



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 657 607 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 C 87/62
A 61 K 7/13

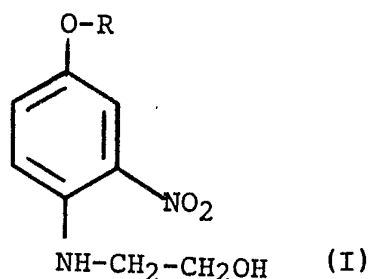
Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 109/85	㉗ Titulaire(s): L'OREAL, Paris 8e (FR)
㉑ Demande scindé de: 6608/81	
㉒ Date de dépôt: 15.10.1981	
㉓ Priorité(s): 16.10.1980 LU 82861 24.04.1981 LU 83315	㉘ Inventeur(s): Bugaut, Andrée, Boulogne-Billancourt (FR) Cotteret, Jean, Limay (FR)
㉔ Brevet délivré le: 15.09.1986	
㉕ Fascicule du brevet publié le: 15.09.1986	㉙ Mandataire: Kirkor & Cie SA, Genève

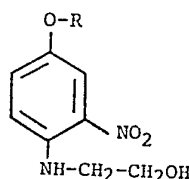
⑤④ Dérivés nitrés de la série benzénique, leur procédé de préparation et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques.

⑤⑦ Les dérivés nitrés nouveaux de la série benzénique
répondent à la formule (I) suivante:

dans laquelle le symbole R désigne le groupe $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$ ou le groupe $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$. Ils peuvent être utilisés pour la teinture de fibres kératiniques, en particulier les cheveux humains.

REVENDECATIONS

1. Dérivés nitrés de la série benzénique, de formule



dans laquelle le symbole R désigne le groupe $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ ou le groupe $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

2. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu solvant au moins un des composés de formule (I) selon la revendication 1.

3. Composition selon la revendication 2, destinée à la teinture des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un composé de formule (I) dans des proportions de 0,001 à 5% en poids.

4. Composition tinctoriale selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que les solvants sont choisis parmi l'eau, les alcools inférieurs, les polyols, les glycols ou éthers de glycol ou leurs mélanges.

5. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjuvants cosmétiques choisis parmi les agents tensio-actifs, les épaississants, des agents de pénétration, séquestrants, filmogènes, des tampons, des parfums, des agents alcalinisants ou acidifiants.

6. Composition selon la revendication 2 ou 3, destinée à être utilisée pour la coloration directe des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus d'autres colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques, les dérivés nitrés de la série benzénique autres que ceux de formule (I).

7. Composition selon la revendication 2 ou 3, 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.

8. Composition selon la revendication 2 ou 3, 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.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 7 et 11,5 et qu'elle contient en plus un agent réducteur.

10. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres un composé de formule (I) selon la revendication 1, on laisse poser pendant 5 à 40 minutes, on rince, on lave, on rince à nouveau et on sèche.

11. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres lavées et rincées un composé de formule (I) selon la revendication 1, qu'on enroule et qu'on sèche.

12. Procédé de coloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres un composé de formule (I) selon la revendication 1 additionné d'un agent oxydant, qu'on laisse poser pendant 10 à 50 minutes, qu'on rince, qu'on lave au shampooing, qu'on rince à nouveau et qu'on sèche.

La présente invention est relative à de nouveaux dérivés nitrés de la série benzénique, à leur utilisation en teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains et à leur procédé de préparation.

Comme cela est bien connu, on confère souvent aux cheveux une coloration directe ou des reflets complémentaires dans le cas de la coloration d'oxydation en utilisant des dérivés nitrés de la série benzénique. On a déjà préconisé l'utilisation de nitro-paraphénylènedi-

amines telles que plus particulièrement la nitro-paraphénylènediamine tant en teinture directe qu'en teinture d'oxydation.

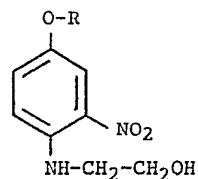
La parfaite innocuité de la nitro-paraphénylènediamine a cependant été mise en doute ces dernières années et on a cherché de ce fait à remplacer ce colorant dans les compositions tinctoriales pour cheveux. La nitro-paraphénylènediamine est souvent utilisée en teinture capillaire dans la formulation de nuances chaudes telles qu'acajou, châtain cuivré plus ou moins rouge, de sorte que pour de telles formulations il est indispensable de trouver d'autres colorants directs permettant de conférer aux fibres kératiniques des nuances rouges. La titulaire a découvert de nouveaux dérivés nitrés de la série benzénique pouvant apporter le rouge dans les formulations de teinture capillaire.

Elle a constaté également que les teintures capillaires ainsi obtenues à l'aide de cette nouvelle classe de colorants présentent une bonne stabilité à la lumière et au lavage.

De plus, ces colorants ont le grand avantage de bien se conserver dans les supports habituellement utilisés dans les compositions tinctoriales d'oxydation tels qu'en particulier en milieu alcalin en présence de réducteurs, ce qui permet de les associer aux colorants dits d'oxydation pour obtenir des nuances riches en reflets.

L'invention vise également des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques contenant ces dérivés nitrés de la série benzénique, en particulier pour cheveux humains, lesdites compositions pouvant être utilisées pour la coloration directe des cheveux ou pour la coloration par voie d'oxydation.

Les dérivés nitrés de la série benzénique selon l'invention répondent à la formule (I) suivante:



(I)

dans laquelle le symbole R désigne le groupe $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ ou le groupe $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

Lesdits dérivés sont obtenus à l'aide du procédé décrit par le détail dans les exemples 1 et 2.

Les compositions conformes à l'invention sont caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu solvant cosmétiquement acceptable au moins un composé répondant à la formule (I) et peuvent être utilisées pour la coloration directe des fibres kératiniques ou pour la coloration d'oxydation de ces fibres, auquel cas ces composés de formule (I) confèrent des reflets complémentaires à la coloration de base obtenue par développement oxydant 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 0,01 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

Elles 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.

Le véhicule cosmétique est généralement constitué par de l'eau et on peut également ajouter dans les compositions des solvants organiques pour solubiliser des composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut citer les alcools inférieurs tels que l'éthanol et l'isopropanol, les polyols tels que le glycérol, les glycols ou éthers de glycol comme le butoxy-2-éthanol, l'éthylèneglycol, le monoéthyléther d'éthylène glycol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol ainsi que les produits analogues et leurs mélanges. Ces solvants sont de préférence présents dans des proportions allant

de 1 à 75% en poids et en particulier de 5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

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

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

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

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

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

la méthyl-2 nitro-6 aniline,
le nitro-3 amino-4 phénol,
le nitro-3 N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol,
le nitro-3 amino-4 méthyl-6 phénol,
l' amino-3 nitro-4 phénol,
l' amino-2 nitro-3 phénol,
le nitro-3, N-β-hydroxyéthylamino-6 anisole,
le N-β,γ-dihydroxypropylamino-3 nitro-4 anisole,
le (N-méthylamino-3, nitro-4)phénoxyéthanol,
le (N-méthylamino-3, nitro-4) phényl, β,γ-dihydroxypropyléther,
la N,N'-(β-hydroxyéthyl)nitro paraphénylènediamine,
la nitro-3, N'-méthylamino-4, N,N-(di-β-hydroxyéthyl)aniline.

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

Ces compositions sont appliquées sur les fibres kératiniques pendant un temps de pose de 5 à 40 minutes, puis les fibres sont rincées, éventuellement lavées, rincées à nouveau et séchées.

Ces compositions peuvent également être mises en œuvre sous forme de lotions capillaires de mise en plis destinées tout à la fois à conférer aux cheveux une légère coloration 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 compositions. Ces résines cosmétiques entrent dans les compositions de l'invention à raison de 1 à 3% en poids et de préférence de 1 à 2% en poids sur la base du poids total de la composition.

Lorsque les compositions constituent des teintures d'oxydation, 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), des précurseurs de colorants par oxydation.

Elles peuvent contenir par exemple des paraphénylènediamines telles que: la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la diméthyl-2,6 paraphénylènediamine, la diméthyl-2,6 méthoxy-3 paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la N,N-di(β-hydroxyéthyl) amino-4 aniline, la N,N-(éthyl, carbamyl-méthyl) 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 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 tels que la résorcine, la méthyl-2 résorcine, les métaaminophénols tels que: le métaaminophénol, le méthyl-2 amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β-hydroxyéthyl) amino-5 phénol, l'hydroxy-6 benzomorpholine et leurs sels, les métaphénylènediamines telles que: le (diamino-2,4) phénoxyéthanol, l' amino-6 benzomorpholine, le [N-(β-hydroxyéthyl) amino-2 amino-4] phénoxyéthanol, le (diamino-2,4)phényl β,γ-dihydroxypropyléther et leurs sels, les métaacylaminophénols, les méta-uréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols tels que: le méthyl-2 acétylamino-5 phénol, le méthyl-2 uréido-5 phénol, le méthyl-2 carbéthoxyamino-5 phénol.

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

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

La titulaire a constaté que les composés conformes à l'invention étaient particulièrement stables dans de telles compositions.

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

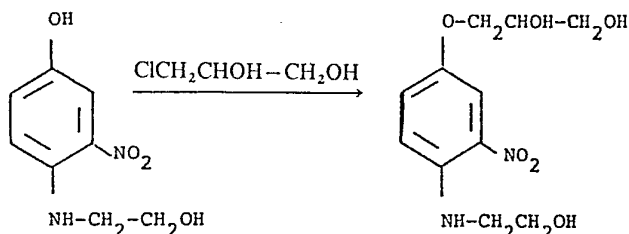
L'agent oxydant est choisi de préférence parmi l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée et les persels. On utilise en particulier une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

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

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

Exemple 1:

Préparation du (nitro-3, N-β-hydroxyéthylamino-4)phényl,β,γ-dihydroxypropyléther



On dissout 0,2 mole (39,6 g) de nitro-3, N-β-hydroxyéthylamino-4 phénol dans 125 ml de solution sodique 2N. A cette solution préalablement chauffée au voisinage de 90° C on ajoute 0,25 mole (27,5 g) de chloro-1 propanediol-2,3. On maintient le chauffage encore 2 heures. Après refroidissement du milieu réactionnel, ce dernier est extrait à l'aide d'acétate d'éthyle. Après évaporation à sec du solvant on obtient 29 g de produit attendu sous forme de cristaux orange. Après recristallisation dans l'isopropanol et séchage sous vide le produit fond à 102° C.

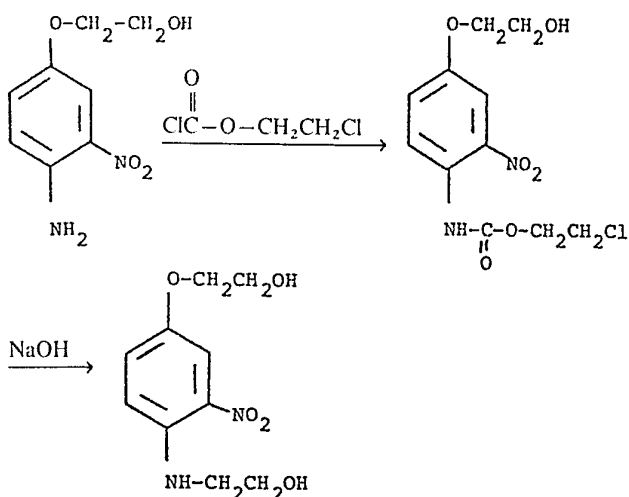
Analyse pour $C_{11}H_{16}N_2O_6$:

Calculé: C 48,52 H 5,92 N 10,29 O 35,26%

Trouvé: C 48,53 H 5,88 N 10,29 O 35,15%

Exemple 2:

Préparation du (nitro-3, N-β-hydroxyéthylamino-4)phénoxyéthanol



1^{re} étape

Préparation du [(nitro-2,β-hydroxyéthoxy-4)phényl]carbamate de β-chloréthyle

La matière première utilisée est le (nitro-3 amino-4) phénoxyéthanol décrit dans l'exemple 1 du brevet français 2.290.186.

On dissout 4 moles (792 g) de (nitro-3, amino-4) phénoxyéthanol dans 1600 ml de dioxanne. On ajoute 2,4 moles (240 g) de carbonate de chaux. On élève la température au voisinage de 90° C puis on introduit peu à peu, sous agitation, 4,8 moles (686 g) de chloroformiate de β-chloréthyle. L'addition terminée, on maintient le chauffage 30 minutes à 90° C. On filtre le milieu réactionnel chaud. Le

filtrat refroidi est dilué par de l'éther de pétrole pour précipiter le produit attendu qui, après recristallisation à l'aide de dioxanne et séchage sous vide, fond à 119° C.

2^e étape

Préparation du (nitro-3, N-β-hydroxyéthylamino-4)phénoxyéthanol

On introduit 0,1 mole (30,45 g) de [(nitro-2, β-hydroxyéthoxy-4)phényl]carbamate de β-chloréthyle dans 62 ml d'eau. On ajoute peu à peu en quelques minutes sous agitation 10 ml de solution sodique 10N. La température monte au voisinage de 60° C. On élève ensuite la température du milieu réactionnel à 70° C puis on ajoute sous agitation 22 ml de solution sodique 10N. On maintient l'agitation 15 minutes à 70° C. Après refroidissement on essore le produit attendu qui, après lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans le méthanol fond à 82° C.

Analyse pour $C_{10}H_{14}O_5N_2$:

Calculé: C 49,58 H 5,33 N 11,57 O 33,03%

Trouvé: C 49,72 H 5,82 N 11,62 O 33,00%

Exemple 3:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β-aminoéthylaniline	0,01 g
[nitro-3, N-β-hydroxyéthylamino-4]phénoxy	
éthanol	0,25 g
Nitro-3, N-méthylamino-4, N',N'-di-β-hydroxyéthyl-aniline	0,2 g
Butoxy-2 éthanol	10 g
Cemulsol NP4	12 g
Cemulsol NP9	15 g
Alcool oléique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
Alcool oléique oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène	1,5 g
Solution d'acide lactique à 10%	0,5 g
Eau q.s.p.	100 g
pH 6,5	

Ce mélange appliqué 20 minutes à 28° C sur des cheveux décolorés au blanc leur confère après rinçage et shampoing une coloration champagne rosé.

Exemple 4:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β-hydroxyéthylaniline	0,11 g
[Nitro-3, N-β-hydroxyéthylamino-4]phényl,β,γ-di-hydroxypropyléther	0,15 g
Nitro-3, N-méthylamino-4, N',N'-dihydroxyéthyl-aniline	0,15 g
Méthyl-2, nitro-6 aniline	0,18 g
Butoxy-2 éthanol	10 g
Alfol C _{16,18}	8 g
Cire de lanette	0,5 g
Cemulsol B	1 g
Diéthanolamide oléique	1,5 g
Solution d'acide lactique à 10%	0,5 g
Eau q.s.p.	100 g
pH 7	

Ce mélange appliqué 35 minutes à 28° C sur des cheveux décolorés au jaune paille leur confère après rinçage et shampoing une coloration châtain cuivré.

Exemple 5:

On prépare la composition tinctoriale suivante:

Méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-β,γ-dihydroxypropyl-aniline	0,2 g
(Nitro-3, N-β-hydroxyéthylamino-4)phénoxyéthanol	0,4 g
Tétraaminoanthraquinone	0,3 g
Carboxyméthylcellulose	2 g

Laurylsulfate d'ammonium 5 g
 Solution aqueuse de monoéthanolamine à 20% 0,1 g
 Eau q.s.p. 100 g
 pH 8

Ce mélange appliqué 20 minutes à 28° C sur des cheveux décolorés au jaune paille leur confère après rinçage et shampooing une coloration châtain cuivre rouge.

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.

Cemulsol NP₄: nonylphénol à 4 moles d'oxyde d'éthylène vendu par Rhône-Poulenc.

Cemulsol NP₉: nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu par Rhône-Poulenc.

Alfol C_{16,18}E (50/50): alcool cétylstéarylique vendu par la société Condéa.

Cire de lanette E: alcool cétylstéarylique partiellement sulfaté vendu par Henkel.

Cemulsol B: huile de ricin éthoxylée vendue par Rhône-Poulenc.

Masquol: sel de sodium de l'acide diéthylène triamine pentacétique.

Cellosize WP 03: hydroxyéthylcellulose vendue par la société Union Carbide.

Remcopal 334: nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la société Gerland.

Remcopal 349: Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la société Gerland.