

Brevet N° **87396**

du 22 novembre 1988.

Titre délivré **12 JUIN 1990**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

BL 4188

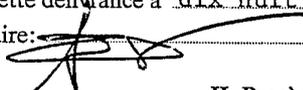


Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

22.5.90
Ej. M. M.

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

- La société dite : L'OREAL (2)
14, rue Royale, 75008 Paris, France
- représentée par E.T. Freylinger & E. Meyers, ing. cons. en PI, (3)
46 rue du Cimetière, agissant en qualité de mandataires
- dépose(nt) ce vingt-deux novembre mil neuf cent quatre-vingt-huit (4)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
Nouvelles métaphénylènediamines trialkoxy-substituées, leur (5)
procédé de préparation, et leur utilisation en tant que coupleurs pour
la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier
des cheveux humains
2. la description en langue française de l'invention en ~~trois exemplaires~~ un exemplaire.
3. aucune planches de dessin, en trois exemplaires;
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 20.09.1988 ;
5. la délégation de pouvoir, datée de le ;
6. le document d'ayant cause (autorisation);
- déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)
1. Alex JUNINO, 16 rue Docteur Bergonié, 93180 Livry-Gargan, France
2. Jean-Jacques VANDENBOSSCHE, 6 rue Léon Richet, 93600 Aulnay-sous-Bois,
France,
3. Hervé BOROWIAK, 84 8ème avenue, 93290 Tremblay-les-Gonnesse, France
4. Gérard LANG, 44 avenue Lacour, 95210 Saint-Gratien, France
- revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (7)
/ déposée(s) en (8) /
- le (9) /
- sous le N° (10) /
- au nom de (11) /
- élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (12)
46 rue du Cimetière, 1011 Luxembourg
- solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à dix-huit (13)
mois.
- Le déposant/mandataire:  (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 22 novembre 1988

à 15.00 heures

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

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No. du." - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par. agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)". lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt completé, le cas échéant, par l'indication de l'office receveur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

Mémoire descriptif déposé à l'appui d'une demande de
brevet d'invention pour

Nouvelles métaphénylènediamines trialkoxy-substituées,
leur procédé de préparation, et leur utilisation en tant
que coupleurs pour la teinture d'oxydation des fibres
kératiniques et en particulier des cheveux humains

déposée au nom de L'OREAL
14, rue Royale
75008 Paris
France

Nouvelles métaphénylènediamines trialkoxy-substituées, leur procédé de préparation, et leur utilisation en tant que coupleurs pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains.

5

La présente invention a pour objet de nouvelles métaphénylène-diamines, leur procédé de préparation, des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, contenant ces métaphénylènediamines à titre de coupleurs associés à des précurseurs de colorants d'oxydation, ainsi qu'un procédé de teinture utilisant lesdites compositions.

10

On sait qu'il est courant d'utiliser pour la teinture des fibres kératiniques telles que les cheveux humains ou les fourrures, des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorants d'oxydation et en particulier des paraphénylène diamines, des ortho- ou para-aminophénols que l'on désigne généralement sous le terme de bases d'oxydation.

15

On sait également que pour faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation, on utilise des modificateurs de coloration ou coupleurs, et en particulier des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols.

20

Dans les milieux alcalins oxydants utilisés habituellement en teinture d'oxydation, les paraphénylènediamines et para-aminophénols donnent naissance en présence de coupleurs tels que les métaphénylènediamines à des indamines ou à des indoanilines colorées.

25

Les indamines formées à partir de métaphénylènediamines et de para-phénylènediamines en milieu alcalin oxydant, et plus particulièrement en présence d'eau oxygénée, confèrent aux fibres kératiniques des colorations bleues très puissantes. Les indoanilines formées à partir de métaphénylènediamines et de para-aminophénols en milieu alcalin oxydant confèrent aux fibres kératiniques des colorations rouges plus ou moins pourpres. Selon les bases d'oxydation auxquelles elles sont associées, les métaphénylènediamines peuvent donc donner des colorations rouges ou bleues qui sont deux couleurs fondamentales en teinture capillaire, indispensables pour obtenir non seulement des noirs et des gris mais aussi des châtons cuivrés ou cendrés. On voit ainsi le rôle extrêmement important joué par les métaphénylènediamines en teinture capillaire d'oxydation.

Il est important par ailleurs que les bases d'oxydation et les coupleurs, qui sont utilisés dans les compositions de teinture par oxydation, confèrent aux cheveux des colorations stables à la lumière, au lavage, aux intempéries et à la transpiration. Il est souhaitable que ces colorations soient peu sélectives ou non sélectives, c'est-à-dire que les couleurs obtenues sur cheveux naturels et sensibilisés par une permanente ou une décoloration soient sensiblement identiques. Il est nécessaire également que ces composés bénéficient d'une bonne innocuité.

On connaît déjà de nombreux coupleurs du type des métaphénylènediamines substituées sur le noyau aromatique. Cependant, un grand nombre d'entre eux ne répondent pas aux exigences souhaitées.

La demanderesse vient de découvrir de nouvelles métaphénylènediamines qui allient une très bonne innocuité avec les qualités tinctoriales d'un bon coupleur et qui peuvent donc être utilisées avantageusement comme coupleurs en association avec des précurseurs de colorants d'oxydation, notamment de type para, dans des compositions de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques.

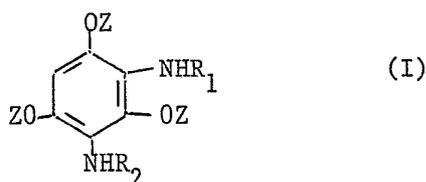
Associées à la plupart des paraphénylènediamines en milieu alcalin oxydant, les métaphénylènediamines selon l'invention

confèrent aux cheveux des colorations bleues puissantes plus ou moins riches en vert ou en pourpre.

Lorsqu'elles sont associées aux para-aminophénols en milieu alcalin oxydant, les métaphénylènediamines selon l'invention
5 confèrent aux cheveux des colorations rouges de bonne stabilité.

La présente invention a donc pour objet les métaphénylène-
diamines répondant à la formule (I) ci-dessous ou leurs sels d'addi-
tion avec un acide :

10



formule dans laquelle :

R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome
15 d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un
radical mono- ou polyhydroxyalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone;

Z représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
sous réserve que lorsque R_1 et R_2 désignent simultanément un atome
d'hydrogène, Z ne désigne pas le radical méthyle.

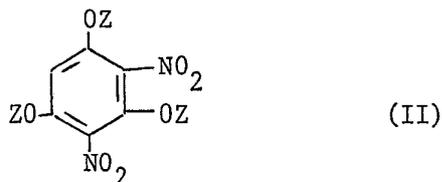
20

La présente invention a également pour objet le procédé de
préparation des composés de formule (I).

Un autre objet de la présente invention est une composition de
teinture capillaire comprenant, à titre de coupleur, au moins un
composé de formule (I) ou l'un de ses sels d'acides, en association
25 avec au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type para,
dans un support aqueux cosmétiquement acceptable.

La présente invention vise aussi le procédé de teinture des
cheveux utilisant la composition tinctoriale ci-dessus.

Les composés de formule (I) sont préparés à partir des 2,4-
30 dinitro-1,3,5-trialcoxybenzènes de formule (II) ci-après :

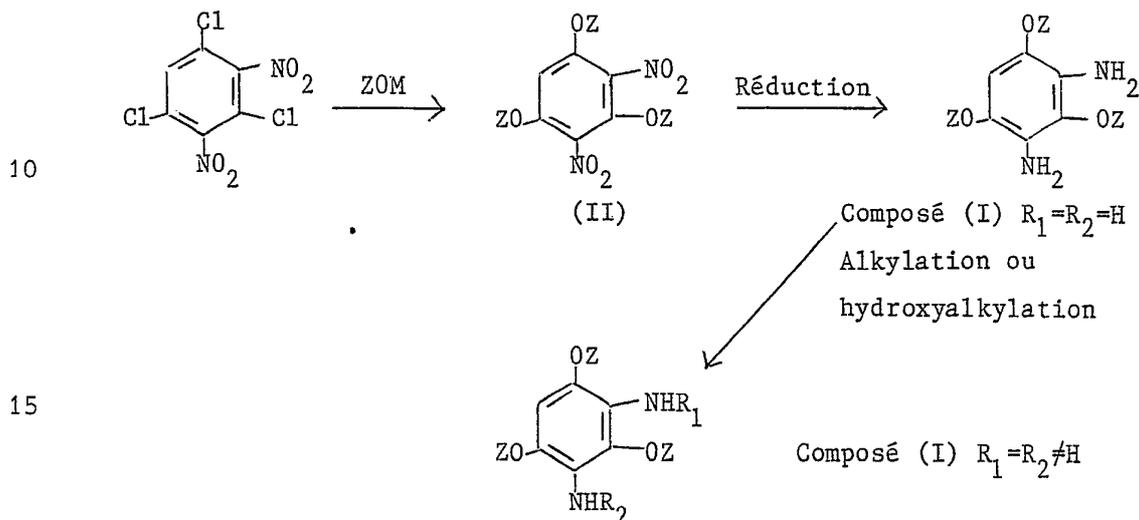


35

dans laquelle Z représente un radical alkyle en C₁-C₄.

Selon que les radicaux R₁ et R₂ sont identiques ou différents, les composés (I) sont préparés par l'un des schémas réactionnels suivants :

5 1er cas R₁ = R₂



20 Dans les formules ci-dessus R₁, R₂ et Z ont les significations ci-dessus définies.

Le 2,4-dinitro-1,3,5-trialcoxybenzène (II) est préparé à partir du 2,4-dinitro-1,3,5-trichlorobenzène par action de l'alcoolate ZOM où M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux, en présence de l'alcool ZOH et d'un solvant tel que le toluène ou la N-méthylpyrrolidone.

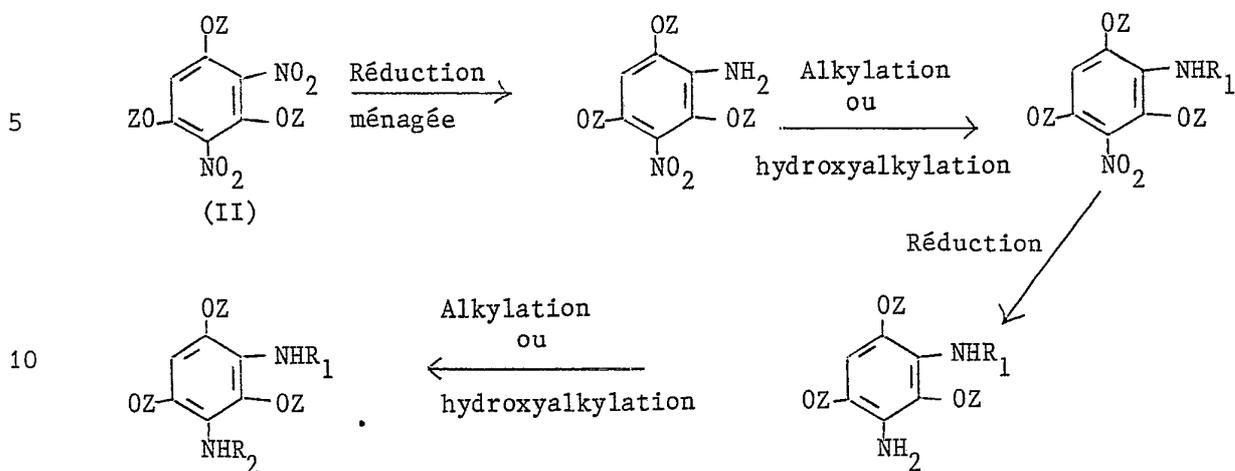
25

Par réduction soit par le fer en présence d'acide acétique, soit par l'hydrogène en présence d'un catalyseur tel que le palladium sur charbon, on obtient le 2,4-diamino-1,3,5-trialcoxybenzène de formule (I).

30 On peut procéder alors à l'alkylation ou à l'hydroxyalkylation de l'amine aromatique pour obtenir le composé de formule (I) pour lequel R₁=R₂≠H

35

2ème cas $R_1 \neq R_2$



Composé I $R_1 \neq R_2 \neq H$

Composé (I) $R_2 = H$

15 Le 2,4-dinitro-1,3,5-trialcoxybenzène (II) est soumis dans une première étape à une réduction ménagée qui s'effectue par transfert d'hydrogène en présence d'un catalyseur tel que le palladium sur charbon et d'hypophosphite de sodium comme donneur d'hydrogène dans le tétrahydrofurane en présence d'eau. Dans une seconde étape, le

20 2-amino-4-nitro-1,3,5-trialcoxybenzène est soumis à une alkylation ou hydroxyalkylation du groupement amino. Le composé ainsi obtenu est réduit par le fer en présence d'acide acétique. On obtient ainsi le composé (I) pour lequel $R_2 = H$ qui peut être soumis dans une quatrième

25 étape à une alkylation ou à une hydroxyalkylation pour conduire au composé (I) pour lequel $R_1 \neq R_2 \neq H$

Les composé préférés de formule (I) sont les suivants :

- 2-(β -hydroxyéthyl)amino-4-amino-1,3,5-triméthoxybenzène,
 - 2,4-diamino-1,3,5-triéthoxybenzène,
 - 2-méthylamino-4-amino-1,3,5-triméthoxybenzène,
 - 30 - 2-méthylamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-1,3,5-triméthoxybenzène,
- ainsi que leurs sels d'addition avec un acide et en particulier un acide minéral tel que les acides chlorhydrique, bromhydrique ou sulfurique.

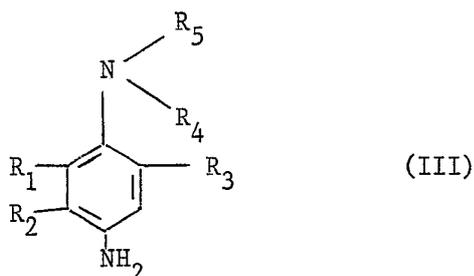
35 Les compositions de teinture capillaire conformes à l'invention comprennent, à titre de coupleur, au moins un composé de formule (I)

ou l'un de ses sels d'acide, en association avec au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type para, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable.

Le précurseur de colorant d'oxydation de type para est choisi
5 parmi les dérivés benzéniques ou hétérocycliques comme par exemple la pyridine sur lesquels sont fixés en position para deux groupements amino ou un groupement amino et un groupement hydroxy. Ces précurseurs de colorants d'oxydation peuvent être présents dans les compositions tinctoriales sous forme de bases libres ou sous forme de
10 sels d'addition d'acides.

Les précurseurs de colorants d'oxydation particulièrement préférés utilisables conformément à l'invention, sont choisis parmi les paraphénylènediamines répondant à la formule générale (III) suivante :

15



20

ou les sels correspondants, formule dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, R_4 et R_5 sont
25 identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, mésyl-aminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbéthoxyaminoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, les groupes alkyle ou alcoxy représentés par R_4 et R_5 ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R_4 et R_5 peuvent former conjointement avec l'atome d'azote auquel ils
30 sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino sous réserve que R_1 ou R_3 représentent un atome d'hydrogène lorsque R_4 et R_5 ne représentent pas un atome d'hydrogène.

35

Parmi les composés de formule (III), on peut citer la p-phénylène-
diamine, la p-toluylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la
chloroparaphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-p-phénylènediamine, la
2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2-méthyl-5-méthoxy-para-
5 phénylènediamine, la 2,6-diméthyl-5-méthoxy-paraphénylènediamine, la
N,N-diméthylparaphénylènediamine, la 3-méthyl-4-amino-N,N-diéthyl-
aniline, la N,N-di-(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl-
4-amino-N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro-4-amino-N,N-di-
(β -hydroxyéthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, carbamylméthyl)
10 aniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-(éthyl, carbamylméthyl) aniline, la
4-amino-N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 3-méthyl-4-amino-
N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, β -
morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-(éthyl, β -
morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)-
15 aniline, la 4-amino-N, β -méthoxyéthylaniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-
(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, β -mésyl-
aminoéthyl)aniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-(éthyl, β -mésylamino-
éthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la 3-
méthyl-4-amino-N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la N-[(4'-amino)-
20 phényl]morpholine, la N-[(4'-amino)phényl] pipéridine, la 2,3-
diméthyl-p-phénylènediamine, l'isopropyl-p-phénylènediamine. Ces
précurseurs de colorants par oxydation de type para peuvent être
introduits dans la composition tinctoriale sous forme de base libre
ou sous forme de sels, tels que sous forme de chlorhydrate, de
25 bromhydrate ou de sulfate.

Le composé (I) ou ses sels peut également être utilisé avec des
p-aminophénols pour donner des nuances particulièrement stables à la
lumière, aux intempéries et au lavage après développement en présence
d'oxydant. Parmi les para-aminophénols, on peut citer le p-amino-
30 phénol, le 2-méthyl-4-aminophénol, le 3-méthyl-4-aminophénol, le
2-chloro-4-aminophénol, le 3-chloro-4-aminophénol, le 2,6-diméthyl-
4-aminophénol, le 3,5-diméthyl-4-aminophénol, le 2,3-diméthyl-4-
aminophénol, le 2,5-diméthyl-4-aminophénol, le 2-hydroxyméthyl-4-
aminophénol, le 2-(β -hydroxyéthyl)-4-aminophénol, le 2-méthoxy-4-
35 aminophénol, le 3-méthoxy-4-aminophénol.

Le composé (I) ou ses sels peut également être utilisé avec des précurseurs de colorants d'oxydation para hétérocycliques parmi lesquels on peut citer la 2,5-diaminopyridine, la 2-hydroxy-5-aminopyridine, la tétraaminopyrimidine.

5 Les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent également contenir des précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho tels que les orthoaminophénols et les orthophénylènediamines. On peut citer par exemple, le 1-amino-2-hydroxybenzène, le 6-méthyl-1-hydroxy 2-aminobenzène, le 4-méthyl-1-amino-2-hydroxy-
10 benzène.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contenant le composé (I) ou ses sels peuvent contenir éventuellement d'autres coupleurs connus en eux-mêmes tels que les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les métaacylamino-phénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, l' α -naphtol, les coupleurs possédant un groupe méthylène actif tels que les composés β -cétoniques et les pyrazolones.

On peut citer en particulier, à titre d'exemple, le 2,4-dihydroxyphénoxyéthanol, le 2,4-dihydroxyanisole, le métaaminophénol, la
20 résorcine, le monométhyléther de résorcine, le 2-méthyl-5-aminophénol, le 2-méthyl-5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol, le 2-méthyl-5-N-(β -méthylamino-éthyl)aminophénol, le 2,6-diméthyl-3-aminophénol, la 6-hydroxybenzomorpholine, le 2,4-diaminophénoxyéthanol, la 6-aminobenzomorpholine, le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino-4-aminophénoxyéthanol, le 2-amino-4-N-(β -hydroxyéthyl)aminoanisole, le
25 (2,4-diamino)phényl- β , γ -dihydroxypropyléther, la 2,4-diaminophénoxyéthylamine, le 3,4-méthylènedioxyphénol, la 3,4-méthylènedioxyaniline et leurs sels.

On peut rajouter à ces compositions, comme cela est bien connu
30 en vue de nuancer ou enrichir en reflets les colorations apportées par les précurseurs de colorants d'oxydation, des colorants directs tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques ou les dérivés nitrés de la série benzénique.

L'ensemble des composés para et des coupleurs utilisés dans les
35 compositions tinctoriales conformes à l'invention représente de

préférence de 0,1 à 7% en poids total de ladite composition. La concentration en composé (I) peut varier entre 0,05 et 3,5% du poids total de la composition.

5 Le support aqueux cosmétiquement acceptable a un pH qui peut varier entre 8 et 11, et il est de préférence compris entre 9 et 11.

Il est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'un agent alcalinisant tels que l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines comme la mono-, la di- ou la triéthanolamine.

10 Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contiennent également dans leur forme de réalisation préférée des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer plus particulièrement les alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, les éther-sulfates et
15 sulfonates d'alcools gras, les sels d'ammonium quaternaire tels que le bromure de triméthylcétylammonium, le bromure de cétylpyridinium, les éthanolamides d'acides gras éventuellement oxyéthylénés, les acides, les alcools et les amines polyoxyéthylénés, les alcools polyglycérolés, les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés
20 ainsi que les alkylsulfates polyoxyéthylénés. Les agents tensio-actifs sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 40% en poids, et de préférence entre 4 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 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 en C_1-C_4 tels que l'éthanol et l'isopropanol, les alcools aromatiques comme
30 l'alcool benzylique et l'alcool phényl-éthylrique; le glycérol; les glycols ou éthers de glycol comme le 2-butoxyéthanol, l'éthylène-glycol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les produits analogues et leurs mélanges. Les solvants sont présents de préférence dans une

proportion comprise entre 1 et 40% en poids, et en particulier entre 5 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents épaississants que l'on peut ajouter dans les compositions conformes à l'invention sont pris notamment dans le groupe formé par l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les polymères d'acide acrylique, la gomme de Xanthane. On peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces agents épaississants sont présents de préférence en des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids, et en particulier entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions peuvent contenir des agents anti-oxydants choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, le bisulfite de sodium, l'acide ascorbique et l'hydroquinone. Ces agents anti-oxydants sont présents dans la composition dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

D'autres adjuvants utilisables conformément à l'invention sont par exemple des agents de pénétration, des agents séquestrants, des tampons et des parfums.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture de fibres kératiniques et notamment des cheveux humains. Elles peuvent également être conditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention, contenant un précurseur de colorant par oxydation de type para et le composé (I) ou l'un de ses sels, sont utilisées dans un procédé de teinture capillaire mettant en oeuvre la révélation par un oxydant.

Conformément à ce procédé, on mélange au moment de l'emploi la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une solution oxydante

en une quantité suffisante, puis on applique le mélange obtenu sur les cheveux.

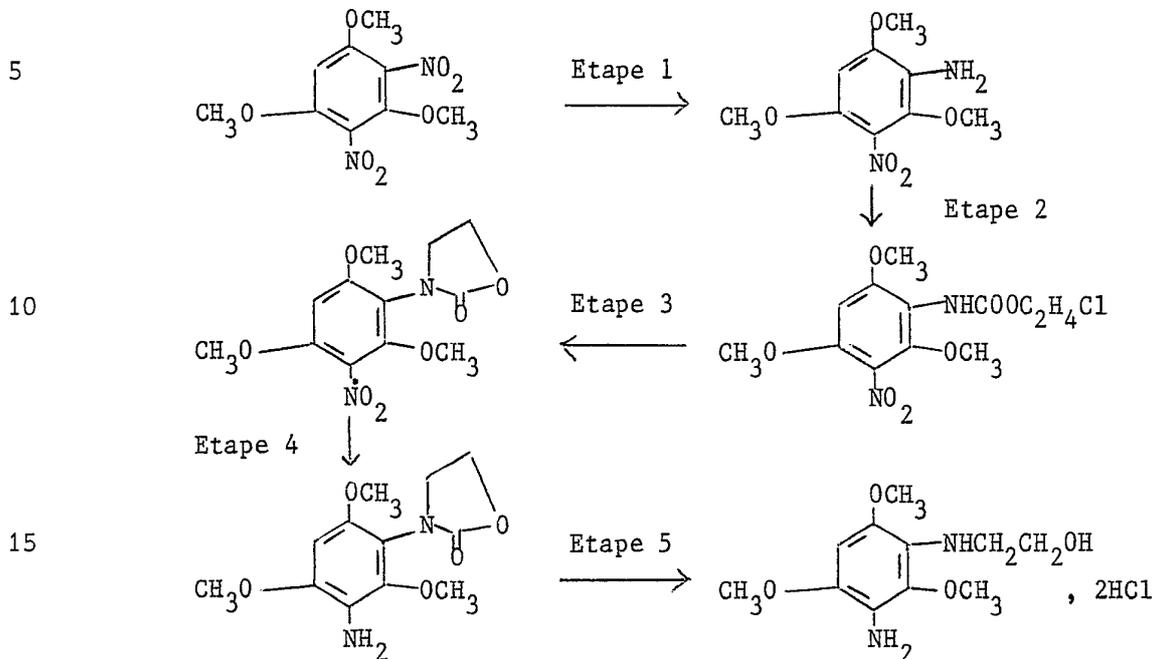
La solution oxydante contient des agents d'oxydation tels que l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée ou les persels tels que le persulfate d'ammonium. On utilise de préférence une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange obtenu est appliqué sur les cheveux et on laisse poser pendant 10 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on rince les cheveux, on les lave au shampooing, on les rince à nouveau et on les sèche.

Un autre procédé de mise en oeuvre du composé (I) conforme à l'invention consiste à teindre les cheveux suivant un procédé en plusieurs temps, selon lequel, dans un premier temps, on applique le précurseur de colorant d'oxydation par le moyen d'une composition sus-définie et dans un second temps, on applique le composé (I). L'agent oxydant est présent dans la composition appliquée dans le second temps ou bien appliqué sur les cheveux eux-mêmes dans un troisième temps, les conditions de pose, de lavage et de séchage étant identiques.

Les exemples ci-après servent à mieux illustrer l'invention mais ne sont en aucun cas limitatifs de sa portée.

EXEMPLE DE PREPARATION N° 1

Préparation du dichlorhydrate de 2-(β -hydroxyéthyl) amino-4-amino-1,3,5-triméthoxybenzèneEtape 1Préparation du 2-amino-4-nitro-1,3,5-triméthoxybenzène

20 On chauffe au reflux une suspension de 26 g de palladium sur charbon (10%) dans 1,3 l de tétrahydrofurane et 26 ml d'eau contenant 1 mole (258 g) de 2,4-dinitro-1,3,5-triméthoxybenzène. On ajoute à

25 cette suspension une solution de 247 g d'hypophosphite de sodium dans 260 ml d'eau en 3 heures. On maintient le reflux 30 minutes supplémentaires. Après refroidissement, le catalyseur est éliminé par filtration, et la phase aqueuse par décantation. La phase organique est concentrée sous vide puis versée sur de la glace. Le produit attendu précipite. Il fond à 111°C.

30 L'analyse du produit obtenu recristallisé de l'éthanol à 96° donne les résultats suivants :

	Calculé pour $C_9H_{12}N_2O_5$	Trouvé	
	C%	47,37	47,31
	H%	5,26	5,23
	N%	12,28	12,36
5	O%	35,09	34,89

Etape 2Préparation du 2-(β -chloréthoxycarbonyl)amino-4-nitro-1,3,5-triméthoxybenzène

On dissout 0,26 mole (60 g) de 2-amino-4-nitro-1,3,5-triméthoxybenzène dans 270 ml de dioxane. On ajoute 26,3 g de carbonate de calcium, puis on élève la température aux environs de 90°C. On introduit alors sous agitation 0,34 mole (48,6 g) de chloroformiate de β -chloréthyle. L'addition terminée, on maintient l'agitation 30 minutes supplémentaires à 90°C. Le milieu réactionnel est dilué par 600 ml d'eau glacée puis acidifié par ajout de 25 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité obtenu est essoré, lavé à l'eau. Après séchage, il fond à 133°C.

L'analyse du produit obtenu, recristallisé de l'isopropanol, donne les résultats suivants :

	Calculé pour $C_{12}H_{15}N_2O_7Cl$	Trouvé	
	C%	43,05	42,90
	H%	4,48	4,32
	N%	8,37	8,51
	O%	33,48	33,21
25	Cl%	10,61	10,53

Etape 3Préparation de la N-[(3'-nitro-2',4',6'-triméthoxy)phényl]oxazolidine-1,3 one-2

On chauffe à 65°C 0,23mole (80 g) de carbamate de β -chloréthyle préparé à l'étape précédente dans 240 ml de méthanol. On ajoute 0,25 mole de méthylate de sodium en solution à 30% dans le méthanol. Le chauffage est maintenu 15 minutes supplémentaires après la fin de l'addition. Le mélange réactionnel est dilué par 250 ml d'eau glacée. Le produit attendu précipite. Après réempâtage dans 60 ml d'éthanol, puis séchage, il fond à 178°C.

L'analyse du produit obtenu, recristallisé de l'éthanol, donne les résultats suivants :

	Calculé pour $C_{12}H_{14}N_2O_7$	Trouvé	
5	C%	48,32	48,37
	H%	4,70	4,91
	N%	9,39	9,48
	O%	37,58	37,50

Etape 4

Préparation de la N-[(3'-amino-2',4',6'-triméthoxy)phényl]oxazolidine-1,3 one-2

10 A 360 ml d'eau additionnés de 6 ml d'acide acétique et préalablement chauffés au bain-marie bouillant, on ajoute 120 g de fer en poudre réduit à l'hydrogène et peu à peu, sous agitation, 0,2 mole (60 g) de l'oxazolidine-1,2 one-3 préparée à l'étape précédente.

15 L'addition terminée, on maintient le chauffage pendant 30 minutes supplémentaires. Après refroidissement, le milieu réactionnel est centrifugé. Les boues ferriques contenant le produit attendu sont lavées à l'eau. Le produit attendu est extrait des boues ferriques par l'acétone. Après recristallisation de l'isopropanol, il fond à

20 162°C.

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

	Calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_5$	Trouvé	
25	C%	53,73	53,64
	H%	5,97	6,01
	N%	10,45	10,68
	O%	29,85	30,07

Etape 5

Préparation du dichlorhydrate de 2-(3-hydroxyéthyl)amino-4-amino-1,3,5-triméthoxybenzène

30 On chauffe au reflux 0,1 mole (28 g) de l'oxazolidine-1,3 one-2 préparée à l'étape précédente dans 100 ml de soude 10N additionnés de 30 ml d'eau et 70 ml d'éthanol. Le milieu réactionnel est refroidi après 7 heures 30 minutes de chauffage. L'alcool est éliminé par

35 évaporation. Le produit attendu est extrait des eaux résiduelles à

l'acétate d'éthyle. Par ajout d'une solution d'éthanol chlorhydrique, le chlorhydrate précipite du milieu réactionnel.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

	Calculé pour $C_{11}H_{20}N_2O_4Cl_2$	Trouvé	
5	C%	41,91	41,83
	H%	6,35	6,36
	N%	8,89	9,03
	O%	20,32	20,06
	Cl%	22,52	22,37

10

Exemple de teinture 1

On prépare le mélange tinctorial suivant :

	- p-phénylènediamine	0,27 g
5	- dichlorhydrate de 2-(β -hydroxyéthyl)amino-4 amino-1,3,5-triméthoxy benzène	0,78 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
10	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
	- "ETHOMEEN 0 12" - Société ARMOON HESS CHEMICAL LTD. (oléylamine oxyéthylénée à 12 moles d'O.E.)	4,5 g
	- "COMPERLAN KD" - Société HENKEL (diéthanolamide de coprah)	9 g
15	- Propylène glycol	4 g
	- 2-butoxyéthanol	8 g
	- Ethanol à 96°	6 g
	- "MASQUOL DTPA" - Société PROTEX (sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique)	2 g
20	- Hydroquinone	0,15 g
	- Solution de bisulfite de sodium à 35° Bé	1,3 g
	- Ammoniaque à 22°Bé	10 g
	- Eau	qsp 100 g
	- pH : 10,2	

25

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange, appliqué 20 minutes à 35°C sur cheveux naturellement blancs à 90%, leur confère après shampooing et rinçage, une coloration gris myrtille.

30

35

Exemple de teinture 2

On prépare le mélange tinctorial suivant :

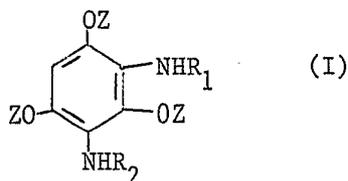
	- p-aminophénol	0,545 g
5	- Dichlorhydrate de 2-(β -hydroxyéthyl)amino-4-amino-1,3,5-triméthoxybenzène	1,57 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5 g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5 g
	- "ETHOMEEN 0 12" - Société ARMOON HESS CHEMICAL LTD. (oléylamine oxyéthylénée à 12 moles d'O.E.)	4,5 g
10	- "COMPERLAN KD ^V " - Société HENKEL (diéthanolamide de coprah)	9 g
	- Propylène glycol	4 g
	- 2-butoxyéthanol	8 g
	- Ethanol à 96°	6 g
15	- "MASQUOL DTPA" - Société PROTEX (sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique)	2 g
	- Hydroquinone	0,15 g
	- Solution de bisulfite de sodium à 35° Bé	1,3 g
	- Ammoniaque à 22° Bé	10 g
20	- Eau	qsp 100 g
	- pH : 10,2	

Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes. Le mélange, appliqué 20 minutes à 35°C sur cheveux décolorés, leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration framboise.

25

REVENDEICATIONS

1. 1,3,5-trialcoxy métaphénylènediamine de formule :



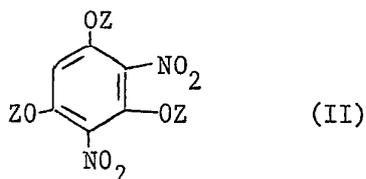
dans laquelle :

R_1 et R_2 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical mono- ou polyhydroxyalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone;

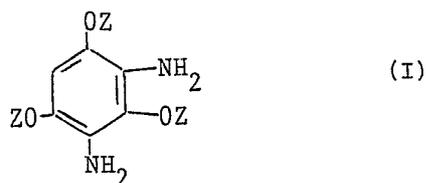
10 Z représente un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, sous réserve que lorsque R_1 et R_2 désignent simultanément un atome d'hydrogène, Z ne désigne pas le radical méthyle, et les sels d'addition avec un acide de ce composé.

15 2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi le 2-(β -hydroxyéthyl)amino-4-amino-1,3,5-triméthoxybenzène, le 2,4-diamino-1,3,5-triéthoxybenzène, le 2-méthylamino-4-amino-1,3,5-triméthoxybenzène, le 2-méthylamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-1,3,5-triméthoxybenzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

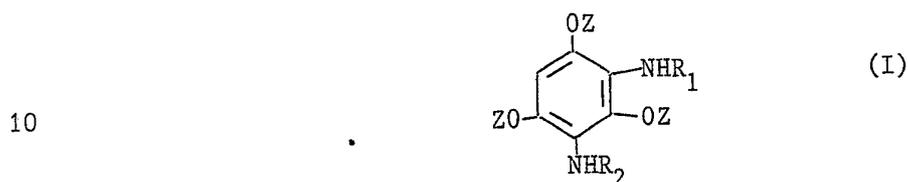
20 3. Procédé de préparation du composé de formule (I) selon la revendication 1 dans lequel R_1 et R_2 ont des significations identiques, caractérisé par le fait qu'on procède à la réduction du 2,4-dinitro-1,3,5-trialcoxybenzène de formule (II) :



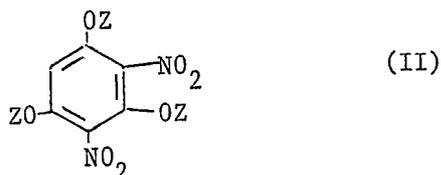
30 dans laquelle Z représente un radical alkyle en C_1-C_4 , par le fer en présence d'acide acétique ou par l'hydrogène en présence d'un catalyseur tel que le palladium sur charbon, pour obtenir le 2,4-diamino-1,3,5-trialcoxybenzène de formule (I) suivante :



5 dans laquelle Z représente un radical alkyle en C_1-C_4
 que l'on soumet éventuellement à une alkylation ou une hydroxy
 alkylation pour obtenir le composé (I) de formule suivante :



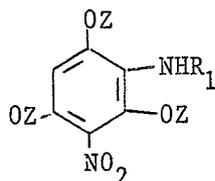
10 4 . Procédé de préparation d'un composé de formule (I) selon la
 revendication 1 dans laquelle R_1 et R_2 ont des significations
 différentes, caractérisé par le fait que dans une première étape, on
 15 soumet le 2,4-dinitro-1,3,5-trialcoxybenzène de formule (II) :



20 dans laquelle Z est un radical alkyle en C_1-C_4 , à une réduction
 ménagée qui s'effectue par transfert d'hydrogène en présence d'un
 catalyseur tel que le palladium sur charbon et d'hypophosphite de
 sodium comme donneur d'hydrogène, dans le tétrahydrofurane en
 présence d'eau pour obtenir le composé de formule :

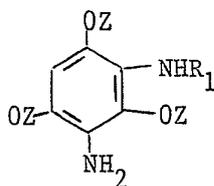


25 dans une seconde étape, on soumet le 2-amino-4-nitro-1,3,5-trialcoxy-
 30 benzène obtenu à une alkylation ou hydroxyalkylation du groupement
 amino pour obtenir le composé de formule :



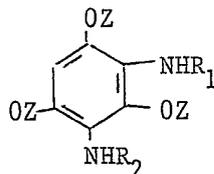
5 où R₁ est un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou mono-ou polyhydroxyalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone, dans une troisième étape, on réduit le composé ainsi obtenu par le fer en présence d'acide acétique pour obtenir le composé (I) dans lequel R₂=H, de formule :

10



15 dans laquelle R₁ a la même signification que ci-dessus et on soumet éventuellement ce composé à une alkylation ou une hydroxyalkylation pour obtenir le composé de formule (I) :

20



dans laquelle R₁ et R₂ sont différents entre eux et désignent un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical mono- ou polyhydroxyalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone.

25 5. Composition de teinture capillaire, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable, au moins un composé de formule (I) selon la revendication 1 ou 2 ou l'un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de coupleur, en association avec au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type para.

30

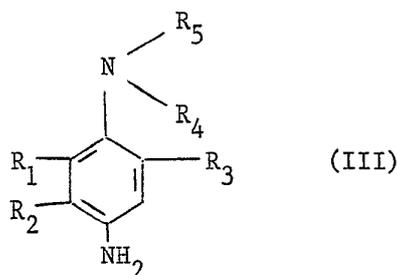
6. Composition tinctoriale selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,05 à 3,5% en poids du composé de formule (I) ou de l'un de ses sels d'addition avec un acide, sur la base du poids total de la composition.

35

7. Composition tinctoriale selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation de

type para est choisi parmi les p-phénylènediamines, les p-amino-phénols, les composés p-hétérocycliques ou leurs mélanges.

8. Composition tinctoriale selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les p-phénylènediamines répondent à la formule :



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, R_4 et R_5 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbéthoxyaminoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, les groupes alkyle ou alcoxy représentés par 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 sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino sous réserve que R_1 ou R_3 représentent un atome d'hydrogène lorsque R_4 et R_5 ne représentent pas un atome d'hydrogène, ou sont les sels des composés de formule (III) ci-dessus.

25 9. Composition tinctoriale selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une paraphénylènediamine choisie parmi la p-phénylènediamine, la p-toluylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-p-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2-méthyl-5-méthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-5-méthoxy-paraphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la 3-méthyl-4-amino-N,N-diéthylaniline, la N,N-di(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl-4-amino-N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro-4-amino-N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, la 3-méthyl-

30

35

4-amino-N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino-N, β -méthoxyéthylaniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, β -mésylaminoéthyl)aniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-(éthyl, β -mésylaminoéthyl)aniline, la 4-amino-N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la N-[4'-amino]phényl]morpholine, la N-[4'-amino]phényl]pipéridine, la 2,3-diméthyl-p-phénylènediamine, l'isopropyl-p-phénylènediamine, sous forme de base libre ou sous forme de sel cosmétiquement acceptable.

10. Composition tinctoriale selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un p-aminophénol choisi parmi le p-aminophénol, le 2-méthyl-4-aminophénol, le 3-méthyl-4-aminophénol, le 2-chloro-4-aminophénol, le 3-chloro-4-aminophénol, le 2,6-diméthyl-4-aminophénol, le 3,5-diméthyl-4-aminophénol, le 2,3-diméthyl-4-aminophénol, le 2,5-diméthyl-4-aminophénol, le 2-hydroxyméthyl-4-aminophénol, le 2-(β -hydroxyéthyl)-4-aminophénol, le 2-méthoxy-4-aminophénol, le 3-méthoxy-4-aminophénol.

11. Composition tinctoriale selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation de type para est un composé para hétérocyclique choisi parmi la 2,5-diamino-pyridine, la 2-hydroxy-5-amino-pyridine et la tétraamino-pyrimidine.

12. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 5 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres coupleurs choisis parmi les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les métaacylamino-phénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, l' α -naphтол, les composés β -cétoniques et les pyrazolones.

13. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,1 à 7% en poids d'un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation

de type para et colorants sur la base du poids total de la composition.

14. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des précurseurs de colorant de type ortho choisis parmi les orthoaminophénols et les orthophénylènediamines.

15. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 5 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques et les dérivés nitrés de la série benzénique.

16. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 5 à 15, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 8 et 11, et de préférence compris entre 9 et 11.

17. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 5 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient 1 à 40% en poids d'un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs, les alcools aromatiques, le glycérol, les glycols ou éthers de glycols, et leurs mélanges.

18. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 5 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre 0,5 à 40% en poids, d'au moins un agent tensio-actif anionique, cationique, non ionique, amphotère ou leurs mélanges.

19. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 5 à 18, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les épaississants, les agents anti-oxydants, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les tampons, les parfums, les agents alcalinisants et les propulseurs.

20. Procédé de teinture capillaire mettant en oeuvre la révélation par un oxydant, caractérisé par le fait qu'il consiste à mélanger au moment de l'emploi la composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 5 à 19 avec une solution oxydante en une quantité suffisante, puis à appliquer le mélange obtenu sur les cheveux, à le laisser poser pendant 10 à 40 minutes, de préférence 15

à 30 minutes, puis à rincer les cheveux, à les laver au shampooing, à les rincer à l'eau et à les sécher.

21. Procédé de teinture capillaire mettant en oeuvre la révélation par un oxydant, caractérisé par le fait qu'il consiste
5 dans un premier temps à appliquer sur les cheveux une composition tinctoriale contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type para tel que défini dans l'une quelconque des revendications 7 à 11 puis, dans un deuxième temps, à appliquer une composition
10 tinctoriale contenant au moins un composé de formule (I) ou l'un de ses sels d'addition avec un acide, l'agent oxydant étant présent dans la composition appliquée dans le deuxième temps ou bien appliqué sur les cheveux eux-mêmes dans un troisième temps, à laisser poser pendant 10 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, puis à rincer les cheveux, à les laver au shampooing, à les rincer à nouveau et à
15 les sécher.