

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 14661

(54) **Métaphénylènediamines et leur procédé de fabrication, compositions tinctoriales les contenant et procédé de teinture correspondant.**

(51) **Classification internationale (int. Cl.³). C 07 C 93/14; A 61 K 7/13.**

(22) **Date de dépôt 1^{er} juillet 1980.**

(33) (32) (31) **Priorité revendiquée :**

(41) **Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 8-1-1982.**

(71) **Déposant : Société anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France.**

(72) **Invention de : Andrée Bugaut, née Ormancey et Jean-Jacques Vandenbossche.**

(73) **Titulaire : Idem (71)**

(74) **Mandataire : Jacques Peuscet, conseil en brevets,
3, square de Maubeuge, 75009 Paris.**

METAPHENYLENEDIAMINES ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION, COMPOSITIONS TINCTORIALES LES CONTENANT ET PROCEDE DE TEINTURE CORRESPONDANT

La présente invention a trait à de nouvelles métaphénylènediamines, à leur procédé de préparation, à des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques les contenant et à un procédé de teinture de cheveux mettant en oeuvre lesdites compositions tinctoriales.

Dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques, telles que les cheveux ou des fourrures, les métaphénylènediamines jouent un rôle important connu depuis longtemps : elles font partie de la classe des composés couramment appelés "coupleurs". Les coupleurs, en association avec les paraphénylènediamines ou les paraaminophénols -composés appelés "bases d'oxydation"-, donnent, en milieu alcalin oxydant, naissance à des indamines, indoanilines ou indophénols colorés.

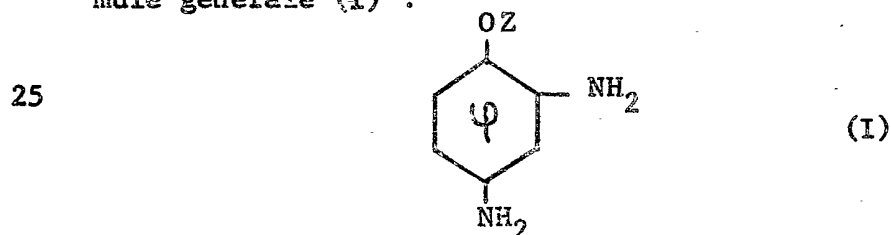
L'association des métaphénylènediamines avec les paraphénylènediamines, en milieu alcalin oxydant et plus particulièrement en présence d'eau oxygénée, donne naissance à des indamines capables de conférer aux fibres kératiniques des colorations bleues très puissantes. De plus, les métaphénylènediamines associées aux paraaminophénols donnent, en milieu alcalin oxydant, des indoanilines qui confèrent aux fibres kératiniques des colorations rouges plus ou moins pourpre. Les métaphénylènediamines jouent donc, en temps que coupleurs, un doublé rôle en teinture capillaire : apport du bleu et/^{apport} du rouge, c'est-à-dire apport de deux couleurs fondamentales indispensables pour obtenir non seulement des noirs et des gris, mais aussi des châains concrés ou cuivrés.

Malgré son rôle important, cette catégorie de coupleurs se trouve jusqu'ici limitée dans la pratique à un nombre très restreint de composés. Ce nombre trop restreint s'explique par le ---- fait que seuls peuvent être retenus pour la teinture des fibres kératiniques les composés permettant d'obtenir des teintures de bonne qualité, c'est-à-dire n'évoluant pas dans

le temps, en particulier ni à la lumière ni aux intempéries. En outre, lorsqu'il s'agit de teintures capillaires, les coupleurs utilisés doivent bénéficier d'une bonne innocuité et, en particulier, doivent être pratiquement non-mutagènes dans le test d'Ames sur *Salmonella Thyphimurium* (TA 1538, TA 98, TA 100, TA 1537 et TA 1535, en l'absence ou en présence de "S9 MIX" activé à l'"Arochlor 1254").

La présente invention a donc pour but de décrire de nouveaux composés chimiques susceptibles de constituer des coupleurs métaphénylènediamines utilisables dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques. Les composés selon l'invention sont particulièrement utilisables en teinture capillaire car non seulement ils possèdent les qualités tinctoriales d'un bon coupleur, mais encore, ils bénéficient d'une bonne innocuité et sont ----- non-mutagènes dans le test d'Ames tel que ci-dessus défini. On a déjà proposé, dans la demande de brevet français 2 362 116, des métaphénylènediamines donnant des résultats satisfaisants en teinture capillaire et l'invention vise à décrire d'autres métaphénylènediamines du même type, ainsi que leur utilisation.

La présente invention a donc pour objet le produit industriel nouveau que constitue un composé chimique de formule générale (I) :



ou bien
formule dans laquelle Z représente/ou radical polyhydroxy-alkyl dont le groupe alkyl comporte de 3 à 6 atomes de carbone, ledit radical comportant 2 ou 3 groupes hydroxy, ou/une chaîne alkyl interrompue par au moins un hétéroatome et comportant au moins un groupe hydroxyl, ladite chaîne alkyl contenant de 4 à 8 atomes de carbone, ou les sels d'acide correspondants.

De préférence, lorsque Z représente une chaîne alkyl interrompue par au moins un hétéroatome, le (ou les) hétéroatome(s) est (ou sont) un (ou des) atome(s) d'oxygène ; le (ou les) groupement(s) hydroxyl de la chaîne alkyl peut (peuvent) se trouver en bout de chaîne ou non.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I) ci-dessus définie. Dans ce procédé, on fait agir sur un sel alcalin de l'acétylamino-2 nitro-4 phénol un dérivé halogéné de formule $X - Z$, X étant un halogène et Z ayant les significations précédemment indiquées pour la définition de la formule (I), de façon à condenser le radical Z sur le noyau avec élimination d'un halogénure alcalin, on réduit ensuite le groupe nitro du produit obtenu et, enfin, on désacétyle le produit pour obtenir le composé de formule (I).

Dans un mode préféré de mise en oeuvre, l'halogène X, qui est utilisé, est le chlore et le métal alcalin est le potassium ; la réduction du groupe nitro s'effectue en solution alcoolique, au reflux, par le zinc en poudre en présence de chlorure d'ammonium.

On peut également, pour obtenir les composés de formule (I) utiliser comme matière de départ les composés dinitro correspondants, qui sont décrits dans la publication "REC. TRAV. CHIM. PAYS BAS, R65 711 28 (1946)" et procéder à une réduction des deux groupes nitro.

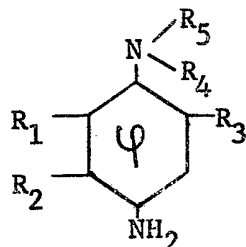
La présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et en particulier pour cheveux, ladite composition contenant, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins une base d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle contient, en tant que coupleur, au moins un composé de formule (I) ou un sel d'acide correspondant.

De façon générale, les métaphénylènediamines de formule (I) sont présentes dans la composition tinctoriale selon l'invention dans une proportion comprise entre 0,001 et 2,85 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les métaphénylènediamines selon l'invention peuvent être incorporées dans des compositions tinctoriales avec des bases d'oxydation constituées par :

A- Les paraphénylènediamines de formule générale (II) :

5

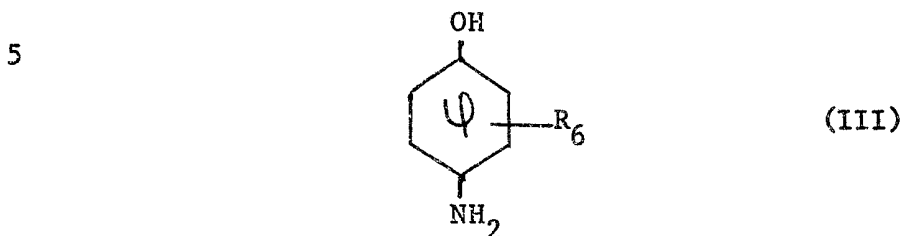


(II)

- 10 ou les sels d'acide correspondants, formule dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical alcoxy ayant de 1 à 2 atomes de carbone, R_4 et R_5 sont identiques ou différents et représentent un
- 15 atome d'hydrogène, un radical alkyl, hydroxyalkyl, alcoxyalkyl, dans lequel le groupe alcoxy comporte de 1 à 2 atomes de carbone, carbamylalkyl, mésylaminoalkyl, acétylaminoalkyl, uréidoalkyl, carbéthoxyaminoalkyl, aminoalkyl, monoalkylaminoalkyl, dialkylaminoalkyl, pipéridinoalkyl, morpholinoalkyl,
- 20 les groupes alkyl dans R_4 et R_5 ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R_4 et R_5 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils se rattachent un groupement pipéridino ou

morpholino, sous réserve que R_1 et R_3 représentent un atome d'hydrogène, lorsque R_4 et R_5 ne représentent pas un atome d'hydrogène.

B - Les paraaminophénols de formule générale (III) :



10 ou les sels d'acide correspondants, formule dans laquelle R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyl comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène comme, par exemple, le chlore ou le brome.

15 C - Les bases hétérocycliques telles que la diamino-2,5 pyridine, la méthyl-3 amino-7 benzomorpholine et l'amino-5 indole.

On a constaté que l'utilisation des métaphénylènediamines selon l'invention avec au moins une base d'oxydation visée sous A -, B - et C - ci-dessus permet d'obtenir des compositions tinctoriales conférant aux cheveux des nuances de
20 bonne qualité, résistant bien notamment aux lavages.

De façon générale, les coupleurs selon l'invention permettent d'obtenir, avec les paraphénylènediamines, des colorations bleues, plus ou moins riches en vert ou en pourpre,
25 et, avec les paraaminophénols, des colorations rouges. Les compositions tinctoriales selon l'invention pourront donc, avantageusement, contenir à la fois des paraphénylènediamines et des paraaminophénols.

On a constaté que l'on obtenait des résultats particulièrement intéressants en utilisant, dans l'ensemble des
30 composés de formule (I) ou de leurs sels d'acide correspondants, le (diamino-2,4)phényl, β -(β' -hydroxyéthoxy) éthyléther, notamment sous forme de dichlorhydrate et/ou le (diamino-2,4)phényl, β , γ -dihydroxypropyléther, notamment sous forme de
35 dichlorhydrate.

Les compositions tinctoriales faisant l'objet de l'invention peuvent contenir, outre le (ou les) coupleur(s) de formule (I) et la (ou les) base(s) d'oxydation associée(s), les produits suivants pris isolément ou en combinaison :

- 5 1) d'autres coupleurs connus, par exemple la résorcine, la méthyl-2 résorcine, le métaaminophénol, le méthyl-2 amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -hydroxyéthyl)amino-5 phénol, l'hydroxy-6 benzomorpholine, le diméthyl-2,6 acétylamino-3 phénol, le méthyl-2 carbéthoxyamino-5 phénol, le méthoxy-2 carbéthoxy-
10 amino-5 phénol, le méthyl-2 uréido-5 phénol et la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5 ;
- 2) des orthophénylènediamines et des orthoaminophénols comportant éventuellement des substituants sur le noyau ou sur les fonctions amine ou encore l'ortho-diphénol, ces produits,
15 par des mécanismes d'oxydation complexes, pouvant conduire à de nouveaux composés colorés, soit par cyclisation sur eux-mêmes, soit par action sur les paraphénylènediamines ;
- 3) des précurseurs de colorants de la série benzénique comportant sur le noyau au moins trois substituants choisis
20 dans le groupe formé par les groupements hydroxy, méthoxy ou amino tels que le dichlorhydrate de diamino-2,6 hydroquinone, le trichlorhydrate de diamino-2,6 N,N-bis-(éthyl)amino-4 phénol, le dichlorhydrate de diamino-2,4 phénol, le trihydroxy-1,2,4 benzène, le trihydroxy-2,3,5 toluène ou la méthoxy-4 amino-2 N-(β -hydroxyéthyl) aniline ;
25
- 4) des précurseurs de colorant de la série naphtalénique tels que l'hydroxy-2 naphtoquinone-1,4 et l'hydroxy-5 naphtoquinone-1,4.
- 5) des leucodérivés d'indoanilines ou d'indophénols tels que
30 la dihydroxy-4,4' amino-2 méthyl-5 diphénylamine, la dihydroxy-4,4' N-(β -hydroxyéthyl)amino-2 méthyl-5 chloro-2' diphénylamine, la diamino-2,4' hydroxy-4 méthyl-5 diphénylamine, la dihydroxy-2,4 N-(β -méthoxyéthyl)amino-4' diphénylamine, la dihydroxy-2,4 méthyl-5 N-(β -méthoxyéthyl)amino-4' diphényl-
35 amine ;

6) des colorants directs et par exemple ceux choisis dans la classe des colorants nitrés de la série benzénique tels que le N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino-1 nitro-3 N'-méthylamino-4 benzène, le N,N-(méthyl, β -hydroxyéthyl)amino-1 nitro-3 N'-(β -hydroxyéthyl)amino-4 benzène, le N,N-(méthyl, β -hydroxyéthyl)amino-1 nitro-3 N'-méthylamino-4 benzène, le nitro-3 N-(β -hydroxyéthyl)amino-4 anisole, le nitro-3 N-(β -hydroxyéthyl)amino-4 phénol, le (nitro-3 amino-4) phénoxyéthanol, le (nitro-3 N-méthylamino-4) phénoxyéthanol, le N-(β -hydroxyéthyl)amino-2 nitro-5 anisole ;

10 Le pH des compositions tinctoriales selon l'invention est basique, par exemple compris entre 8 et 11,5. Parmi les agents d'alcalinisation qui peuvent être utilisés, on peut mentionner l'ammoniaque, les alkylamines telles que l'éthylamine ou la triéthylamine, les alcanolamines telles que la
15 mono, la di ou la tri-éthanolamine, les alkyl-alcanolamines telles que la méthyl-diéthanolamine, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les carbonates de sodium, de potassium ou d'ammonium. Parmi les agents d'acidification qui peuvent être
20 utilisés, on peut mentionner l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique et l'acide phosphorique.

Le support cosmétiquement acceptable, qui est associé aux base(s), coupleur(s), et éventuellement colorant(s) direct(s) de la composition peut comprendre, outre de l'eau, des agents tensio-actifs, des solvants organiques, des produits épaississants, des agents anti-oxydants, des agents de
25 pénétration, des agents moussants, des agents séquestrants, des produits filmogènes, des agents de traitement et des parfums.

On peut ----- ajouter à la composition selon l'in-
30 vention des agents tensio-actifs, anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leur mélange. Parmi les agents tensio-actifs particulièrement utilisables, on peut mentionner les alkylbenzène-sulfonates, les alkylnaphtalène-sulfonates, les sulfates, éther-sulfates et sulfonates d'alcools gras,
35 les sels d'ammonium quaternaires tels que le bromure de

triméthyl-cétylammonium, le bromure de cétyl-pyridinium, les diéthanolamides d'acides gras, les acides et les alcools polyoxyéthylénés ou polyglycérolés et les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés. De préférence, les tensio-actifs sont présents dans la composition selon l'invention en une proportion comprise entre 0,5 et 55 % en poids et, avantageusement, entre 4 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

On peut également ajouter, dans la composition selon l'invention, des solvants organiques pour solubiliser des composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi les solvants que l'on peut avantageusement utiliser, on peut mentionner, à titre d'exemple, l'éthanol, l'isopropanol, la glycérine, des glycols et leurs éthers comme le butoxy-2 éthanol, l'éthylène-glycol, le propylèneglycol, le monoéthyl-éther et le monométhyléther du diéthylèneglycol et des solvants analogues. Les solvants peuvent être avantageusement présents dans la composition en une proportion allant de 1 à 40 % en poids et, de préférence, comprise entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les produits épaississants, que l'on peut ajouter dans la composition selon l'invention, peuvent avantageusement être pris dans le groupe formé par l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, le sel de sodium de la carboxyméthylcellulose et les polymères d'acide acrylique ; on peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. De préférence, les agents épaississants sont présents en une proportion comprise entre 0,5 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition et, avantageusement, entre 0,5 et 3 % en poids.

Les agents anti-oxydants, que l'on peut ajouter à la composition selon l'invention, peuvent avantageusement être pris dans le groupe formé par le sulfite de sodium, l'acide

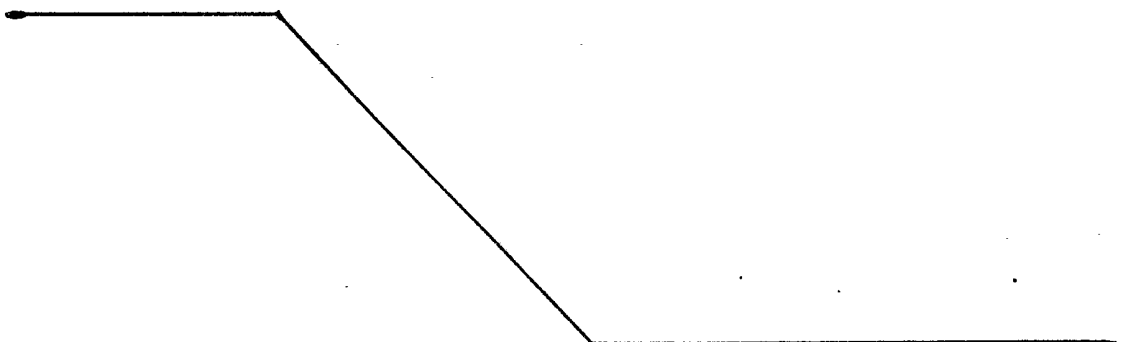
thioglycolique, l'acide mercapto-succinique, le bisulfite de sodium, l'acide ascorbique et l'hydroquinone. Ces agents anti-oxydants peuvent être présents dans la composition dans une proportion comprise entre 0,05 et 1,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition tinctoriale selon l'invention contient, au moment de l'emploi, des agents d'oxydation tels que l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée ou des persels, tels que le persulfate d'ammonium.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous forme de liquide, de crème, de gel, d'aérosol ou sous toute autre forme appropriée, pour réaliser une teinture de fibres kératiniques.

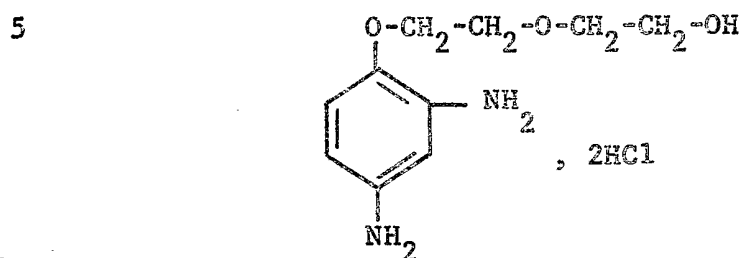
La présente invention a également pour objet un procédé de teinture de cheveux, caractérisé par le fait que l'on mélange une composition selon l'invention avec un agent oxydant, qu'on applique alors ledit mélange sur les cheveux, qu'on laisse agir le mélange sur les cheveux pendant un temps compris entre 5 et 45 mn, que l'on rince, qu'éventuellement on lave au shampooing et on rince à nouveau, et que l'on sèche les cheveux.

Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire maintenant, à titre d'exemples purement illustratifs et non limitatifs, plusieurs modes de mise en oeuvre.

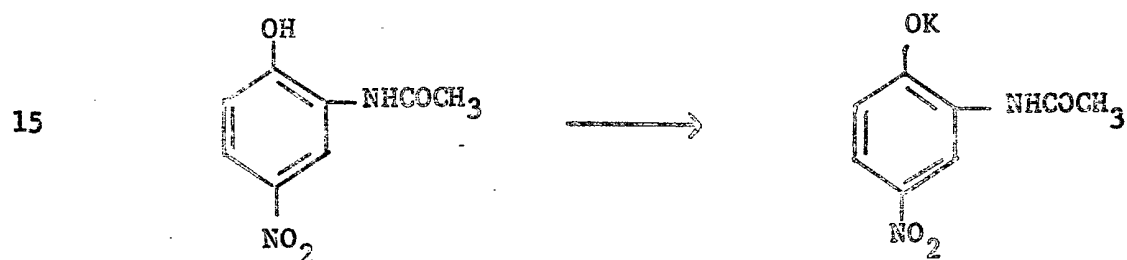


Exemple 1 : Préparation du dichlorhydrate de (diamino-2,4) phényl β -(β' -hydroxyéthoxy) éthyléther

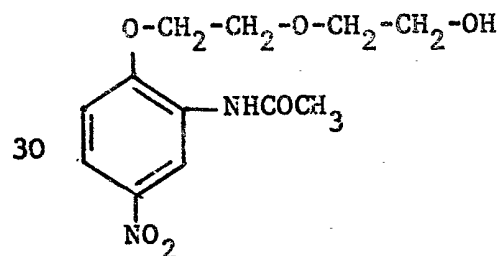
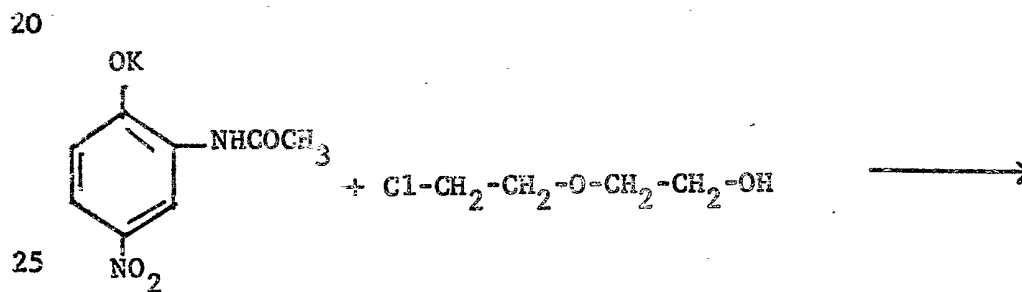
Le composé préparé a la formule suivante :

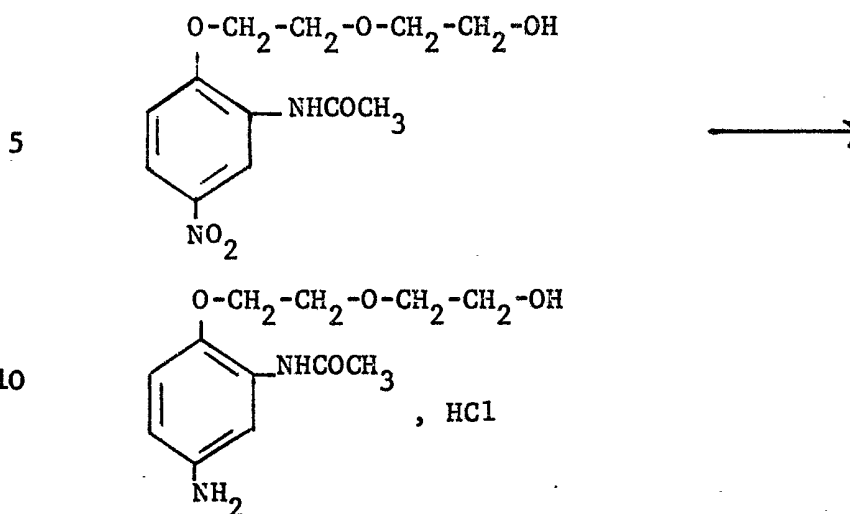
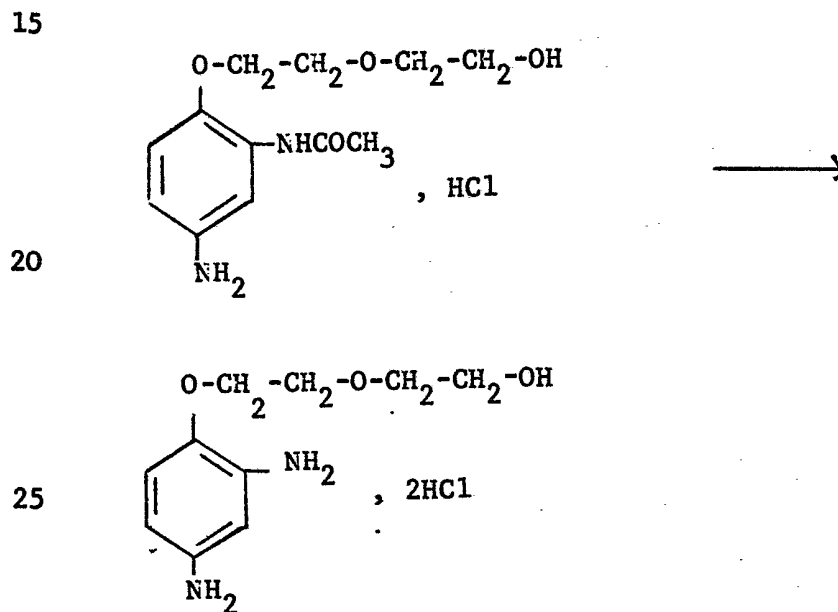


Première phase :



Deuxième phase :



Troisième phase :Quatrième phase :

30 Première étape : Préparation du sel de potassium de 1'acétyl-
amino-2 nitro-4 phénol

2150 ml d'éthanol contenant en solution 1,89 mole (133 g) de potasse à 80 % sont refroidis à -10°C ; puis on ajoute peu à peu, sous agitation et tout en maintenant la température en dessous de 5°C, 1,89 mole (371 g) d'acétylamino-2
 35 nitro-4 phénol. Le sel de potassium précipite. On essore le

produit, on le lave à l'éthanol et on le sèche sous vide à 50°C.

Deuxième étape : Préparation de 1'(acétylamino-2 nitro-4) phényl β -(β' -hydroxyéthoxy) éthyléther

5 On introduit 0,5 mole (117 g) du sel de potassium de 1'acétylamino-2 nitro-4 phénol dans 500 ml de diméthylformamide ; puis on ajoute, sous agitation, 0,6 mole (64 ml) de monochlorhydrine de diéthylèneglycol. Le mélange est maintenu pendant 8 heures sous agitation à une température voisine de 10 100°C puis versé dans deux litres d'eau glacée. Le produit brut est essoré ; il est lavé à l'eau, puis avec une solution sodique normale glacée, et enfin à l'eau. Après séchage sous vide et recristallisation dans l'éthanol, le produit attendu fond à 152°C.

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

Analyse	Calculé pour $C_{12} H_{16} N_2 O_6$	Trouvé
20 C%	50,70	50,88
H%	5,67	5,64
N %	9,86	9,74
O %	33,77	33,90

25 Troisième étape : Préparation du monochlorhydrate d'(acétylamino-2 amino-4) phényl β -(β' -hydroxyéthoxy) éthyléther

On porte au reflux, sous agitation, 400 ml d'éthanol (à 96°) additionnés de 75 ml d'eau, 10 g de chlorure d'ammonium et 200 g de zinc en poudre; puis on ajoute, peu à peu 30 tout en maintenant l'agitation, 0,32 mole (91 g) d'(acétylamino-2 nitro-4) phényl β -(β' -hydroxyéthoxy) éthyléther. Après chaque addition, le milieu réactionnel se décolore très rapidement. L'addition du dérivé nitré terminée, on maintient le chauffage pendant une dizaine de minutes puis on filtre le 35 milieu réactionnel en recueillant le filtrat dans 30 ml

d'éthanol (à 96°) additionnés de 34 ml d'acide chlorhydrique à 36 % et préalablement refroidis à l'aide d'un mélange carboglace-éthanol. Le produit attendu cristallise sous forme de chlorhydrate. Il est essoré, lavé avec un peu d'éthanol absolu préalablement refroidi à -10°C, puis séché sous vide à 55°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

10	Analyse	Calculé pour $C_{12} H_{18} N_2 O_4, HCl$	Trouvé
	C%	49,57	49,56
	H%	6,58	6,50
	N%	9,63	9,48
15	O%	22,01	21,83
	Cl%	12,19	12,30

Quatrième étape : Préparation du dichlorhydrate de (diamino-2,4) phényl β -(β' -hydroxyéthoxy) éthyléther

20 On chauffe au reflux, sous agitation, 0,25 mole (70,9 g) de monochlorhydrate d'(acétylamino-2 amino-4) phényl β -(β' -hydroxyéthoxy) éthyléther dans 210 ml d'éthanol absolu saturé de gaz chlorhydrique. Après 10 mn de chauffage, la dissolution est totale puis le dichlorhydrate attendu commence à précipiter au bout d'une demi-heure environ. On maintient le chauffage en tout pendant une heure puis on refroidit le milieu réactionnel à 0°C. On essore le dichlorhydrate, le lave avec un peu d'éthanol absolu à 0°C puis le sèche sous vide à 55°C. Il fond avec décomposition entre 180 et 185°C.

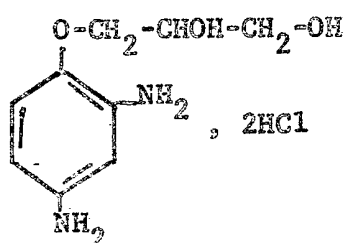
30 L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :



Analyse	Calculé pour $C_{10}H_{16}N_2O_3, 2HCl$	Trouvé
C%	42,12	42,24
H%	6,36	6,39
N%	9,82	9,73
O%	16,83	17,07
Cl%	24,87	24,90-24,94

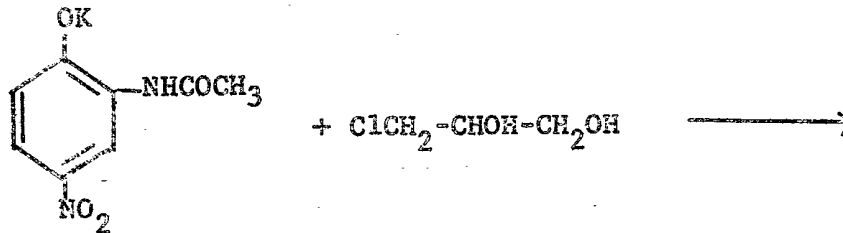
10 Exemple 2 : Préparation du dichlorhydrate de (diamino-2,4)
phényl β,γ -dihydroxypropyléther

15



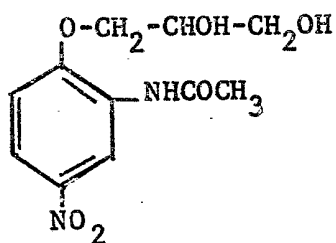
Première phase :

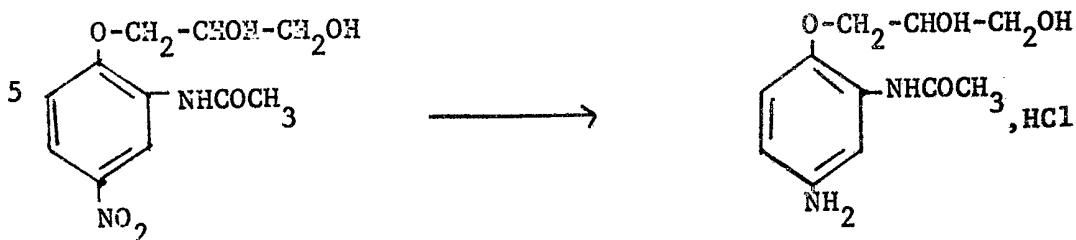
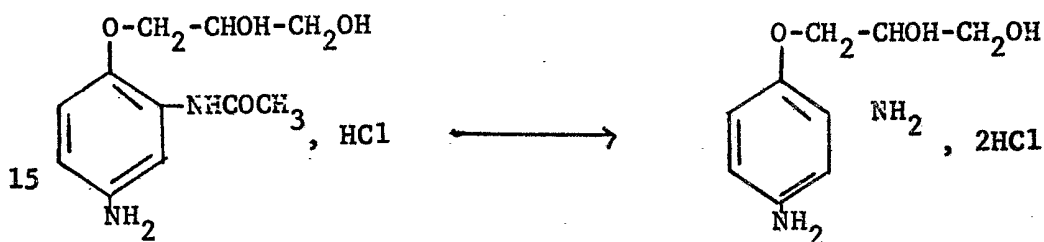
20



25

30



Deuxième phase :10 Troisième phase :

Première étape : Préparation de 1'(acétylamino-2 nitro-4) phényl β,γ-dihydroxypropyléther

- 20 On introduit 0,2 mole (46,8 g) de sel de potassium de 1'acétylamino-2 nitro-4 phénol dans 100 ml de chloro-1 propa-
nediol-2,3 additionnés de 20 ml d'eau. On chauffe le mélange
pendant 10 heures au bain-marie bouillant. On ajoute 0,1 mole
(13,8 g) de carbonate de potassium puis on prolonge le chauff-
25 fage pendant six heures. Après refroidissement et élimina-
tion des sels minéraux par filtration, on ajoute 250 ml d'é-
thanol (à 96°) au filtrat puis on le refroidit pendant une
nuit à 0°C. Le produit attendu cristallise. On l'essore ; on
le lave à l'éthanol, puis avec une solution sodique normale,
30 puis à l'eau.

Après deux recristallisations dans l'éthanol et sé-
chage sous vide à 55°C, le produit fond à 142°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_{11} H_{14} N_2 O_6$	Trouvé
C%	48,89	48,77
H%	5,22	5,15
N%	10,37	10,44
O%	35,52	35,32-35,46

Deuxième étape : Préparation du chlorhydrate d'(acétylamino-2 amino-4) phényl β,γ -dihydroxypropyléther

On porte au reflux, sous agitation, 17 ml d'éthanol (à 96°) additionnés de 2,5 ml d'eau, 0,4 g de chlorure d'ammonium et 8 g de zinc en poudre ; puis on ajoute, peu à peu tout en maintenant l'agitation, $1,33 \times 10^{-2}$ mole (3,6 g) d'(acétylamino-2 nitro-4) phényl β,γ -dihydroxypropyléther. L'addition terminée, le milieu réactionnel étant décoloré, on filtre ce dernier en recueillant le filtrat dans 1,5 ml d'éthanol (à 96°) additionné de 1,5 ml d'acide chlorhydrique à 36 % en refroidissant à l'aide d'un mélange éthanol-carbo-
glace. Dans le filtrat refroidi, le produit attendu cristallise sous forme de chlorhydrate. Il est essoré, lavé avec un peu d'éthanol absolu préalablement refroidi, puis séché sous vide à 55°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

Analyse	Calculé pour $C_{11} H_{16} N_2 O_4 HCl$	Trouvé
C%	47,74	47,86
H%	6,19	6,26
N%	10,12	10,16
O%	23,13	23,08
Cl%	12,81	12,90

Troisième étape : Préparation du dichlorhydrate de (diamino-2,4) phényl β,γ -dihydroxypropyléther

On introduit 0,195 mole (54 g) du chlorhydrate d'(acétylamino-2 amino-4) phényl β,γ -dihydroxypropyléther dans 270 ml d'éthanol absolu saturé de gaz chlorhydrique et additionnés de 54 ml de solution chlorhydrique 12 N. On chauffe le milieu réactionnel, sous agitation, pendant une heure au voisinage de 100°C. On essore le dichlorhydrate attendu, qui est insoluble dans le milieu réactionnel chaud. Le produit est lavé avec un peu d'éthanolabsolu saturé de gaz chlorhydrique puis à l'acétone. Après séchage sous vide à 55°C, il fond avec décomposition entre 210 et 215°C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

15

20

Analyse	Calculé pour $C_9 H_{14} N_2 O_3, 2HCl$	Trouvé
C%	39,86	39,96
H%	5,95	6,04
N%	10,33	10,28
O%	17,70	17,64
Cl%	26,15	26,23

Exemple 3 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Composé de l'exemple 1.....	2,85	g
	Paraphénylènediamine.....	1,08	g
5	Nonylphénol oxyéthyléné à quatre moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "CEMULSOL NP4" par la société "RHONE POULENC".	21	g
	Nonylphénol oxyéthyléné à neuf moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "CEMULSOL NP9" par la société "RHONE POULENC".	24	g
10	Acide oléique.....	4	g
	Butoxy-2 éthanol.....	3	g
	Ethanol (à 96°).....	10	g
	Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique vendu sous la dénomination "MASQUOL DTPA".....	2,5	g
15	Acide thioglycolique.....	0,6	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	10	g
	Eau...qsp.....	100	g

20 Le pH de la composition est égal à 9,7.

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

Ce mélange, appliqué pendant 25 mn à 28°C sur des cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration bleu-noir.

25

Exemple 4 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Composé de l'exemple 2.....	0,0067	g
	Paraphénylènediamine.....	0,0027	g
30	Butoxy-2 éthanol.....	8	g
	Carboxyméthylcellulose.....	2	g
	laurylsulfate d'ammonium.....	5	g
	Acétate d'ammonium.....	1	g
	Propylèneglycol.....	8	g

Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique vendu sous la dénomination

"MASQUOL DTPA".....	2	g
Acide thioglycolique.....	0,4	g
5 Ammoniaque (à 22°B).....	5	g
Eau...qsp.....	100	g

Le pH de la composition est égal à 10,1.

Au moment de l'emploi, on ajoute 50 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

- 10 Ce mélange, appliqué pendant 30 mn à 28°C sur des cheveux préalablement décolorés au blanc, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration argent clair bleuté.

Exemple 5 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

15	Composé de l'exemple 2.....	0,542	g
	Paraaminophénol.....	0,218	g
	Polymère de l'acide acrylique ayant un poids moléculaire de 2 à 3 millions, vendu sous la dénomination "CARBOPOL 934" par la société "GOODRICH		
20	CHEMICAL CO".....	1,5	g
	Ethanol.....	11	g
	Butoxy-2 éthanol.....	5	g
	Bromure de triméthylcétylammonium.....	1	g
	Acide éthylène-diamine-tétraacétique vendu sous		
25	la dénomination "TRILON B".....	0,1	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	10	g
	Acide thioglycolique.....	0,2	g
	Eau...qsp.....	100	g

Le pH de la composition est égal à 10,2.

- 30 Au moment de l'emploi, on ajoute 80 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Ce mélange, appliqué pendant 25 mn à 28°C sur des cheveux naturellement blancs à 90 %, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration rouge sombre.

Exemple 6 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Composé de l'exemple 1.....	1,42	g
	Paraaminophénol.....	0,55	g
5	Butoxy-2 éthanol.....	8	g
	Propylèneglycol.....	8	g
	Carboxyméthylcellulose.....	2	g
	Laurylsulfate d'ammonium.....	5	g
10	Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique vendu sous la dénomination "MASQUOL DTPA".....	2	g
	Acide thioglycolique.....	0,4	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	10	g
	Eau...qsp.....	100	g

15 Le pH de la composition est égal à 10.

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

20 Ce mélange, appliqué pendant 30 mn à 25°C sur des cheveux naturellement blancs à 90 %, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration cuivre rouge.

Exemple 7 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Composé de l'exemple 2.....	0,271	g
	Dichlorhydrate de N-β-méthoxyéthylamino-4		
25	aniline.....	0,239	g
	Nonylphénol oxyéthyléné à quatre moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "CEMULSOL NP4" par la société "RHONE POULENC"..	12	g
	Nonylphénol oxyéthyléné à neuf moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "CEMULSOL NP9" par la société "RHONE POULENC"..	15	g
30	oxyéthyléné		
	Alcool oléique/à deux moles d'oxyde d'éthylène. oxyéthyléné	1,5	g
	Alcool oléique/à quatre moles d'oxyde d'éthylène.....	1,5	g

	Propylèneglycol.....	6	g
	Acide éthylène-diamine-tétraacétique vendu sous la dénomination "TRILON B".....	0,12	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	11	g
5	Acide thioglycolique.....	0,6	g
	Eau...qsp.....	100	g

Le pH de la composition est égal à 10,4.

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

- 10 Ce mélange, appliqué pendant 20 mn à 25°C sur des cheveux naturellement blancs à 90 %, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration bleu franc.

Exemple 8 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

15	Composé de l'exemple 1.....	0,285	g
	Dichlorhydrate de diméthyl-2,6 paraphénylène- diamine.....	0,209	g
	Alcool oléique oxyéthyléné à deux moles d'oxy- de d'éthylène.....	4,5	g
20	Alcool oléique oxyéthyléné à quatre moles d'oxyde d'éthylène.....	4,5	g
	Amine oléique oxyéthylénée à douze moles d'oxyde d'éthylène vendue sous le nom de "ETHOMEEN TO ₁₂ " par la société "ARMOUR HESS"..	4,5	g
25	Diéthanolamides d'acides gras de coprah.....	9	g
	Propylèneglycol.....	4	g
	Butoxy-2 éthanol.....	8	g
	Ethanol (à 96°).....	6	g
	Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine- pentaacétique vendu sous la dénomination "MASQUOL DTPA".....	2	g
	Hydroquinone.....	0,15	g
	Solution de bisulfite de sodium (à 35°B).....	1,3	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	5	g
35	Eau...qsp.....	100	g

Le pH de la composition est égal à 10.

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

Ce mélange, appliqué pendant 30 mn à 28°C sur des cheveux préalablement décolorés au blanc, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration bleu intense légèrement pourpre.

Exemple 9 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

10	Composé de l'exemple 1.....	0,012	g
	Paraphénylènediamine.....	0,103	g
	Dichlorhydrate de diméthyl-2,6 paraphénylè- nediamine.....	0,0502	g
	Paraaminophénol.....	0,155	g
15	Méthyl-2 résorcine.....	0,19	g
	Métaaminophénol.....	0,12	g
	Phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5.....	0,09	g
	(N-méthylamino-3 nitro-4) phénoxyéthanol....	0,2	g
	Nonylphénol oxyéthyléné à quatre moles d'o- xyde d'éthylène vendu sous la dénomination "CEMULSOL NP4" par la société "RHONE POULENC"	12	g
	Nonylphénol oxyéthyléné à neuf moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "CEMULSOL NP9" par la société "RHONE POULENC"	15	g
25	Alcool oléique oxyéthyléné à deux moles d'oxyde d'éthylène.....	1,5	g
	Alcool oléique oxyéthyléné à quatre moles d'oxyde d'éthylène.....	1,5	g
	Propylèneglycol.....	6	g
30	Acide éthylène-diamine-tétraacétique vendu sous la dénomination "TRILON B".....	0,12	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	11	g
	Acide mercaptosuccinique.....	0,2	g
	Eau...qsp.....	100	g

35 Le pH de la composition est égal à 10,4.

Au moment de l'emploi, on ajoute 75 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Ce mélange, appliqué pendant 25 mn à 30°C sur des cheveux préalablement décolorés au blanc, leur confère, après
5 rinçage et shampooing, une coloration sable doré.

Exemple 10 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Composé de l'exemple 2.....	0,065	g
	Paraphénylènediamine.....	0,2	g
10	Paraaminophénol.....	0,4	g
	Sulfate de N-méthylparaaminophénol.....	0,31	g
	Méthyl-2 résorcine.....	0,3	g
	Métaaminophénol.....	0,405	g
	Méthyl-2 N-β-hydroxyéthylamino-5 phénol.....	0,08	g
15	(N-méthylamino-3 nitro-4) phénoxyéthanol.....	0,5	g
	Alcool oléique oxyéthyléné à deux moles d'oxyde d'éthylène.....	4,5	g
	Alcool oléique oxyéthyléné à quatre moles d'oxyde d'éthylène.....	4,5	g
20	Amine oléique oxyéthylénée à deux moles d'oxyde d'éthylène vendue sous le nom de "ETHOMEEN TO ₁₂ " par la société "ARMOUR HESS".	4,5	g
	Diéthanolamides d'acides gras de coprah.....	9	g
	Propylèneglycol.....	4	g
25	Butoxy-2 éthanol.....	8	g
	Ethanol (à 96°).....	6	g
	Sel pentasodique de l'acide diéthylène-tria- mine-pentaacétique vendu sous la dénomination "MASQUOL DTPA".....	2	g
30	Hydroquinone.....	0,15	g
	Solution de bisulfite de sodium (à 35°B).....	1,3	g
	Ammoniaque(à 22°B).....	8	g
	Eau...qsp.....	100	g

Le pH de la composition est égal à 10,5.

Au moment de l'emploi, on ajoute 80 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Ce mélange, appliqué pendant 35 mn à 30°C sur des cheveux préalablement décolorés au blond paille, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration chatain moyen à reflets cuivrés.

Exemple 11 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Composé de l'exemple 1.....	0,52	g
10	Paraphénylènediamine.....	0,6	g
	Paraaminophénol.....	0,8	g
	Dichlorhydrate de N,N-di- β -hydroxyéthylamino-4 aniline.....	1	g
	Métaaminophénol.....	0,5	g
15	Résorcine.....	1,54	g
	Nitro-3 amino-4 phénol.....	0,6	g
	Alcool oléique oxyéthyléné à deux moles d'oxyde d'éthylène.....	4,5	g
20	Alcool oléique oxyéthyléné à quatre moles d'oxyde d'éthylène.....	4,5	g
	Amine oléique oxyéthylénée à douze moles d'oxy- de d'éthylène vendue sous le nom de "ETHOMEEN TO ₁₂ " par la société "ARMOUR HESS"...	4,5	g
	Diéthanolamides d'acides gras de coprah.....	9	g
25	Propylèneglycol.....	4	g
	Butoxy-2 éthanol.....	8	g
	Ethanol (à 96°).....	6	g
	Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine- pentaacétique vendu sous la dénomination "MASQUOL DTPA".....	2	g
30	Acide thioglycolique.....	0,5	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	10	g
	Eau...qsp.....	100	g

Le pH de la composition est égal à 10,3.

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

Ce mélange, appliqué pendant 30 mn à 28°C sur des cheveux décolorés au blond foncé, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration brune.

Exemple 12 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Composé de l'exemple 2.....	0,04	g
	Paraphénylènediamine.....	0,955	g
10	Orthoaminophénol.....	0,375	g
	Résorcine.....	0,09	g
	Métaaminophénol.....	0,155	g
	Méthyl-2 N- 8 -hydroxyéthylamino-5 phénol.....	1,12	g
	Alcool cétylstéarylique vendu sous la dénomina-		
15	tion "ALFOL C16/18 E" par la société "CONDEA".	19	g
	2-octyl dodécanol vendu sous le nom "EUTANOL G"		
	par la société "HENKEL".....	4,5	g
	Alcool cétylstéarylique à quinze moles d'oxy-		
	de d'éthylène vendu sous le nom de "MERGITAL		
20	CS 15/E" par la société "HENKEL".....	2,5	g
	Laurylsulfate d'ammonium à 30 % de matière		
	active.....	12	g
	Polymère constitué à base de motifs récurrents		
	de formule		
25	$\left(\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} (\text{CH}_2)_3 \begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} (\text{CH}_2)_6 \right)$		
		4	g
	Alcool benzylique.....	2	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	11	g
30	Acide éthylène-diamine-tétraacétique vendu		
	sous la dénomination "TRILON B".....	1	g
	Solution de bisulfite de sodium (d=1,3).....	1,2	g
	Eau...qsp.....	100	g

Le pH de la composition est égal à 10,2.

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

Ce mélange, appliqué pendant 20 mn à 25°C sur des cheveux décolorés au jaune paille, leur confère, après rinçage et shampoing, une coloration pourpre noir.

Exemple 13 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	Composé de l'exemple 1.....	0,1	g
	Paraphénylènediamine.....	0,31	g
10	Paraaminophénol.....	0,4	g
	Sulfate de N-méthylamino-4 phénol.....	0,4	g
	Résorcine.....	0,5	g
	Métaaminophénol.....	0,3	g
	Méthyl-2 N-β-hydroxyéthylamino-5 phénol.....	0,41	g
15	Isopropyl-2 nitro-6 aniline.....	0,81	g
	Alcool cétylstéarylique vendu sous la dénomination "ALFOL C16/18 E" par la société "CONDEA".....	8	g
20	Sulfate cétylstéarylique de sodium vendu sous la dénomination "CIRE DE LANETTE E" par la société "HENKEL".....	0,5	g
	Huile de ricin éthoxylée vendue sous la dénomination "CEMULSOL B" par la société "RHONE POULENC".....	1	g
25	Diéthanolamide oléique.....	1,5	g
	Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique vendu sous la dénomination "MASQUOL DTPA".....	2,5	g
	Acide thioglycolique.....	0,5	g
30	Hydroquinone.....	0,15	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	11	g
	Eau...qsp.....	100	g

Le pH de la composition est égal à 10,4.

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

Ce mélange, appliqué pendant 30 mn à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration chatain moyen cuivré.

Exemple 14 :

5	On prépare la composition tinctoriale suivante :		
	Composé de l'exemple 1.....	0,0143	g
	Dichlorhydrate de N- β -méthoxyéthylamino-4 aniline.....	0,0120	g
	Polymère de l'acide acrylique ayant un poids moléculaire de 2 à 3 millions vendu sous la dé- nomination "CARBOPOL 934" par la société "GOODRICH CHEMICAL CO".....	1,5	g
10	Ethanol (à 96°).....	11	g
	Butoxy-2 éthanol.....	5	g
15	Bromure de triméthylcétylammonium.....	1	g
	Acide éthylène-diamine-tétraacétique vendu sous la dénomination "TRILON B".....	0,1	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	10	g
	Acide thioglycolique.....	0,2	g
20	Eau...qsp.....	100	g

Le pH de la composition est égal à 10,2.

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

Ce mélange, appliqué pendant 30 mn à 30°C sur des cheveux décolorés au blanc, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration bleu turquoise clair argenté.

Exemple 15 :

	On prépare la composition tinctoriale suivante :		
	Composé de l'exemple 1.....	0,055	g
30	Paraphénylènediamine.....	0,058	g
	Paraaminophénol.....	0,5	g
	Résorcine.....	0,4	g
	Métaaminophénol.....	0,103	g
	Méthyl-2 N- β -hydroxyéthylamino-5 phénol.....	0,05	g

Nitro-3 N-méthylamino-4 N,N-di- β -hydroxy-éthylaniline.....			0,31	g
Nonylphénol oxyéthyléné à quatre moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination				
5	"REMCOPAL 334" par la société "GERLAND".....	12		g
Nonylphénol oxyéthyléné à neuf moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination				
	"REMCOPAL 349" par la société "GERLAND".....	15		g
Alcool oléique oxyéthyléné à deux moles				
10	d'oxyde d'éthylène.....	1,5		g
Alcool oléique oxyéthyléné à quatre moles				
	d'oxyde d'éthylène.....	1,5		g
	Propylèneglycol.....	6		g
	Solution de bisulfite de sodium (à 35°B).....	1,2		g
15	Acide éthylène-diamine-tétraacétique vendu sous la dénomination "TRILON B".....	0,12		g
	Triéthanolamine.....	PH8,5		
	Eau...qsp.....	100		g

20 Au moment de l'emploi, on ajoute 70 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

Ce mélange, appliqué pendant 25 mn à 28°C sur des cheveux décolorés au blanc, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration noisette.

25 Exemple 16 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

Composé de l'exemple 1.....			1,3	g
Paraphénylènediamine.....			1,81	g
Paraaminophénol.....			0,8	g
30	Dichlorhydrate de (diamino-2,4)phénoxyéthanol.	0,2		g
	Méthyl-2 N- β -hydroxyéthylamino-5 phénol.....	0,803		g
	Résorcine.....	0,81		g
	Métaaminophénol.....	0,9		g

	Nonylphénol oxyéthyléné à quatre moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "CEMULSOL NP4" par la société "RHONE POULENC".	21	g
5	Nonylphénol oxyéthyléné à neuf moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "CEMULSOL NP9" par la société "RHONE POULENC".	24	g
	Acide oléique.....	4	g
	Butoxy-2 éthanol.....	3	g
	Ethanol (à 96°).....	10	g
10	Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine pentaacétique vendu sous la dénomination "MASQUOL DTPA".....	2,5	g
	Acide thioglycolique.....	0,6	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	10	g
15	Eau...qsp.....	100	g
	Le pH de la composition est égal à 9,5.		
	Au moment de l'emploi, on ajoute 120 g d'eau oxygénée à 20 volumes.		
	Ce mélange, appliqué pendant 25 mn à 28°C sur des cheveux décolorés au jaune paille, leur confère, après rinçage et shampooing, une coloration noir corbeau.		

Exemple 17 :

	On prépare la composition tinctoriale suivante :		
	Composé de l'exemple 1.....	0,252	g
25	Dichlorhydrate de N- β -méthoxyéthylamino-4 aniline.....	0,6	g
	Dichlorhydrate de diméthyl-2,6 paraphénylène-diamine.....	0,2	g
	Paraaminophénol.....	0,6	g
30	Résorcine.....	0,905	g
	Métaaminophénol.....	0,435	g
	Méthyl-2 N- β -hydroxyéthylamino-5 phénol.....	0,2	g
	Hydroxy-6 benzomorpholine.....	0,435	g
	Méthyl-2 amino-4 nitro-5 phénol.....	0,703	g

Nonylphénol oxyéthyléné à quatre moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination			
	"CEMULSOL NP4" par la société "RHONE POULENC".	12	g
Nonylphénol oxyéthyléné à neuf moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination			
5	"CEMULSOL NP9" par la société "RHONE POULENC".	15	g
	Alcool oléique à deux moles d'oxyde d'éthylène	1,5	g
	Alcool oléique à quatre moles d'oxyde d'éthylène.....	1,5	g
10	Propylèneglycol.....	6	g
Acide éthylène-diamine-tétraacétique vendu sous la dénomination "TRILON B".....			
		0,12	g
	Ammoniaque (à 22°B).....	11	g
	Acide thioglycolique.....	0,6	g
15	Eau...qsp.....	100	g
Le pH de la composition est égal à 9,9.			
Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes.			

Ce mélange, appliqué pendant 30 mn à 30°C sur des cheveux naturellement blancs à 90 % leur confère, après rinçage et shampocing, une coloration chatain clair cuivré.

Exemple 18 :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

Composé de l'exemple 1.....			
		0,306	g
25	Paraphénylènediamine.....	0,307	g
Dichlorhydrate de N- P -méthoxyéthylamino-4 aniline.....			
		0,15	g
	Méthyl-2 résorcine.....	0,405	g
	Méthyl-2 N- P -hydroxyéthylamino-5 phénol.....	0,115	g
30	Dichlorhydrate de (diamino-2,4) phénoxyéthanol	0,106	g
	Amino-2 nitro-3 phénol.....	0,203	g
Alcool cétylstéarylique vendu sous la dénomination "ALFOL C16/18 E" par la société "CONDEA".....			
		8	g

- Sulfate cétylstéarylique de sodium vendu sous la
dénomination "CIRE DE LANETTE E" par la
société "HENKEL"..... 0,5 g
- Huile de ricin éthoxylée vendue sous la
5 dénomination "CEMULSOL B" par la société
"RHONE POULENC"..... 1 g
- Diéthanolamide oléique..... 1,5 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène-
triamine-pentaacétique vendu sous la dénomi-
10 nation "MASQUOL DTPA"..... 2,5 g
- Acide thioglycolique..... 0,5 g
- Hydroquinone..... 0,15 g
- Ammoniaque (à 22°B)..... 11 g
- Eau...qsp..... 100 g
- 15 Le pH de la composition est égal à 10,3.
Au moment de l'emploi, on ajoute 90 g d'eau oxygénée
à 20 volumes.

- Ce mélange, appliqué pendant 25 mn à 25°C sur des
cheveux naturellement blancs à 90 %, leur confère, après
20 rinçage et shampooing, une coloration gris anthracite.

Exemple 19 :

- On prépare la composition tinctoriale suivante :
- Composé de l'exemple 2..... 1,5 g
- Composé de l'exemple 1..... 0,42 g
- 25 Paraphénylènediamine..... 0,62 g
- Dichlorhydrate de N,N-di- β -hydroxyéthyl-
amino-4 aniline..... 0,42 g
- Paraaminophénol..... 0,705 g
- Résorcine..... 0,81 g
- 30 Méthyl-2 N- β -hydroxyéthylamino-5 phénol..... 0,21 g
- Amino-2 nitro-3 phénol..... 0,61 g
- Alcool cétylstéarylique vendu sous la déno-
mination "ALFOL C16/18 E" par la société
"CONDEA"..... 8 g

- Sulfate cétylstéarylique de sodium vendu
sous la dénomination "CIRE DE LANETTE E" par
la société "HENKEL"..... 0,5 g
- 5 Huile de ricin éthoxylée vendue sous la dé-
nomination "CEMULSOL B" par la société
"RHONE POULENC"..... 1 g
- Diéthanolamide oléique..... 1,5 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylène-
triamine-pentaacétique vendu sous la déno-
10 mination "MASQUOL DTPA"..... 2,5 g
- Acide thioglycolique..... 0,5 g
- Hydroquinone..... 0,15 g
- Ammoniaque (à 22°B)..... 11 g
- Eau...qsp..... 100 g
- 15 Le pH de la composition est égal à 10,1.
Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée
à 20 volumes.
- Ce mélange, appliqué pendant 20 mn à 28°C sur des
cheveux naturellement blancs à 90 %, leur confère, après
20 rinçage et shampooing, une coloration brun très sombre.
- Il est bien entendu que les modes de réalisation
ci-dessus référencés ne sont aucunement limitatifs et pour-
ront donner lieu à toutes modifications désirables, sans
sortir pour cela du cadre de l'invention.

Revendications

1 - Composé chimique de formule générale (I) :



10 formule dans laquelle Z représente ou bien un radical polyhydroxyalkyl dont le groupe alkyl comporte de 3 à 6 atomes de carbone, ledit radical comportant 2 ou 3 groupes hydroxy, ou bien une chaîne alkyl interrompue par au moins un hétéroatome et comportant au moins un groupe hydroxyl, ladite chaîne alkyl contenant de 4 à 8 atomes de carbone, ou les sels d'acide correspondants.

15 2 - Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que lorsque Z représente une chaîne alkyl interrompue par au moins un hétéroatome, le (ou les) hétéroatome(s) est (ou sont) un (ou des) atome(s) d'oxygène.

20 3 - Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que Z représente un radical β -(β' -hydroxyéthoxy)éthyl.

4 - Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que Z représente un radical β,γ -dihydroxypropyl.

25 5 - Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on fait agir sur un sel alcalin de l'acétylamino-2 nitro-4 phénol un dérivé halogéné de formule X—Z, X étant un halogène et Z ayant les significations indiquées dans la revendication 1 pour la définition de la formule générale (I), de
30 façon à condenser le radical Z sur le noyau avec élimination d'un halogénure alcalin, on réduit ensuite le groupe nitro du produit obtenu et, enfin, on désacétyle le produit pour obtenir un composé de formule (I) telle qu'indiquée dans la revendication 1.

35 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé par

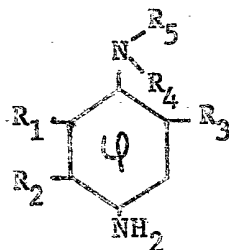
le fait que l'halogène X est le chlore et que le métal alcalin du phénate utilisé comme matière première est le potassium.

7 - Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé par le fait que la réduction du groupe nitro s'effectue en solution alcoolique, au reflux, par le zinc en poudre en présence de chlorure d'ammonium.

8 - Composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux, ladite composition contenant, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins une base d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle contient, en tant que coupleur, au moins un composé de formule (I) ou un sel d'acide correspondant.

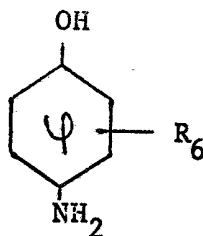
9 - Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les métaphénylènediamines de formule (I) y sont présentes dans une proportion comprise entre 0,001 et 2,85% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 - Composition selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisée par le fait qu'elle contient, comme base d'oxydation, au moins une paraphénylènediamine de formule générale (II) :



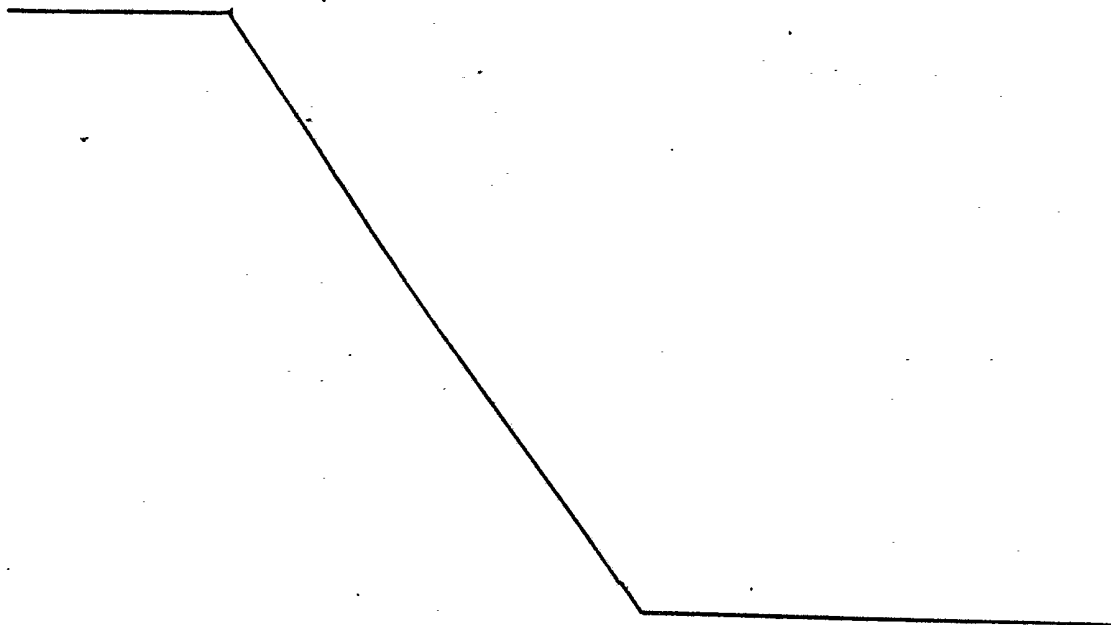
ou les sels d'acide correspondants, formule dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical alcoxy ayant de 1 à 2 atomes de carbone, R_4 et R_5 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyl, hydroxyalkyl, alcoxyalkyl, dans lequel le groupe alcoxy comporte de 1 à 2 atomes de carbone, carbamylalkyl, mésylaminoalkyl, acétylaminoalkyl,

- uréidoalkyl, carbéthoxyaminoalkyl, aminoalkyl, monoalkylami-
noalkyl, dialkylaminoalkyl, pipéridinoalkyl, morpholinoalkyl,
les groupes alkyl dans R_4 et R_5 ayant de 1 à 4 atomes de
carbone, ou bien R_4 et R_5 forment conjointement avec l'atome
5 d'azote auquel ils se rattachent un groupement pipéridino ou
morpholino, sous réserve que R_1 et R_3 représentent un atome
d'hydrogène lorsque R_4 et R_5 ne représentent pas un atome d'hy-
drogène.
11 - Composition selon l'une des revendications 8 à
10, caractérisée par le fait qu'elle contient, comme base
10 d'oxydation, au moins un paraaminophénol de formule générale
(III) :



15

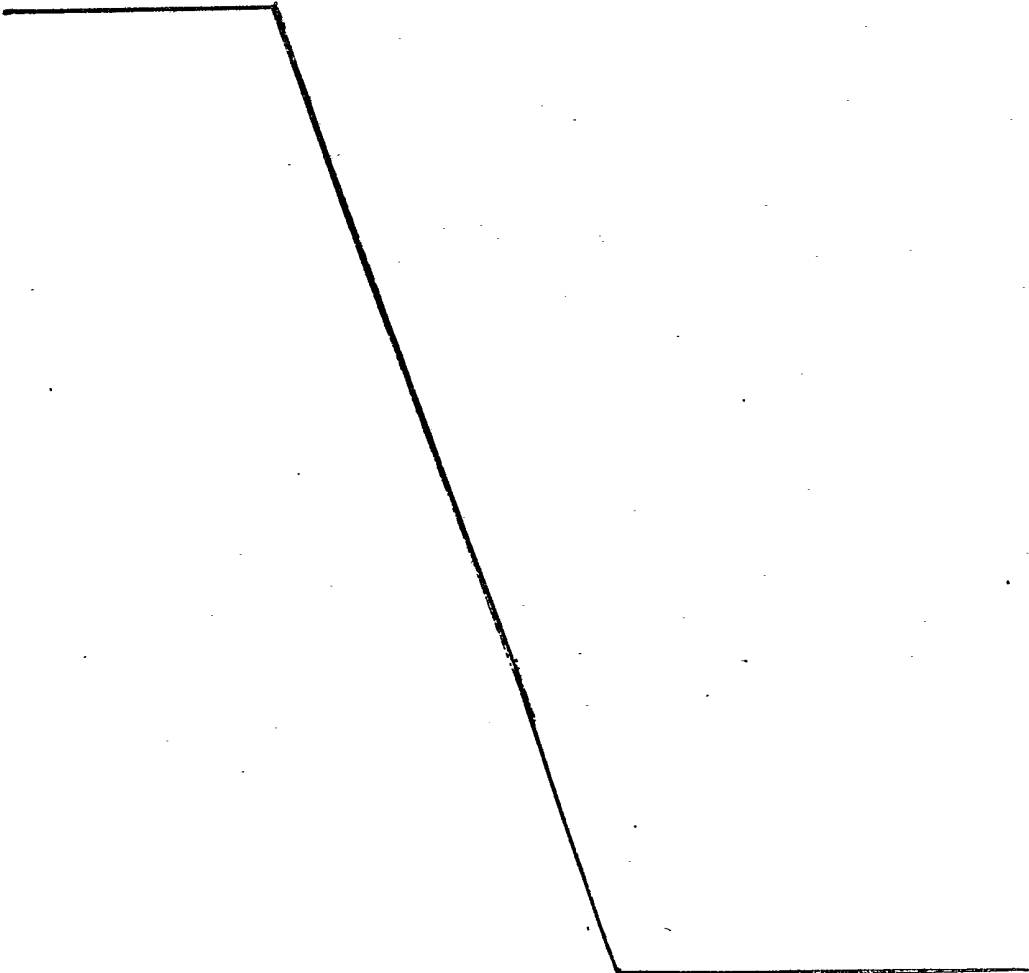
- ou les sels d'acide correspondants, formule dans laquelle R_6
20 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyl comportant
de 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène comme, par
exemple, le chlore ou le brome.



12 - Composition selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient, comme base d'oxydation, au moins une base hétérocyclique.

5 13 - Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait qu'elle contient, comme base d'oxydation, la diamino-2,5 pyridine et/ou la méthyl-3 amino-7 benzomorpholine et/ou l' amino-5 indole.

10 14 - Composition selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur pris dans le groupe formé par la résorcine, la méthyl-2 résorcine, le métaaminophénol, le méthyl-2 amino-5 phénol, le méthyl-2 N-(β -hydroxyéthyl) amino-5 phénol, l'hydroxy-6 benzomorpholine, le diméthyl-2,6 acétylamino-3 phénol, le méthyl-2 carbéthoxyamino-5 phénol, le méthoxy-2 carbéthoxy-
15 amino-5 phénol, le méthyl-2 uréido-5 phénol et la phényl-1



méthyl-3 pyrazolone-5.

15 - Composition selon l'une des revendications 8 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient de l'orthodiphénol ou au moins une orthophénylènediamine ou au moins un orthoaminophénol comportant éventuellement des substituants sur le noyau ou sur les fonctions amine.

16 - Composition selon l'une des revendications 8 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un précurseur de colorant de la série benzénique comportant sur le noyau au moins trois substituants choisis dans les groupements hydroxy, méthoxy ou amino.

17 - Composition selon l'une des revendications 8 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un précurseur de colorant de la série naphthalénique.

18 - Composition selon l'une des revendications 8 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un leucodérivé d'indoaniline, d'indophénol ou d'indamine.

19 - Composition selon l'une des revendications 8 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un colorant direct.

20 - Composition selon l'une des revendications 8 à 19, caractérisée par le fait que son pH est compris entre 8 et 11,5.

21 - Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait qu'elle contient comme agent d'alcalinisation au moins un produit pris dans le groupe formé par l'ammoniaque, les alkylamines, les alcanolamines, les alkylalcanolamines, les hydroxydes de sodium ou de potassium, les carbonates alcalins.

22 - Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent d'acidification pris dans le groupe formé par l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique et l'acide phosphorique.

23 - Composition selon l'une des revendications 8 à

22, caractérisée par le fait que son support cosmétiquement acceptable comprend, outre de l'eau, au moins un produit pris dans le groupe formé par des agents tensio-actifs, des solvants organiques, des produits épaississants, des agents anti-oxydants, des agents de pénétration, des agents moussants, des agents séquestrants, des produits filmogènes, des agents de traitement et des parfums.

24 - Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent tensio-actif pris dans le groupe formé par les alkylbenzène-sulfonates, les alkylnaphtalène-sulfonates, les sulfates, éthersulfates et sulfonates d'alcools gras, les sels d'ammonium quaternaires, les diéthanolamides d'acides gras, les acides et les alcools polyoxyéthylénés ou polyglycérolés et les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés.

25 - Composition selon l'une des revendications 23 ou 24, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,5 à 55 % en poids d'agents tensio-actifs par rapport au poids total de la composition.

26 - Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un solvant organique pris dans le groupe formé par l'éthanol, l'isopropanol, la glycérine, les glycols et leurs éthers, le diéthylène-glycol et ses éthers.

27 - Composition selon l'une des revendications 23 ou 26, caractérisée par le fait qu'elle contient de 1 à 40 % en poids de solvant(s) organique(s) par rapport au poids total de la composition.

28 - Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un produit épaississant pris dans le groupe formé par l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de la cellulose, les polymères d'acide acrylique et la bentonite.

29 - Composition selon l'une des revendications 23 ou

28, caractérisée par le fait qu'elle contient entre 0,5 et 5 % en poids d'agent(s) épaississant(s) par rapport au poids total de la composition.

30 - Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent anti-oxydant pris dans le groupe formé par le sulfite de sodium, l'acidethioglycolique, l'acide mercapto-succinique, le bisulfite de sodium, l'acide ascorbique et l'hydroquinone.

31 - Composition selon l'une des revendications 23 ou 30, caractérisée par le fait qu'elle contient entre 0,05 et 1,5 % d'agent(s) anti-oxydant(s) par rapport au poids total de la composition.

32 - Procédé de teinture de cheveux utilisant une composition tinctoriale selon l'une des revendications 8 à 31, caractérisé par le fait que l'on mélange une composition selon l'une des revendications 8 à 30 avec un agent oxydant, qu'on applique alors ledit mélange sur les cheveux, qu'on laisse agir ledit mélange sur les cheveux pendant un temps compris entre 5 et 45 mn, que l'on rince, qu'éventuellement on lave au shampooing et on rince à nouveau, et que l'on sèche les cheveux.

33 - Procédé selon la revendication 32, caractérisé par le fait que l'agent oxydant mélangé à la composition est pris dans le groupe formé par l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée et des persels.

34 - Procédé selon l'une des revendications 32 ou 33, caractérisé par le fait que la composition mélangée avec l'agent oxydant se présente sous forme de liquide, de crème, de gel ou d'aérosol.