

404841



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

No. 404.841

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: L'OREAL

RESIDENCIA: 14 Rue Royale, PARIS, Francia.

Int. Cl.: C09B, A61K

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA
COMPOSICION TINTOREA PARA CABELLOS.

Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 63.526 del 14.7.71
años.

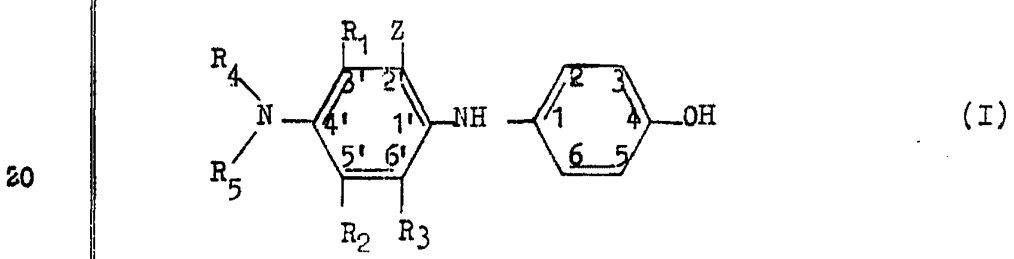
POOR
QUALITY

404841



1 Ya ha sido propuesta la utilización para el teñi-
 do de los cabellos de los leucoderivados de indoanilinas,
 compuestos incoloros que, aplicados en solución acuosa sobre
 las fibras a teñir, se oxidan al aire o en presencia de otro
 5 oxidante dando las indoanilinas correspondientes, las cua-
 les son compuestos coloreados directamente responsables del
 teñido de la fibra. Las tinturas así obtenidas presentan
 propiedades de solidez y de intensidad de coloración supe-
 riores a las de las tinturas realizadas por aplicación di-
 10 recta de las indoanilinas, debido a la mayor solubilidad de
 los leucoderivados de estos compuestos.

Esta invención tiene por objeto nuevas composicio-
 nes tintóreas para fibras queratínicas, especialmente para
 cabellos humanos, caracterizadas porque contienen en solu-
 15 ción acuosa o hidroalcohólica por lo menos un leucoderivado
 de indoanilina de fórmula:



25 donde Z representa un grupo amino, acilamino o hidroxilo y
 preferiblemente un grupo amino, acetilamino o hidroxilo y
 R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅, iguales o diferentes, representan ca-
 da uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior
 que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo formar
 por otra parte R₁ y R₄ o R₂ y R₅, junto con los átomos de
 30 carbonoy de nitrógeno a los cuales están unidos, un heteroci-
 clo dihidrooxazínico o pirrolínico; o una sal formada por
 este compuesto con un ácido orgánico o mineral; especialmen



1 te ácido oxálico, ácido clorhídrico o ácido tartárico.

Las composiciones tintóreas de esta invención pueden contener únicamente compuestos de fórmula (I), en cuyo caso permiten obtener una gama de coloraciones extraordinariamente rica que comprende violetas, azules, verdes, 5 rojos y rosas, así como una gran variedad de rubios más o menos cenicientos, dorados o cobreados. Estas coloraciones pueden desarrollarse sobre las fibras bajo la única acción del oxígeno del aire o también bajo la acción de otro oxidante como agua oxigenada, susceptible de ser incorporado a las composiciones de la invención en el momento de su aplicación. 10

Debido a su gran afinidad por las fibras queratínicas y a la potencia de las coloraciones a las que da lugar, los compuestos de fórmula (I) pueden ser utilizados en las composiciones de la invención a concentraciones extraordinariamente bajas. Sin embargo, estas concentraciones varían entre 0,002 y 2 % en peso y generalmente se encuentran entre 0,005 y 0,5 % en peso. 15

El pH de las composiciones de la invención puede variar entre 4 y 11. Con el fin de regular este pH en el valor deseado, se puede utilizar como agentes alcalinizantes el amoniaco, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina y como agentes acidulantes, ácido fosfórico, ácido acético o ácido láctico. 20 25

Las composiciones de la invención pueden ser soluciones acuosas eventualmente adicionadas de alcoholes de bajo peso molecular, como etanol o isopropanol, en la proporción de 20 a 70 % en peso o también glicoles como propilenglicol o butilglicol, en la proporción de 1 a 6 % en 30

404841

- 4 -

27



1 peso, destinados a facilitar la disolución de las difenil-
aminas de fórmula (I).

5 Las composiciones de la invención pueden ser
igualmente soluciones hidroalcohólicas que contienen por
lo menos una resina cosmética, en cuyo caso constituyen
lo que se ha convenido en llamar lociones capilares de mar-
cado (plis).

10 Quede entendido que las composiciones de la in-
vención pueden contener otros leucoderivados conocidos de
indoanilinas, de indaminas o de indofenoles o también los
llamados colorantes de oxidación, como orto- o para-feni-
lendiaminas u orto- o para-aminofenoles. Igualmente pueden
contener colorantes directos como colorantes nitrados de
15 la serie bencénica, colorantes azoicos, colorantes antra-
quinónicos, oxazinas o azinas.

20 Las composiciones de la invención pueden conte-
ner por otra parte los diversos ingredientes habitualmente
utilizados en cosmética, como agentes humectantes, agentes
dispersantes, agentes de penetración, espesadores o perfu-
mes. Por otra parte pueden presentarse en forma de cremas
o de geles o estar acondicionadas en frascos aerosoles.

25 El teñido de las fibras queratínicas, especialmen-
te de los cabellos humanos, mediante composiciones tintó-
reas según la invención que no contienen resina cosmética,
se efectúa de la forma habitual por aplicación de la com-
posición sobre las fibras a teñir, con las cuales se deja
en contacto durante un tiempo que varía entre 10 y 30 minu-
tos, yendo seguida a esta aplicación eventualmente de enju_a
30 gado, lavado y secado de las fibras. Si se desea, se puede



1 añadir a la composición, antes de su aplicación, agua oxigenada o cualquier otro oxidante, especialmente si se desea realizar una decoloración simultánea de la fibra.

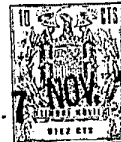
5 Las composiciones de la invención que constituyen lociones de marcado contienen, como ya se ha dicho, por lo menos un alcohol y por lo menos una resina cosmética que puede ser la polivinilpirrolidona, y un copolímero de ácido crotónico y acetato de vinilo, un copolímero de vinilpirrolidona y acetato de vinilo o un copolímero de 10 anhídrido maleico y éter butilvinílico. Esta resina cosmética se utiliza en la proporción de 1 a 3 % en peso.

15 Los alcoholes adecuados para la realización de las lociones de marcado según la invención son los alcoholes de bajo peso molecular y, preferiblemente, etanol o isopropanol. Estos alcoholes se utilizan en la proporción de 20 a 70 % en peso.

20 Las lociones de marcado según la invención se emplean de la forma habitual por aplicación sobre los cabellos previamente lavados y enjuagados, seguido de enrollamiento y secado de los cabellos.

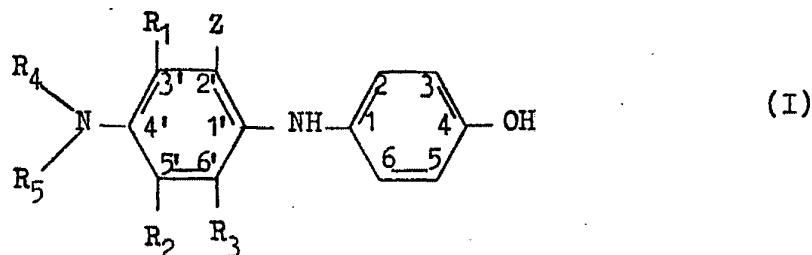
25 Las lociones de marcado según la invención permiten comunicar a los cabellos una gran variedad de tintes, situados en los tonos rubio ceniza, rubio dorado o rubio cobreado, eventualmente con tonalidades violeta, malva, azul, verde o rosa. Las coloraciones obtenidas se caracterizan por un aspecto nacarado y una gran riqueza de reflejos, así por su unidad de tono, incluso en el caso de aplicación sobre cabellos irregularmente decolorados.

30 Entre los compuestos de fórmula (I) se encuentra



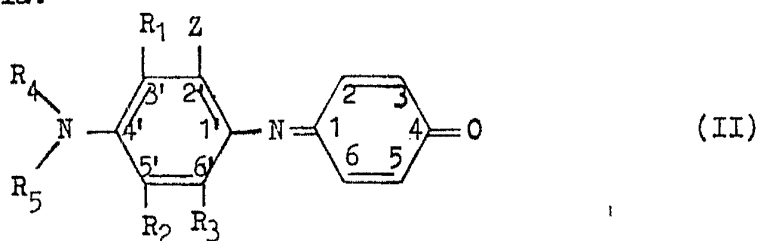
1 un cierto número de compuestos nuevos que forman parte igualmente de esta invención.

Por consiguiente, esta invención tiene igualmente por objeto el producto industrial nuevo que constituyen los
5 compuestos de fórmula:



15 donde Z representa un grupo amino, acilamino o hidroxilo y preferiblemente un grupo amino, acetilamino o hidroxilo y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, siendo por lo me-
20 nos dos de ellos diferentes de un átomo de hidrógeno cuando Z es distinto de un resto acilamino; y R_1 y R_4 o R_2 y R_5 pueden formar por otra parte, junto con los átomos de carbono y de nitrógeno a los cuales están unidos, un heterociclo dihidrooxazínico o pirrolínico; así como las sales formadas por estos compuestos con ácidos orgánicos minerales, especialmente ácido oxálico, ácido clorhídrico o ácido tartárico.

25 Los nuevos compuestos de la invención pueden obtenerse por reducción de las indoanilinas correspondientes de fórmula:



404841

- 7 -

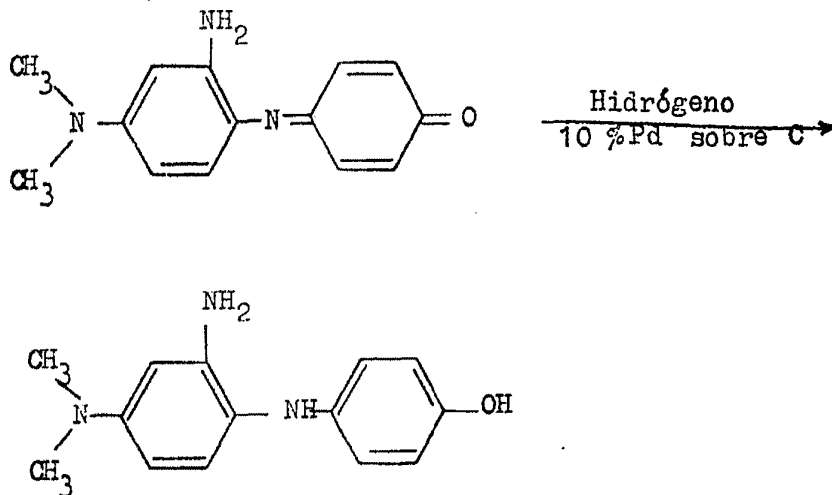


1 donde los radicales R₁ a R₅ y Z tienen el significado dado
anteriormente, efectuándose esta reducción en un medio
acuoso o hidroalcohólico de pH alcalino, mediante un reduc-
tor como hidrosulfito sódico o sulfuro amónico o bien en
5 un disolvente apropiado como etanol o acetato de etilo,
por hidrogenación catalítica a la presión normal en presen-
cia, por ejemplo, de paladio sobre sulfato de bario o so-
bre carbón.

10 Los ejemplos que siguen están destinados a ilus-
trar esta invención, entendiéndose que no presentan ningún
carácter limitativo. Las temperaturas que figuran en estos
ejemplos están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

15 Preparación de 4-hidroxi-2'-amino-4'-N,N-dimetilamino-dife-
fenilamina, según el esquema de reacción:



25

30 Se disuelven 0,0028 moles (0,550 g) de N-[(2'-ami-
no-4'-dimetilamino)fenil]benzoquinonimina en 200 cm³ de al-
cohol absoluto. A la solución se añade paladio sobre car-

30



1 bón (10 % Pd sobre C, de la firma Engelhard Industries) como catalizador y el producto se reduce de la forma habitual con hidrógeno, a la presión normal. Al cabo de 10 minutos el medio de reacción está decolorado. Entonces se filtra la solución para recuperar el catalizador y se concentra a vacío y bajo nitrógeno hasta 50 cm³. A continuación se añaden 50 cm³ de agua saturada de gas carbónico y se filtra el leucoderivado de indoanilina que ha precipitado.

10 Después de secado a vacío, el producto funde a 197°.

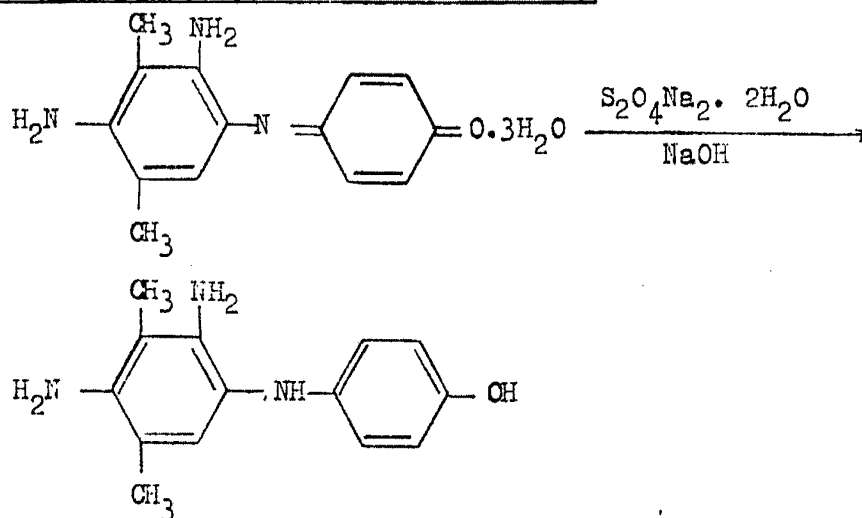
Peso molecular calculado para C₁₄H₁₇N₃O 243

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 245

15	Análisis	Calculado para C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O	Encontrado	
	C %	69,11	66,02	69,23
	H %	7,04	6,87	6,90
	N %	17,27	17,38	17,34

EJEMPLO 2

20 Preparación de 4-hidroxi-3',5'-dimetil-2',4'-diamino-difenilamina y su monohidrato de diclorhidrato



404841

- 9 -

= 7



1 A 150 cm³ de una solución de sosa 1,25 N, que
 contiene 0,05 moles (14 g) de hidrosulfito sódico al 75 %
 de pureza, se añaden poco a poco, con buena agitación y
 manteniendo la mezcla de reacción próxima a 30°, 0,02 mo-
 5 les (5,90 g) de trihidrato de N-[(2',4'-diamino-3',5'-di-
 metil)fenil]benzoquinonimina parcialmente disueltos en
 30 cm³ de etanol de 95°. Cuando se termina la adición, el
 medio de reacción está decolorado. Se filtra y se añade
 ácido acético hasta pH 7 con el fin de precipitar el leuco-
 10 derivado de indoanilina esperado. Después de filtrar, la-
 vado con agua y secar a vacío a 80° durante 5 horas, el
 producto funde a 220°.

Peso molecular calculado para C₁₄H₁₇N₃O 243

15 Peso molecular encontrado por valoración potencio-
 métrica en ácido acético con ácido perclórico 241

Análisis	Calculado para	Encontrado	
	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O		
C %	69,11	69,08	69,22
H %	7,04	7,02	7,06
20 N %	17,27	17,05	17,14

25 Se disuelve 1 g de la difenilamina sustituida
 así obtenida en 10 cm³ de solución clorhídrica 2 N. Se en-
 fría la solución a -10° y después se añaden 10 cm³ de áci-
 do clorhídrico de 22°B. Cristaliza el monohidrato de dicloro-
 hidrato de 4-hidroxi-3,5'-dimetil-2',4'-diamino-difenilami-
 na. Después de filtrar y secar a vacío, el producto funde
 con descomposición a 209°.

Peso molecular calculado para C₁₄H₁₇N₃O·2HCl·H₂O 334

30 Peso molecular encontrado por valoración potencio-
 métrica en agua con una solución de sosa 0,1 N 332

404841-7

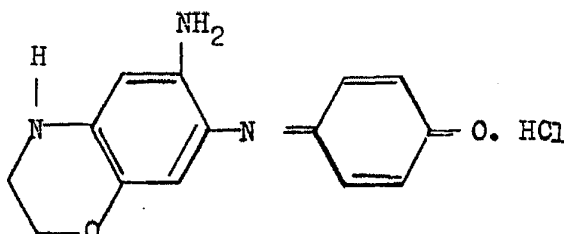


1

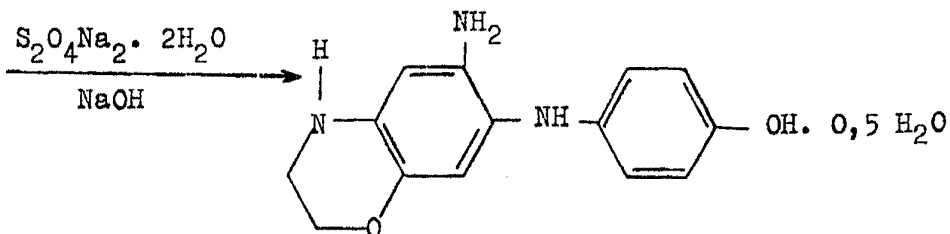
EJEMPLO 3

Preparación de 7'-N-[(6'-amino-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro)naftil]-4-aminofenol

5



10



15

20

25

30

Se disuelven 0,05 moles (14 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 160 cm³ de solución de sosa 1,25 N. Se añaden poco a poco, con buena agitación y manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,02 moles (5,82 g) de clorhidrato de 7'-N-[(6'-amino-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro)naftil]benzoquinonimina en 30 cm³ de etanol y 10 cm³ de agua. Una vez terminada la adición, se espera a que la mezcla de reacción se decolore. Se enfría, se neutraliza con ácido acético y se filtra el leucoderivado de indoanilina que ha precipitado. Después de lavar con agua saturada de gas carbónico, seguido de recristalización en una mezcla de dimetilformamida-agua y secado a vacío durante 5 horas a 80°, el producto funde a 215°.

Peso molecular calculado para C₁₄H₁₅N₃O₂ · 0,5H₂O 266



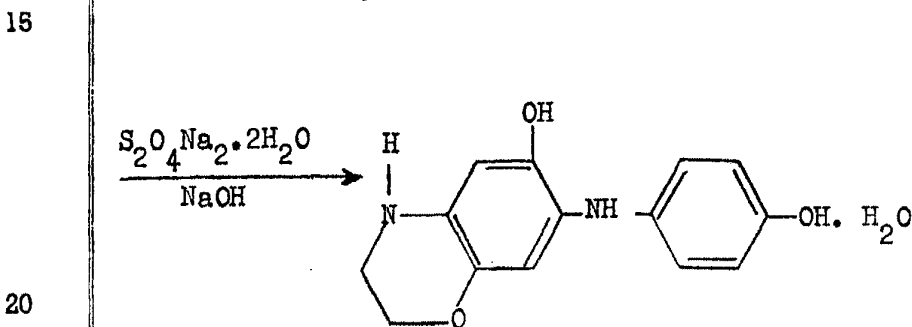
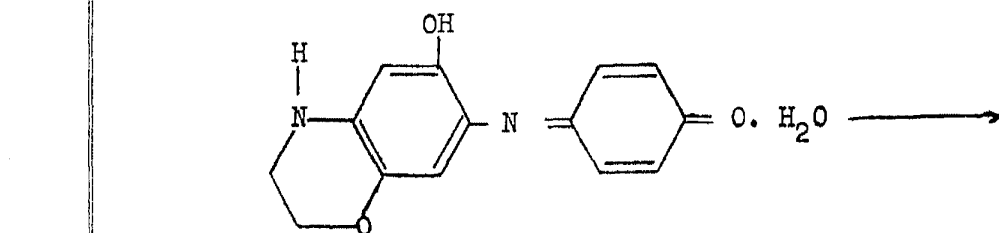
404841

1 Peso molecular encontrado por valoración potencio-
métrica en ácido acético con ácido perclórico 262

Análisis	Calculado para $C_{14}H_{15}N_3O_2 \cdot 0,5H_2O$	Encontrado
5 C %	63,15	63,53 63,44
H %	6,02	6,05 6,07
N %	15,79	15,83 15,63

EJEMPLO 4

10 Preparación del monohidrato de 7'-N-[(6'-hidroxi-1'-oxa-4'-
aza-1',2',3',4'-tetrahidro)naftil]-4-aminofenol



25 A 75 cm³ de una solución de sosa 1,25 N, en la que
se han disuelto 0,040 moles (10,9 g) de hidrosulfito sódico
al 75 % de pureza, se añaden poco a poco, con buena agita-
ción y manteniendo la mezcla de reacción próxima a 30°,
0,01 moles (2,74 g) de monohidrato de 7'-N-[(6'-hidroxi-1'-
oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro)naftil]benzoquinonimina
30 en suspensión en 15 cm³ de etanol. Cuando la mezcla de reac

404841



1

ción se ha decolorado, se neutraliza con anhídrido carbónico para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado. Después de filtrar y secar a vacío sobre anhídrido fosfórico durante 3 días, el producto funde a 329°.

5

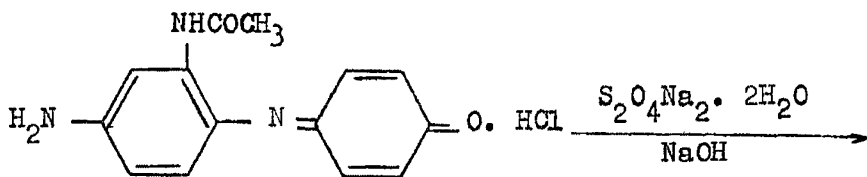
Análisis	Calculado para $C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot H_2O$	Encontrado
C %	60,86	60,93 61,03
H %	5,84	5,94 5,73
N %	10,14	10,15 10,18

10

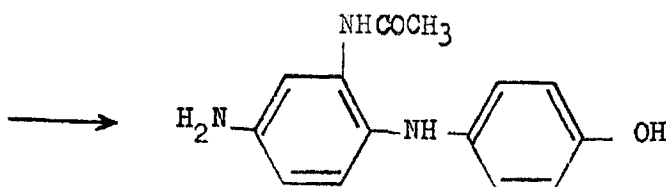
EJEMPLO 5

Preparación de 4-hidroxi-2'-acetilamino-4'-amino-difenilamina y su diclorhidrato

15



20



25

En 100 cm³ de una solución de sosa N se disuelven 0,028 moles (8,1 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza. A esta solución se añaden poco a poco, manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,01 moles (2,91 g) de clorhidrato de N-[(2'-acetilamino-4'-amino)fenil]benzoquinonimina en 20 cm³ de alcohol y 5 cm³ de agua. Cuando la mezcla de reacción se ha decolorado, se enfría a 0° y después se neutrali-

30

404841 - 7



1 za con ácido acético para precipitar el leucoderivado de
indoanilina esperado. Se filtra el producto bajo nitrógeno,
se lava con agua saturada de gas carbónico y se seca duran-
te 3 días a vacío sobre anhídrido fosfórico. Funde a 217°.

5 Peso molecular calculado para $C_{14}H_{15}N_3O_2$ 257
Peso molecular encontrado por valoración potencio-
métrica en ácido acético con ácido perclórico 258

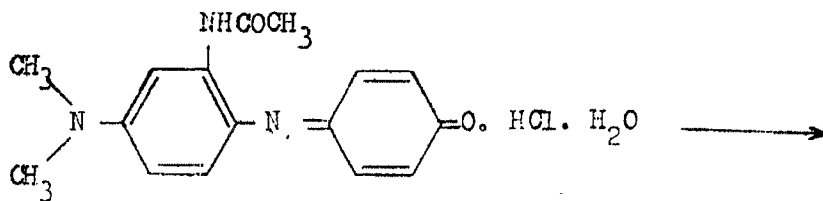
Análisis	Calculado para $C_{14}H_{15}N_3O_2$	Encontrado
10 C %	65,37	65,02 65,18
H %	5,83	5,87 5,92
N %	16,34	16,45 16,37

15 Se introducen 2,5 g de la difenilamina así obteni-
da en 5 cm³ de ácido clorhídrico (d = 1,19) a -10°. Des-
pués de agitar durante 5 minutos, se filtra, se lava con
2 cm³ de ácido clorhídrico (d = 1,19) enfriado con hielo y
se seca a vacío sobre potasa, obteniéndose 3 g de diclor-
hidrato de 4-hidroxi-2'-acetilamino-4'-amino-difenilamina
que funde con descomposición a 263°.

20 Peso molecular calculado para $C_{14}H_{15}N_3O_2 \cdot 2HCl$ 330
Peso molecular encontrado por valoración potencio-
métrica en agua con una solución de sosa 0,1 N 322

EJEMPLO 6

25 Preparación de 4-hidroxi-2'-acetilamino-4'-N,N-dimetilami-
no-difenilamina

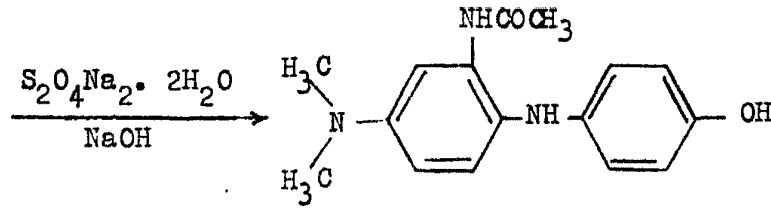


30

40484 17



1



5

10

15

Se disuelven 0,025 moles (7 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza en 80 cm³ de una solución de sosa 0,1 N. A esta solución se añaden poco a poco, con buena agitación y manteniendo la mezcla de reacción próxima a 25°, 0,01 moles (3,37 g) de monohidrato de monoclorhidrato de N-[(2'-acetilamino-4'-dimetilamino)fenil]benzoquinonimina en 20 cm³ de solución hidroalcohólica al 50 %. Cuando la mezcla de reacción se ha decolorado, se enfría a 0° y después se neutraliza con ácido acético para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado. Se filtra el producto bajo nitrógeno, se lava con agua saturada de gas carbónico y se seca a vacío sobre anhídrido fosfórico. Funde a 204°.

20

Peso molecular calculado para C₁₆H₁₉N₃O₂ 285
 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 282

25

Análisis	Calculado para C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₂	Encontrado
C %	67,34	67,32 67,49
H %	6,66	6,68 6,57
N %	14,73	14,72 14,64

30

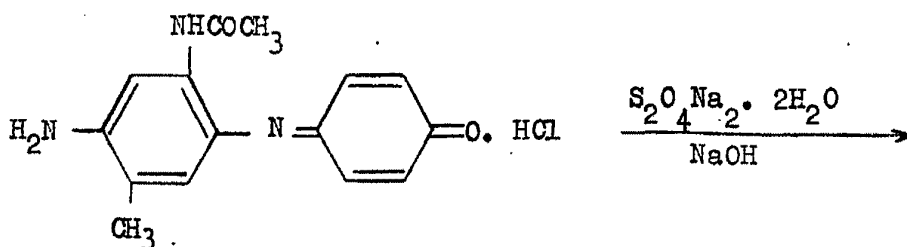


1

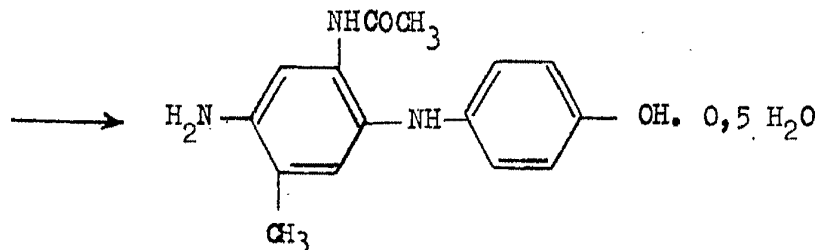
EJEMPLO 7

Preparación de 4-hidroxi-2'-acetilamino-4'-amino-5'-metil-
difenilamina

5



10



15

En 100 cm³ de una solución de sosa N se disuelven 0,028 moles (8,1 g) de hidrosulfito sódico al 75 % de pureza. A esta solución se añaden poco a poco, manteniendo la temperatura próxima a 30°, 0,01 moles (3,05 g) de clorhidrato de N-[(2'-acetilamino-4'-amino-5'-metil)fenil]benzoquinonimina en 20 cm³ de alcohol y 5 cm³ de agua. Cuando la mezcla de reacción se ha decolorado, se enfría a 0° y después se neutraliza con ácido acético para precipitar el leucoderivado de indoanilina esperado. Se filtra el producto bajo nitrógeno, se lava con agua saturada de gas carbónico y se seca a vacío sobre P₂O₅. Funde a 187°.

20

25

Peso molecular calculado para C₁₅H₁₇N₃O₂ · 0,5H₂O 280

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 277

30



1

5

<u>Análisis</u>	<u>Calculado para</u> <u>C₁₅H₁₇N₃O₂·0,5H₂O</u>	<u>Encontrado</u>
C %	64,28	64,44 64,16
H %	6,43	6,44 6,52
N %	15,00	14,89 14,73

EJEMPLO 8

Segundo modo de preparación de la 4-hidroxi-3',5'-dimetil-2',4'-diamino-difenilamina descrita en el Ejemplo 2

10

15

20

Se disuelven 0,009 moles (2,65 g) de trihidrato de N-[(2',4'-diamino-3',5'-dimetil)fenil] benzoquinonimina en 120 cm³ de agua y 250 cm³ de etanol de 95°. A esta solución se añaden gota a gota, a 25° y agitando, 10 cm³ de una solución de amoniaco de 16°B, previamente saturada de sulfuro de hidrógeno. Se concentra la solución bajo nitrógeno hasta un volumen de 150 cm³ y después se enfría a 0°. El leucoderivado de indoanilina esperado se filtra, se lava con agua y después se recristaliza en una mezcla de dimetilformamida-agua. Después de secar a vacío a 80° durante 5 horas, el producto funde a 220° (no desciende el punto de fusión en la mezcla con el producto preparado en el Ejemplo 2).

EJEMPLO 9

Se prepara la solución siguiente:

25

Compuesto del Ejemplo 1	0,1 g
Alcohol de 96°	30 g
Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9,5

30

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad azul



1 parma intensa.

EJEMPLO 10

Se prepara la solución siguiente:

	Compuesto del Ejemplo 1	0,025 g
5	Alcohol de 96°	20 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

10 Esta solución, aplicada durante 5 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad beige rosada nacarada.

EJEMPLO 11

Se prepara la solución siguiente:

	Compuesto del Ejemplo 1	0,05 g
15	Agua oxigenada de 20 volúmenes	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

20 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad violeta intensa.

EJEMPLO 12

Se prepara la solución siguiente:

	Compuesto del Ejemplo 1	0,05 g
23	Compómero de acetato de vinilo y ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	1 g
	Alcohol de 96°	25 g
	Agua c.s. para	100 g
30	Trietanolamina c.s. para	pH 7

Esta solución, aplicada como loción de marcado

404841

-18 -



1 sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad azul parma claro nacarado.

EJEMPLO 13

Se prepara la solución siguiente:

5 Compuesto del Ejemplo 2 0,3 g
Alcohol de 96° 30 g
Agua c.s. para 100 g
Acido láctico al 1 %, c.s. para pH 4

10 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad rosa dorado, muy luminosa.

EJEMPLO 14

Se prepara la solución siguiente:

15 Compuesto del Ejemplo 2 0,2 g
Alcohol de 96° 25 g
Agua c.s. para 100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para pH 9

20 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad rosa ciclamen intensa.

EJEMPLO 15

Se prepara la solución siguiente:

25 Compuesto del Ejemplo 2 0,005 g
Alcohol de 96° 20 g
Agua c.s. para 100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para pH 10

30 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad rubio claro nacarado, de

404841

- 19 -



- 7

1 reflejos rosas.

EJEMPLO 16

Se prepara la solución siguiente:

	Compuesto del Ejemplo 2	0,1 g
5	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotonico 10 %, peso molecular 45.000-50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 7,5

10 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rosa dorada.

EJEMPLO 17

Se prepara la solución siguiente:

15	Compuesto del Ejemplo 3	0,25 g
	Alcohol de 96°	40 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

20 Esta solución, aplicada durante 10 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad beige rosada nacarada, muy luminosa.

EJEMPLO 18

Se prepara la solución siguiente:

25	Compuesto del Ejemplo 3	0,05 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotonico 10 %, peso molecular 45.000-50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
30	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 8,5

404841

- 20 -



1 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad dorada intensa, de reflejos rosa.

EJEMPLO 19

5 Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 4	0,25 g
Copolímero de acetato de vinilo-ácido crotonico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotonico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
Alcohol de 96°	50 g
10 Agua c.s. para	100 g
Trietanolamina c.s. para	pH 7,5

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad verde dorada.

15 EJEMPLO 20

Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 4	0,08 g
N-[(4'-hidroxi-3',5'-dimetil)fenil]-3,5-dimetilbenzoquinonimina	0,04 g
20 Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotonico 10 %, peso molecular 45.000-50.000)	2 g
Alcohol de 96°	50 g
Agua c.s. para	100 g
25 Trietanolamina c.s. para	pH 7

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad rubio dorado, extraordinariamente luminosa.

EJEMPLO 21

30 Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 3	0,05 g
-------------------------	--------

404841

- 21 -



1	Clorhidrato de 2-amino-4-metoxifenol	0,166 g
	Alcohol de 96°	30 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 8,5

5 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad rubio cobreado.

EJEMPLO 22

10 Se prepara la solución siguiente:

	Compuesto del Ejemplo 3	0,25 g
	Triclorhidrato de 2,6-diamino-4-N,N-dietilamino-fenol	0,03 g
	Alcohol de 96°	25 g
	Agua c.s. para	100 g
15	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9,5

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad bronce claro.

EJEMPLO 23

20 Se prepara la solución siguiente:

	Compuesto del Ejemplo 2	0,025 g
	Nitrometafenilendiamina	0,075 g
	Alcohol de 96°	30 g
	Agua c.s. para	100 g
25	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

30 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad nacarada intensa, muy luminosa.

404841

- 22 -



1

EJEMPLO 24

Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 5	0,4 g
Butilglicol	5 g
Alcohol láurico oxietilenado con 10,5 moles de	
óxido de etileno	5 g
Agua c.s. para	100 g

El pH final de esta solución es igual a 5.

10

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad verde eucaliptus plateado.

EJEMPLO 25

Se prepara la solución siguiente:

15

Compuesto del Ejemplo 6	0,1 g
Butilglicol	5 g
Alcohol láurico oxietilenado con 10,5 moles de	
óxido de etileno	5 g
Amoniacco de 22 ^{OB} c.s. para	pH 6
Agua c.s. para	100 g

20

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad verde-azul pálida nacarada.

25

EJEMPLO 26

Se prepara la solución siguiente:

30

Compuesto del Ejemplo 7	0,2 g
Alcohol de 96°	25 g
Agua c.s. para	100 g
Amoniacco de 22 ^{OB} c.s. para	pH 8

404841

- 23 -



- 7

1 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre
cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado
y lavado con champú les comunica una tonalidad verde páli-
da plateada.

5 EJEMPLO 27

Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 5	0,2 g
Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotó- nico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
10 Alcohol de 96°	50 g
Agua c.s. para	100 g
Trietanolamina c.s. para	pH 7

15 Esta solución, aplicada como loción de marcado
sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad azul
turquesa muy intensa.

EJEMPLO 28

Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 6	0,3 g
Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotó- nico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
20 Alcohol de 96°	50 g
Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 6

25 Esta solución, aplicada como loción de marcado
sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad ver-
de pálida dorada.

EJEMPLO 29

Se prepara la solución siguiente:

Compuesto del Ejemplo 4	0,15 g
30 Clorhidrato de 4-hidroxi-2,4'-diamino-5-metil- difenilamina	0,06 g

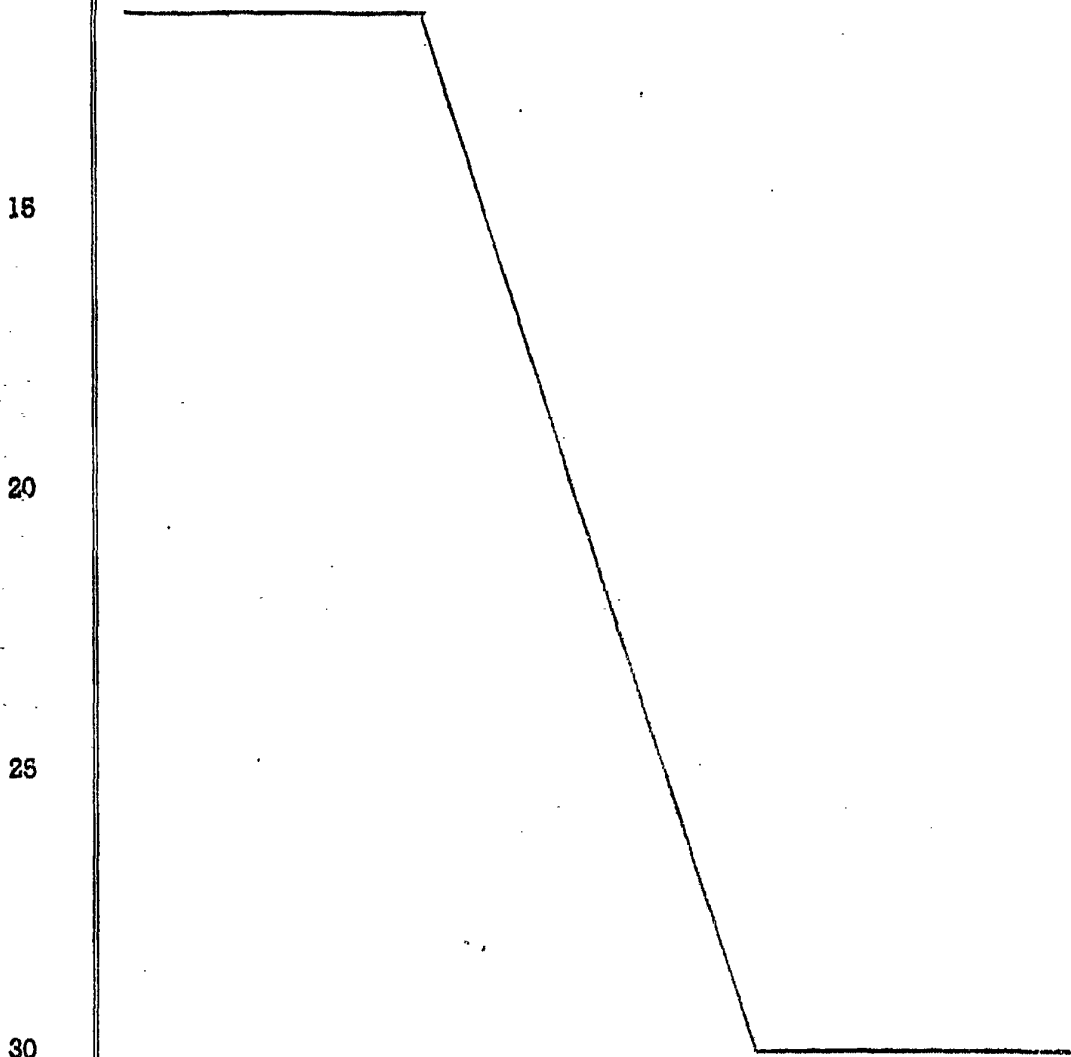
404841



- 1 Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotoni-
co (acetato de vinilo 90 %, ácido crotonico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000) 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- Agua c.s. para 100 g
- 5 Amoniaco de 22°B c.s. para pH 8,5

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad beige nacarada, muy luminosa.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





1

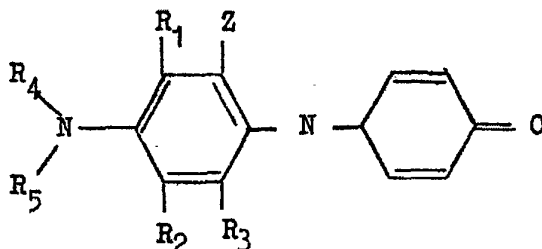
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición tintórea para cabellos, caracterizado por:

5

a) someter a reducción, efectuada en un medio acuoso o hidroalcohólico alcalino o por hidrogenación catalítica en un disolvente orgánico apropiado, una indoanilina de fórmula:

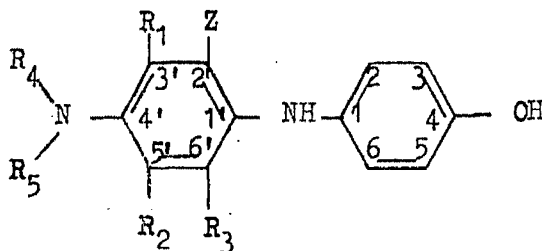
10



15

donde Z representa un grupo amino, acilamino o hidroxilo, y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, siendo por lo menos dos de estos diferentes de un átomo de hidrógeno cuando Z es distinto de un resto acilamino y R_1 y R_4 o R_2 y R_5 pueden formar por otra parte, junto con los átomos de carbono y de nitrógeno a los cuales están unidos, un heterociclo dihidrooxazínico o pirrolínico, para obtener una difenilamina de fórmula:

20



25

donde R_1 a R_5 y Z tienen el significado dado anteriormente;

30

b) separar del medio de reacción la difenilamina obtenida en a), por filtración después de neutralizar

404841

-7



1

y/o enfriar el medio de reacción o también por concentración seguida de filtración después de haber eliminado el catalizador;

5

c) recristalizar eventualmente en un disolvente apropiado la difenilamina preparada en b);

d) disolver la difenilamina obtenida en b) o en c) en una cantidad comprendida entre 0,002 y 2 % en peso en una solución acuosa o hidroalcohólica que puede contener otros ingredientes cosméticos y

10

e) ajustar el pH en un intervalo comprendido entre 4 y 11, mediante un agente acidulante o alcalinizante compatible, utilizable en cosmética.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la reducción se efectúa en un medio acuoso o hidroalcohólico de pH alcalino, mediante hidrosulfito sódico o sulfuro amónico.

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la reducción se efectúa en etanol o acetato de etilo por hidrogenación catalítica a la presión normal, en presencia de paladio sobre sulfato bórico o sobre carbón.

25

4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque después de la etapa c) se preparan las sales de las difenilaminas, formadas con ácidos orgánicos o minerales utilizables en cosmética.

30

Pg

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado por preparar las sales formadas con ácido oxálico, ácido clorhídrico o ácido tartárico.



- 7

1

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el agente de recristalización utilizado en la etapa c) es una mezcla de dimetilformamida-agua.

5

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el agente empleado para ajustar el pH en e) es amoníaco, trietanolamina o ácido láctico.

10

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION TINTOREA PARA CABELLOS.

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

15

Dej

Madrid, 13 de Julio de 1.972

BERNARDO UNGRIA
P.P.

20

25

30