

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 717 801**

②1 N° d'enregistrement national :

**94 03451**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 07 C 317/34, 321/28, 323/63, 323/19, 323/32, A 61 K  
7/13

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 24.03.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 29.09.95 Bulletin 95/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Lagrange Alain et Genet Alain.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : L'Oréal Cazes J.-M. / DPI.

⑤4 2-nitro p-phénylènediamines soufrées en position 5, leur procédé de préparation, compositions tinctoriales les contenant et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques.

⑤7 L'invention concerne de nouveaux composés nitrés benzéniques du type nitro-paraphénylènediamines soufrées en position 5. Ces composés sont notamment destinés à la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains.

L'invention a également pour objet leur procédé de préparation, les compositions tinctoriales contenant ces composés ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre ces compositions.

**FR 2 717 801 - A1**



**2-nitro p-phénylènediamines soufrées en position 5, leur procédé  
de préparation, compositions tinctoriales les contenant  
et leur utilisation en teinture des fibres kératiniques**

5 La présente invention concerne de nouveaux composés nitrés benzéniques du type nitro-paraphénylènediamines soufrées en position 5. Ces composés sont notamment destinés à la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains.

Il existe principalement deux grands types de coloration capillaire. Le premier est la coloration semi-permanente ou coloration directe qui fait appelle à des colorants  
10 capables d'apporter à la coloration naturelle des cheveux, une modification plus ou moins marquée résistant à 4 ou 5 shampooings. Ces colorants sont appelés colorants directs et sont mis en oeuvre sans agent oxydant. Le deuxième est la coloration permanente ou coloration d'oxydation. Celle-ci est réalisée avec des précurseurs de colorants dits "d'oxydation" qui sont des composés incolores ou faiblement colorés qui  
15 une fois mélangés à des produits oxydants, au moment de l'emploi, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

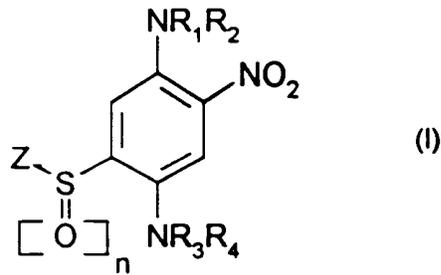
Dans le domaine de la coloration capillaire, l'utilisation des colorants directs est très répandue car ils présentent certains avantages par rapport aux précurseurs de colorants  
20 d'oxydation et, notamment, une diminution des risques potentiels d'allergie et l'absence de sensibilisation du cheveu due au processus oxydatif.

Parmi les colorants directs les plus utilisés figurent les dérivés nitrés benzéniques qui, d'une part, présentent une forte affinité pour le cheveu et qui d'autre part, grâce à la variété des substituants possibles, permettent de couvrir une large gamme de nuances  
25 allant du jaune au bleu en passant par le rouge.

Toutefois, la formulation de ces colorants pose des problèmes du fait de leur résistance au lavage, qui n'est pas satisfaisante.

La demanderesse a donc recherché d'autres colorants nitrés benzéniques présentant une bonne solubilité dans l'eau, dans les mélanges eau/alcool et plus généralement  
30 dans les supports de teinture usuels et qui conduisent, sur les cheveux, à des teintures stables au lavage, et aussi à la lumière, aux intempéries, et à la transpiration.

C'est à la suite de ces recherches que la demanderesse a découvert de nouvelles 2-nitro p-phénylènediamine soufrées en position 5 ayant pour formule (I) :



dans laquelle :

5 - n = 0, 1 ou 2 ;

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mono ou dialkylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

10 - Z représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dialkylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, trialkylammonioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> d'un halogénure d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou d'un alkylsulfate en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, benzyle éventuellement substitué, phényle éventuellement substitué, sulfoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkoxy-carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15 Les radicaux alkyle, hydroxyalkyle et alcoxyalkyle désignent notamment les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle, éthoxyéthyle.

Pour des raisons d'encombrement stérique, R<sub>1</sub> désigne de préférence un atome d'hydrogène.

20 Les composés de formule (I) peuvent être utilisés sous forme de base libre ou salifiée par des acides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique etc. Ils peuvent donc se trouver sous forme de chlorhydrate, bromhydrate, sulfate, etc.

La présente invention a donc pour objet les nouveaux composés de formule (I) ainsi que leurs sels cosmétiquement acceptables.

25 Les composés de formule (I) préférés sont notamment choisis parmi les composés suivants :

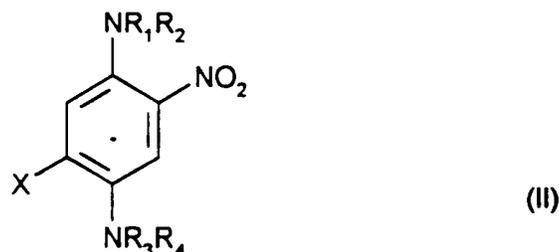
- la 2-nitro 5-triméthylammonioéthylthio paraphénylènediamine,
  - la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5-[(diméthyl)aminoéthyl]thio-paraphénylènediamine
  - la 2-nitro 5-( $\beta$ -aminoéthyl)thio paraphénylènediamine,
  - 5 - la 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-méthylthio aniline,
  - la 2-nitro 5-méthylthio paraphénylènediamine,
  - la 2-nitro 5-éthylthio paraphénylènediamine,
  - la 2-nitro 5-butylthio paraphénylènediamine,
  - la 2-nitro 5- $\beta$ -hydroxyéthylthio paraphénylènediamine,
  - 10 - la 2-nitro 5-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)thio paraphénylènediamine,
  - le 1,4-N-di-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitro 5-éthoxyéthylthio benzène,
  - la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5- $\beta$ -hydroxyéthylthio aniline,
  - la 2-nitro 5-(paraméthoxybenzyl)thio paraphénylènediamine,
  - la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 5-méthylthio aniline,
  - 15 - la 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-méthylthio aniline,
  - la 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-éthylthio aniline,
  - la 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-acétylaminoéthylthio aniline,
  - la 2-nitro 5-acétylaminoéthylthio paraphénylènediamine,
  - la 2-nitro 5-[(diméthyl)aminoéthyl]thio paraphénylènediamine,
  - 20 - la 2-nitro 5-( $\beta$ -aminoéthyl)thio paraphénylènediamine,
  - la 2-nitro 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxypropyl)thio N-(méthyl)aniline,
  - la 2-nitro 4-amino 5-(para-hydroxyphényl)thio N-(méthyl) aniline,
  - la 2-nitro 5-éthoxycarbonyléthylthio paraphénylènediamine,
  - la 2-nitro 5-méthylsulfinyl paraphénylènediamine,
  - 25 - la 2-nitro 5-mésyl paraphénylènediamine,
  - le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitro 4,N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5-isopropylthiobenzène,
  - la 2-nitro 5-sulfoéthylthio paraphénylènediamine,
- ainsi que leurs sels.

30 Parmi les composés de formule (I) plus particulièrement préférés, on peut citer :

- la 2-nitro 5-triméthylammonioéthylthio paraphénylènediamine,
  - la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-5-[(diméthyl)aminoéthyl]thioparaphénylènediamine,
  - la 2-nitro 5-( $\beta$ -aminoéthyl)thio paraphénylènediamine,
  - 35 - la 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-méthylthio aniline,
- ainsi que leur sels.

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

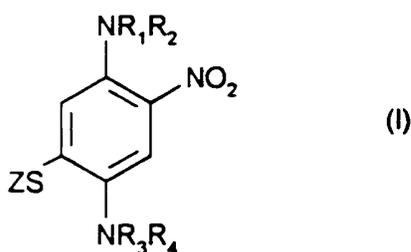
Selon ce procédé, on fait réagir un composé de formule II



5 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ont les significations indiquées pour les composés de formule (I) ci-dessus et X représente un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome et l'iode, avec un thiol de formule (III)



10 dans laquelle Z a les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus dans la formule (I) et A est un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium, pour obtenir un composé de formule (I) dans lequel  $n = 0$



15 La substitution du groupement halogéno X est effectuée dans un solvant tel que le méthoxy 1,2-éthane, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone ou le dioxane. La température de la réaction est comprise entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel. Les "capteurs" de l'acide halohydrique utilisés sont choisis de préférence parmi la soude, la potasse, la triéthylamine, les carbonates de sodium, de potassium et de calcium ainsi que les sels de sodium des thiols utilisés.

Les composés dans lesquels n est différent de zéro subissent ensuite, dans une deuxième étape, une oxydation adaptée à la valeur de n que l'on souhaite obtenir. Cette oxydation est réalisée en milieu solvant en présence d'un agent oxydant classique du soufre tel que les persulfates. On peut citer à titre d'exemple le monopersulfate de potassium. Cette oxydation est de préférence réalisée à une température comprise entre zéro et 40 °C environ. Les composés de formule (I) ci-dessus sont de préférence préparés à la pression atmosphérique mais ils peuvent également être préparés sous pression.

Les composés de formule (I) ci-dessus peuvent être utilisés comme colorants et en particulier comme colorants directs pour la teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Ces composés confèrent aux cheveux une coloration à dominante rouge.

Un autre objet de l'invention est donc une composition tinctoriale pour la coloration directe des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un véhicule aqueux, alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un composé de formule (I) indiquée ci-dessus ou l'un de leurs sels cosmétiquement acceptables.

Les composés de l'invention sont particulièrement appréciés pour obtenir des teintes variées en association avec d'autres colorants directs et notamment avec les colorants nitrés benzéniques classiques.

Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition tinctoriale selon l'invention contient un composé de formule (I) ou l'un de ses sels cosmétiquement acceptables, en association avec un ou plusieurs colorants nitrés benzéniques jaune ou jaune vert donnant sur cheveux gris à 90 % de blancs une nuance ou "hue" comprise entre 2,4 Y et 0,2 YR sur le cercle de MUNSSELL (voir publication de Official Digest, Avril 1975, page 375, figure 2).

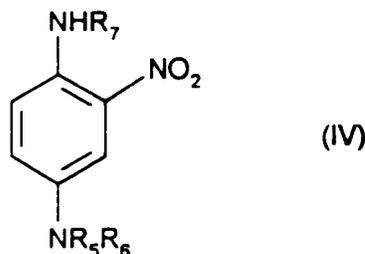
La demanderesse a constaté que lorsqu'on utilise le colorant de formule (I), en association avec un ou plusieurs colorants classiques jaune ou jaune vert, on obtient, notamment sur des cheveux naturels gris à 90 % de blancs ou sur des cheveux gris permanentés, des nuances naturelles plus solides au lavage, à la lumière, aux intempéries et à la transpiration que lorsqu'on utilise les colorants de l'art antérieur.

Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré de la présente invention, le composé de formule (I) est associé aux colorants jaune ou jaune vert choisis parmi les composés suivants :

- le 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,

- le 1-(méthylamino)-2-nitro-5-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)oxybenzène,
  - le 1-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-2-méthoxy-4-nitrobenzène,
  - le 1-( $\beta$ -aminoéthylamino)-2-nitro-5-méthoxy-benzène,
  - le 1,3-di( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-4-nitro-6-chlorobenzène,
  - 5 - le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène,
  - le 1-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-2-hydroxy-4-nitrobenzène,
  - la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline,
  - l'acide 4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-nitro-benzènesulfonique,
  - l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
  - 10 - le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène,
  - le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène,
  - le 4-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
  - le 1- $\beta$ -uréidoéthylamino-4-nitrobenzène,
  - l'O,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-amino-5-nitrophénol,
  - 15 - le 1,3-diamino-4-nitrobenzène,
  - le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,
  - le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène,
  - le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène,
  - le 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-3-nitrobenzamide.
- 20 Les composés de formule (I) selon l'invention peuvent également être associés à des colorants nitrés benzéniques bleus tels que par exemple :

- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- 25 - le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- les 2-nitroparaphénylènediamines de formule :



- 30 dans laquelle :

- R<sub>5</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou γ-hydroxypropyle ;

- R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle, γ-hydroxypropyle, ou β, γ-dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> ou R<sub>7</sub> représentant un radical γ-hydroxypropyle et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> ne pouvant désigner simultanément un radical β-hydroxyéthyle lorsque R<sub>7</sub> est un radical γ-hydroxypropyle, tels que décrits dans la demande de brevet FR 92-07515.

La concentration en composé de formule (I) est de préférence comprise entre 0,01 et 10 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 5% en poids, exprimée en base libre, par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

La concentration totale en colorants jaune et/ou jaune vert et/ou bleu est de préférence comprise entre 0,05 et 3 % en poids environ, sur la base du poids total de la composition tinctoriale.

On peut bien entendu ajouter aux associations de composés de formule (I) et de colorants jaune ou jaune vert ou bleu selon l'invention, d'autres colorants nitrés benzéniques, par exemple des colorants rouges choisis parmi les composés suivants :

- le 1-hydroxy-3-nitro-4-(γ-hydroxypropylamino)benzène,
- le N-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-aminobenzène,
- le 1-amino-3-méthyl-4-(β-hydroxyéthyl)amino-6-nitrobenzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-β-hydroxyéthyl aminobenzène,
- le 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-4-méthylaminobenzène,
- la N-(β-hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthylamino)-5-chlorobenzène,
- la 2-nitro-4-amino-diphénylamine,
- le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène.

On peut également ajouter des colorants nitrés benzéniques orangés choisis parmi les composés suivants :

- le 1-(β-aminoéthyl)amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)oxybenzène,
- le 1-(β, γ-dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)aminobenzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,
- le 1-méthoxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthylamino)benzène,

- la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

On peut aussi ajouter d'autres colorants directs tels que des colorants azoïques, des colorants anthraquinoniques, des colorants dérivés du triarylméthane ou des colorants  
5 basiques parmi lesquels on peut citer plus particulièrement les colorants connus sous les dénominations "Basic Brown 16", "Basic Yellow 57", "Basic Red 76" et "Basic Blue 99" dans le COLOR INDEX, 3ème édition.

La proportion de ces colorants d'addition, nitrés benzéniques rouges ou orangés ou autres colorants directs, peut varier entre 0,05 et 10 % en poids environ par rapport au  
10 pods total de la composition tinctoriale.

Les composés de formule (I) peuvent également être incorporés dans des compositions tinctoriales contenant des colorants d'oxydation tels que des bases d'oxydation et des coupleurs de façon à enrichir en reflets les nuances obtenues avec ces colorants d'oxydation.

15 La composition tinctoriale selon l'invention peut comprendre, comme véhicule approprié, l'eau et/ou des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique et plus particulièrement des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique et l'alcool phényléthylique ou des glycols ou éthers de glycols tels que, par exemple, l'éthylèneglycol et ses éthers monométhylique, monoéthylique et  
20 monobutylique, le propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple le monoéthyléther ou le monobutyliéther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre 0,5 et 20 % et, de préférence, entre 2 et 10 % par rapport au poids total de la composition.

On peut également ajouter à la composition selon l'invention des amides gras tels que  
25 les mono- et diéthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléique, à des concentrations comprises entre 0,05 et 10 % en poids environ.

On peut encore ajouter à la composition selon l'invention des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges. De préférence, les tensio-actifs sont présents dans la composition selon l'invention en  
30 une proportion comprise entre 0,1 et 50 % en poids environ et avantageusement entre 1 et 20 % en poids environ par rapport au poids total de la composition.

Parmi les agents tensio-actifs, on peut citer plus particulièrement les agents tensio-actifs anioniques utilisés seuls ou en mélange tels que, notamment, les sels alcalins, les sels

de magnésium, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'alcanolamine des composés suivants :

- alkylsulfates, alkyléthersulfates, alkylamidesulfates éthoxylés ou non,
  - alkylsulfonates, alkylamide sulfonates, alphaoléfinesulfonates ;
  - 5 - alkylsulfoacétates, alkylphosphates ;
  - acides gras tels que les acides laurique, myristique, oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée, les acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques, les radicaux alkyle de ces composés ayant une chaîne linéaire de 12 à 18 atomes de carbone.
- 10 A titre d'agents tensio-actifs cationiques, on peut citer plus particulièrement les sels d'amines grasses, les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures et bromures d'alkyldiméthylbenzylammonium, d'alkyltriméthylammonium, d'alkyl-diméthylhydroxybenzylammonium, de diméthylalkylammonium, les sels d'alkylpyridinium, les dérivés d'imidazoline. Les groupements alkyle des dérivés d'ammonium quaternaire précités
- 15 sont des groupements à chaîne longue ayant, de préférence, entre 12 et 18 atomes de carbone.

Parmi ces composés à caractère cationique on peut également citer les oxydes d'amines.

- 20 Parmi les agents tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés, on peut citer en particulier les alkylamino (mono- et di) propionates, les bétaines telles que les alkylbétaines, les N-alkyl-sulfobétaines, les N-alkylaminobétaines, le radical alkyle ayant entre 8 et 22 atomes de carbone, les cycloimidiniums tels que les alkylimidazolines.

- 25 Parmi les tensio-actifs non ioniques qui peuvent éventuellement être utilisés dans les compositions conformes à l'invention, on peut mentionner les alcools,  $\alpha$ -diols, alkylphénols et amides, polyglycérolés, ces composés comportant une chaîne grasse en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> ; les alcools, alkylphénols et acides gras, polyéthoxylés, ces composés comportant une chaîne grasse en C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub> ; les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés, contenant au moins 5 moles d'oxyde d'éthylène ; les amines grasses polyéthoxylées.

- 30 Les produits épaississants, que l'on peut ajouter dans la composition selon l'invention, peuvent avantageusement être pris dans le groupe formé par l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, la gomme de caroube, la gomme de xanthane, les dérivés de la cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose,

l'hydroxypropylméthylcellulose, le sel de sodium de la carboxyméthylcellulose et les polymères d'acide acrylique.

On peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite. Ces épaississants sont utilisés seuls ou en mélange et, de préférence, sont présents en une  
5 proportion comprise entre 0,2 et 5 % en poids environ par rapport au poids total de la composition et, avantageusement, entre 0,5 et 3 % en poids environ.

La composition tinctoriale selon l'invention peut être formulée à pH acide, neutre ou alcalin, le pH pouvant varier par exemple de 4 à 11 et, de préférence, de 5 à 10. Parmi  
10 les agents d'alcalinisation qui peuvent être utilisés, on peut mentionner les alcanolamines, les hydroxydes et les carbonates alcalins ou d'ammonium. Parmi les agents d'acidification qui peuvent être utilisés, on peut mentionner l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique et l'acide citrique.

La composition tinctoriale selon l'invention peut contenir en outre divers adjuvants  
15 usuels tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des produits filmogènes et des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que tout autre adjuvant utilisé habituellement en cosmétique.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous les diverses formes  
20 usuelles pour la teinture des cheveux, telles que des liquides épaissis ou gélifiés, des crèmes, des mousses en aérosols ou sous toutes autres formes appropriées pour réaliser une teinture de fibres kératiniques.

La présente invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres  
25 kératiniques, et notamment des cheveux humains, consistant à laisser agir la composition tinctoriale ci-dessus définie sur les fibres kératiniques sèches ou humides. On peut utiliser la composition selon l'invention en tant que lotion non rincée, c'est-à-dire qu'on applique la composition selon l'invention sur les fibres kératiniques, puis on sèche sans rinçage intermédiaire. Dans les autres modes d'application, on applique la  
composition tinctoriale selon l'invention sur les fibres kératiniques pendant un temps de  
30 pose variant entre 3 et 60 minutes environ, de préférence entre 5 et 45 minutes environ, on rince, éventuellement on lave et on rince à nouveau, puis on sèche.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans toutefois en limiter la portée.

### EXEMPLES DE PREPARATION

#### 5 Exemple 1 : Préparation de la 2-nitro 5-méthylthio paraphénylènediamine

A une suspension de 25 g (0,35 mole) de thiométhylate de sodium dans 350 ml de diméthoxyéthane à température ambiante, on ajoute par portions 46,9 g (0,25 mole) de 2-nitro 5-chloro paraphénylènediamine.

10 La réaction est exothermique et on refroidit pour maintenir la température entre 25 °C et 30 °C.

A la fin de l'addition, on agite pendant une demi-heure et verse sur 2 kg d'eau glacée.

Le précipité cristallisé est essoré, réempaté dans l'eau et séché.

On obtient des cristaux brun foncé (48,9 g) qui fondent à 168 °C (recristallisation de l'éthanol à 96°) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_7H_9N_3O_2S$  est :

15

%	C	H	N	O	S
Calculé	42,20	4,55	21,09	16,06	16,09
Trouvé	42,37	4,59	21,08	16,08	16,19

#### Exemple 2 : Préparation de la 2-nitro 5-éthylthio paraphénylènediamine

20 Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

A partir de 18,7 g (0,1 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine 12,6 g (0,15 mole) de thioéthylate de sodium, on obtient des cristaux rouge brique (21,0 g) fondant à 142 °C (recristallisation de l'acétate d'éthyle) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_8H_{11}N_3O_2S$  est :

25

%	C	H	N	O	S
Calculé	45,06	5,20	19,70	15,00	15,04
Trouvé	45,17	5,20	19,74	15,14	15,14

**Exemple 3 : Préparation de la 2-nitro 5-butylthio paraphénylènediamine**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

A partir de 28,1 g (0,15 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine et 24,7 g  
 5 (0,22 mole) de thiobutylate de sodium, on obtient 35,7 g de cristaux rouges fondant à  
 129 °C (recristallisation de l'acétate d'éthyle) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  
 $C_{10}H_{15}N_3O_2S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	49,77	6,27	17,41	13,26	13,29
Trouvé	49,88	6,32	17,27	13,40	13,31

10

**Exemple 4 : Préparation de la 2-nitro 5-β-hydroxyéthylthio paraphénylènediamine**

Une suspension de 18,7 g (0,1 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine, 20,7 g  
 (0,15 mole) de carbonate de potassium et 11,7 g (0,15 mole) de 2-mercapto-éthanol  
 15 dans 100 ml de diméthoxyéthane est chauffée au reflux pendant une heure.  
 Le milieu réactionnel est versé sur 600 g d'eau glacée. Le précipité cristallisé est essoré,  
 réempâté dans l'eau et séché.

On obtient 22,5 g de cristaux grenat foncé fondant à 161 °C (recristallisation de l'éthanol  
 à 96°) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_8H_{11}N_3O_3S$  est :

20

%	C	H	N	O	S
Calculé	41,91	4,84	18,33	20,94	13,99
Trouvé	42,04	4,91	18,19	21,22	13,76

**Exemple 5 : Préparation de la 2-nitro 5-(β,γ-dihydroxypropyl)thio  
paraphénylènediamine**

25

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 4.

A partir de 18,7 g (0,1 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine et 16,2 g (0,15  
 mole) de 3-mercapto-propane-1,2-diol, on obtient des cristaux brun rouge foncé (25,4 g)  
 fondant à 164 °C (recristallisation de l'éthanol à 96°) et dont l'analyse élémentaire  
 30 calculée pour  $C_9H_{13}N_3O_4S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	41,69	5,05	16,21	24,68	12,37
Trouvé	41,75	5,10	16,06	24,91	12,58

5 **Exemple 6 : Préparation du 1,4-N-di-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-nitro 5-éthoxyéthylthio benzène**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 4.

A partir de 8,3 g (0,03 mole) de 1,4-N-di-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitro 5-chloro benzène et 4,8 g (0,045 mole) de 2-éthoxy-éthanéthiol, on obtient des cristaux bruns (9,8 g) fondant à 110 °C (recristallisation de l'éthanol) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{23}N_3O_5S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	48,68	6,71	12,16	23,16	9,28
Trouvé	48,55	6,67	12,14	23,34	9,26

15 **Exemple 7 : Préparation de la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5- $\beta$ -hydroxyéthylthio aniline**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 4.

A partir de 23,1 g (0,1 mole) de 2-nitro 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5-chloro aniline et de 11,7 g (0,15 mole) de 2-mercapto-éthanol, on obtient 21,7 g de cristaux brun orangé fondant à 166 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{15}N_3O_4S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	43,95	5,53	15,37	23,42	11,73
Trouvé	44,07	5,61	15,42	23,50	11,72

25 **Exemple 8 : Préparation de la 2-nitro 5-(paraméthoxybenzyl)thio paraphénylènediamine**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 4.

A partir de 37,5 g (0,2 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine et 61,7 g

(0,4 mole) de (4-méthoxyphényl)-méthanethiol, on obtient après recristallisation de l'éthanol à 96° des cristaux brun foncé (34,6 g) fondant à 140 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{15}N_3O_3S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	55,07	4,95	13,76	15,72	10,50
Trouvé	55,07	4,97	13,75	15,93	10,34

5

**Exemple 9 : Préparation de la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 5-méthylthio aniline**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

10 A partir de 46,8 g (0,2 mole) de 2-nitro 4-N-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 5-chloro aniline et 25 g (0,35 mole) de thiométhylate de sodium, on obtient des cristaux rouge foncé (43,4 g) fondant à 153 °C (recristallisation de l'acétate d'isopropyle) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_9H_{14}N_4O_2S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	44,61	5,82	23,12	13,21	13,23
Trouvé	44,69	5,91	23,06	13,46	13,39

15

**Exemple 10 : Préparation de la 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-méthylthio aniline**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

20 A partir de 5,0 g (0,0174 mole) de 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-chloro aniline et 1,9 g (0,026 mole) de thiométhylate de sodium, on obtient des cristaux brun rouge (4,8 g) fondant à 105 °C (recristallisation de l'acétate d'isopropyle) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{22}N_4O_2S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	52,33	7,43	18,78	10,72	10,74
Trouvé	52,56	7,46	18,81	10,90	10,66

25

**Exemple 11 : Préparation de la 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-éthylthio aniline**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

- 5 A partir de 5,0 g (0,0174 mole) de 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-chloro aniline et 2,2 g (0,026 mole) de thioéthylate de sodium, on obtient 5,1 g de cristaux brun rouge fondant à 61 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{14}H_{24}N_4O_2S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	53,82	7,74	17,93	10,24	10,26
Trouvé	53,79	7,80	17,93	10,35	10,29

10

**Exemple 12 : Préparation de la 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-méthylthio aniline**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

- 15 A partir de 18,3 g (0,07 mole) de 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-chloro aniline et de 9,8 g (0,14 mole) de thiométhylate de sodium, on obtient, après purification par passage sur une colonne moyenne pression de gel de silice (gradient d'acétate d'éthyle et d'heptane), des cristaux brun rouge (6,2 g) fondant à 133 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{15}N_3O_4S$  est :

20

%	C	H	N	O	S
Calculé	43,95	5,53	15,37	23,42	11,73
Trouvé	43,84	5,51	15,26	23,71	11,80

**Exemple 13 : Préparation de la 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-acétylaminoéthylthio aniline**

25

On chauffe à 45 °C une suspension de 55,6 g (0,467 mole) de N-(2-mercapto-éthyl)-acétamide et de 15,8 g (0,24 mole) de potasse en poudre à 85 % dans 300 ml de diméthoxyéthane jusqu'à dissolution de la potasse.

- 30 On ajoute par portions 49,0 g (0,187 mole) de 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-chloro aniline en maintenant la température à 45 °C.

A la fin de l'addition, on agite pendant une heure et verse dans 1 litre d'eau glacée.

Le précipité cristallisé est essoré, réempaté dans l'eau et recristallisé de l'éthanol à 96° au reflux.

On obtient des cristaux bordeaux (32,9 g) fondant à 178 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{13}H_{20}N_4O_5S$  est :

5

%	C	H	N	O	S
Calculé	45,34	5,85	16,27	23,23	9,31
Trouvé	45,38	5,91	16,24	22,99	9,27

**Exemple 14** : Préparation de la 2-nitro 5-acétylaminoéthylthio  
paraphénylènediamine

10

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 13.

A partir de 46,9 g (0,25 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine et de 74,5 g (0,625 mole) de N-(2-mercapto-éthyl)-acétamide, on obtient 64,3 g de cristaux rouges (recristallisation de l'éthanol à 96°) fondant à 162 °C et dont l'analyse élémentaire

15

%	C	H	N	O	S
Calculé	44,43	5,22	20,73	17,76	11,86
Trouvé	44,56	5,24	20,64	17,72	11,81

**Exemple 15** : Préparation du dichlorhydrate de 2-nitro 5-( $\beta$ -aminoéthyl)thio  
paraphénylènediamine

20

On chauffe au reflux pendant 3 heures une solution de 20,3 g (0,075 mole) de 2-nitro 5-acétylaminoéthylthio paraphénylènediamine obtenue à l'exemple 14 dans 65 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 36 %.

Le milieu réactionnel (suspension jaune) est refroidi dans un bain de glace et essoré.

25

Après réempatage dans l'éthanol absolu et séchage, on obtient 8,3 g de cristaux jaunes fondant avec décomposition à 240-243 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_8H_{12}N_4O_2S, 2 HCl + 1/2 C_2H_5OH$  est :

%	C	H	N	O	S	Cl
Calculé	33,34	5,28	17,28	12,34	9,89	21,87
Trouvé	33,27	4,95	17,03	12,74	10,17	21,49

**Exemple 16 : Préparation du monohydrate de 2-nitro 5-[(diméthyl)aminoéthyl]thio paraphénylènediamine**

5 On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 4 avec deux modifications : le solvant est de la N-méthylpyrrolidone et la température de réaction est celle du bain-maire bouillant (95-100 °C).

A partir de 37,5 g (0,2 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine et de 42,5 g (0,3 mole) de chlorhydrate de 2-diméthylamino-éthanethiol, on obtient (après  
10 recristallisation de l'éthanol à 96°) 48,1 g de cristaux rouge orangé fondant à 122 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{16}N_4O_2S \cdot H_2O$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	43,78	6,61	20,42	17,50	11,69
Trouvé	44,04	6,59	20,45	17,00	11,97

15 **Exemple 17 : Préparation de la 2-nitro 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-[(diméthyl)aminoéthyl]thio paraphénylènediamine**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 16.

A partir de 23,1 g (0,1 mole) de 2-nitro 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-chloro  
20 paraphénylènediamine et de 21,2 g (0,15 mole) de chlorhydrate de 2-diméthylamino-éthanethiol, on obtient après recristallisation de l'éthanol à 96° des cristaux brun rouge (17,6 g) fondant à 133 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{12}H_{20}N_4O_3S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	47,98	6,71	18,65	15,98	10,67
Trouvé	48,01	6,77	18,74	15,94	10,57

25

**Exemple 18 : Préparation de la 2-nitro 5-(β-aminoéthyl)thio paraphénylènediamine**

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 16.

A partir de 18,7 g (0,1 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine et de 17,0 g  
30 (0,15 mole) de chlorhydrate de 2-amino-éthanethiol, on obtient des cristaux brun-rouge (18,0 g) fondant à 149 °C (recristallisation de l'éthanol à 96°) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_8H_{12}N_4O_2S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	42,09	5,30	24,54	14,02	14,05
Trouvé	42,20	5,35	24,31	14,15	14,17

5 **Exemple 19** : Préparation de la 2-nitro 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxypropyl)thio N-(méthyl)aniline

On utilise le mode opératoire décrit pour la préparation de l'exemple 4.

A partir de 11,5 g (0,057 mole) de 2-nitro 4-amino 5-chloro N-(méthyl)aniline et de 7,8 g (0,085 mole) de 1-mercapto-propan-2-ol, on obtient des cristaux brun foncé (14,3 g) fondant à 152 °C (recristallisation de l'éthanol à 96°) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	46,68	5,88	16,33	18,65	12,46
Trouvé	46,61	5,91	16,38	18,81	12,26

15 **Exemple 20** : Préparation de la 2-nitro 4-amino 5(para-hydroxyphényl)thio N-(méthyl) aniline

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 4.

A partir de 11,5 g (0,057 mole) de 2-nitro-4-amino 5chloro N-(méthyl) aniline et de 11,9 g (0,085 mole) de 4-mercapto-phénol, on obtient des cristaux brun-orangé (11,3 g) recristallisés de l'éthanol à 96°, fondant à 206 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	53,60	4,50	14,42	16,48	11,01
Trouvé	53,41	4,58	14,21	16,95	10,90

25

**Exemple 21** : Préparation de la 2-nitro 5-éthoxycarbonyléthylthio paraphénylènediamine

Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 16.

A partir de 22,5 g (0,12 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine et de 25,0 g (0,186 mole) d'éthylcarbonyléthylthiol, on obtient des cristaux mordorés (21,6 g) dont le point de fusion est 120 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{15}N_3O_4S$  est :

5

%	C	H	N	O	S
Calculé	46,31	5,30	14,73	22,43	11,24
Trouvé	46,31	5,41	14,66	22,23	11,41

**Exemple 22 : Préparation de la 2-nitro 5-méthylsulfinyl paraphénylènediamine**

10 A une suspension refroidit à 0°C de 19,9 g (0,1 mole) de 2-nitro-5-méthylthio paraphénylènediamine (obtenu à l'exemple 1) dans 300 ml d'acétone, on ajoute au goutte à goutte rapide et en maintenant la température à + 10 °C une solution de 35,3 g (0,115 mole) de monopersulfate de potassium (triple sel) dans 300 ml d'eau.

15 On agite une heure à + 10 °C, ajoute 300 g de glace et neutralise avec une solution diluée de soude.

On extrait à l'acétate d'éthyle, sèche sur sulfate de sodium et évapore à sec sous pression réduite.

Après purification par passage sur colonne de gel de silice (gradient d'heptane et d'acétate d'éthyle), on obtient des cristaux rouge foncé (7,9 g) fondant à 204 °C et dont

20 l'analyse élémentaire calculée pour  $C_7H_9N_3O_3S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	39,06	4,21	19,52	22,30	14,90
Trouvé	39,20	4,28	19,58	22,31	14,83

**Exemple 23 : Préparation de la 2-nitro 5-mésyl paraphénylènediamine**

25

1ère étape

Synthèse du 1,4-di-N-acétylamino 2-nitro 5-méthylthiobenzène.

30 On chauffe une heure au bain-marie bouillant un mélange de 59,7 g (0,3 mole) de 2-nitro 5-méthylthio paraphénylènediamine (obtenu à l'exemple 1) et de 66 ml d'anhydride acétique dans 350 ml de dioxane.

On refroidit la suspension jaune dans un bain de glace.

Le précipité cristallisé est essoré, lavé au dioxane puis à l'éther de pétrole et séché.

On obtient des cristaux jaunes (71,7 g) fondant à 247 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{13}N_3O_4S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	46,64	4,63	14,83	22,59	11,32
Trouvé	46,68	4,64	14,89	22,60	11,14

5

### 2ème étape

A une suspension de 38,0 g (0,134 mole) du composé obtenu ci-dessus à l'étape 1 dans 700 ml d'acétone, on ajoute rapidement à température ambiante une solution de 103 g (0,335 mole) de monopersulfate de potassium (triple sel) dans 700 ml d'eau en laissant la température monter à 30 °C.

10

On agite 2 heures à température ambiante et dilue avec 700 g d'eau glacée.

Le précipité cristallisé est essoré, réempaté dans l'eau et séché.

On obtient des cristaux jaunes (36,4 g) qui fondent à 256 °C (recristallisation de l'acide acétique) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{13}N_3O_6S$  est :

15

%	C	H	N	O	S
Calculé	41,90	4,16	13,33	30,45	10,17
Trouvé	42,06	4,25	13,17	30,54	10,22

### 3ème étape

Le composé obtenu ci-dessus (étape 2 - 36,4 g) est désacétylé par chauffage au bain-marie bouillant pendant 30 mn dans un mélange de 200 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 36 % et de 40 ml d'acide acétique.

20

On refroidit dans un bain de glace.

Le chlorhydrate cristallisé est essoré et repris dans 200 ml d'eau ammoniacale.

Le précipité cristallisé est essoré, réempaté dans l'eau et séché.

25

On obtient des cristaux bruns violets (12,8 g) du produit attendu fondant à 221 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_7H_9N_3O_4S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	36,36	3,92	18,17	27,68	13,87
Trouvé	36,87	4,01	18,05	27,52	13,89

**Exemple 24 : Préparation du méthylsulfate de 2-nitro 5-triméthylammonioéthylthio paraphénylènediamine**

- A une suspension à température ambiante de 13,7 g (0,05 mole) de 2-nitro 5-  
 5 (diméthylamino éthylthio) paraphénylènediamine monohydrate préparé à l'exemple 16 dans 250 ml d'acétate d'éthyle, on ajoute 4,8 ml (0,05 mole) de diméthyle sulfate. On agite pendant 4 heures à température ambiante, essore le précipité cristallisé et lave à l'acétate d'éthyle. Après séchage, on obtient des cristaux brun rouge foncé (18,8 g) fondant à 153-154 °C  
 10 et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{19}N_4O_2S$ ,  $CH_3O_4S$  est :

%	C	H	N	O	S
Calculé	37,69	5,80	14,65	25,10	16,77
Trouvé	37,72	5,71	14,52	24,89	16,98

- Exemple 25 : Préparation du monochlorhydrate 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-nitro  
 15 4,N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 5-isopropylthio benzène**

1ère étape

- Synthèse du 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-nitro 4-N,N-(di-β-hydroxyéthyl)amino 5-chloro benzène.  
 20 On chauffe 12 heures au bain-marie bouillant une suspension de 18,7 g (0,1 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine, de 30 g de carbonate de calcium et de 62,5 g (0,5 mole) de 2-bromo-éthanol dans 50 ml d'eau. On ajoute trois volumes d'eau glacée au milieu réactionnel, extrait à l'acétate d'éthyle, sèche sur sulfate de sodium, filtre et évapore à sec sous pression réduite.  
 25 L'huile orangée obtenue est purifiée par passage sur colonne de gel de silice (gradient d'heptane et d'acétate d'éthyle). On obtient des cristaux jaune orangé qui fondent à 94 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{12}H_{18}ClN_3O_5$  est :

%	C	H	Cl	N	O
Calculé	45,08	5,67	11,09	13,14	25,02
Trouvé	45,11	5,71	10,83	13,05	25,02

2ème étape

Le composé obtenu ci-dessus à la 1ère étape (9,6 g - 0,03 mole) et 5,9 g (0,06 mole) de thioisopropylate de sodium sont mis en réaction selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1.

- 5 On obtient, après purification et passage au chlorhydrate dans l'éthanol absolu, des cristaux jaunes fondant à 162-164 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{15}H_{25}N_3O_5S$ , HCl est :

%	C	H	N	O	S	Cl
Calculé	45,51	6,62	10,61	20,21	8,10	8,95
Trouvé	45,32	6,52	10,61	20,01	8,34	8,66

10

**Exemple 26 : Préparation du monohydrate de 2-nitro 5-sulfoéthylthio paraphénylènediamine**

15 On utilise le mode opératoire décrit pour l'exemple 16, en remplaçant le carbonate de potassium par du carbonate de sodium.

A partir de 18,7 g (0,1 mole) de 2-nitro-5-chloro-paraphénylènediamine et de 24,6 g (0,15 mole) de sel de sodium de l'acide 2-mercapto-éthanesulfonique, on obtient des cristaux jaune orangé (27,6 g) fondant à plus de 260 °C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_8H_{11}N_3O_5S_2 \cdot H_2O$  est :

20

%	C	H	N	O	S
Calculé	30,86	4,21	13,50	30,83	20,60
Trouvé	30,97	4,18	13,42	30,14	20,60

**EXEMPLES DE COMPOSITIONS TINCTORIALES****EXEMPLE 27**

5

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- méthylsulfate de 2-nitro 5-triméthylammonioéthylthio paraphénylènediamine		0,25	g
10	- N-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro 4-amino benzène		0,1	g
	- 1,4-di-N-(β,γ-dihydroxypropyl)amino anthraquinone		0,05	g
	- N-(β-hydroxyéthyl)amino-2-nitro paraphénylènediamine		0,02	g
	- monométhyléther de propylène glycol		10	g
	- nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu 15 sous la dénomination RHODIASURF NP 9 OR par la société RHONE POULENC		8	g
	- diéthanolamine de coprah vendu sous la dénomination COMPERLAN KD par la société HENKEL		2	g
	- acide citrique	q.s		pH 9
20	- eau déminéralisée	q.s.p	100	g

On applique la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. On laisse poser 30 minutes à température ambiante. Après rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur blond foncé irisé.

25

**EXEMPLE 28**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

30	- 2-nitro 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-[(diméthyl)aminoéthyl]thio- paraphénylènediamine		0,3	g
	- 1-β-hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène		0,05	g
	- 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène		0,03	g
	- 1-(β-aminoéthylamino)-2-nitro-5-méthoxybenzène		0,1	g
35	- monométhyléther de propylène glycol		10	g
	- nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination RHODIASURF NP 9 OR par la société RHONE POULENC		8	g

- diéthanolamine de coprah vendu sous la dénomination  
COMPERLAN KD par la société HENKEL 2 g
- 2-amino-2-méthyl-1-propanol q.s pH 9
- eau déminéralisée q.s.p 100 g

5

On applique la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. On laisse poser 30 minutes à température ambiante. Après rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur blond clair cuivré doré.

10 EXEMPLE 29

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- 15 - dichlorhydrate de 2-nitro 5-( $\beta$ -aminoéthyl)thio paraphénylène-  
diamine 0,22 g
- 1-hydroxy-3-nitro-4-( $\gamma$ -hydroxypropylamino)benzène 0,02 g
- 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène 0,03 g
- 1-N,N-(bis- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-méthyl-4-N-(4'-amino-  
phénylazo)aminobenzène 0,05 g
- 20 - monométhyléther de propylène glycol 10 g
- nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu  
sous la dénomination RHODIASURF NP 9 OR par la société  
RHONE POULENC 8 g
- diéthanolamine de coprah vendu sous la dénomination  
25 COMPERLAN KD par la société HENKEL 2 g
- 2-amino-2-méthyl-1-propanol q.s pH 9
- eau déminéralisée q.s.p 100 g

30 On applique la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. On laisse poser 30 minutes à température ambiante. Après rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur blond cuivré irisé.

**EXEMPLE 30**

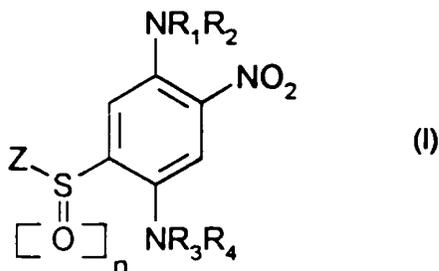
On prépare la composition tinctoriale suivante :

5	-	2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-méthylthio aniline		0,15	g
	-	1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène		0,1	g
	-	1-( $\beta$ -aminoéthyl)amino-2-nitro 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)oxybenzène		0,07	g
	-	monométhyléther de propylène glycol		10	g
10	-	nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination RHODIASURF NP 9 OR par la société RHONE POULENC		8	g
	-	diéthanolamine de coprah vendu sous la dénomination COMPERLAN KD par la société HENKEL		2	g
15	-	acide citrique	q.s		pH 9
	-	eau déminéralisée	q.s.p	100	g

On applique la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. On laisse poser 30 minutes à température ambiante. Après rinçage et séchage, les cheveux sont teints dans une couleur blond clair cuivré irisé.

REVENDICATIONS

- 5 1· 2-nitro paraphénylènediamine soufrée en position 5 ayant pour formule :



dans laquelle :

- 10 - n = 0, 1 ou 2 ;

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mono ou dialkylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

15

- Z représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dialkylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, trialkylammonioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> d'un halogénure d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou d'un alkylsulfate en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, benzyle éventuellement substitué, phényle éventuellement substitué, sulfoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkoxy-carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

20

2· Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les radicaux alkyle, hydroxyalkyle ou alcoxyalkyle désignent méthyle, éthyle, propyle, butyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle ou éthoxyéthyle.

25

3· Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le radical R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène.

30

4· Composé selon l'une quelconque de revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi les composés suivants :

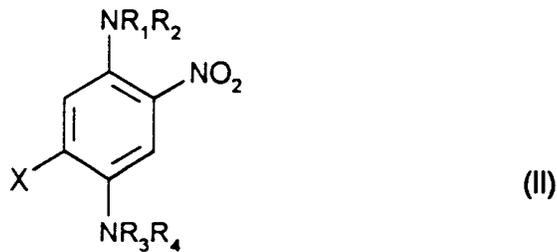
- la 2-nitro 5-triméthylammonioéthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5-[(diméthyl)aminoéthyl]thio-paraphénylènediamine
- la 2-nitro 5-( $\beta$ -aminoéthyl)thio paraphénylènediamine,
- 5 - la 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-méthylthio aniline,
- la 2-nitro 5-méthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5-éthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5-butylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5- $\beta$ -hydroxyéthylthio paraphénylènediamine,
- 10 - la 2-nitro 5-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)thio paraphénylènediamine,
- le 1,4-N-di-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitro 5-éthoxyéthylthio benzène,
- la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5- $\beta$ -hydroxyéthylthio aniline,
- la 2-nitro 5-(paraméthoxybenzyl)thio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 5-méthylthio aniline,
- 15 - la 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-méthylthio aniline,
- la 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-éthylthio aniline,
- la 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-acétylaminoéthylthio aniline,
- la 2-nitro 5-acétylaminoéthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5-[(diméthyl)aminoéthyl]thio paraphénylènediamine,
- 20 - la 2-nitro 5-( $\beta$ -aminoéthyl)thio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxypropyl)thio N-(méthyl)aniline,
- la 2-nitro 4-amino 5-(para-hydroxyphényl)thio N-(méthyl) aniline,
- la 2-nitro 5-éthoxycarbonyléthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5-méthylsulfinyl paraphénylènediamine,
- 25 - la 2-nitro 5-mésyl paraphénylènediamine,
- le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitro 4,N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5-isopropylthiobenzène,
- la 2-nitro 5-sulfoéthylthio paraphénylènediamine,

et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

30

5· Procédé de préparation d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'il consiste, dans une première étape, à faire réagir en milieu solvant, à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel, en présence d'un capteur de

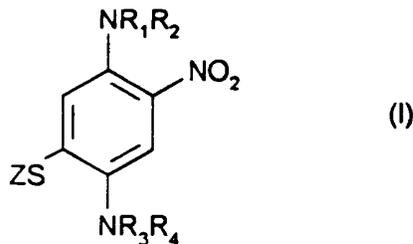
35 l'acide halohydrique, un composé de formule (II)



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ont les significations indiquées dans la revendication 1 et X représente un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome et l'iode, avec un  
 5 thiol de formule (III)



dans laquelle Z a les significations indiquées dans la revendication 1 et A est un atome  
 10 d'hydrogène, de sodium ou de potassium, pour obtenir un composé de formule (I) dans lequel  $n = 0$

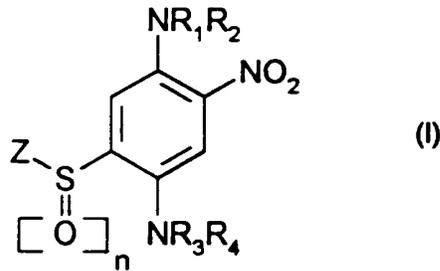


15 Dans une deuxième étape, le composé de formule (I) dans lequel  $n = 0$  est éventuellement oxydé en milieu solvant, en présence d'un agent oxydant du soufre tel que le monopersulfate de potassium, à une température comprise entre zéro et 40°C, pour obtenir un composé de formule (I) dans lequel  $n = 1$  ou 2.

20 6· procédé de préparation selon la revendication 5 caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi le méthoxy 1,2-éthane, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone et le dioxane.

25 7· Procédé de préparation selon la revendication 5 ou 6 caractérisé par le fait que le capteur de l'acide halohydrrique est choisi parmi la soude, la potasse, la triéthylamine, les carbonates de sodium, de potassium et de calcium, et les sels du thiol de formule (III) utilisés.

8· Composition tinctoriale pour la coloration directe des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule aqueux, alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un composé de formule (I) :



5

dans laquelle :

- n = 0, 1 ou 2 ;

10

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyke linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mono ou dialkylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

15

- Z représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, dialkylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, trialkylammonioalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> d'un halogénure d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou d'un alkylsulfate en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, benzyle éventuellement substitué, phényle éventuellement substitué, sulfoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alkoxy-carbonylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;  
ou l'un de ses sels cosmétiquement acceptables.

20

9· Composition tinctoriale selon la revendication 8 caractérisée par le fait que les radicaux alkyle, hydroxyalkyle ou alcoxy du composé de formule (I) désignent méthyle, éthyle, propyle, butyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, dihydroxypropyle ou éthoxyéthyle.

25

10· Composition tinctoriale selon la revendication 8 ou 9 caractérisée par le fait que le radical R<sub>1</sub> du composé de formule (I) est un atome d'hydrogène.

30

11· Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 caractérisée par le fait qu'elle contient un composé de formule (I) choisi parmi :

- la 2-nitro 5-triméthylammonioéthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5-[(diméthyl)aminoéthyl]thio-paraphénylène-diamine
- la 2-nitro 5-( $\beta$ -aminoéthyl)thio paraphénylènediamine,
- 5 - la 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-méthylthio aniline,
- la 2-nitro 5-méthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5-éthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5-butylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5- $\beta$ -hydroxyéthylthio paraphénylènediamine,
- 10 - la 2-nitro 5-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)thio paraphénylènediamine,
- le 1,4-N-di-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitro 5-éthoxyéthylthio benzène,
- la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5- $\beta$ -hydroxyéthylthio aniline,
- la 2-nitro 5-(paraméthoxybenzyl)thio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 4-N-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 5-méthylthio aniline,
- 15 - la 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-méthylthio aniline,
- la 2-nitro 4-N-(diéthylaminoéthyl)amino 5-éthylthio aniline,
- la 2-nitro 4-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 5-acétylaminoéthylthio aniline,
- la 2-nitro 5-acétylaminoéthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5-[(diméthyl)aminoéthyl]thio paraphénylènediamine,
- 20 - la 2-nitro 5-( $\beta$ -aminoéthyl)thio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 4-amino 5-( $\beta$ -hydroxypropyl)thio N-(méthyl)aniline,
- la 2-nitro 4-amino 5-(para-hydroxyphényl)thio N-(méthyl) aniline,
- la 2-nitro 5-éthoxycarbonyléthylthio paraphénylènediamine,
- la 2-nitro 5-méthylsulfinyl paraphénylènediamine,
- 25 - la 2-nitro 5-mésyl paraphénylènediamine,
- le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitro 4,N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 5-isopropyl-thiobenzène,
- la 2-nitro 5-sulfoéthylthio paraphénylènediamine,

et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

30

12· Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un colorant nitré benzénique jaune ou jaune vert de nuance selon MUNSSELL comprise entre 2,4 Y et 0,2 YR sur cheveux gris à 90 % de blancs.

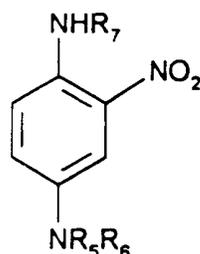
35

13· Composition tinctoriale selon la revendication 12 caractérisée par le fait que le colorant nitré benzénique jaune ou jaune vert est choisi parmi les composés suivants :

- le 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
- le 1-(méthylamino)-2-nitro-5-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)oxybenzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-2-méthoxy-4-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ -aminoéthylamino)-2-nitro-5-méthoxy-benzène,
- 5 - le 1,3-di( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-4-nitro-6-chlorobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-6-méthyl-benzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-2-hydroxy-4-nitrobenzène,
- la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-nitro-4-trifluorométhylaniline,
- l'acide 4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-nitro-benzènesulfonique,
- 10 - l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
- le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-chlorobenzène,
- le 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3-nitro-méthylbenzène,
- le 4-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
- le 1- $\beta$ -uréidoéthylamino-4-nitrobenzène,
- 15 - l'O,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-2-amino-5-nitrophénol,
- le 1,3-diamino-4-nitrobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)méthyl]amino-5-nitro-benzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-2-nitrobenzène,
- 20 - le 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-3-nitrobenzamide.

14. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 13 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un colorant nitré benzénique bleu choisi parmi les composés suivants :

- 25 - le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\gamma$ -hydroxypropyl)amino 4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-méthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- 30 - le 1-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dihydroxypropyl)amino 4-(N-éthyl, N- $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-nitrobenzène,
- les 2-nitroparaphénylènediamines de formule :



(IV)

dans laquelle :

- R<sub>5</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou γ-hydroxypropyle ;

5

- R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle, γ-hydroxypropyle, ou β,γ-dihydroxypropyle, l'un au moins des radicaux R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> ou R<sub>7</sub> représentant un radical γ-hydroxypropyle et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> ne pouvant désigner simultanément un radical β-hydroxyéthyle lorsque R<sub>7</sub> est un radical γ-hydroxypropyle, tels que décrits dans la demande de brevet FR 92-07515.

10

15. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 14 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un colorant nitré benzénique rouge choisi parmi les composés suivants :

15

- le 1-hydroxy-3-nitro-4-(γ-hydroxypropylamino)benzène,
- le N-(β-hydroxyéthyl)amino-3-nitro-4-aminobenzène,
- le 1-amino-3-méthyl-4-(β-hydroxyéthyl)amino-6-nitrobenzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-N-β-hydroxyéthyl aminobenzène,
- 20 - le 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-nitro-4-méthylaminobenzène,
- la N-(β-hydroxyéthyl)-2-nitro-paraphénylènediamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthylamino)-5-chlorobenzène,
- la 2-nitro-4-amino-diphénylamine,
- 25 - le 1-amino-3-nitro-6-hydroxybenzène.

25

16. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 15 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un colorant nitré benzénique orangé choisi parmi les composés suivants :

30

- le 1-(β-aminoéthyl)amino-2-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)oxybenzène,
- le 1-(β, γ-dihydroxypropyl)oxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthyl)aminobenzène,
- le 1-hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,
- le 1-hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,
- 35 - le 1-méthoxy-3-nitro-4-(β-hydroxyéthylamino)benzène,
- la 2-nitro-4'-hydroxydiphénylamine,
- le 1-amino-2-nitro-4-hydroxy-5-méthylbenzène.

35

- 17· Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres colorants directs choisis parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques, les dérivés du triarylméthane et les colorants basiques.
- 5
- 18· Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 17 caractérisée par le fait qu'elle contient le composé de formule (I) en des proportions comprises entre 0,01 et 10 % en poids, exprimées en base libre, par rapport au poids total de la composition.
- 10
- 19· Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 12 à 18 caractérisée par le fait qu'elle contient en outre de 0,05 à 3 % en poids de colorants nitrés benzéniques jaune et/ou jaune vert et/ou bleu par rapport au poids total de la composition.
- 15
- 20· Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 14 à 19 caractérisée par le fait qu'elle contient en outre 0,05 à 10 % en poids d'autres colorants directs.
- 20
- 21· Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 20 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un solvant organique choisi parmi les alcools, les glycols et les éthers de glycols en des proportions comprises entre 0,5 % et 20 % par rapport au poids total de la composition.
- 25
- 22· Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 21 caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un adjuvant choisi parmi les amides gras, les agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques et leurs mélanges, les épaississants, les agents anti-oxydants, les parfums, les agents séquestrants, les agents filmogènes, les agents de traitement du
- 30
- cheveu, les agents dispersants, les agents de conditionnement du cheveu, les agents conservateurs et les agents opacifiants.
- 23· Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 22 caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 4 et 11.
- 35
- 24· Procédé de teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale selon

l'une quelconque des revendications 8 à 23 sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et on sèche ces fibres kératiniques sans rinçage intermédiaire.

- 5 25. Procédé de teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 8 à 23 sur les fibres kératiniques sèches ou humides et qu'après avoir laissé agir la composition pendant 3 à 60 minutes, de préférence pendant 5 à 45 minutes, on rince les fibres kératiniques, on les lave éventuellement et on les rince à nouveau, puis on les sèche.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 497186  
FR 9403451

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 314 162 (BRISTOL-MYERS CO)  * page 8, ligne 9 - page 9, ligne 7; revendications; exemples *	1-3, 5-10, 18-25
A	EP-A-0 203 446 (WELLA AG)  * page 7, lignes 14-39; page 12, lignes 17-30; exemples; revendications 1-6, 12-17, 20 *	1-3, 8-10, 15, 17-23, 25
A	EP-A-0 303 826 (L'OREAL)  * exemple de préparation 12; page 4, ligne 4 - page 5, ligne 30; revendications 1-3, 8-15, 17-19 *	1, 8, 17, 18, 20-25
A	FR-A-2 692 573 (L'OREAL)	
A	FR-A-2 692 572 (L'OREAL)	
D	& FR demande 92-07515	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.5)
		C07C A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
15 Novembre 1994		Van Amsterdam, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 03.82 (PMCI.13)