

2617



120004

326004

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a.

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: L'OREAL

RESIDENCIA: 14, rue Royale, PARIS

FRANCIA

ENUNCIADO: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DEL COLORANTE ALQUILAMINO-1, NITRO-2
(bis-hidroxiálcohol) AMINO-4 BENCENO "

Prioridad: Patente

n.º

del

R/G.

- 1 -

326004

26



1 Se conoce la utilización de los productos sustitui-
dos de la nitroparafenilenodiamina como productos activos
que entran en la composición de las soluciones colorantes
para fibras queratínicas, en particular para cabellos vivos.

5 Entre los diferentes substitutivos propuestos con
vistas a obtener tonalidades más profundas que las que pue-
den obtenerse por medio de la nitroparafenilenodiamina,
puede citarse especialmente los grupos alcoholos y los gru-
pos hidroxialcoholos.

10 Se ha propuesto especialmente la utilización de
derivados trihidroxialcoholados de la nitroparafenilenodia-
mina y en particular de derivados trihidroxietilados que
incluyen un radical hidroxietilo en el grupo amino en po-
sición orto del grupo nitro y dos radicales hidroxietilos
15 en el grupo amino en posición meta del grupo nitro.

 Sin embargo, la obtención en estado puro, con un
buen rendimiento industrial y sin purificación enojosa, de
un derivado trihidroxietilado del tipo indicado, a partir
de la nitroparafenilenodiamina, por ejemplo mediante acción
20 de una halohidrina, es muy difícil, pues la sustitución de
los grupos hidroxietilos por los hidrógenos de las funcio-
nes aminas conduce en la práctica a la obtención, no de un
producto trihidroxietilado puro, sino de una mezcla de
productos monosustituídos, disustituídos y trisustituídos, ca-
25 da uno de los cuales posee su propio poder colorante, cuya
mezcla va con frecuencia acompañada de impurezas de natura-
leza alquitranosa.

 Según las condiciones operatorias en que se efectúe
esta reacción de sustitución, varían las proporciones de tal
30 mezcla y los resultados obtenidos mediante la utilización



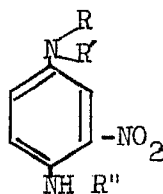
326004

1 de la misma no son por consiguiente reproducibles.

La presente invención tiene por objeto un nuevo tipo de colorante nitrado para el cabello, así como las composiciones colorante a base de este nuevo tipo de colorante.

5 El nuevo colorante citado es un alquilamino-1, nitro-2, (bis-hidroxiálcohol) amino-4-benceno correspondiente a la fórmula general:

10



15

en la que R y R' designan radicales hidroxiálcoholos que contienen por ejemplo de 2 a 4 átomos de carbono, pudiendo ser R y R' semejantes o diferentes y en la que R'' designa un radical alquilo inferior que posee por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono.

La invención se relaciona igualmente con un procedimiento de preparación de este nuevo colorante.

20

Este procedimiento consiste en partir de un alquilamino-1, nitro-2, amino-4 benceno y en someterlo a una bis-hidroxiálcoholación, por ejemplo mediante acción de una halohidrina.

25

La solicitante ha comprobado que en estas condiciones la sustitución en posición meta del nitro se efectúa fácilmente y con buenos rendimientos industriales y sin impureza.

30

En lo que se refiere a los derivados alquilamino-1, nitro-2, amino-4 bencénicos utilizados en estas preparaciones, pueden prepararse ya sea según el procedimiento cono-



326004

1 cido (véase, en el caso del monometilamino, Beilstein, Vol.
13, página 120), o bien mediante un nuevo procedimiento de
preparación, igualmente objeto de nuestra invención, que
consiste en partir de la nitroparafenilenodiamina, como se
5 describirá más adelante, cuyo procedimiento presenta la ven-
taja de conducir a un producto puro, a excepción de los pro-
ductos secundarios.

La sustitución ulterior de estos derivados monoal-
cohilados por dos radicales hidroxialcohilos en la posi-
10 ción meta del grupo nitro puede efectuarse, de manera de por
sí conocida, mediante acción, en una o dos veces, según que
los radicales R y R' sean semejantes o diferentes, de una
halohidrina por lo menos de un glicol, como el etanodiol,
propanodiol o butanodiol por ejemplo, en presencia de car-
15 bonatos de metales alcalino-térreos.

De este modo, como la citada sustitución se efectúa
sin dificultad, se asegura la obtención con un buen rendi-
miento de un producto susceptible de proporcionar resultados
constantes y siempre reproducibles.

20 Se comprueba, en particular en el caso del metila-
mino-1, nitro-2, (bis-2-hidroxietil) amino-4 benceno, que
se obtienen unas profundas tonalidades azules, sin ningún
reflejo rojo, perfectamente uniformes, y de buena cobertu-
ra para los cabellos, y que los tintes así realizados son
25 particularmente resistentes a los lavados con champú y ca-
recen de acción colorante sobre el cuero cabelludo.

Las composiciones colorantes de estos compuestos
están constituidas por simples soluciones acuosas que tienen
preferentemente un pH alcalino.

30 Estas composiciones no precisan de adición de peróx

326004



1 dos tales como el agua oxigenada, como es necesario en el
caso de la utilización de otros colorantes para el cabello,
a fin de desarrollar la coloración.

5 Por otra parte, las soluciones colorantes según
la presente invención pueden recibir la adición de diferen-
tes ingredientes corrientemente utilizados en la técnica de
los tintes para el cabello, tales como por ejemplo disolven-
tes orgánicos, espesadores, detergentes y lacas.

10 El tiempo de contacto de dichas soluciones coloran-
tes con los cabellos puede variar dentro de grandes límites
pero tal tiempo se sitúa preferentemente entre 5 y 30 mi-
nutos.

15 Puede variarse igualmente la temperatura de apli-
cación de la soluciones colorantes, pero en la mayor parte
de los casos, se pueden utilizar ventajosamente a la tem-
peratura ordinaria.

El pH de las soluciones colorantes utilizadas es-
ta comprendido en general, entre 7 y 10 y preferentemente
entre 8 y 9,5.

20 Se puede utilizar como álcali, para ajustar este
pH, simplemente el amoníaco o bien cualquier base orgánica,
por ejemplo una monoalcoholamina inferior, como la etila-
mina, una alcanolamina como la monoetanolamina o una amina
heterocíclica como la morfolina.

25 Puede variarse de modo notable la concentración en
colorante del tipo según la invención de las soluciones co-
lorantes a base de aquéllos, pero esta concentración esta-
rá comprendida con preferencia entre el 0,1 y el 3%.

30 Es de destacar que puede mezclarse con cualquiera
de los nuevos colorantes cualquier otro colorante según la

326004



1 invención u otros colorantes nitrados, tales como por
ejemplo la nitroortofenilenodiamina, nitroparafenilenodia-
mina o derivados alcohilados o hidroxialcohilados de estos
compuestos.

5 Igualmente pueden mezclarse con los nuevos coloran-
tes de la invención, según la finalidad perseguida, colo-
rante azoicos o antraquinónicos o cualesquiera otros tipos
de colorantes habitualmente utilizados para el teñido del
cabello.

10 Seguidamente se indicará a título de ejemplo no
limitativo un modo operatorio de preparación de un nuevo
compuesto metilamino-1, nitro-2, (bis-2-hidroxietil) amino-
4 benceno según la invención, entendiéndose que puede sus-
tituirse el grupo amino en posición orto del grupo nitro
15 cualquier grupo alquilo que incluya por ejemplo de 2 a 4
átomos de carbono, y que puede sustituirse igualmente la brom-
hidrina del etanodiol por la bromhidrina de propanodiol o
de butanodiol, con vistas^a obtener derivados dihidroxipropila-
dos o dihidroxibutilados y que se puede proceder igualmen-
20 te en dos tiempos, utilizando dos bromhidrinas diferentes,
para obtener colorantes que posean dos grupos hidroxialco-
hilos, diferentes en la posición meta del grupo nitro.
Preparación del metilamino-1, nitro-2, (bis-2 hidroxietil) a-
mino-4 benceno.

25 Se pone a reflujo una mezcla de 0,24 mol de metila-
mino-1, nitro-2, amino-4 benceno (40 g), 300 cm³ de agua y
60 g de carbonato cálcico. Se añaden luego a gotas 2 moles
de bromhidrina de glicol (84 cm³). Al cabo de tres horas
de reflujo se enfría la mezcla de reacción a 0°, se añaden
30 con agitación 75 cm³ de ácido colorhidrico concentrado y

326004 26



1 luego se vuelve a pasar a un pH alcalino mediante adición de amoníaco. El metilamino-1, nitro-2, (bis-2hidroxietil) amino-4 benceno así formado precipita. Después de un oreado y secado se obtienen 45 g de producto (rendimiento, 78%).

5 Este producto, después de su recristalización en metil-isobutil-cetona, funde a 101°.

Análisis.

	<u>Calculado para</u>	<u>Observado</u>
	$C_{11}H_{17}O_4N_3$	
10	C%.....	51,80 51,70-51,86
	H%.....	6,66 6,53- 6,72
	N%.....	16,47 16,49-16,27

Como se ha indicado anteriormente, la invención se relaciona también con un procedimiento de preparación, en estado particularmente puro, de un alquilamino-1, nitro-2, amino-4 benceno, cuyo procedimiento consiste en preparar en primer lugar el paratolueno sulfonilamino-1, nitro-2, acetamino-4 benceno mediante acción del sulfocloruro de paratolueno sobre el amino-1, nitro-2, acetamino-4 benceno, disolver el producto así obtenido en sosa 2N y en tratar esta solución con un sulfato de alquilo, a fin de aislar el paratolueno sulfonil, alquilamino-1. nitro-2, acetamino-4 benceno, que se desetoxila mediante ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente; desacetilar seguidamente en caliente el alquilamino-1, nitro-2, acetamino-4 benceno mediante ácido clorhídrico a reflujo, a fin de obtener un alquilamino-1, nitro-2, amino-4 benceno destinado a someterse seguidamente una o dos veces a la acción de por lo menos una halohidrina de un glicol.

30 Seguidamente se detallarán las diferentes operacio-

326004₂₆



1 nes mencionadas, en el caso del metilamino-1, nitro-2, amino-4 benceno.

Preparación del paratolueno sulfonil amino-1, nitro-2, acetilamino-4 benceno.

5 A una solución de 1,06 moles de amino-1, nitro-acetamino-4 benceno (208 g) en 750 cm³ de piridina, se añaden entre 35 y 40°, poco a poco y con agitación, 1,4 moles de sulfocloruro de paratolueno (226 g). Una vez terminada la adición, se mantiene la mezcla de reacción durante dos horas entre 35 y 40° y luego se vierte en 3 litros de agua helada a la que se han añadido 400 cm³ de ácido clorhídrico concentrado. Se orea el producto bruto que precipita, tratándose luego con agitación con un volumen conveniente de sosa normal fría. La solución sódica contiene el producto a preparar en forma de tosilato de sosa, estando constituido el producto no soluble en la sosa por producto bruto no transformado. Se acidifica la solución sódica mediante ácido clorhídrico hasta un pH de 5 y luego se orea 245 g de paratolueno sulfonilamino-1, nitro-2, acetilamino-4 benceno que, después de su recristalización en alcohol, funde a 162°.

Análisis.

	<u>Calculado para</u>	<u>Observado</u>
	$C_{15}H_{15}N_3O_5S$	
25 C%.....	51,57	51,51-51,77.
H%.....	4,29	4,42- 4,12
N%.....	12,03	12,11-12,12

Preparación del paratolueno sulfonil, metilamino-1, nitro-2 acetamino-4 benceno.

30 A una solución de 0,68 mol de paratolueno sulfonila

326004



1 mino-1, nitro-2, acetamino-4 benceno (240 g) en 550 cm³ de
 sosa 2N, se añade a gotas y con agitación 1 mol de sulfato
 de metilo (94 cm³) manteniendo la temperatura entre 35 y
 40°. Después de su enfriamiento, se orea y lava con agua.
 5 Se obtienen así 204 g de paratolueno sulfonil-metilamino-1,
 nitro-2. acetamino-4 benceno, que funde a 208°. Después de
 su recristalización en ácido acético, el producto funde a
 214°.

Análisis.

10		<u>Calculado para</u>	<u>Observado</u>
		$C_{16}H_{17}N_3O_5S$	
	C%.....	52,89	53,50-53,29
	H%.....	4,68	4,92- 4,90
	N%.....	11,57	11,54-11,62

15 Preparación del metilamino-1, nitro-2, acetamino-4 benceno.

Se añade poco a poco y con agitación 0,28 mol de
 paratolueno sulfonil, metilamino-1, nitro-2, acetamino-4
 benceno (104 g) en 200 cm³ de ácido sulfúrico concentrado
 y enfriado en hielo. Una vez terminada la adición, se aban-
 20 dona la mezcla reactiva durante tres horas a la temperatura
 ordinaria. Se vierte sobre dos Kg de hielo triturado y - -
 luego luego se orea 54 g de metilamino-1, nitro-2, acetami-
 no-4 benceno, que funde a 181°.

Análisis

25		<u>Calculado para</u>	<u>Observado</u>
		$C_9H_{11}O_3N_3$	
	C%.....	51,67	51,60-51,71
	H%.....	5,26	5,58- 5,25
30	N%.....	20,09	19,77-19,88

326004



1 Preparación del metilamino-1, nitro-2, amino-4 benceno.

Se calienta durante media hora a reflujo 0,26 mol de metilamino-1, nitro-2, acetamino-4 benceno (54 g) en 250 cm³ de ácido clorhídrico concentrado al que han sido añadidos 100 cm³ de agua. Se enfría y se orea el clorhidrato del producto buscado. Se disuelve este clorhidrato en agua caliente, se alcaliniza con amoníaco y se orea. Después de su enfriamiento, se obtienen así 48 g de metilamino-1, nitro-2, amino-4 benceno, que después de su recristalización en benceno funde a 115-116°.

10 Análisis.

	<u>Calculado para</u>	<u>Observado</u>
	$C_7H_9N_3O_2$	
C%.....	50,29	50,50-50,53
H%.....	5,38	5,56- 5,56
N%.....	25,14	25,08-25,34

15 Seguidamente se ofrecerán algunos ejemplos no limitativos de utilización de colorantes de acuerdo con la invención para el teñido del cabello.

20 - Ejemplo 1 -

Se prepara la siguiente solución: 1 g de metilamino-1, nitro-2 (bis-2 hidroxietil) amino-4 benceno; 10 g de alcohol láurico oxietilenado con 20 moléculas de óxido etilénico; amoníaco al 20% en la cantidad necesaria para un pH de 8,5; y agua en la cantidad suficiente para completar los 100 cm³.

25 Esta solución, aplicada a cabellos blancos en un 100%, dá despues de una pausa de 10 a 15 minutos a temperatura ordinaria, enjuagado y lavado con champú, una tonalidad parma tirando a azul.

30

326004 2^a



1

- Ejemplo 2-

Se prepara la siguiente solución: 0,9 g de metilamino-1, nitro-2 (bis-2 hidroxietil) amino-4 benceno; 0,9 g de hidroxil-1, nitro-5, amino-2 benceno; 0,02 g de nitroparafenilenodiamina; 10 g de alcohol láurico oxietilenado con 20 moléculas de óxido de etileno; amoníaco al 20% en cantidad suficiente para un pH de 9; y agua en cantidad suficiente para completar los 100 cm³.

5

10

Esta solución, aplicada a cabellos blancos en un 90%, proporciona una tonalidad castaño claro después de una pausa de 15 a 20 minutos, enjuagado y lavado con champú.

- Ejemplo 3 -

Se prepara una solución que contiene 0,5 g de metilamino-1, nitro-2, (bis-2 hidroxietil) amino-4 benceno; 0,5 g de Chrysoidine (Índice de Colores N^o 11 270), 10 g de solución de laurilsulfato de amonio al 20%; amoníaco al 20% en cantidad suficiente para un pH de 9; y agua en cantidad suficiente para completar los 100 cm³.

15

20

Esta solución, aplicada a cabellos blancos en un 90% y dejada en contacto durante 15 a 20 minutos, proporciona una tonalidad azul intensa después de enjuagado y lavado con champú.

- Ejemplo 4-

Se prepara la siguiente solución: 0,4 g de metilamino-1, nitro-2, (bis-2 hidroxietil) amino-4 benceno; 0,4 g de Chrysoidine; 0,2 g de Violet Cibacéte B (similar al Índice Cromático N^o. 61 105); 10 g de solución de laurilsulfato amónico al 20%; amoníaco al 20% en cantidad suficiente para un pH de 9,5; y agua en cantidad suficiente para completar los 100 cm³.

25

30

326004



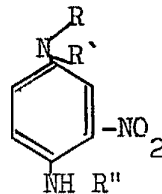
1 Esta solución, aplicada a cabellos blancos en un
90% y dejada en contacto durante 15 a 20 minutos, propor-
ciona una tonalidad castaño oscuro después de enjuagado
y lavado con champú.

5 Se comprende la posibilidad de introducir en los
procedimientos de preparación y en los ejemplos de apli-
cación que acaban de describirse diversos cambios, perfec-
cionamientos o adiciones, o sustituir ciertos productos
por otros equivalentes, sin alterar por ello la economía
10 general de la invención.

En resumen la Patente de Introducción que se so-
licita recaerá sobre las siguientes:

-REIVINDICACIONES-

15 1.-Un procedimiento para la preparación del colo-
rante alquilamino-1, nitro-2 (bishidroxiálcohol)amino-4
benceno de fórmula:



20 en la que R y R' designan radicales hidroxialcoholos infe-
riores que contiene por ejemplo de 2 a 4 átomos de carbono,
pudiendo ser R y R' semejantes o diferentes, y en la que R''
designa un radical alquilo inferior que contiene por ejemplo
25 de 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado por el hecho de
que se trata a reflujo una mezcla de alquilamino-1, nitro-2
amino-4 benceno, agua y carbonato alcalino-térreo, mediante
una halohidrina de un glicol, por lo menos; porque después
de su enfriamiento se añade con agitación ácido clorhídrico
30 concentrado; porque se vuelve seguidamente a un pH alcalino

326004 26



1 para hacer precipitar al referido colorante; porque se orea
y seca seguidamente este colorante antes de someterlo a
una recristalización en un disolvente orgánico apropiado.

2.-Un procedimiento según la reivindicación 1,
5 caracterizado por el hecho de que se prepara el citado
alquilamino-1, nitro-2, amino-4 benceno para hacer actuar
sulfocloruro de paratolueno sobre el amino-1, nitro-2, acetamino-4 benceno; porque se trata una solución sódica del
paratolueno sulfonilamino-1, nitro, acetamino-4 benceno
10 así obtenido con un sulfato de alquilo; porque se desetoxila el paratolueno sulfonil, alquilamino-1, nitro-2, acetamino-4 benceno así formado, por medio de ácido sulfúrico concentrado, a temperatura ambiente, y porque se desacetila seguidamente en caliente el alquilamino-1, nitro-2, acetamino-4 benceno resultante de esta desetoxilación, mediante clorhídrico a reflujo.

3.-Un procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque se utiliza una sola halohidrina de
un glicol para obtener un colorante que responda a la fórmula general indicada en el apartado 1, en la que R y R' son semejantes.

4.-Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como halohidrina de un glicol la bromhidrina de etanodiol o bien porque en lugar de utilizar una sola alohidrina de un glicol, se utilizan dos halohidrinas de dos glicoles diferentes.

5.-Un procedimiento según la reivindicación, 1 caracterizado porque se utiliza como alquilamino-1, nitro-2 amino-4 benceno, el metilamino-1, nitro-2, amino-4 benceno.

30 6.-Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-

326004 26




1 racterizado porque se utiliza sulfato de metilo como sulfato
de alquilo para la puesta en práctica del procedimiento in-
dicado en la reivindicación 2.

5 7.-Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DEL COLORANTE ALQUILA-
MINO-1, NITRO-2 (bis-hidroxiálcohol) AMINO-4 BENCENO".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas
mecanografiadas.

Madrid, 26 de abril 1.966

15 BERNARDO UNGRIA
P.P.

fdo.  (Juan Pedraza)

20

25

30