés de formule (III'), le 2-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxy-propyl)amino-6-chloronitrobenzène est préféré.

La présente invention a également pour objet un procédé de coloration des fibres kératiniques et plus particulièrement des cheveux humains, utilisant la composition tinctoriale selon l'invention 15 contenant le colorant direct de formule (I).

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 20 composés de formule (I) confèrent des reflets complémentaires à la coloration de base obtenue par développement oxydant de précurseurs de colorants d'oxydation.

Les compositions tinctoriales selon l'invention contiennent les 25 composés (I) 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 30 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 et le phénoxyéthanol, les polyols, tels que le glycérol, les 35 glycols ou éthers de glycols comme le 2-butoxy éthanol ou le 2-éthoxy

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.

5 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.

10 Les compositions peuvent être épaissies de préférence avec des composés choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de xanthane, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose et les polymères divers ayant la fonction 15 d'épaississant tels que plus particulièrement les dérivés d'acide acrylique. Il est également possible d'utiliser des agents épaisseurs minéraux tels que la bentonite. Ces agents épaississants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 20 et 10% en poids et en particulier entre 0,5 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 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.

30 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.

35 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 alcalinissant tel que l'ammoniaque, le carbonate de sodium, de potassium ou d'ammonium, les hydroxydes de

5        sodium ou de potassium, les alcanolamines telles que la mono-, la di- ou la triéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl propan-1-ol, le 2-amino-2-méthyl propane-1,3-diol, 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.

10        15        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 1,4,5,8-tétra-amino anthraquinone, des indophénols, des indoanilines et des colorants nitrés de la série benzénique différents des composés de formule (I).

20        25        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.

30        35        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.

40        45        Les compositions selon l'invention 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 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.

50        55        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, les semi-esters de l'anhydride maléique-éther butylvinyle ou de l'anhydride maléique-éther méthylvinyle ou les copolymères acide maléique/ éther méthyl- ou butylvinyle, 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 0,1 à 4% en poids, et de préférence de 1 à 3% en poids sur la base du poids total de la composition.

5 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.

10 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.

15 Elles peuvent contenir par exemple des paraphénylénediamines telles que : la paraphénylénediamine, la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, et la 2,6-diméthyl-3-méthoxy paraphénylénediamine, la N-( $\beta$ -méthoxy-éthyl)paraphénylénediamine, la N,N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)paraphénylène-diamine, la N,N-(éthyl, carbamylméthyl)-4-amino aniline, ainsi que leurs sels.

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

Elles peuvent également contenir de l'orthoaminophénol.

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

30 A titre de coupleurs, on peut citer notamment : les métadiphénols, les métaaminophénols et leurs sels, les métaphénylénediamines et leurs sels, les métaacylaminophénols, les méta uréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols.

35 On peut enfin mentionner comme autres coupleurs utilisables dans les compositions de l'invention : l' $\alpha$ -naphtol, les coupleurs possé-

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

5 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.

10 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. 15 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.

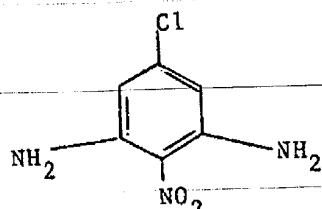
20 Le procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, mettant en oeuvre la révélation par un oxydant, consiste à appliquer sur les cheveux la composition tinctoriale comprenant à la fois un colorant selon l'invention et les précurseurs de colorants. Le développement de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

25 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 shampoing, on les rince à nouveau et on sèche.

30 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans présenter un caractère limitatif. L'exemple de référence illustre la préparation du colorant connu de formule (II).

EXEMPLE DE REFERENCEPréparation du 4-chloro-2,6-diaminonitrobenzène

5



10

Dans un autoclave, on ajoute 0,34 mole (76 g) de 2,4,6-trichloronitrobenzène à 400 ml d'ammoniac à 28% dans l'eau et 100 ml d'éthanole. Le milieu réactionnel est chauffé 16 heures à 155°-160°C, la pression étant de 20 kg/cm<sup>2</sup>. Après refroidissement le produit attendu précipite. Après essorage et réempâtage dans l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, il est séché sous vide en présence de pentaoxyde de phosphore. Après recristallisation de l'isopropanol, afin d'éliminer une résine, il fond à 202°C (littérature 192°-194°C).

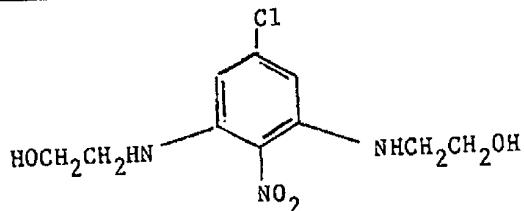
15

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

	Analyse	Calculé pour C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Trouvé
	C%	38,40	38,55
	H%	3,20	3,26
20	N%	22,40	22,43
	O%	17,06	16,88
	C1%	18,93	18,74

Exemple 1Préparation du 4-chloro-2-(β-hydroxyéthyl)amino-6-(β-hydroxyéthyl)aminonitrobenzène

25



30

0,132 mole (30g) de 2,4,6-trichloronitrobenzène sont chauffés à 95°C dans 120 ml d'éthanamine. Au bout de 30 minutes, le milieu réactionnel est versé sur 240 g d'un mélange glace-eau. Le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'eau puis séché sous vide en présence de pentaoxyde de phosphore. Après recristallisation de l'éthanol absolu, il fond à 154°C.

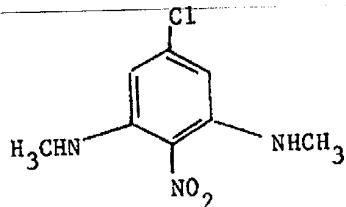
35

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analysé	Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> C <sub>1</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Trouvé
C%	43,56	43,37
H%	5,08	5,11
N%	15,24	15,25
O%	23,23	23,45
C1%	12,88	13,01

Exemple 2

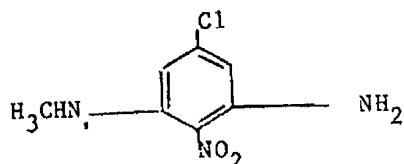
Préparation du 4-chloro-2-méthylamino-6-méthylaminonitrobenzène



15 A 300 ml d'une solution de méthylamine à 30% dans l'éthanol absolument ajouté par portions, à température ambiante 0,150 mole (34g) de 2,4,6 trichloronitrobenzène. Après 23 heures sous agitation à température ambiante, on filtre le précipité constitué essentiellement de 4-chloro-2-méthylamino-6-méthylaminonitrobenzène, chromatographiquement pur et qui fond à 193°C.

20 Exemple 3

Préparation du 4-chloro-2-amino-6-méthylamino-nitrobenzène



1ère étape

Préparation du 2,4-dichloro-6-méthylamino-nitrobenzène

30 On opère de la même façon que dans l'exemple 2. Après avoir filtré le précipité constitué de 4-chloro-2-méthylamino-6-méthylamino-nitrobenzène, on recueille le filtrat qui est évaporé à sec sous pression réduite. A l'extrait sec ainsi obtenu on ajoute 800 ml d'acide chlorhydrique concentré. La fraction insoluble est éliminée par essorage. Après dilution du filtrat par 650 ml d'eau, le produit, attendu précipite. Il est dilué à l'eau puis séché sous vide en

présence de pentaoxyde de phosphore. Après recristallisation de

1 isopropanol puis de l'éthanol absolu, il fond à 120°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Trouvé
5 C%	38,01	38,02
H%	2,71	2,72
N%	12,67	12,77
O%	14,48	14,40
Cl%	32,13	32,01

10

2ème étape

Préparation du 4-chloro-2-amino-6-méthylamino-nitrobenzène

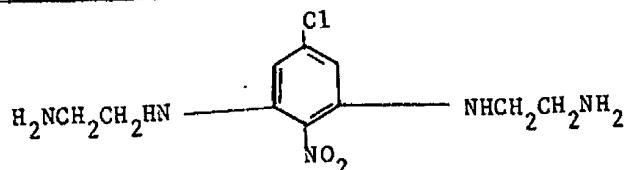
Dans un autoclave on ajoute 0,034 mole (7,5 g) de 2,4-dichloro-6-méthylamino-nitrobenzène à 100 ml d'une solution d'ammoniac à 15 28% dans l'eau et 50 ml d'éthanol. Le milieu réactionnel est chauffé 12 heures à 145°-150°C, la pression étant de 12 kg/cm<sup>2</sup>. Après refroidissement le produit attendu précipite du milieu réactionnel. Après essorage et réempâtage dans l'eau, il est séché à chaud sous vide en présence de pentaoxyde de phosphore. Recristallisé de l'isopropanol, 20 il fond à 129°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Trouvé
C%	41,69	41,71
H%	3,97	4,02
N%	20,84	20,80
O%	15,88	15,92
Cl%	17,62	17,49

Exemple 4

Préparation du 4-chloro-2-(β-aminoéthyl)amino-6-(β'-aminoéthyl)-30 aminonitrobenzène

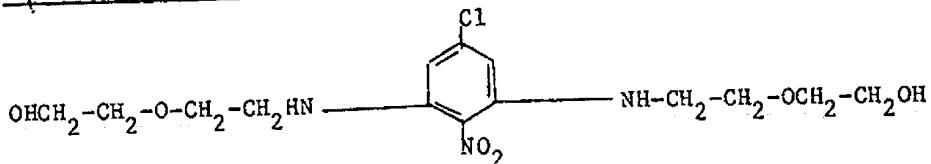


A 280 ml d'éthylènediamine diluée par 140 ml de dioxane, on ajoute 0,35 mole (79 g) de 2,4,6-trichloronitrobenzène, la température étant maintenue à 10°C. On chauffe 2 heures à 50°C. Après une nuit à température ambiante, le produit attendu précipite. Après 5 essorage et réempâtage dans l'eau, le produit est recristallisé de l'isopropanol afin d'éliminer par filtration à chaud un insoluble. Après séchage sous pression réduite en présence de pentaoxyde de phosphore, il fond à 113°C.

10	L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :	
	Analyse	Calculé pour $C_{10}H_{16}ClN_5O_2$
	C%	43,87
	H%	5,85
	N%	25,59
	O%	11,70
15	C1%	12,98
		Trouvé
		43,76
		5,91
		25,49
		11,84
		12,82

#### Exemple 5

##### Préparation du 4-chloro-2( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)amino-nitrobénzène



On porte au reflux du dioxane le mélange constitué par 0,1 mole (22,6 g) de 2,4,6-trichloronitrobenzène, 0,6 mole (63 g) de 2-( $\beta$ -aminoéthoxyéthanol et 20 ml de dioxane. Au bout de 4 heures, le mélange réactionnel est versé sur 200 g de glace. Après acidification par l'acide chlorhydrique concentré, le produit attendu cristallise. Après essorage, lavage à l'eau et séchage à chaud sous vide, le produit est recristallisé de l'acétonitrile puis du toluène. Il fond à 83°C.

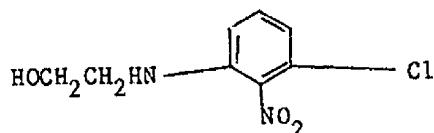
L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Cl	Trouvé
C%	46,22	45,93
H%	6,10	6,08
N%	11,55	11,79
O%	26,39	26,41
Cl%	9,74	9,81

Exemple 6

Préparation du 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-chloronitro-benzène

(composé connu de formule III)



15 On chauffe pendant 8 heures à 70°C 0,04 mole (7,7 g) de 2,6-dichloronitro-benzène dans 30 ml d'éthanamine. Le mélange réactionnel est versé sur de la glace, puis extrait à l'acétate d'éthyle. La phase acétate d'éthyle, après lavage et séchage, est évaporée à sec sous vide. L'extract sec est recristallisé de l'éthanol. Le produit obtenu fond à 78°C (littérature 78,5°C).

Exemple 7

Préparation du 2-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-chloronitro-benzène

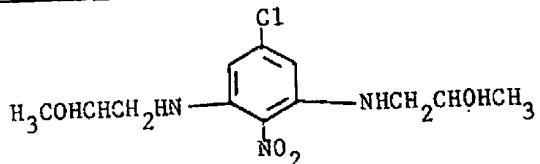
25 26 On chauffe à 80°C 0,2 mole (38,4 g) de 2,6-dichloronitrobenzène et 0,6 mole (54,6 g) de 3-aminopropane-1,2-diol dans 200 ml de 1-méthyl-2-pyrrolidone. Le mélange réactionnel est dilué par de la glace. Le produit attendu précipite. Après recristallisation de l'isopropanol, il fond à 126°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analysé	Calculé pour C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl	Trouvé
C%	43,81	43,85
H%	4,46	4,45
N%	11,36	11,48
O%	25,96	25,84
Cl%	14,40	14,27

Exemple 8

10 Préparation du 4-chloro-2-(β-hydroxypropyl)amino-6-(β-hydroxypropyl)amino-nitrobenzène

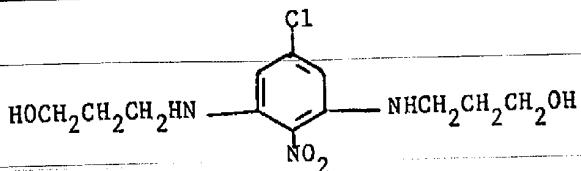


15 A 180 ml de 3-amino-2-propanol portés à 80°C, on ajoute par petites portions sous agitation 0,2 mole (45,3 g) de 2,4,6-trichloro-nitrobenzène. La réaction est exothermique. Après 3 heures 30 minutes de chauffage, le milieu réactionnel est versé sur 180 ml d'eau glacée.

20 Le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'eau jusqu'à neutralité puis séché sous vide en présence de pentaoxyde de phosphore. Après recristallisation de l'éthanol à 96°, il fond à 170°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

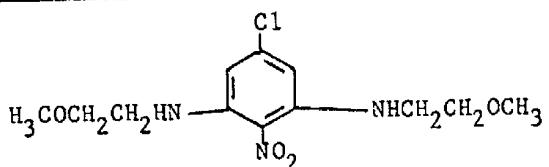
Analysé	Calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl	Trouvé
C%	47,45	47,40
H%	5,97	5,95
N%	13,83	13,62
O%	21,07	21,12
Cl%	11,67	11,84

Exemple 9Préparation du 4-chloro-2-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino-6-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino-nitrobenzène

A 150 ml de 3-amino-1-propanol portés à 80°C, on ajoute par portions, sous agitation, 0,22 mole (50 g) de 2,4,6-trichloronitrobenzène. Le chauffage est maintenu 1 heure 30 minutes après la fin de l'addition. Le milieu réactionnel est versé sur 300 g d'eau glacée. On obtient une huile qui cristallise après ajout d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité du produit attendu est essoré, lavé par une solution d'acide chlorhydrique 2N puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage à 40°C en présence de pentaoxyde de phosphore, il est recristallisé de l'éthanol à 96°. Il fond à 127°C.

15 L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl	Trouvé
C%	47,45	47,41
H%	5,97	6,01
N%	13,83	13,99
O%	21,07	20,98
Cl%	11,67	11,89

Exemple 10Préparation du 4-chloro-2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-nitrobenzène

30 A 180 ml de 2-méthoxyéthylamine, portés à 80°C, on ajoute, sous agitation, par portions, 0,2 mole (45,3 g) de 2,4,6-trichloronitrobenzène. Le chauffage est maintenu 2 heures 30 minutes après la fin de l'addition. Le milieu réactionnel est dilué par 180 ml d'eau glacée. Le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'eau, séché sous

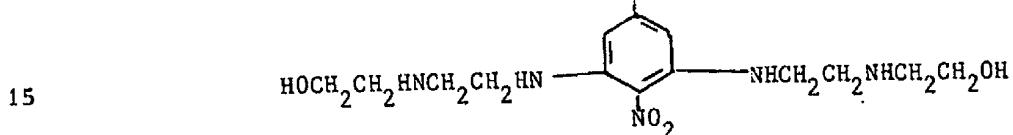
vide à 60°C en présence de pentaoxyde de phosphore. Recristallisé de 1°éthanol à 96°, il fond à 90°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl	Trouvé
C%	47,45	47,49
H%	5,97	6,01
N%	13,83	13,92
O%	21,07	20,91
Cl%	11,67	11,49

Exemple 11

Préparation du 4-chloro-2-[ $\beta$ -( $\beta$ '-hydroxyéthylamino)éthyl]amino-6-[ $\beta$ -( $\beta$ '-hydroxyéthylamino)éthyl]amino-nitrobenzène.

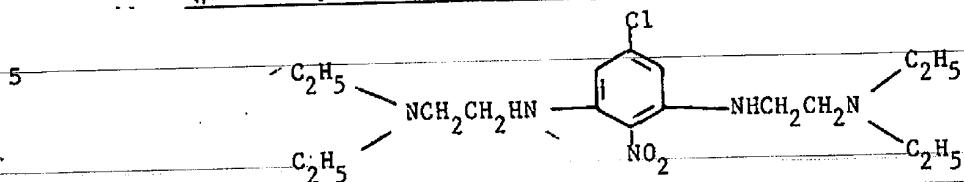


A 180 ml de 2-(2'-aminoéthylamino)éthanol portés à 60°C, on ajoute par portions, sous agitation, 0,2 mole (45,3 g) de 2,4,6-trichloronitrobenzène. Le chauffage est maintenu 1 heure après la fin de l'addition. Le milieu réactionnel est évaporé à sec sous pression réduite. L'extrait sec est dissous dans 400 ml d'éthanol absolu au reflux. Après refroidissement, le produit attendu cristallise.

Recristallisé de l'alcool absolu, il fond à 130°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

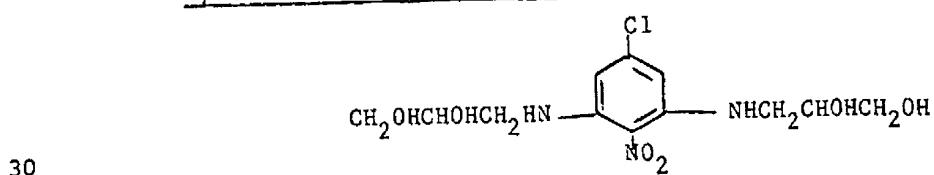
Analyse	Calculé pour C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl	Trouvé
C%	46,48	46,46
H%	6,68	6,67
N%	19,35	19,26
O%	17,69	17,65
Cl%	9,80	9,99

Exemple 12Préparation du 4-chloro-2-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)aminonitrobenzène

A 180 ml de N,N-diéthyléthylénediamine portés à 60°C, on ajoute 10 par portions, sous agitation, 0,2 mole (45,3 g) de 2,4,6-trichloro-15 nitrobenzène. Le chauffage est maintenu 30 minutes après la fin de l'addition. Le milieu réactionnel est dilué par 180 ml d'eau glacée. Le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'eau puis séché sous vide à 60°C en présence de pentaoxyde de phosphore. Après recristallisation de l'éthanol à 96°, il fond à 90°C.

15 L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

	Analyse	Calculé pour C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl	Trouvé
	C%	56,02	56,02
20	H%	8,36	8,30
	N%	18,15	17,96
	O%	8,29	8,46
	Cl%	9,19	9,05

Exemple 13Préparation du 4-chloro-2-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)aminonitrobenzène

30 On chauffe au reflux le mélange constitué par 0,1 mole (22,6 g) de 2,4,6-trichloronitrobenzène et de 54,7 g de 3-amino-1,2-propanediol dans 20 ml de dioxane. Après 4 heures de chauffage, on évapore le dioxane sous pression réduite. L'huile obtenue est diluée dans environ 35 300 ml d'eau. Le produit attendu est obtenu par chromatographie sous

pression en deux opérations. Environ 200 ml de la solution aqueuse du produit attendu contenant le 3-amino-1,2-propanediol sont injectés sur une colonne chromatographique C<sub>18</sub> RD (Appareillage Prep 500 Waters). Le produit attendu est élué par une solution de 35% de méthanol et 65% d'eau. Après évaporation des fractions contenant le produit attendu, on obtient un extrait sec que l'on recristallise de l'alcool à 96°.

Le produit obtenu fond à 146°C.  
L'analyse élémentaire du produit obtenu donne les résultats suivants :

	Analyse	Calculé pour C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Cl	Trouvé
	C%	42,92	42,87
	H%	5,36	5,37
	N%	12,52	12,39
15	O%	28,61	28,69
	Cl%	10,58	10,47

Exemple d'application 1

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 4-chloro 2,6-diaminonitrobenzène	0,1 g
	- 2-butoxy éthanol	10 g
5	- CELLOSIZE W.P. 03 - Société UNION CARBIDE (hydroxyéthylcellulose)	2 g
	- Chlorure de cétyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium	2 g
	- Ammoniac à 5% dans l'eau	0,9 g
	- Eau qsp.	100 g
10	- pH : 10	

Ce mélange, appliqué 30 minutes à 30°C sur cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration jaune orangé.

Exemple d'application 2

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminonitrobenzène	0,1 g
	- 2-butoxy éthanol	10 g
20	- CELLOSIZE W.P. 03 Société UNION CARBIDE (hydroxyéthylcellulose)	2 g
	- Chlorure de cétyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium	2 g
	- Ammoniac à 5% dans l'eau	0,9 g
	- Eau qsp.	100 g
	- pH : 10	

Ce mélange, appliqué 30 minutes à 30°C sur cheveux décolorés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration rose clair à reflets dorés.

Exemple d'application 3

On prépare le mélange tinctorial suivant :

30	- 4-chloro-2-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -aminoéthyl)-aminonitrobenzène	0,4 g
	- Propyléneglycol	10 g
	- LAURAMIDE - Société WITCO (monoéthanolamide d'acide laurique)	1,5 g
35	- Acide laurique	1 g

- CELLOSIZE W.P. 03 - Société CARBIDE

(hydroxyéthylcellulose)

5 g

- Monoéthanolamine

2 g

- Eau qsp.

100 g

5

- pH : 9,4

Ce mélange, appliqué 20 minutes à 27°C sur cheveux décolorés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration orangé vif.

Exemple d'application 4

On prépare le mélange tinctorial suivant :

10

- 4-chloro-2-amino-6 méthylaminonitrobenzène 0,15 g

- 2-butoxy éthanol 10 g

- COMPERLAN KD - Société HENKEL

(diéthanolamide d'acide gras de coprah) 2,2 g

- Acide laurique 0,8 g

15

- Monoéther éthylique de l'éthylèneglycol 2 g

- Monoéthanolamine en solution à 20% dans l'eau 1 g

- Eau qsp. 100 g

- pH : 8,5

20

Ce mélange, appliqué 25 minutes à 30°C sur cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration beige orangé.

Exemple d'application 5

On prépare le mélange tinctorial suivant :

25

- 4-chloro-2( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)amino-nitrobenzène 0,5 g

- 2-butoxy éthanol 10 g

- CEMULSOL NP 4 - Société RHONE POULENC

(nonylphénol à 4 moles d'oxyde d'éthylène) 12 g

- CEMULSOL NP 9 - Société RHONE POULENC

(nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène) 15 g

30

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 1,5 g

- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol 1,5 g

35

- Ammoniac à 20% dans l'eau 10 g

- Eau	qsp.	100	g
- pH :	11		

Ce mélange, appliqué 30 minutes à 27°C sur cheveux décolorés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration jaune orangé.

5

Exemple d'application 6

On prépare le mélange tinctorial suivant :

- 4-chloro-2-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -aminoéthyl)-aminonitrobenzène	0,14	g	
10 - 2-amino-3-nitrophénol	0,05	g	
- Bromhydrate, monohydrate de 2-méthyl-4-amino-5-nitro- $N$ - $\beta$ -aminoéthylaniline	0,05	g	
- Dichlorhydrate de 3-nitro-4-N- $\beta$ -aminoéthyl-amino- $N$ ', $N$ '-di- $\beta$ -hydroxyéthylaniline	0,14	g	
15 - Propylèneglycol	15	g	
- CELLOSIZE W.P. 03 - Société UNION CARBIDE (hydroxyéthylcellulose)	2	g	
- Chlorure de cétyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium	2	g	
- Eau	qsp.	100	g
20 - pH :	8,7		

Ce mélange, appliqué 20 minutes à 27°C sur cheveux permanentés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration cuivre rouge.

Exemple d'application 7

25	<u>Teinture d'oxydation</u>		
	On prépare le mélange tinctorial suivant :		
- 4-chloro-2,6-diaminonitrobenzène	0,2	g	
- p-phénylenediamine	0,15	g	
- Résorcine	0,08	g	
30 - Métaaminophénol	0,06	g	
- Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	0,05	g	
- 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-hydroxytoluène	0,05	g	
- CARBOPOL 934 - Société GOODRICH CHEMICALS (acide polyacrylique réticulé par un agent polyfonctionnel)	3	g	
35			

	- Alcool à 96°	11	g
	- 2-butoxy éthanol	5	g
	- Bromure de triméthyl cétyl ammonium	2	g
	- TRILON B (acide éthylène diamine tétracétique)	0,2	g
5	- Ammoniaque 22° Bé	10	g
	- Bisulfite de sodium 35° Bé	1	g
	- Eau qsp.	100	g
	- pH : 10		

10 Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange, appliqué 30 minutes à 30°C sur des cheveux décolorés au blond, leur confère, après shampoing et rinçage, une coloration châtain noir foncé.

Exemple d'application 8

	<u>Teinture d'oxydation</u>		
	On prépare le mélange tinctorial suivant :		
15	- 4-chloro-2-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -aminoéthyl)-aminonitrobenzène	0,3	g
	- 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminonitrobenzène	0,31	g
20	- Paraphénylénediamine	0,08	g
	- Résorcine	0,09	g
	- 2-hydroxy-5-aminotoluène	0,14	g
	- ALFOL C 16/18 - Société CONDEA (alcool cétylstéarylique)	8	g
25	- CIRE DE LANETTE E - Société HENKEL (sulfate cétylstéarylique de sodium)	0,5	g
	- CEMULSOL B - RHONE POULENC (huile de ricin éthoxylée)	1	g
	- Diéthanolamine oléique	1,5	g
30	- MASQUOL DTPA - Société PROTEX (sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique)	2,5	g
	- Ammoniaque 22° Bé	11	g
	- Eau qsp.	100	g
35	- pH : 10,4		

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange, appliqué 30 minutes à 27°C sur des cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration châtain violine.

Exemple d'application 9

5

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-chloronitrobenzène	0,1	g
	- Alcool éthylique	10	g
10	- CELLOSIZE W.P. 03 - Société UNION CARBIDE (hydroxyéthylcellulose)	2	g
	- Laurylsulfate d'ammonium	5	g
	- Triéthanolamine à 1% en poids qsp. pH 8		
	- Eau qsp.	100	g

15

Ce mélange, appliqué 35 minutes à 27°C sur cheveux gris permanents, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration jaune vert pâle.

Exemple d'application 10

20

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 2-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-chloronitrobenzène	1	g
	- Ethanol à 96°	10	g
25	- ALFOL C 16/18 - Société CONDEA (alcool cétylstéarylique)	8	g
	- CIRE DE LANETTE E - Société HENKEL (sulfate cétylstéarylique de sodium)	0,5	g
	- CEMULSOL B - Société RHONE POULENCE (huile de ricin éthoxylée)	1	g
	- Diéthanolamide oléique	1,5	g
	- Triéthanolamine à 1% en poids qsp. pH 7,5		
	- Eau qsp.	100	g

30

Ce mélange, appliqué 30 minutes à 27°C sur cheveux décolorés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration bouton d'or.

Exemple d'application 11

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 4-chloro-2-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino-6-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino-nitrobenzène	0,17 g
5	- 2-Butoxy éthanol	10 g
	- CELLOSIZE W.P. 03 - Société UNION CARBIDE (hydroxyéthylcellulose)	2 g
	- Lauryl sulfate d'ammonium	5 g
	- Ammoniac en solution à 20% dans l'eau	8 g
10	- Eau qsp.	100 g
	- pH : 10,6	

Ce mélange appliqué 30 minutes à 35°C sur cheveux décolorés leur confère, après shampoing et rinçage, une coloration orange rouge légèrement gris.

Exemple d'application 12

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxypropyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxypropyl) amino nitrobenzène	0,223 g
20	- Alcool à 96°	10 g
	- ALFOL C 16/18 - Société CONDEA (alcool cétylstéarylque)	8 g
	- CIRE DE LANETTE E - Société HENKEL (sulfate cétylstéarylque de sodium)	0,5 g
	- CEMULSOL B - Société RHONE POULENC (huile de ricin éthoxylée)	1 g
25	- Diéthanolamide oléique	1,5 g
	- Ammoniac en solution à 20% dans l'eau	4 g
	- Eau qsp.	100 g
	- pH : 10,1	

Ce mélange appliqué 30 minutes à 35°C sur cheveux décolorés leur confère, après shampoing et rinçage, une coloration brun jaune clair.

Exemple d'application 13

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 4-chloro-2-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-	
	( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino nitrobenzène	0,155 g
5	- 2-butoxy éthanol	10 g
	- CARBOPOL 934 - Société GOODRICH CHEMICALS	
	(acide polyacrylique réticulé)	2 g
	- Triéthanolamine	3 g
	- Eau qsp.	100 g
10	- pH :	8,4

Ce mélange appliqué 30 minutes à 35°C sur cheveux décolorés leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration orange rouge légèrement gris.

Exemple d'application 14

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 4-chloro-2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-6-	
	( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino nitrobenzène	0,11 g
15	- Alcool à 96°	16 g
	- CELLOSIZE W.P. 03 - Société UNION CARBIDE	2 g
20	- Chlorure de cétyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium	2 g
	- Ammoniac en solution à 20% dans l'eau	4 g
	- Eau qsp.	100 g
	- pH :	11

Ce mélange appliqué 25 minutes à 35°C sur cheveux permanentés leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration brun jaune légèrement gris.

Exemple d'application 15

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 4-chloro-2-[ $\beta$ -( $\beta$ '-hydroxyéthyl)aminoéthyl]-amino-6-[ $\beta$ -( $\beta$ '-hydroxyéthyl)aminoéthyl]-	
5	amino nitrobenzène	0,134 g
	- 2-butoxy éthanol	11 g
	- CELLOSIZE W.P. 03 - Société UNION CARBIDE	2 g
	- Lauryl sulfate d'ammonium	5 g
	- Triéthanolamine	5 g
10	- Eau qsp.	100 g
	- pH : 9,2	

Ce mélange appliqué 25 minutes à 35°C sur cheveux décolorés leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration orangé moyen.

Exemple d'application 16

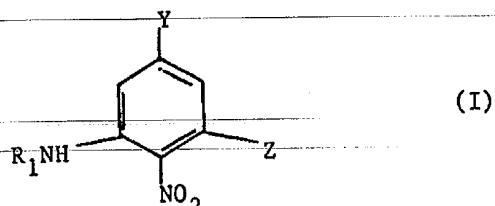
On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- 4-chloro-2-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino nitrobenzène	0,092 g
	- 2-butoxy éthanol	8 g
	- CELLOSIZE W.P. 03 - Société UNION CARBIDE	2 g
20	- Chlorure de cétyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium	2 g
	- Ammoniac en solution à 20% dans l'eau	2,5 g
	- Eau qsp.	100 g
	- pH : 10,9	

Ce mélange appliqué 25 minutes à 35°C sur cheveux permanentés leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration brun olive clair.

REVENDICATIONS

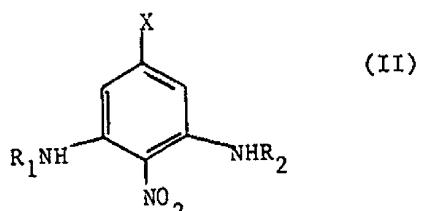
1. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu solvant, au moins une 2-nitroaniline halogénée de formule :



10 dans laquelle Y désigne un atome d'halogène lorsque Z désigne le groupement  $\text{NHR}_2$  et Y désigne un atome d'hydrogène lorsque Z désigne un atome d'halogène et dans laquelle  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé, alkyle substitué par un groupement alcoxy ou hydroxyalcoxy, aminoalkyle dont le groupement amino peut être éventuellement substitué par un ou deux groupements alkyle ou hydroxy-alkyle, l'atome d'azote du groupement aminoalkyle pouvant aussi faire partie d'un hétérocycle, les radicaux alkyle comportant de 1 à 6 atomes de carbone,

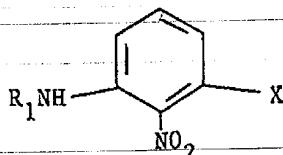
20 ou un sel cosmétiquement acceptable d'un composé de formule (I) comportant une fonction amine salifiable.

25 2. Composition tinctoriale selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu solvant, au moins un composé de formule :



30 dans laquelle X désigne un atome d'halogène et  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  ont les significations indiquées dans la revendication 1, ou un sel cosmétiquement acceptable de ce composé.

35 3. Composition tinctoriale selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu solvant au moins un colorant de formule :



5 dans laquelle X désigne un atome d'halogène et R<sub>1</sub> a les significations indiquées dans la revendication 1, ou un sel cosmétiquement acceptable de ce composé.

10 4. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que l'atome d'halogène est un atome de chlore et que R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\gamma$ -hydroxypropyle,  $\gamma$ -hydroxypropyle,  $\beta$ ,  $\gamma$ dihydroxypropyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle,  $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyle,  $\beta$ -aminoéthyle,  $\beta$ -hydroxyéthylaminoéthyle ou  $\beta$ -diéthylaminoéthyle.

15 5. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient un colorant choisi dans le groupe comprenant le 4-chloro-2,6-diaminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -aminoéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)aminonitrobenzène, le 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-chloronitrobenzène, le 2-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-chloronitrobenzène, le 4-chloro-2-méthylamino-6-méthylamino nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxypropyl)amino-6-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino nitrobenzène, le 4-chloro-2-[ $\beta$ -( $\beta$ '-hydroxyéthylamino)éthyl]amino-6-[ $\beta$ -( $\beta$ '-hydroxyéthylamino)éthyl]amino nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino nitrobenzène et le 4-chloro-2-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino nitrobenzène.

6. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 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) ou d'un sel cosmétiquement acceptable de ce composé.

5 7. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 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 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 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.

15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 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.

20 10. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 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).

25 11. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 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.

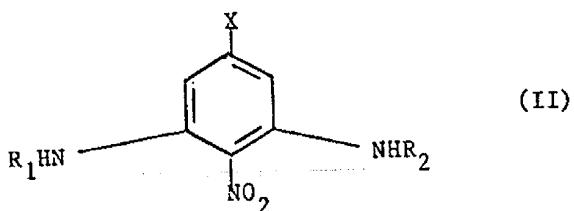
30 12. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, destinée à être utilisée pour la teinture d'oxydation des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des précurseurs de colorants par oxydation et éventuellement des coupleurs.

13. Procédé de coloration directe de fibres kératiniques, 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 1 à 10, on laisse poser pendant 5 à 50 minutes, on rince, on lave éventuellement au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

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

15. Procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, mettant en œuvre la révélation par un oxydant, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition définie dans la revendication 12 mélangée à un oxydant, on laisse poser 10 à 50 minutes, on rince, on lave éventuellement, on rince et on sèche.

16. 2-nitrométhaphénylénediamine halogénée de formule :



25 dans laquelle X désigne un atome d'halogène et R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, alkyle mono- ou polyhydroxylé, alkyle substitué par un groupement alcoxy ou hydroxyalcoxy, ou aminoalkyle dont le groupement amino peut être substitué par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle, l'atome d'azote du groupement aminoalkyle pouvant aussi faire partie d'un hétérocycle,

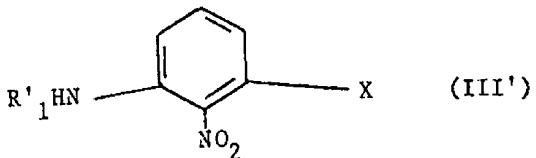
30 sous réserve que R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène,

et sels cosmétiquement acceptables du composé de formule (II) comportant une fonction amine salifiable, les radicaux alkyle précisés contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

17. Composé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'atome d'halogène est un atome de chlore et que  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle,  $\gamma$ -hydroxypropyle,  $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle,  $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyle,  $\beta$ -aminoéthyle,  $\beta$ -hydroxyéthylaminoéthyle ou  $\beta$ -diéthylaminoéthyle,  $R_1$  et  $R_2$  ne désignant pas simultanément un atome d'hydrogène.

18. Composé selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi le groupe comprenant le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-amino-6-méthylaminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -aminoéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxyéthoxyéthyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-méthylamino-6-méthylaminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -hydroxypropyl)amino-6-( $\beta$ -hydroxypropyl)amino nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino-6-( $\gamma$ -hydroxypropyl)aminonitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino-6-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino nitrobenzène, le 4-chloro-2-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino-6-( $\beta$ -diéthylaminoéthyl)amino nitrobenzène et le 4-chloro-2-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino nitrobenzène.

19. 2-nitroanilines halogénées de formule :



30 dans laquelle X désigne un atome d'halogène et  $R'_1$  représente un groupement alkyle polyhydroxylé, alkyle substitué par un groupement alcoxy ou hydroxylalcoxy, un groupement aminoalkyle dont le groupement amino peut être substitué par un ou deux groupements alkyle ou hydroxylalkyle, l'atome d'azote du groupement aminoalkyle pouvant faire partie d'un hétérocycle, les radicaux alkyle contenant de 1 à 6

atomes de carbone, et sels cosmétiquement acceptables du composé de formule (III') comportant une fonction amine salifiable.

20. Composé selon la revendication 19, caractérisé par le fait qu'il s'agit du 2-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-6-chloronitrobenzène.



Office européen  
des brevets

Numéro de la demande  
nationale

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

BE 8700122  
BO 168

### DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
			DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHES (Int. Cl.4)
A	FR-A-1 506 350 (L'OREAL) * Résumé *	1,16,19	C 07 C 87/62 C 07 C 91/06 A 61 K 7/13
A	EP-A-0 132 568 (WELLA) * Revendications *	1,16,19	
A	GB-A-2 090 853 (L'OREAL) * Revendications *	1,16,19	
X	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 42, no. 1, 7 janvier 1977, pages 166-169; W.N. WHITE et al.: "Products of rearrangement of m-chloro-N-nitro-N-methylaniline" * Pages 16/-168 *	16,19	
			C 07 C 87/00 C 07 C 91/00 A 61 K 7/13
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
31-08-1988		MOREAU J. M.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 8700122  
BO 168

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12/09/88.

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 1506350		NL-A- 6610759 LU-A- 49214 DE-A- 1569816 GB-A- 1164825 GB-A- 1164824 NL-A- 7006131 BE-A- 684863 CH-A- 510624 DE-A, B 1617699 CH-A- 516507 CH-A- 518096 CH-A- 518902 CH-A- 519466 CH-A- 519465 CH-A- 524370 US-A- 3665036 US-A- 3867456 LU-A- 51474 LU-A- 50348 NL-C- 130871	31-01-67 30-01-67 06-11-69 24-09-69 24-09-69 25-08-70 30-01-67 31-07-71 29-07-71 15-12-71 31-01-72 15-02-72 29-02-72 29-02-72 30-06-72 23-05-72 18-02-75 12-03-68 27-07-67
EP-A- 0132568	13-02-85	DE-A- 3323207 JP-A- 60008366 US-A- 4704474	03-01-85 17-01-85 03-11-87
GB-A- 2090853	21-07-82	BE-A- 891773 FR-A, B 2497662 DE-A- 3200787 JP-A- 57139584 LU-A- 83063 CA-A- 1175069 CH-B- 651469	13-07-82 16-07-82 09-09-82 28-08-82 10-09-82 25-09-84 30-09-85

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82