



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 653 253 A5

⑤ Int. Cl.4: 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

⑲ Numéro de la demande: 5910/82	⑦ Titulaire(s): L'OREAL, Paris 8e (FR)
⑳ Date de dépôt: 07.10.1982	
⑳ Priorité(s): 08.10.1981 LU 83686	⑦ Inventeur(s): Monnais, Christian, Neuilly-sur-Seine (FR) Cotteret, Jean, Franconville (FR)
㉔ Brevet délivré le: 31.12.1985	
④ Fascicule du brevet publié le: 31.12.1985	⑦ Mandataire: Kirker & Cie SA, Genève

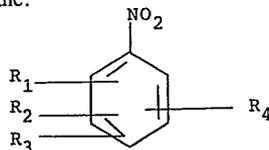
④ **Composition tinctoriale pour fibres kératiniques à base de colorants nitrés benzéniques.**

⑤ On décrit des compositions tinctoriales comprenant au moins un ou plusieurs colorants nitrés benzéniques portant éventuellement un groupement amino directement relié au noyau benzénique et au moins un ou plusieurs colorants nitrés benzéniques à groupement amino extranucléaire, la nuance et la chromaticité de ces deux groupes de colorants étant telle que $\Delta H + \Delta C \leq 4,5$

REVENDEICATIONS

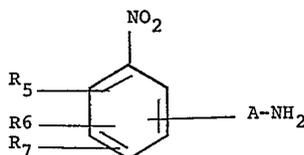
1. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains

a) un colorant ou un groupe de colorants choisis parmi les composés de formule:



dans laquelle R_1 ou R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, amino, alkylamino, $-NH$ -aliphatique- $(X)_m$, dialkyl-amino, $-N$ -(aliphatique- $(X)_m$) $_2$, R_3 désigne hydrogène, OH, alcoxy, O-aliphatique- $(X)_m$, m désigne un nombre entier compris entre 1 et 3, X représente OH, Cl, OCH_3 , OCH_2CH_2OH lorsque $m = 1$ et lorsque m désigne 2 ou 3, X désigne OH, R_4 désigne hydrogène, alkyle, halogène, sous réserve que l'un au moins des substituants R_1 , R_2 , R_3 est différent de hydrogène, et que lorsque R_1 et R_2 sont tous deux différents de hydrogène, alors R_3 désigne hydrogène,

b) au moins un colorant ou un groupe de colorants répondant à la formule:



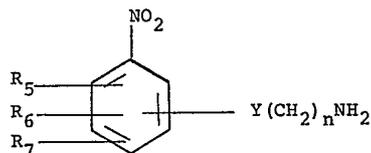
dans laquelle R_5 désigne hydrogène, amino, aminoalkyle, NH-aliphatique- $(X)_m$, N-(alkyle) $_2$, N-(aliphatique- $(X)_m$) $_2$, $NHCH_2CH_2NH_2$, R_6 désigne hydrogène, OH, alcoxy, O-aliphatique- $(X)_m$, $O(CH_2)_nNH_2$, R_7 désigne hydrogène, alkyle, halogène, A désigne $Y-(CH_2)_n-$, $OCH_2CHOH-CH_2-$ ou $CH_2O-CH-CH_2-$

où R_8 désigne hydrogène ou méthyle, Y désignant oxygène ou $-NH-$ et n est un nombre compris entre 2 et 4, m et X ont les significations indiquées dans a sous réserve que lorsque Y désigne $-NH-$, R_6 étant différent d'hydrogène, alors R_5 désigne hydrogène et lorsque Y est un atome d'oxygène, R_6 désigne hydrogène, la nuance et la chromaticité de la couleur obtenue grâce au colorant ou au groupe de colorants de formule (I) et la nuance et la chromaticité de la couleur obtenue grâce à l'utilisation du colorant ou du groupe de colorants de formule (II) étant telle que $\Delta H + \Delta C$ soit inférieur ou égal à 4,5.

2. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu approprié pour la teinture de ces fibres

a) un colorant ou un groupe de colorants choisis parmi les colorants de formule (I) de la revendication 1,

b) un colorant ou un groupe de colorants répondant à la formule:



dans laquelle R_5 désigne hydrogène, amino, aminoalkyle, NH-aliphatique- $(X)_m$, N-(alkyle) $_2$, N-(aliphatique- $(X)_m$) $_2$, $NHCH_2CH_2NH_2$, R_6 désigne hydrogène, OH, alcoxy, O-aliphatique- $(X)_m$, $O(CH_2)_nNH_2$, R_7 désigne hydrogène, Y désigne oxygène ou $-NH-$ et n est un nombre compris entre 2 et 4, m et X ont les significations indiquées dans a) sous réserve que lorsque Y désigne

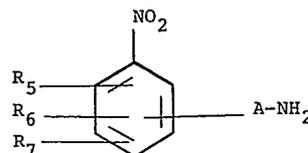
$-NH-$, R_6 étant différent d'hydrogène, alors R_5 désigne hydrogène et lorsque Y est un atome d'oxygène, R_6 désigne hydrogène,

la nuance et chromaticité de la couleur obtenue grâce au colorant ou au groupe de colorants de formule (I) et la nuance et la chromaticité de la couleur obtenue grâce à l'utilisation du colorant ou du groupe de colorants de formule (II) étant telle que $\Delta H + \Delta C$ soit inférieur ou égal à 4,5.

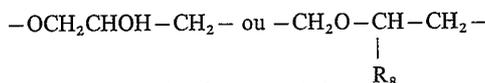
3. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu approprié pour la teinture de ces fibres

a) un colorant ou un groupe de colorants choisis parmi les colorants de formule (I) de la revendication 1,

b) un colorant ou un groupe de colorants répondant à la



dans laquelle R_5 désigne hydrogène, amino, aminoalkyle, NH-aliphatique $(X)_m$, N-(alkyle) $_2$, N(aliphatique $(X)_m$) $_2$, $NHCH_2CH_2NH_2$, R_6 désigne hydrogène, OH, alcoxy, O-aliphatique $(X)_m$, $O(CH_2)_nNH_2$, R_7 désigne hydrogène, alkyle, halogène, m et X ont les significations indiquées dans a), A désigne



où R_8 désigne hydrogène ou méthyle,

la nuance et la chromaticité de la couleur obtenue grâce au colorant ou au groupe de colorants de formule (I) et la nuance et la chromaticité de la couleur obtenue grâce à l'utilisation du colorant ou du groupe de colorants de formule (II) étant telle que $\Delta H + \Delta C$ soit inférieur ou égal à 4,5.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les colorants de formule (II) sont présents dans des proportions comprises entre 1 et 90% en poids et de préférence entre 5 et 70% en poids par rapport à la quantité totale des colorants nitrés.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les colorants nitrés sont présents dans des proportions de 0,005 à 3% en poids par rapport au poids de la composition.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient également des colorants anthraquinoniques, azoïques, triarylméthaniques, benzoquinoniques, aziniques.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les colorants directs autres que les nitrés benzéniques associés avec les colorants de formule (I) sont des colorants de tenue faible au lavage et que les colorants associés avec les colorants de formule (II) sont choisis parmi les colorants anthraquinoniques ou basiques de bonne tenue au lavage.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que la composition contient des colorants d'oxydation présents dans des proportions de 0,005 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle a un pH de 1 à 11,5, et de préférence de 4 à 10,5.

10. Procédé de teinture des cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux au moins une composition selon l'une des revendications 1 à 9, qu'on laisse poser de 2 min à 1 1/2 h, qu'on rince, qu'on lave et qu'on sèche.

11. Procédé de teinture des cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps une composition contenant soit le colorant ou le groupe de colorants de formule (I), soit le colorant ou le groupe de colorants de formule (II) et qu'après un temps de pose on applique dans un second temps respectivement soit le colorant ou le groupe de colorants de formule (II), soit le colorant ou le

groupe de colorants de formule (I), ces colorants ou groupe de colorants étant choisis de façon que $\Delta H + \Delta C \leq 4,5$.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions tinctoriales à base de colorants nitrés benzéniques destinés à être utilisés dans la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains ainsi qu'aux procédés de teinture de ces fibres au moyen de ces compositions.

Il est bien connu dans le domaine de la teinture capillaire d'utiliser des colorants directs appartenant à la famille des colorants nitrés benzéniques soit seuls, soit en association avec d'autres colorants capillaires tels que des colorants d'oxydation ou d'autres colorants directs comme par exemple les colorants anthraquinoniques, azoïques, triarylméthaniques, les indophénols, indamines, indoanilines, etc.

Parmi les colorants directs, les colorants nitrés de la série benzénique présentent des avantages indéniables. Ils possèdent une bonne affinité pour les fibres kératiniques et en particulier pour les cheveux humains même non sensibilisés, une compatibilité suffisante avec les agents oxydants classiques. De plus, ils présentent en général une faible sensibilité aux variations de pH de la composition tinctoriale et une bonne compatibilité avec la plupart des ingrédients intervenant dans la préparation des compositions tinctoriales pour cheveux.

Parmi les colorants nitrés benzéniques on peut distinguer les colorants nitrés benzéniques à groupement amine extranucléaire et les colorants nitrés benzéniques qui portent éventuellement un groupement amino directement relié au noyau benzénique.

Dans la dernière classe de colorants nitrés benzéniques qui est la plus utilisée on peut trouver aisément des colorants qui présentent une bonne résistance vis-à-vis des radiations lumineuses et en particulier vis-à-vis de la lumière solaire. Ces composés possèdent cependant souvent l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux lavages répétés. C'est notamment le cas du colorant rouge bien connu, le 2-nitro 1,4-diaminobenzène.

Les dérivés nitrés benzéniques comportant un groupement amine extranucléaire ont également été préconisés pour la teinture des cheveux et présentent plusieurs inconvénients. Ces composés donnent des teintes dont la puissance et la solidité aux lavages dépendent considérablement de la sensibilisation des cheveux. En effet, après plusieurs opérations de coloration et de lavage, on constate souvent une différence de couleur importante entre les parties sensibilisées notamment les pointes et les parties naturelles telles que les racines des cheveux, avec un manque de couverture de ces dernières.

La titulaire a découvert maintenant qu'il était possible d'obtenir une coloration des cheveux plus uniforme, présentant une stabilité améliorée aux lavages répétés en associant des dérivés nitrés de la série benzénique ne comportant pas de groupement amine extranucléaire avec des dérivés nitrés de la série benzénique comportant un groupement amine primaire extranucléaire.

Les associations selon l'invention sont telles que le colorant nitré pouvant comporter un ou plusieurs groupements amines directement reliés au noyau ou le groupe comprenant de tels colorants doit donner une nuance sensiblement identique à celle donnée par le colorant nitré benzénique à groupement amine primaire extranucléaire ou le groupe de colorants comprenant ces derniers dérivés nitrés benzéniques.

Cette stabilité au lavage est, de façon surprenante, supérieure à la moyenne de stabilité au lavage obtenue séparément avec chacun des deux groupes de colorants.

Par stabilité aux lavages, on entend en particulier la conservation de la nuance initiale sans virage du reflet, cette nuance restant sensiblement uniforme sur toute la longueur des cheveux.

L'amélioration de la stabilité au lavage de la coloration est estimée en prenant comme référence la variation de la coloration

obtenue avec une composition contenant un seul ou un groupe de colorants appartenant à l'une des familles, utilisé dans une quantité suffisante pour avoir au départ essentiellement la même coloration que celle que l'on obtient en utilisant l'association conforme à l'invention.

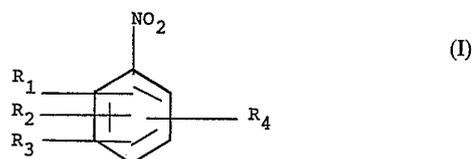
L'association selon l'invention permet également d'améliorer la puissance de coloration, notamment pour des colorants nitrés usuels présentant une faible solubilité.

L'invention a donc pour objet une composition tinctoriale pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains comprenant au moins un colorant ou un groupe de colorants choisis parmi les dérivés nitrés benzéniques pouvant comporter des groupements amino directement reliés au noyau, associé(s) à un colorant ou à un groupe de colorants comprenant des dérivés nitrés de la série benzénique à groupement amine primaire extranucléaire ou un groupe de tels colorants.

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de teinture mettant en œuvre une telle composition.

La composition conforme à l'invention est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient:

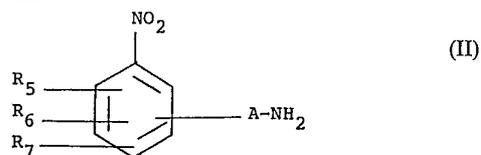
a) au moins un colorant nitré benzénique ou un groupe de colorants répondant à la formule:



dans laquelle R_1 ou R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, amino, alkylamino, $-NH$ -aliphatique- $(X)_m$, dialkylamino, $-N$ -(aliphatique- $(X)_m$) $_2$, R_3 désigne hydrogène, OH, alcoxy, O-aliphatique- $(X)_m$, R_4 désigne hydrogène, alkyle, halogène sous réserve que l'un au moins des substituants R_1 , R_2 , R_3 est différent d'hydrogène, et que lorsque R_1 et R_2 sont tous deux différents d'hydrogène, alors R_3 désigne hydrogène.

Dans ces composés le radical alkyle ou aliphatique désigne de préférence un radical saturé ramifié ou linéaire comportant 1 à 4 atomes de carbone, et libérant $m + 1$ valences libres pour le groupe aliphatique, m est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclus et lorsque m désigne 1, X représente OH, Cl, OCH_3 , OCH_2CH_2OH et lorsque m est supérieur à 1, X désigne OH associé:

b) au moins un colorant nitré à amine primaire extranucléaire répondant à la formule:



dans laquelle R_5 désigne hydrogène, amino, aminoalkyle, NH -aliphatique- $(X)_m$, N -(alkyle) $_2$, N -(aliphatique- $(X)_m$), $NH(CH_2)_2NH_2$, R_6 désigne hydrogène, OH, alcoxy, O-aliphatique- $(X)_m$,

$O(CH_2)_nNH_2$, R_7 désigne hydrogène, alkyle, halogène. Les radicaux alkyle, aliphatique, m et X ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus, A désigne $Y-(CH_2)_n$, $OCH_2-CHOH-CH_2-$ ou $-CH_2OCH-CH_2$ où R_8 désigne hydrogène

ou méthyle, n est un nombre entier compris entre 2 et 4, et Y peut être un atome d'oxygène, et de préférence un groupement NH, sous réserve que lorsque Y désigne le groupement $-NH$ et si R_6 est différent d'hydrogène, alors R_5 désigne hydrogène et lorsque Y désigne un atome d'oxygène alors R_6 désigne hydrogène, étant entendu que la variation de nuance et de chromacité entre la coloration obtenue avec le colorant ou le groupe de colorants de formule I et le colorant ou le groupe de colorants de formule II soit telle que:

$\Delta H + \Delta C \leq 4,5$ selon l'évaluation Munsell.

En ce qui concerne la notation de Munsell on pourra se référer à la publication «Official Digest», avril 1964, pp. 373 à 377. Dans cette notation une couleur est définie par la formule HV/C dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la nuance (ou hue) (H), l'intensité (ou value) (V) et la pureté ou chromaticité (C), la barre oblique étant une simple convention.

Il est entendu par ailleurs que les colorants individuels utilisés dans le cas de groupes de colorants de formule I ou II doivent avoir à l'intérieur d'un même groupe une stabilité à la lumière ou aux lavages sensiblement similaires. Il en est de même pour leur sélectivité vis-à-vis des cheveux.

Parmi les colorants de formule I on peut citer de manière non limitative:

le 2,4-diaminonitrobenzène,
 le 3,4-diaminonitrobenzène,
 le 2,5-diaminonitrobenzène,
 le 3-amino 4-hydroxynitrobenzène,
 le 3-hydroxy 4-aminonitrobenzène,
 le 2-hydroxy 5-aminonitrobenzène,
 le 2-amino 5-hydroxynitrobenzène,
 le 2-amino 3-hydroxynitrobenzène,
 le 2-amino 5-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-amino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2,5-N,N'-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-hydroxyéthylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-amino 5-N-méthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-méthylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-méthylamino 5-(N-méthyl N-β-hydroxyéthyl)aminonitrobenzène,
 le 2-N-β-hydroxyéthylamino 5-hydroxynitrobenzène,
 le 3-méthoxy 4-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-méthylamino 4-β-hydroxyéthoxyloxy-nitrobenzène,
 le 2-amino 3-méthylnitrobenzène,
 le 2-N-β-hydroxyéthylamino 5-aminonitrobenzène,
 le 2-amino 4-chloro 5-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-amino 4-méthyl 5-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-amino 4-méthyl 5-N-méthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-hydroxyéthylamino 5-méthoxynitrobenzène,
 le 2-amino 5-β-hydroxyéthoxyloxy-nitrobenzène,
 le 2-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 3-amino 4-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 3-β-hydroxyéthoxyloxy-4-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-méthylamino 4-β,γ-dihydroxypropyloxy-nitrobenzène,
 le 2-N-β-hydroxyéthylamino-5-β-hydroxyéthoxyloxy-nitrobenzène,
 le 2-N-β-hydroxyéthylamino-5-β,γ-dihydroxypropyloxy-nitrobenzène,
 le 3-hydroxy 4-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-méthylamino 4-méthyl 5-aminonitrobenzène,
 le 2-amino 4-isopropyl 5-N-méthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-méthylamino 5-(N-méthyl N-β,γ-dihydroxypropyl)aminonitrobenzène,
 le 3-N-β-hydroxyéthylamino 4-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène,
 le 2-amino 4-méthyl 5-N-β,γ-dihydroxypropylaminonitrobenzène,
 le 2-amino 4-méthyl 5-hydroxynitrobenzène,
 le 2-N-β-hydroxyéthylamino 4-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène.

Parmi les colorants de formule II on peut citer d'une manière non limitative:

le 2-amino 5-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-aminoéthylamino 5-méthoxynitrobenzène,
 le 2-N-méthylamino 5-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-aminoéthylamino 4-diméthylaminonitrobenzène,
 le 3-amino 4-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-amino 4-méthyl 5-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-aminoéthylamino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)aminonitrobenzène,

le 3-β-aminoéthoxyloxy 4-aminonitrobenzène,
 le 2-N-méthylamino 5-N-δ-amino n-butylaminonitrobenzène,
 le 2-N-γ-amino n-propylamino 5-diméthylaminonitrobenzène,
 le 3-méthoxy 4-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-aminoéthylamino 5-aminonitrobenzène,
 le 2-amino 4-chloro 5-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-aminoéthylamino 4-méthoxynitrobenzène,
 le 2-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-hydroxyéthylamino, 5-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-aminoéthylamino, 4-β-hydroxyéthoxyloxy-nitrobenzène,
 le 3-β-hydroxyéthoxyloxy, 4-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-amino, 5-aminoéthoxyloxy-nitrobenzène,
 le 3-hydroxy, 4-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène,
 le 2-N-β-aminoéthylamino-5-β-hydroxyéthoxyloxy-nitrobenzène,
 le 2-N-β-aminoéthylamino 4-hydroxynitrobenzène,
 le [(nitro-3 amino-4)phénoxy]-1 amino-3 propanol-2,
 le [(méthylamino-3 nitro-4)phénoxy]-1 amino-3 propanol-2,
 l'[hydroxy-2-N-β-hydroxyéthylamino-3 nitro-6]-benzyloxy-2-éthylamine,
 l'[hydroxy-2-N-β-hydroxypropylamino-3 nitro-6]-benzyloxy-2-propylamine.

Ces colorants peuvent également être utilisés sous forme de leurs sels et en particulier les colorants de formule II peuvent être utilisés soit sous forme libre, soit sous forme de sels tels que chorhydrate, bromhydrate, sulfate, etc.

Les colorants nitrés à amine primaire extranucléaire de formule II sont de préférence présents dans des proportions comprises entre 1 et 90% en poids par rapport à la quantité totale de colorants nitrés mis en jeu et de préférence dans les proportions comprises entre 5 et 70%.

La quantité totale de colorants benzéniques nitrés utilisée dans les compositions conformes à l'invention est comprise entre 0,005 et 3% et de préférence entre 0,01 et 2% en poids par rapport au poids de la composition.

Les compositions définies dans le cadre de l'invention peuvent être utilisées pour la coloration directe des cheveux ou pour la coloration d'oxydation.

Lorsque les compositions sont utilisées pour la coloration directe elles peuvent ne contenir que l'association de colorants nitrés benzéniques définis ci-dessus.

Selon une variante de l'invention, ces compositions peuvent également contenir d'autres colorants directs bien connus tels que les colorants anthraquinoniques, les colorants azoïques, les colorants triarylméthaniques, les colorants benzoquinoniques, les colorants aziniques.

Les colorants directs autres que les différents colorants nitrés benzéniques utilisés obligatoirement selon l'invention peuvent être présents dans les compositions dans des proportions pouvant aller de 0,01 à 5% et de préférence de 0,05 à 2% en poids par rapport au poids de la composition.

Dans le cadre de la présente invention, on utilisera avec les colorants nitrés benzéniques de formule I des colorants directs présentant une tenue relativement faible aux lavages répétés alors que l'on utilisera avec les colorants nitrés à amine primaire extranucléaire de formule II des colorants directs présentant une bonne tenue aux shampooings et plus particulièrement les colorants basiques tels que les aminoanthraquinones et les colorants appartenant à la classe des Basic du Color Index. Dans le cas de l'utilisation de tels colorants directs autres que les dérivés nitrés de la série benzénique il sera souhaitable, bien entendu, que le premier groupe de colorants comprenant les colorants nitrés benzéniques de formule I et les autres colorants directs de faible stabilité aux lavages présente une nuance et une pureté qui soient sensiblement similaires à celle obtenue avec le groupe comprenant les colorants nitrés à amine primaire extranucléaire de formule II et les autres colorants directs de bonne stabilité aux lavages. Dans ce cas également, la relation $\Delta H + \Delta C \leq 4,5$ doit être respectée.

Dans le cas de l'utilisation sous forme de composition tinctoriale d'oxydation, les compositions conformes à l'invention peuvent contenir des colorants dits d'oxydation, c'est-à-dire des composés qui ne sont pas des colorants en eux-mêmes mais qui sont transformés en colorants par condensation en milieu oxydant. Dans ce cas, les colorants d'oxydation confèrent aux fibres kératiniques traitées une coloration de base, l'association de colorants directs selon l'invention ayant essentiellement un rôle de nuancement de cette coloration de base.

On distingue parmi les colorants d'oxydation, d'une part les précurseurs de colorants par oxydation du type para choisis parmi les diaminobenzènes, les diaminopyridines, les aminophénols dont les groupements fonctionnels sont en position para l'un par rapport à l'autre, les précurseurs de colorants par oxydation du type ortho dont les groupements fonctionnels sont en ortho l'un par rapport à l'autre et, d'autre part, des composés appelés modificateurs ou coupleurs choisis parmi les métadiaminobenzènes, les métadiaminopyridines, les métaaminophénols, les métadiphénols ainsi que les phénols, les pyrazolones, les dérivés mono- ou dihydroxylés du naphthalène, les dérivés dicétoniques. Les précurseurs de colorants d'oxydation du type ortho ou para sont présents sous forme libre ou salifiée dans des proportions allant de 0,005 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces coupleurs sont utilisés dans les compositions tinctoriales de l'invention sous forme libre ou sous forme salifiée dans des proportions variant de 0,005 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions contiennent également des agents permettant d'ajuster le pH à une valeur de 1 à 11,5 et de préférence entre 4 et 10,5. Pour une meilleure montée des colorants nitrés à amine primaire extranucléaire, il peut être avantageux d'utiliser des compositions tinctoriales dont le pH est supérieur à 8. Le pH de ces compositions est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'un agent alcalinisant tel que l'ammoniaque, les carbonates 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, le 2-méthyl 2-aminopropanol, le 2-méthyl 2-amino propane-1,3-diol, les alkylamines telles que l'éthylamine ou la triéthylamine. Ces compositions peuvent également contenir des agents antioxydants, et/ou des réducteurs choisis parmi les réducteurs à fort potentiel d'oxydation électro-négatif à pH alcalin et notamment les acides organiques soufrés tels que thiolactique, thioglycolique et la cystéine, l'acide ascorbique et ses dérivés, les bisulfites alcalins. Ces agents réducteurs sont présents dans des proportions de 0,05 à 1,5% en poids et de préférence de 0,1 à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses et notamment sous la forme de solutions, de gels, de crèmes, d'huiles ou toutes autres formes appropriées pour la teinture des cheveux et être conditionnées en aérosol en présence d'un agent propulseur.

A cet effet, on peut utiliser de nombreux ingrédients cosmétiquement acceptables. Ces compositions peuvent contenir notamment des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Parmi ces agents tensio-actifs on peut citer les alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, éthersulfates et sulfonates d'alcools gras, les sels d'ammonium quaternaires, les diéthanolamides d'acide gras, les acides et les alcools polyoxyéthylénés et polyglycérolés, les alkylphénols polyoxyéthylénés et polyglycérolés, ainsi que les alkylsulfates polyoxyéthylénés. On utilise de préférence des tensio-actifs cationiques et/ou non ioniques. Les produits tensio-actifs sont présents dans les compositions conformes à 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.

Ces compositions peuvent également contenir des solvants organiques pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants on peut mentionner à

titre d'exemple les alcanols inférieurs tels que l'éthanol ou l'isopropanol, le glycérol, les glycols ou éthers de glycols comme le butoxy-2-éthanol, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylène-glycol ainsi que des produits analogues et leurs mélanges. Ces solvants sont de préférence présents dans des proportions allant de 1 à 40% en poids et plus particulièrement de 5 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

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

Il est naturellement possible d'ajouter aux compositions conformes à l'invention tout autre adjuvant habituellement utilisé dans les compositions tinctoriales pour cheveux et en particulier des agents de pénétration, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des tampons et des parfums.

La composition conforme à l'invention éventuellement additionnée d'un agent oxydant dans le cas d'une composition tinctoriale d'oxydation est appliquée sur les cheveux avec un temps de pose variant entre 2 min et 1 ½ h et de préférence compris entre 5 min et 1 h. Les cheveux teints sont rincés éventuellement passés au shampooing et séchés.

Selon une variante de l'invention, on peut également procéder à la teinture des cheveux en deux temps en appliquant dans un premier temps la composition contenant au moins le colorant ou le groupe de colorants de formule I et dans un second temps la composition contenant le colorant ou le groupe de colorants de formule II. Ces compositions partielles répondent aux définitions indiquées ci-dessus et peuvent contenir tout comme cela a été mentionné d'autres colorants.

L'une de ces compositions peut également contenir des colorants d'oxydation et être mélangée au moment de l'emploi avec un agent oxydant. Un tel procédé peut notamment être utilisé dans le cas où les colorants nitrés benzéniques de formule I ou bien les colorants nitrés benzéniques à groupement amine primaire extranucléaire de formule II ne seraient pas stables dans le milieu approprié pour l'autre des compositions et notamment dans le cadre d'une teinture d'oxydation.

On peut notamment appliquer dans ce cas un des procédés tels que décrits dans la demande de brevet français de la titulaire N° 2421607.

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

Pour la détermination des nuances des cheveux teints et éventuellement soumis à des lavages répétés, on a utilisé les notations de Munsell indiquées ci-dessus dans laquelle H définit la nuance et permet une distinction entre le bleu, le rouge, le jaune, etc., V permet de distinguer une couleur claire d'une couleur foncée et varie de 0 (noir) à 10 (blanc) et C permet de différencier les couleurs ternes des couleurs vives, le gris ayant une valeur de C = 0.

Les variations des couleurs ont été déterminées en appliquant la formule de Nickerson $\Delta E = 0,4 \times CO dH + 6dV + 3dC$ qui est mentionnée notamment dans Color in Business, Science and Industrie Judd Wyszeci, Wiley Interscience.

Pour les tests de lavage, on a utilisé un appareillage du type Ahiba Texomat G 6 B utilisé dans l'Industrie Textile. Les mèches teintes sont enfermées dans un petit panier métallique soumis à un mouvement de va-et-vient dans un récipient de verre cylindrique contenant 40 cm³ d'une solution de shampooing. Simultanément au mouvement de va-et-vient, on ajoute une rotation autour de l'axe du cylindre du verre.

Les shampooings qui ont été utilisés sont les suivants: sham-

pooing du type S1 : à base de 0,05% de lauryléther sulfate d'ammonium et ayant un pH de 7,5 final.

Shampooing de type S2: solution diluée contenant 0,12% de lactate de diéthylamine de coprah oxyéthyléné ayant un pH de 4,5 final. Les cheveux permanents l'ont été avec une composition comprenant 8% d'acide thioglycolique, 2% d'acide thiolactique amené à un pH de 8,2 et la composition de fixation comprend 2,5% d'eau oxygénée.

Dans les exemples qui suivent les compositions sont amenées au pH indiqué par addition d'acide citrique ou d' amino-2 méthyl-2 propanol.

Exemple 1:

On prépare la composition tinctoriale suivante ayant un pH de 9,5:

Colorants	x g
Nonylphénol à 9 mol d'oxyde d'éthylène	8 g
Diéthanolamide laurique	2 g
Ethoxy-2 éthanol	10 g
Eau distillée q.s.p.	100 g

On utilise les compositions suivantes:

Compositions	1 A	1 B	1 C	1 D
2-amino 5-hydroxy-nitrobenzène	0,3		0,6	0,3
2-N-β-aminoéthylamino 5-N-β-hydroxyéthoxy-nitrobenzène		0,11		0,11

Les compositions tinctoriales 1A et 1B conduisent sur cheveux humains à des nuances cuivrées dorées extrêmement voisines. ΔH + ΔC est égal à 1,5 sur cheveux blancs à 90 et ΔH + ΔC est égal à 3 sur cheveux à 90% blancs permanents.

On applique la composition 1D sur des cheveux blancs à 90% d'une part, et sur des cheveux à 90% blancs sensibilisés par la permanente. Le temps de pose est de 20 min, on rince et on sèche.

On procède ensuite à un lavage avec un shampooing de type S1 et l'on examine la mèche ainsi lavée par rapport à une mèche teinte n'ayant subi aucun shampooing.

On constate une bonne stabilité aux lavages répétés de la teinture ainsi obtenue.

En utilisant une composition contenant uniquement le colorant utilisé dans l'exemple 1A dans les proportions conduisant à une nuance similaire à celle obtenue pour la composition 1D on constate que la teinture notamment sur cheveux sensibilisés par la permanente est considérablement moins solide aux lavages répétés.

Exemple 2:

On prépare les compositions tinctoriales suivantes ayant un pH de 9,5:

Colorants	x g
Nonylphénol à 9 mol d'oxyde d'éthylène	8 g
Diéthanolamide laurique	2 g
Ethoxy-2 éthanol	10 g
Eau distillée q.s.p.	100 g

Compositions	2A	2B	2C	2D
2-amino 5-N-β-hydroxy-éthylaminonitrobenzène	0,25	—	0,55	0,25
3-hydroxy 4-N-β-hydroxy-éthylaminonitrobenzène	0,1	—	0,18	0,1

Compositions	2A	2B	2C	2D
2-amino 4-méthyl 5-hydroxy-nitrobenzène	0,2	—	0,4	0,2
2-N-β-hydroxyéthylamino 5-hydroxynitrobenzène	0,05	—	0,1	0,05
Monobromhydrate de 2-amino 5-N-β-aminoéthyl-aminonitrobenzène	—	0,2	—	0,2
3-β-aminoéthoxy 4-aminonitrobenzène	—	0,04	—	0,04
2-N-β-aminoéthylamino 5-β-hydroxyéthoxy-nitrobenzène	—	0,1	—	0,1

Les compositions tinctoriales 2A et 2B conduisent sur cheveux humains à 90% blancs ou à 90% blancs permanents à des nuances cuivrées rouges très voisines.

ΔH + ΔC = 1 sur cheveux à 90% blancs.
ΔH + ΔC = 0,5 sur cheveux à 90% blancs permanents.

La composition tinctoriale 2D comprenant l'association conforme à l'invention est appliquée sur les cheveux avec un temps de pose de 20 min suivi d'un rinçage et d'un séchage. La coloration obtenue est une nuance cuivrée rouge intense.

La composition 2C est une composition contenant uniquement des colorants de formule I présents dans des proportions conduisant essentiellement à la même nuance que celle obtenue avec la composition tinctoriale conforme à l'invention 2D mais en n'utilisant que des colorants nitrés benzéniques ne comportant pas de colorants nitrés benzéniques à amine primaire extranucléaire.

En procédant comme dans l'exemple 1 à plusieurs shampooings successifs avec le shampooing de type S1 on constate que la nuance obtenue avec la composition 2D est sensiblement plus solide aux lavages répétés que la nuance obtenue avec la composition tinctoriale 2C.

Exemple 3:

On prépare les compositions tinctoriales suivantes ayant un pH de 9,5:

Colorants	x g
Nonylphénol oxyéthyléné avec 9 mol d'oxyde d'éthylène	8 g
Diéthanolamide laurique	2 g
Ethoxy-2 éthanol	10 g
Eau distillée q.s.p.	100 g

Les colorants utilisés dans les compositions figurent dans le tableau ci-après:

Compositions	3A	3B	3C	3D	3E	3F
2,5-diaminonitrobenzène	0,15			0,45	0,15	0,15
2-amino 4-méthyl-5-N-β-aminoéthyl-aminonitrobenzène		0,075				0,075
Monochlorhydrate de 2-amino 4-chloro 5-N-β-aminoéthyl-aminonitrobenzène			0,13		0,13	

On constate que les compositions tinctoriales 3A, 3B, 3C conduisent sur cheveux humains à 90% blancs à des nuances rouges extrêmement voisines quant au reflet.

Sur cheveux à 90% blancs

$\Delta H + \Delta C = 2,8$ (pour 3A et 3B).

$\Delta H + \Delta C = 1,5$ (pour 3A et 3C).

Sur cheveux à 90% blancs permanents $\Delta H + \Delta C = 4$ (pour 3A et 3B).

$\Delta H + \Delta C = 3,5$ (pour 3A et 3C).

Les compositions tinctoriales 3E et 3F sont des compositions conformes à l'invention comprenant un colorant nitré benzénique ne comportant pas de groupement amine primaire extranucléaire et un colorant nitré à amine primaire extranucléaire. Ces compositions conduisent à une nuance rouge intense après 20 min de pose, rinçage et séchage.

La composition 3D permet d'obtenir pratiquement la même nuance que celle obtenue avec les compositions 3E et 3F mais en utilisant uniquement le colorant nitré de formule I prévu dans l'exemple 3A.

En appliquant comme dans les exemples 1 et 2 des shampooings de type S1 de façon répétée on constate que la teinture obtenue avec la composition de l'exemple 3E ou 3F présente une stabilité nettement meilleure sur cheveux sensibilisés ou non par rapport à la composition 3D contenant uniquement le colorant de formule I.

Exemple 4:

On prépare les compositions tinctoriales suivantes ayant un pH de 9,5:

Colorants	x g
Nonylphénol oxyéthyléné avec 9 mol 'oxyde d'éthylène	8 g
Diéthanolamide laurique	2 g
Ethoxy-2 éthanol	10 g
Eau distillée q.s.p.	100 g

On utilise les colorants dans les quantités suivantes:

Colorants	Compositions			
	4A	4B	4C	4D
2-N-méthylamino 5-N,N-bis- β -hydroxyéthylaminonitrobenzène	0,3	—	0,75	0,3
2-N-méthylamino 4- β , γ -dihydroxypropyloxynitrobenzène	0,3	—	0,6	0,3
3-N- β -hydroxyéthylamino 4-N- β -hydroxyéthylaminonitrobenzène	0,1	—	0,25	0,1
2-N- β -hydroxyéthylamino 5- β -hydroxyéthyloxy-nitrobenzène	0,05	—	0,12	0,05
Dichlorhydrate de 2-N- β -aminoéthylamino 5-N,N-bis- β -hydroxyéthylaminonitrobenzène	—	0,2	—	0,2
Monochlorhydrate de 2-N- β -aminoéthylamino 4-méthoxy-nitrobenzène	—	0,15	—	0,15
Dichlorhydrate de 3-amino 4-N- β -aminoéthylaminonitrobenzène	—	0,05	—	0,05

Les compositions tinctoriales 4A et 4B appliquées sur cheveux humains conduisent à des nuances naturelles dorées extrêmement voisines.

$\Delta H + \Delta C = 1,5$ sur cheveux à 90% blancs.

5 $\Delta H + \Delta C = 0,5$ sur cheveux à 90% blancs permanents.

La composition tinctoriale 4D conforme à l'invention conduit à une nuance naturelle dorée soutenue après application sur les cheveux, avec 20 min de pose, rinçage et séchage.

10 La composition tinctoriale 4C permet d'obtenir pratiquement la même nuance que celle obtenue avec la composition tinctoriale 4D en utilisant uniquement les colorants de l'exemple 4A.

On constate en procédant à des lavages répétés à l'aide du shampooing S1 une stabilité améliorée de la teinture obtenue à l'aide de la composition tinctoriale 4D.

15 Exemple 5:

On prépare la composition suivante:

Colorants directs nitrés	x g
1,4-diaminobenzène	0,15 g
20 1-amino 4-hydroxybenzène	0,05 g
1,3-dihydroxybenzène	0,1 g
Dichlorhydrate de 6-hydroxyéthoxy 1,3-diaminobenzène	0,03 g
1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,15 g
1,4-dihydroxybenzène	0,15 g
25 Bisulfite de sodium à 35° Bé	1,3 g
Alcool oléique glycérolé à 2 mol de glycérol	5 g
Alcool oléique glycérolé à 4 mol de glycérol	5 g
Acide oléique	5 g
Diéthanamide oléique	12 g
30 Diéthanamine oléique	5 g
Alcool éthylique	10 g
Ethoxy-2 éthanol	12 g
Acide éthylènediaminotétracétique	0,2 g
Ammoniaque à 22° Bé	10,2 g
35 Eau distillée q.s.p.	100 g

Les compositions tinctoriales sont réalisées en utilisant les colorants directs nitrés indiqués dans le tableau suivant:

Colorants	Compositions			
	5A	5B	5C	5D
40 2-amino 4-méthyl 5-N- β -hydroxyéthylaminonitrobenzène	0,15	—	0,30	0,15
45 2-N- β -hydroxyéthylamino 5-hydroxynitrobenzène	0,07	—	0,13	0,07
50 2-amino 4-méthyl 5-N- β -aminoéthylaminonitrobenzène	—	0,12	—	0,12

55 Les compositions tinctoriales 5A et 5B diluées poids pour poids avec de l'eau oxygénée à 20 volumes conduisent sur cheveux humains à des nuances extrêmement voisines quant au reflet qui est rouge nacré clair.

$\Delta H + \Delta C = 3$ pour une teinture sur cheveux à 90% blancs avec 60 les compositions 5A et 5B ne contenant pas les colorants d'oxydation.

$\Delta H + \Delta C = 0,5$ pour les mêmes compositions appliquées sur cheveux à 90% blancs permanents. La composition tinctoriale 5D diluée poids pour poids avec de l'eau oxygénée à 20 volumes appliquée sur les cheveux, pendant 30 min, et après rinçage et séchage 65 conduit à une nuance blond rouge nacré.

La composition tinctoriale 5C appliquée dans les mêmes conditions permet d'obtenir pratiquement la même nuance que celle

obtenue avec la composition 5D en utilisant uniquement les colorants directs prévus dans la composition 5A.

On constate après lavages répétés à l'aide du shampoing du type S1 que les teintures obtenues avec la composition de l'exemple 5D sont nettement plus solides que la teinture obtenue avec la composition de l'exemple 5C.

En utilisant à la place du shampoing du type S1 le shampoing de type S2 on constate des résultats similaires.

Exemple 6 :

On prépare les compositions tinctoriales suivantes ayant un pH de 9,5 :

Colorants	x g
Nonylphénol oxyéthyléné avec 9 mol d'oxyde d'éthylène	8 g
Diéthanolamide laurique	2 g
Ethoxy-2 éthanol	10 g
Eau distillée q.s.p.	100 g

On réalise les compositions tinctoriales suivantes avec les colorants indiqués dans le tableau ci-après :

Colorants	Compositions			
	6A	6B	6C	6D
2-N-méthylamino 4-β,γ-dihydroxypropyloxynitrobenzène	0,25		0,6	0,25
Monochlorhydrate de 2-N-β-aminoéthylamino 4-méthoxy-nitrobenzène		0,12		0,12

Les compositions tinctoriales 6A et 6B conduisent sur cheveux humains à des nuances dorées mates extrêmement voisines.

$$\Delta H + \Delta C = 3 \text{ sur cheveux à } 90\% \text{ blancs.}$$

$$\Delta H + \Delta C = 2,5 \text{ sur cheveux à } 90\% \text{ blancs permanents.}$$

La composition tinctoriale 6D conforme à l'invention conduit à une coloration dorée intense après application sur les cheveux pendant 20 min, puis rinçage et séchage. La composition tinctoriale 6C permet d'obtenir pratiquement la même nuance que celle obtenue avec la composition tinctoriale 6D utilisant uniquement le colorant nitré mis en œuvre dans la composition 6A.

En procédant à des lavages répétés à l'aide du shampoing du type S1 on constate que la teinture obtenue avec la composition de l'exemple 6D est nettement plus solide que la teinture obtenue à l'aide de la composition 6C.

Exemple 7 :

On prépare les compositions tinctoriales suivantes ayant un pH de 9,5 :

Colorants	x g
Nonylphénol oxyéthyléné avec 9 mol d'oxyde d'éthylène	8 g
Diéthanolamide laurique	2 g
Ethoxy-2 éthanol	10 g
Eau distillée q.s.p.	100 g

On utilise les colorants suivants dans ces compositions tinctoriales :

Colorants	Compositions			
	7A	7B	7C	7D
2-N-méthylamino 5-N-méthyl N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène	0,2		0,5	0,2
Dichlorhydrate de 2-N-β-aminoéthylamino 5-N,N-bis-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène		0,08		0,08

Les compositions tinctoriales 7A et 7B conduisent sur cheveux humains à des nuances extrêmement voisines d'un cendré nacré.

$$\Delta H + \Delta C = 1,5 \text{ sur cheveux à } 90\% \text{ blancs.}$$

$$\Delta H + \Delta C = 1 \text{ sur cheveux à } 90\% \text{ blancs permanents.}$$

La composition 7D conforme à l'invention conduit après application sur cheveux, pendant 20 min, puis rinçage et séchage, à une coloration cendré nacré intense. La composition tinctoriale 7C permet d'obtenir pratiquement la même nuance que celle obtenue avec la composition tinctoriale 7D en utilisant uniquement le colorant nitré prévu dans la composition 7A. On constate après avoir procédé à des lavages répétés avec le shampoing du type S1 que les teintures obtenues grâce à la composition 7D sont nettement plus solides aux lavages répétés que la teinture obtenue avec la composition de l'exemple 7D.

Exemple 8 :

On prépare les compositions tinctoriales d'oxydation suivantes :

Colorants directs nitrés	x g
Dichlorhydrate de 2,6-diméthyl 1,4-diaminobenzène	0,17 g
20 1-amino 4-hydroxybenzène	0,05 g
2-méthyl 1,3-dihydroxybenzène	0,12 g
6-méthyl 1-hydroxy 3-N-β-hydroxyéthylaminobenzène	0,05 g
1-hydroxynaphtalène	0,02 g
1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,15 g
25 1,4-dihydroxybenzène	0,15 g
Bisulfite de sodium à 35° Bé	1,30 g
Alcool oléique glycérolé à 2 mol de glycérol	5 g
Alcool oléique glycérolé à 4 mol de glycérol	5 g
Acide oléique	5 g
30 Diéthanolamide oléique	12 g
Diéthanolamine oléique	5 g
Alcool éthylique	10 g
Ethoxy-2 éthanol	12 g
Acide éthylènediaminotétracétique	0,2 g
35 Ammoniaque à 22° Bé	10,2 g
Eau distillée q.s.p.	100 g

Les colorants nitrés utilisés dans la composition sont les suivants :

Colorants	Compositions			
	8A	8B	8C	8D
2-amino 3-hydroxynitrobenzène	0,2	—	0,4	0,2
45 2-amino 5-hydroxynitrobenzène	0,05	—	0,11	0,05
2-N-β-aminoéthylamino 5-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène		0,1	—	0,1
Dichlorhydrate de 3-amino 4-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène	—	0,08	—	0,08
55 Monochlorhydrate de 2-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène	—	0,04	—	0,04

Les compositions tinctoriales 8A et 8B diluées poids pour poids avec de l'eau oxygénée à 20 volumes conduisent sur cheveux humains à des nuances extrêmement voisines quant au reflet qui est doré. La variation de nuance et de chromaticité pour une teinture réalisée à l'aide des compositions 8A et 8B mais ne contenant pas les colorants d'oxydation est de :

$$\Delta H + \Delta C = 1 \text{ pour des cheveux à } 90\% \text{ blancs.}$$

$$\Delta H + \Delta C = 3 \text{ pour des cheveux à } 90\% \text{ blancs permanents.}$$

La composition tinctoriale 8D conforme à l'invention comprenant les deux groupes de colorants conduit, après dilution poids pour poids avec de l'eau oxygénée à 20 volumes, application sur les cheveux pendant 30 min, rinçage et séchage à une coloration d'une nuance blond doré intense.

La composition tinctoriale 8C dans les mêmes conditions permet d'obtenir pratiquement la même nuance que celle obtenue avec la composition tinctoriale 8D en utilisant uniquement les colorants nitrés présents dans la composition tinctoriale 8A.

Un lavage répété des cheveux ainsi teints à l'aide du shampooing de type S1 montre que la teinture obtenue avec la composition de l'exemple 8D est nettement plus solide que la teinture obtenue grâce à la composition de l'exemple 8C. La supériorité de la composition de l'exemple 8D est plus marquée sur des cheveux sensibilisés.

Exemple 9:

On prépare les compositions suivantes:

Composition X:

Colorants
Ethoxy-2 éthanol
Hydroxyéthylcellulose (Cellosize WP 03H)
Acide citrique q.s.p.
Eau distillée q.s.p.

Composition Y:

Colorants
Hydroxyéthylcellulose (Cellosize WP 03H)
Ammoniaque à 22° Bé
Eau distillée q.s.p.

On utilise les colorants suivants:

Colorants	9 A Compos. (X)	9 B Compos. (Y)	9 C Compos. (X)
3-amino 4-N-β-hydroxyéthyl aminonitro benzène	0,2	—	0,24
2-N-β-hydroxyéthylamino 5-β,γ-dihydroxypropyloxynitrobenzène	0,065	—	0,075
Monochlorhydrate de 2-N-aminoéthylamino 5-méthoxynitrobenzène	—	0,047	—
Dichlorhydrate de 3-amino 4-N-β-aminoéthylamino-nitrobenzène	—	0,03	—
Monochlorhydrate de 2-N-β-aminoéthylaminonitrobenzène	—	0,015	—

Les compositions tinctoriales 9A et 9B conduisent sur cheveux humains à des nuances dorées cuivrées extrêmement voisines.

$\Delta H + \Delta C = 2,5$ sur cheveux à 90% blancs.

$\Delta H + \Delta C = 2$ sur cheveux à 90% blancs permanents.

Pour la teinture des cheveux on applique dans un premier temps la composition tinctoriale 9A, on rince et on sèche et on applique ensuite la composition tinctoriale 9B. On aboutit à une nuance dorée cuivrée intense.

La composition tinctoriale 9C permet d'obtenir pratiquement la même nuance que par l'application successive des compositions 9A et 9B.

On procède ensuite à des lavages répétés de la teinture obtenue par l'application successive des compositions 9A et 9B conformes à l'invention et de la teinture obtenue avec la composition 9C. On constate que la teinture obtenue par l'application successive des compositions 9A et 9B est nettement plus solide que la teinture obtenue avec la composition de l'exemple 9C.

Exemple 10:

On prépare les compositions tinctoriales suivantes:

Colorants	x g
Nonylphénoloxéthyléné avec 9 mol d'oxyde d'éthylène	8 g
Diéthanolamide laurique	2 g
Ethoxy-2 éthanol	10 g
Agent de pH q.s.	pH 9,5
Eau distillée q.s.p.	100 g

Les colorants sont utilisés dans les quantités suivantes:

Colorants	10A	10B	10C	10D
Dichlorhydrate de 2-N-β-aminoéthylamino 5-amino-nitrobenzène	0,03			0,03
Monochlorhydrate de 2-amino 5-β-aminoéthylloxynitrobenzène	0,15			0,15
2-amino 5-β-hydroxyéthylloxynitrobenzène		0,35	0,75	0,35
2-amino 4-méthyl 5-N-β-hydroxyéthylaminonitrobenzène		0,05	0,08	0,05

Sur les cheveux humains, les compositions tinctoriales 10A et 10B conduisent à des nuances cuivrée doré extrêmement voisines $\Delta H + \Delta C = 1$ sur cheveux 90%.

$\Delta H + \Delta C = 1,5$ sur cheveux 90% blancs permanents.

La composition 10D conforme à l'invention conduit après application sur cheveux pendant 30 min, puis rinçage et séchage, à une coloration cuivrée doré intense.

La composition 10C permet d'obtenir pratiquement la même nuance que celle que l'on obtient en appliquant la composition 10D mais en n'utilisant cette fois que les colorants nitrés prévus dans la composition 10B.

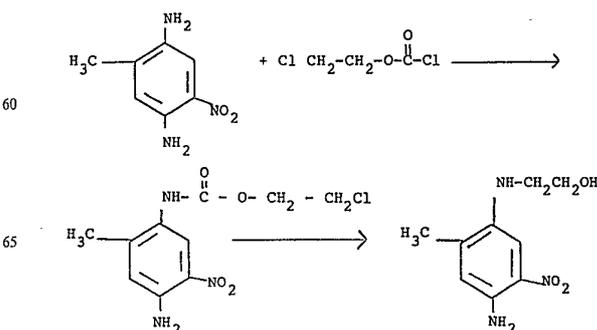
La teinture obtenue avec la composition 10D est nettement plus solide vis-à-vis de lavages répétés que la teinture obtenue avec la composition 10C.

Les exemples de référence suivants décrivent la préparation de certains des composés utilisés dans les compositions conformes à l'invention.

Exemple de référence 1:

Préparation de la méthyle-2, amino-4, nitro-5 N-β-hydroxyéthylaniline

Le schéma réactionnel est le suivant:



1^{re} étape:

Préparation de la N-[(méthyl-2, amino-4, nitro-5) phényl] carbamate de β-chloroéthyle

On introduit 0,6 mol (100 g) de méthyl-2, amino-4, nitro-5 aniline et 0,36 mol (50 g) de carbonate de potassium dans 500 ml de dioxanne additionnés de 145 ml d'eau. On porte le mélange sous agitation, à 90° C puis on ajoute peu à peu, en 10 min, 0,6 mol (86 g) de chloréthylchloroformiate. L'addition terminée, on maintient le chauffage 10 min à 90° C, on refroidit le milieu réactionnel à 15° C puis on essore le produit attendu. Après lavage avec un peu de dioxanne, puis à l'eau et à l'alcool le produit est recristallisé à l'aide de dioxanne puis séché sous vide. Il fond à 192° C.

Analyse pour C₁₀H₁₂N₃O₄Cl:

Calculé: C 43,87 H 4,39 N 15,35 O 23,40 Cl 12,98%

Trouvé: C 43,85 H 4,43 N 15,25 O 23,60 Cl 12,78%

2^e étape:

Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-β-hydroxyéthylaniline

Dans 2625 ml de solution hydroalcoolique (30% H₂O, 70% éthanol) contenant 9,32 mol (522 g) de potasse on introduit à 55° C, sous agitation, en 15 min, 1,86 mol (510 g) de N-[(méthyl-2, amino-4, nitro-5)phényl]carbamate de β-chloroéthyle. La température monte à 72° C. L'addition terminée, on ajoute au milieu réactionnel 1 l d'eau en maintenant la température entre 70 et 75° C. On filtre le milieu réactionnel chaud pour éliminer un léger insoluble. Le filtrat est additionné de 5 l d'eau glacée puis neutralisé à l'aide d'acide acétique. Le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'eau, recristallisé dans l'alcool. Après séchage sous vide, il fond à 141° C.

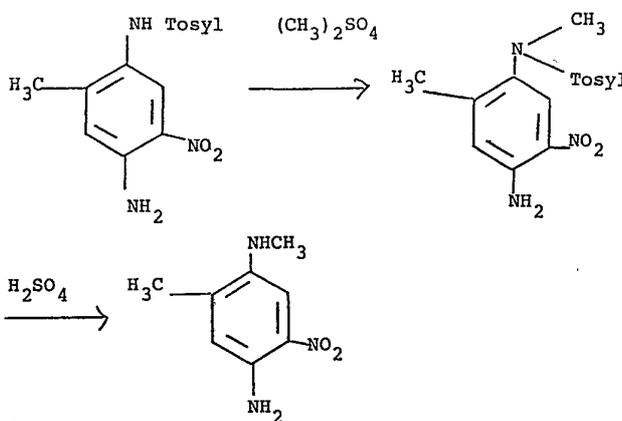
Analyse pour C₉H₁₃N₃O₃:

Calculé: C 51,18 H 6,16 N 19,91 O 22,75%

Trouvé: C 51,13 H 6,18 N 19,86 O 22,64%

Exemple de référence 2:

Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-méthylaniline

1^{re} étape:

Préparation de la méthyl-3, N,N-méthyl, tosylamino-4, nitro-6 aniline

On dissout 0,05 mol (16,05 g) de méthyl-3 N-tosylamino-4, nitro-6 aniline dans 110 ml de soude 0,5N à 40° C. A cette solution sodique on ajoute goutte à goutte, sous agitation 0,055 mol (6,93 g) de sulfate de diméthyle, tout en maintenant le pH alcalin. Après 2 h à 40° C, on refroidit le milieu réactionnel et essore le produit attendu. On le lave avec une solution sodique 0,5N froide puis à l'eau. Après deux recristallisations dans l'acide acétique et séchage sous vide il fond à 160° C.

2^e étape:

Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5, N-méthylaniline

On introduit peu à peu, sous agitation 0,239 mol (8 g) de la paratoluènesulfonamide substituée obtenue selon la première étape dans 40 ml d'acide sulfurique concentré à 0° C.

La dissolution est lente. La dissolution terminée, on maintient le milieu réactionnel 2 h à 0° C puis on le verse sur 400 g de glace pilée. Le produit attendu précipite sous forme de sulfate. On essore le sulfate puis on le remet en solution dans l'eau. On précipite la méthyl-2 amino-4, nitro-5 N-méthylaniline par addition d'ammoniac. Le produit est essoré, lavé à l'eau, séché sous vide. Après recristallisation dans le benzène il fond à 136° C.

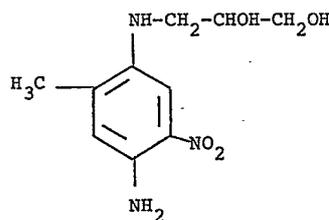
Analyse pour C₈H₁₁N₃O₂:

Calculé: C 53,04 H 6,08 N 23,20 O 17,68%

Trouvé: C 52,91-53,06 H 6,18-6,14 N 23,09-23,33 O 17,75%

Exemple de référence 3:

Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-β,γ-dihydroxypropyl-aniline



On chauffe préalablement au bain-marie bouillant, sous agitation, 0,2 mol (33,4 g) de méthyl-2, amino-4 nitro-5 aniline et 0,1 mol (10 g) de carbonate de chaux en suspension dans 100 ml d'eau. On ajoute 0,216 mol (24 g) de chloro-1 propanediol-2,3. On chauffe le mélange réactionnel 24 h au bain-marie bouillant en ajoutant sept fois, toutes les 3 h, simultanément 0,035 mol (3,5 g) de carbonate de chaux et 0,066 mol (7,3 g) de chloro-1 propanediol-2,3. On filtre le mélange réactionnel chaud, on dilue le filtrat avec 60 ml d'eau. Après refroidissement pendant 24 h à 0° C on essore le produit attendu qui a cristallisé. Le produit est lavé à l'eau et recristallisé trois fois dans l'éthanol. Il fond à 150° C.

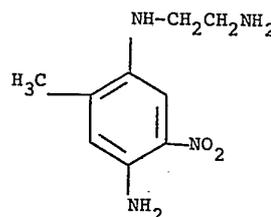
Analyse pour C₁₀H₁₅N₃O₄:

Calculé: C 49,79 H 6,22 N 17,43 O 26,56%

Trouvé: C 49,76 H 6,21 N 17,55 O 26,69%

Exemple de référence 4:

Préparation de la méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-β-aminoéthylaniline



On chauffe préalablement au bain-marie bouillant, sous agitation, une suspension de 0,05 mol (8,35 g) de méthyl-2, amino-4, nitro-5 aniline et de 0,035 mol de carbonate de chaux (3,5 g) dans 100 ml d'eau. On ajoute peu à peu, sous agitation, 0,07 mol (14,35 g) de bromhydrate de β-bromoéthylaniline en solution dans 20 ml d'eau. Après 2 h de chauffage au bain-marie bouillant on filtre le milieu réactionnel chaud. Après refroidissement du filtrat pendant 24 h à 0° C, on essore le produit attendu qui a cristallisé sous forme de bromhydrate. Le produit brut est lavé à l'acétone puis recristallisé dans l'eau bouillante. Après essorage, lavage à l'acétone et séchage sous vide on obtient le bromhydratemonohydrate de méthyl-2, amino-4, nitro-5 N-β-aminoéthylaniline.

Analyse pour C₉H₁₄N₄O₂, HBr, H₂O:

Calculé: C 34,95 H 5,50 N 18,12 O 15,53 Br 25,89%

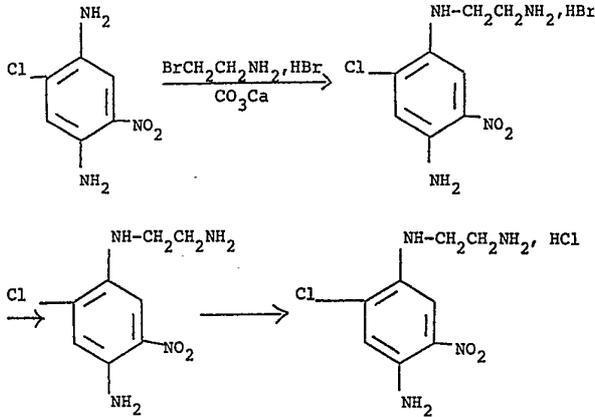
Trouvé: C 35,00 H 5,51 N 17,98 O 15,52 Br 25,82%

Le bromhydrate ainsi obtenu est dissous dans l'eau. Après alcalinisation à l'aide d'une solution sodique 2N on essore la méthyl-2,

amino-4, nitro-5 N-β-aminoéthylaniline. Après lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans l'acétate d'éthyle le produit fond à 115° C.

Exemple de référence 5 :

Préparation de la chloro-2, amino-4, nitro-5, N-β-aminoéthylaniline ainsi que du bromhydrate et du chlorhydrate correspondant à ce composé



On introduit 0,1 mol (18,7 g) de chloro-2, amino-4, nitro-5 aniline et 0,1 mol (10 g) de carbonate de chaux dans 50 ml de dioxanne puis on porte ce mélange sous agitation au voisinage de 90° C. On lui ajoute en 30 min 0,15 mol (30,73 g) de bromhydrate de brométhylamine. L'addition terminée on maintient le chauffage 4 h à 90° C. On filtre le milieu réactionnel chaud. Par refroidissement du filtrat le produit attendu cristallise sous forme de mono-bromhydrate.

Le bromhydrate est essoré, lavé avec un peu d'eau froide et séché. On ajoute le bromhydrate obtenu ci-dessus à 100 ml d'eau puis on alcalinise, sous agitation, jusqu'à pH 11 à l'aide d'une solution sodique 10N. On essore la chloro-2, amino-4, nitro-5, N-β-aminoéthylaniline ainsi libérée de son bromhydrate. Le produit après lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans l'acétate d'éthyle fond à 133° C.

6,4 g de chloro-2, amino-4, nitro-5, N-β-aminoéthylaniline sont mis en solution dans 100 ml d'alcool absolu. On ajoute 10 ml d'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique. Le produit précipite sous forme de chlorhydrate. On essore ce chlorhydrate et le recristallise à l'aide d'une solution hydroalcoolique 50/50. On obtient ainsi le monochlorhydrate de chloro-2, amino-4, nitro-5, N-β-aminoéthylaniline qui, une fois sec, fond avec décomposition vers 265° C.

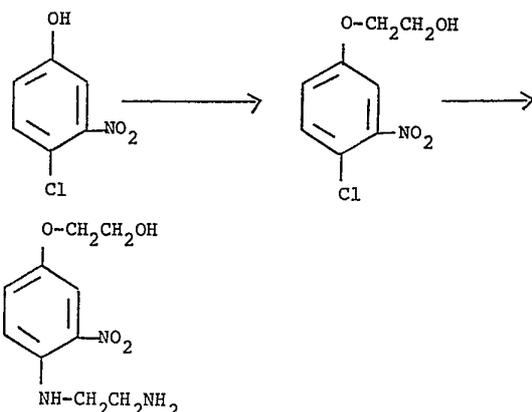
Analyse pour C₈H₁₁ClN₄O₂, HCl:

Calculé: C 35,97 H 4,53 N 20,98 O 11,98 Cl 26,55%

Trouvé: C 36,00 H 4,56 N 21,04 O 12,09 Cl 26,46%

Exemple de référence 6 :

Préparation du (nitro-3, β-aminoéthylamino-4)phénoxyéthanol



1^{re} étape:

Préparation du (nitro-3, chloro-4)phénoxyéthanol

On dissout 2,5 mol (434 g) de chloro-4, nitro-3, phénol dans 1300 ml de diméthylformamide préalablement chauffés à 70° C. A cette solution on ajoute 3 mol de potasse en poudre (210 g de potasse à 80° C) puis, tout en maintenant la température à 70° C, on introduit en 30 min, sous agitation, 3 mol (534 g) de bromhydrine du glycol. L'addition terminée on maintient le milieu réactionnel 1 h à 70° C. On ajoute alors 1 mol de potasse en poudre (70 g de potasse à 80%) et 1 mol de bromhydrine du glycol (178 g). Après 1 h de chauffage on ajoute à nouveau 1 mol de potasse et 1 mol de bromhydrine du glycol. On poursuit le chauffage encore 1 h puis le milieu réactionnel refroidi est versé dans 7,5 l d'eau glacée. Le produit attendu précipite. Il est essoré, soigneusement lavé avec une solution sodique 3N puis à l'eau. Après séchage sous vide il fond à 96° C.

2^e étape:

Préparation du (nitro-3, β-aminoéthylamino-4)phénoxyéthanol

On chauffe au reflux pendant 1 h à 0,4 mol (87 g) de (nitro-3, chloro-4)phénoxyéthanol dans 225 ml d'éthylènediamine. On verse le milieu réactionnel refroidi dans 500 g d'eau glacée. On alcalinise la solution jusqu'à pH 10 à l'aide d'une solution sodique 10N. Le produit attendu cristallise. Il est essoré, lavé à l'eau froide, séché sous vide à 50° C. Il fond à 110° C. Après recristallisation dans l'éthanol il fond à 112° C.

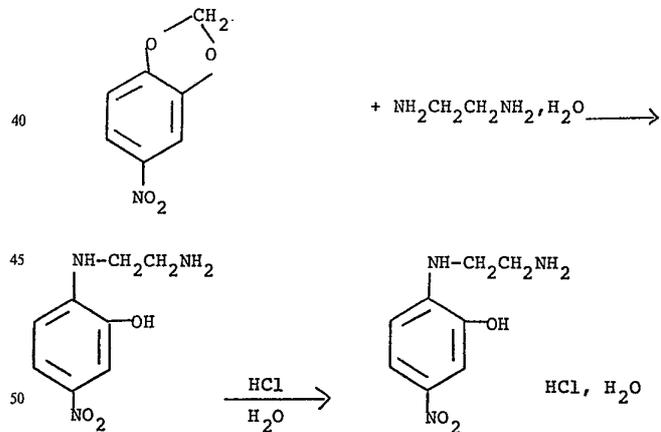
Analyse pour C₁₀H₁₅N₃O₄:

Calculé: C 49,78 H 6,27 N 17,42 O 26,53%

Trouvé: C 49,86 H 6,32 N 17,35 O 26,41%

Exemple de référence 7 :

Préparation du monochlorhydrate monohydraté de N-β-aminoéthylamino-2, nitro-5 phénol



On chauffe sous agitation, au bain-marie bouillant pendant 1 h 0,179 mol (30 g) de 3,4-méthylènedioxy nitrobenzène dans 150 ml d'éthylènediamine. Après refroidissement du milieu réactionnel on le verse dans 1400 ml d'eau glacée additionnés de 590 ml d'acide chlorhydrique d = 1,18. La solution orangée est maintenue 2 d à -10° C. On essore le monochlorhydrate, monohydrate de N-β-aminoéthylamino-2, nitro-5 phénol qui a cristallisé, puis on le lave à l'aide d'une solution chlorhydrique 2N puis à l'eau glacée. On le sèche sous vide.

On obtient 20 g de produit pratiquement pur. Point de fusion (avec décomposition) = 253° C.

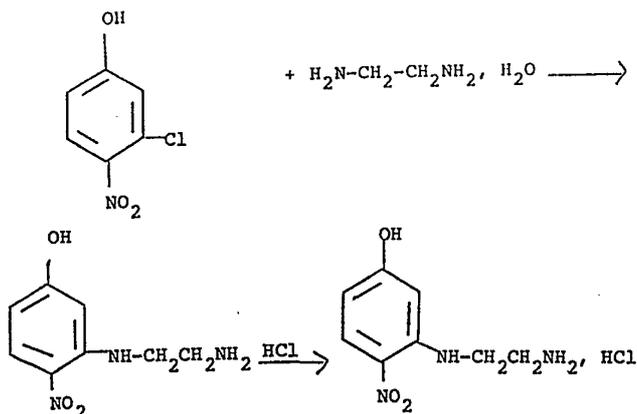
Le produit est recristallisé dans l'eau, puis séché.

Analyse pour C₈H₁₄N₃O₄Cl:

Calculé: C 38,17 H 5,56 N 16,70 O 25,45 Cl 14,11%

Trouvé: C 38,16 H 5,43 N 16,94 O 25,36 Cl 14,27%

Exemple de référence 8:

Préparation du chlorhydrate de β -aminoéthylamino-3 nitro-4 phénol

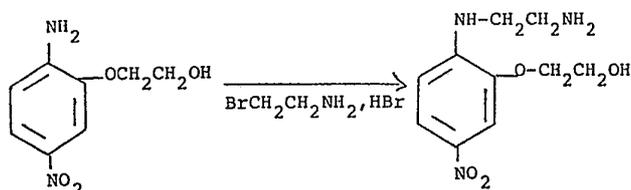
On introduit 0,432 mol (75 g) de chloro-3, nitro-4 phénol dans 282 ml d'éthylènediamine puis on chauffe le milieu réactionnel 13 h au bain-marie bouillant. La solution refroidie est alors versée dans 2,6 l d'eau glacée additionnée de 1,09 l d'acide chlorhydrique ($d = 1,18$). Après refroidissement à -10°C pendant quelques heures le chlorhydrate de β -aminoéthylamino-3 nitro-4 phénol cristallise. Il est essoré, lavé avec une solution chlorhydrique 2N glacée puis à l'éthanol. Après recristallisation dans l'eau le produit séché fond avec décomposition à une température supérieure à 260°C .

Analyse pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$:

Calculé: C 41,11 H 5,14 N 17,99 O 20,55 Cl 15,20%

Trouvé: C 41,22 H 5,11 N 17,92 O 20,44 Cl 15,38%

Exemple de référence 9:

Préparation du [β -aminoéthylamino-2, nitro-5]phénoxyéthanol

On chauffe préalablement sous agitation, au voisinage de 100°C 0,39 mol (77,3 g) d'amino-2, nitro-5]phénoxyéthanol dans 150 ml d'eau additionnés de 23,0 g de carbonate de chaux. On ajoute peu à peu, sous agitation, 0,44 mol (90,15 g) de bromhydrate de brométhylamine dans 100 ml d'eau. On maintient le chauffage au voisinage de 100°C pendant 8 h en ajoutant trois fois, toutes les 2 h, 10 g de carbonate de chaux et 30,3 g (0,15 mol) de bromhydrate de brométhylamine dans 20 ml d'eau. Le milieu réactionnel est filtré chaud. Après refroidissement du filtrat, on essore le produit attendu sous forme de bromhydrate. Le bromhydrate est mis en solution dans 1400 ml d'eau. Par addition de solution sodique 10N on précipite le [β -aminoéthylamino-2, nitro-5]phénoxyéthanol. Le produit est essoré, lavé à l'eau, recristallisé dans l'alcool. Il fond à 147°C .

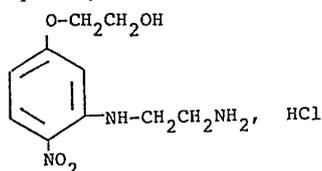
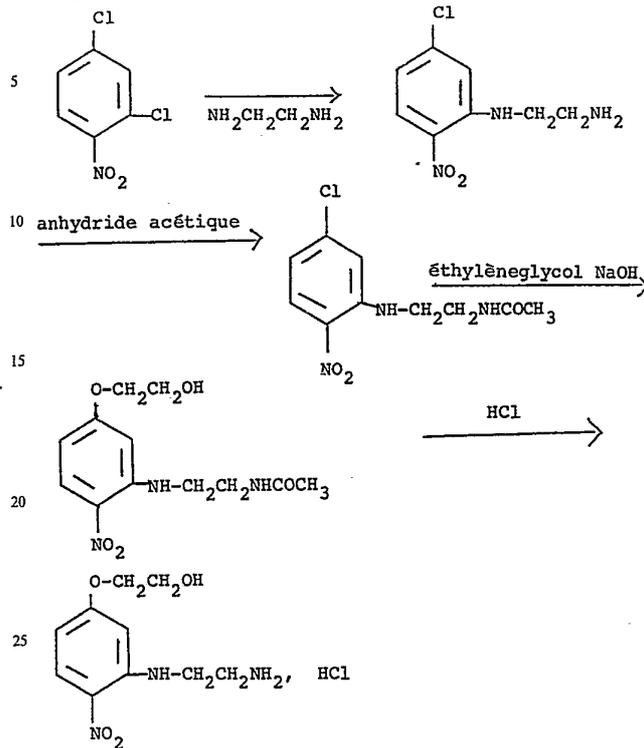
Analyse pour $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$:

Calculé: C 49,75 H 6,21 N 17,41 O 26,53%

Trouvé: C 49,92 H 6,44 N 17,25 O 26,90%

Exemple de référence 10:

Préparation du composé de formule:

Chlorhydrate de (N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4) phénoxy-éthanol30 1^{re} étape:Préparation du N- β -acétylaminoéthylamino-2, nitro-4 chlorobenzène

On introduit peu à peu, sous agitation, 1 mol (192 g) de 2,4-dichloronitrobenzène dans 680 ml d'éthylènediamine, en maintenant la température au voisinage de 50°C . L'addition terminée on maintient le milieu réactionnel 1 h à 50°C puis on le dilue par 2,5 kg d'eau glacée. Le produit attendu précipite. Il est essoré, lavé à l'eau et remis en suspension dans 800 ml d'eau. Sous agitation on ajoute 130 ml d'anhydride acétique puis maintient le milieu réactionnel 1 h à 45°C . Après refroidissement, on essore le N- β -acétylamino éthylamino-2, nitro-4 chlorobenzène, le lave à l'eau et le sèche sous vide. Il fond à 157°C .

2^e étape:Préparation du [N- β -acétylaminoéthylamino-3, nitro-4]phénoxy-éthanol

On chauffe 6 h au bain-marie bouillant 0,05 mol (12,87 g) de N- β -acétylaminoéthylamino-2, nitro-4 chlorobenzène dans 72 g d'éthylèneglycol additionnés de 10 ml de solution sodique 10N. Après refroidissement, on verse le milieu réactionnel dans 300 ml d'eau glacée. Le produit attendu précipite. On l'essore et le lave à l'eau. Après recristallisation dans l'eau et séchage sous vide il fond à 118°C .

3^e étape:Préparation du chlorhydrate de (N- β -aminoéthylamino-3, nitro-4) phénoxyéthanol

5 g (0,018 mol) du dérivé acétylé, obtenu selon l'étape précédente, sont chauffés sous agitation, à 100°C pendant 5 h dans 15 ml d'acide chlorhydrique $d = 1,18$.

Après refroidissement, on essore le chlorhydrate du produit attendu qui a précipité. Après recristallisation dans un mélange hydroalcoolique et séchage sous vide à 80°C le produit fond avec la décomposition entre 256 et 258°C .

65 Analyse pour $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4, \text{HCl}$:

Calculé: C 43,25 H 5,77 N 15,14 O 23,06 Cl 12,79%

Trouvé: C 43,24 H 5,81 N 15,07 O 23,14 Cl 12,74%.