



29

Int. Cl.<sup>2</sup>: A 61 K

405368

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: L' O R E A L

RESIDENCIA: 14 Rue Royale, PARIS, Francia.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE  
UNA COMPOSICION TINTOREA PARA CABE-  
LIOS".

Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 63.641 del 30-7-71

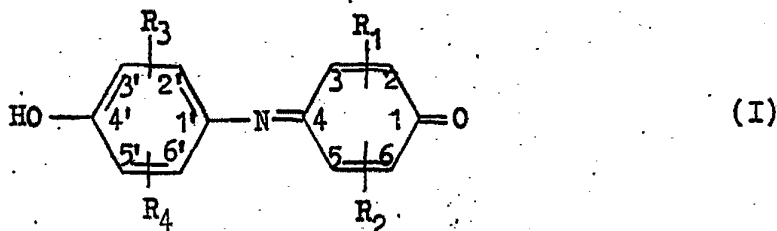


405368<sup>29</sup>

1

Esta invención tiene por objeto una nueva composición tintórea para fibras queratínicas, especialmente para cabellos humanos, caracterizada por contener en solución acuosa o hidroalcohólica por lo menos un indofenol halogenado de fórmula general:

5



10

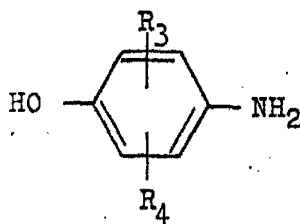
donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo o alcoxi inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, siendo por lo menos uno de ellos un átomo de halógeno; o una de sus sales alcalinas, tal como una sal amónica, sódica o potásica, entendiéndose que estos compuestos pueden presentarse bajo una forma tautómera de la representada por la fórmula I.

15

20

Los indofenoles utilizados en las composiciones tintóreas de la invención pueden ser obtenidos, por un procedimiento ya conocido, por condensación en medio alcalino de un para-aminofenol de fórmula:

25



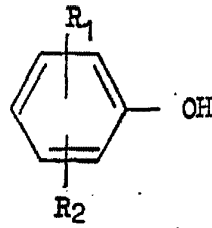
con un fenol de fórmula:

30

405368

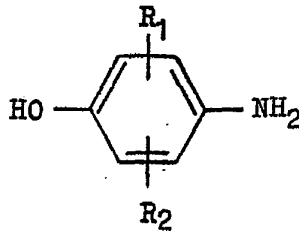


1



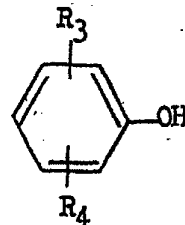
5

o de un para-aminofenol de fórmula:



10

con un fenol de fórmula:

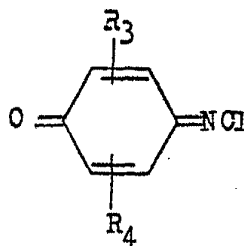


15

efectuándose esta condensación en presencia de un oxidante como el aire, persulfato amónico, ferricianuro potásico o hipoclorito sódico.

20

Estos compuestos pueden ser obtenidos igualmente, según otro procedimiento conocido, por condensación en medio alcalino de una quinoncloroimida de fórmula:



25

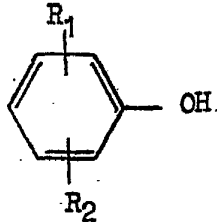
con un fenol de fórmula:

30

405368

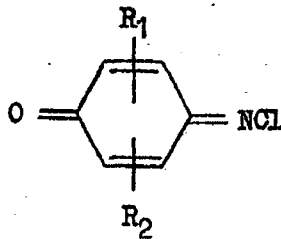


1



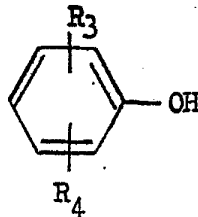
5

o de una quinoncloroimida de fórmula:



10

con un fenol de fórmula:



15

Entre los indofenoles halogenados utilizables en las composiciones de la invención, podemos citar los siguientes :

20

- N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-2,6-dimetil-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-2,5-dimetil-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-2,5-dimetil-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-2,3-dimetil-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-2,3-dimetil-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-2,6-dimetil-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-3-metil-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-3-cloro-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi)fenil]-3-cloro-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-3-cloro-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-2-cloro-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-3',5'-dibromo)fenil]benzoquinonimina

30



405368<sup>9</sup>

- 1 N-[(4'-hidroxi-3',5'-dibromo)fenil]-2-metil-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-3',5'-dicloro)fenil]-2-metil-benzoquinonimina
- N-[(4'-hidroxi-3',5'-dicloro)fenil]-3-metil-benzoquinonimina
- 5 N-[(4'-hidroxi-3',5'-dibromo)fenil]-2,6-dimetil-benzoquinon-  
imina
- N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-2,6-di-terc-butil-benzoquinon-  
imina.

10 Las composiciones tintóreas de la invención pueden  
contener solamente los indofenoles de fórmula I, en cuyo ca-  
so permiten comunicar a las fibras tratadas, además de un  
aspecto frecuentemente nacarado, tonalidades de una gran  
variedad, muy luminosas y ricas en reflejos que comprenden  
violetas, malvas, azules, azul-verdoso, amarillos anaranja-  
dos, rosas que van del rosa violáceo al rosa salmón, así  
15 como rubios dorados o cobreados, beiges cenicientos, beiges  
rosados o grises plateados.

20 No obstante, las composiciones de la invención  
también pueden contener igualmente otros colorantes direc-  
tos, como los colorantes nitrados de la serie bencénica,  
colorantes azoicos, colorantes antraquinónicos, oxazinas,  
azinas, indoanilinas, indaminas u otros indofenoles.

25 La concentración de los compuestos de fórmula I  
en las composiciones de la invención puede ser extraordina-  
riamente baja, del orden de 0,002 % en peso. No obstante,  
esta concentración varía generalmente entre 0,002 y 2 % en  
peso y con mucha frecuencia está comprendida entre 0,005 y  
0,5 % en peso.

30 El pH de las composiciones de la invención puede  
variar entre 4 y 11, pero está comprendido preferiblemente  
entre 5 y 10. Con el fin de regular este pH al valor desea-



405368

1 do, pueden utilizarse como agentes alcalinizantes el amonia  
co o una amina como monoetanolamina, dietanolamina o trieta-  
nolamina y como agentes acidulantes el ácido acético, el  
ácido láctico o el ácido fosfórico.

5 Las composiciones de la invención pueden presen-  
tarse en forma de soluciones puramente acuosas, especialmen  
te en el caso en que se utilizan sales alcalinas de los com  
puestos de fórmula I. Igualmente pueden contener alcoholes  
de bajo peso molecular como etanol o isopropanol, en la pro  
10 porción de 20 a 70 % en peso, o también glicoles, como pro  
pilenglicol o butilglicol, en la proporción de 1 a 6 % en  
peso, destinados a facilitar la disolución de los colorantes.

Las composiciones de la invención pueden contener  
igualmente los distintos ingredientes habitualmente utiliza-  
15 dos en cosmética capilar, por ejemplo agentes humectantes,  
agentes dispersantes, agentes de penetración, agentes de  
hinchamiento, espesadores o perfumes. Por otra parte, pue-  
den presentarse bajo forma de cremas o de geles o estar  
acondicionadas en frascos aerosoles.

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

25 El teñido de las fibras queratínicas, especialmen  
te de los cabellos humanos, con las composiciones tintóreas  
de esta invención que no contienen resina cosmética, se  
efectúa de la forma habitual por aplicación de la composi-  
ción sobre las fibras a teñir, con las cuales se deja en  
30 contacto durante un tiempo que oscila entre 3 y 30 minutos,



405368

1 yendo seguida esta aplicación de un enjuagado y eventualmen  
te de un lavado y secado de las fibras.

5 Los alcoholes adecuados para la realización de lo  
ciones de marcado según la invención son alcoholes de bajo  
peso molecular y preferiblemente etanol o isopropanol. Es-  
tos alcoholes se utilizan en la proporción de 20 a 70 % en  
peso.

10 Las resinas cosméticas utilizadas en las lociones  
de marcado de la invención pueden ser polivinilpirrolidona,  
un copolímero de ácido crotónico y acetato de vinilo, un  
copolímero de vinilpirrolidona y acetato de vinilo o un co-  
polímero de anhídrido maleico y éter butilvinílico. Estas  
resinas cosméticas se utilizan en la proporción de 1 a 3 %  
en peso.

15 El pH de las lociones de marcado según la inven-  
ción se encuentra generalmente entre 5 y 8 y puede ser regu-  
lado en el valor deseado mediante los agentes alcalinizan-  
tes o los agentes acidulantes antes mencionados.

20 Las lociones de marcado según la invención cons-  
tituyen composiciones tonalizantes que permiten comunicar  
a los cabellos unos reflejos extraordinariamente luminosos  
y un aspecto nacarado o irisado. Se emplean de la forma ha-  
bitual, por aplicación sobre los cabellos previamente lava-  
dos y enjuagados, seguido de arrollamiento y secado de los  
25 cabellos.

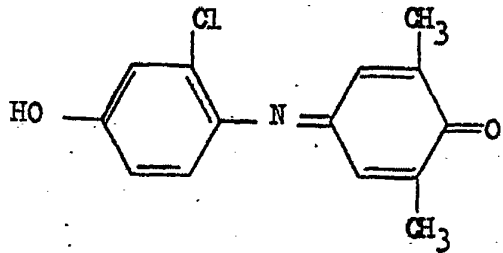
30 Los ejemplos que siguen están destinados a ilus-  
trar la presente invención, entendiéndose que no presentan  
ningún carácter limitativo. Las temperaturas que figuran  
en estos ejemplos se entienden en grados centígrados.

405368<sup>29</sup>



EJEMPLO 1

Preparación de N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-2,6-dimetilbenzoquinonimina.



Se disuelven 0,35 moles (42,7 g) de 2,6-dimetilfenol en 800 cm<sup>3</sup> de agua a la que se han agregado 600 cm<sup>3</sup> de acetona y 530 cm<sup>3</sup> de amoniaco de 22°B. A esta solución enfriada en hielo se añaden poco a poco, con agitación y simultáneamente empleando dos embudos de bromo, por una parte 0,35 moles (50,2 g) de 3-cloro-4-aminofenol disueltos en 800 cm<sup>3</sup> de agua que contiene 90 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (d = 1,19) y por otra parte 0,7 moles (160 g) de persulfato amónico disueltos en 900 cm<sup>3</sup> de agua. Una vez terminada la adición, se continúa agitando durante 10 minutos y después se filtra y lava con una solución hidroacetónica al 20 % de acetona el indofenol esperado que, después de recristalizado en una mezcla de acetona-agua, funde a 195°.

Peso molecular calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>Cl 261,5

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 260

Análisis	Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub> Cl	Encontrado	
C %	64,24	64,26	64,39
H %	4,59	4,63	4,71
N %	5,35	5,46	5,39
Cl %	13,61	13,67	13,54



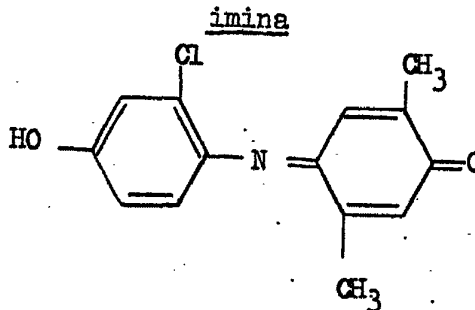
405368

1

EJEMPLO 2

N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-2,5-dimetil-benzoquinon-

5



10

Se disuelven 0,04 moles (4,9 g) de 2,5-dimetilfenol en una solución constituida por 20 cm<sup>3</sup> de agua, 50 cm<sup>3</sup> de acetona y 40 cm<sup>3</sup> de amoniaco de 22°B. A esta solución enfriada en hielo se añaden poco a poco, agitando y simultáneamente mediante dos embudos de bromo, por una parte 0,04 moles (5,72 g) de 3-cloro-4-aminofenol disueltos en 80 cm<sup>3</sup> de agua conteniendo 10 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (d = 1,19) y por otra parte 0,08 moles (18,24 g) de persulfato amónico en 60 cm<sup>3</sup> de agua. Una vez terminada la adición, se continúa agitando durante 10 minutos y después se filtra el precipitado obtenido y se lava con una solución hidroacetónica al 20 % de acetona. Después de recristalizar en una mezcla de acetona-agua y secar a vacío, el producto funde a 182°

15

20

Peso molecular calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NClO<sub>2</sub> 261,5

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en dimetilformamida con una solución 0,1 N de hidróxido de tetra-n-butilamonio (TBA) en una mezcla de metanol/isopropanol 263

25

<u>Análisis</u>	<u>Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NClO<sub>2</sub></u>	<u>Encontrado</u>
C %	64,24	64,27 64,18
H %	4,59	4,67 4,64
N %	5,35	5,23 5,29

30

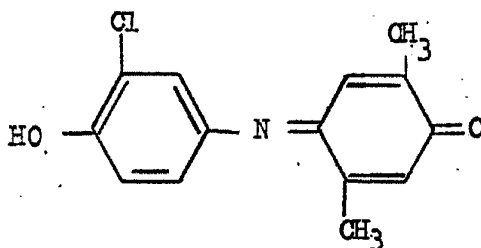
4053682



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

EJEMPLO 3

N-[4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-2,5-dimetil-benzoquinonimina



Por una parte se disuelven 0,01 moles (1,80 g) de clorhidrato de 2-cloro-4-aminofenol y por otra parte 0,01 moles (1,22 g) de 2,5-dimetilfenol en una mezcla de 25 cm<sup>3</sup> de agua, 15 cm<sup>3</sup> de acetona y 6 cm<sup>3</sup> de amoniac de 22°B. A esta solución previamente enfriada en hielo se añaden poco a poco, con agitación, 0,02 moles (4,60 g) de persulfato amónico disueltos en 15 cm<sup>3</sup> de agua. Una vez terminada la adición, se mantiene la agitación durante 15 minutos y después se filtra, se lava con una solución hidroacetónica al 30 % de acetona y se seca a vacío el indofenol esperado, que funde a 167°.

Peso molecular calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NCLO<sub>2</sub> 261,5  
 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en dimetilformamida con TBA 0,1 N 264

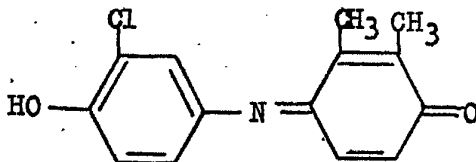
<u>Análisis</u>	<u>Calculado para</u> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NCLO <sub>2</sub>	<u>Encontrado</u>	
C %	64,24	64,53	64,28
H %	4,59	4,44	4,57
N %	5,35	5,46	5,40

40536829



EJEMPLO 4

N-[ (4'-hidroxi-3'-cloro)fenil ]-2,3-dimetil-benzoquinonimina



Por una parte se disuelven 0,01 moles (1,80 g) de clorhidrato de 2-cloro-4-aminofenol y por otra parte 0,01 moles (1,22 g) de 2,3-dimetilfenol en una mezcla de 25 cm<sup>3</sup> de agua, 15 cm<sup>3</sup> de acetona y 6 cm<sup>3</sup> de amoniaco de 22°B. A esta solución, previamente enfriada en hielo, se añaden poco a poco y agitando 0,02 moles (4,60 g) de persulfato amónico disueltos en 15 cm<sup>3</sup> de agua. Una vez terminada la adición, se continúa agitando durante 30 minutos y después se filtra el indofenol esperado, en forma de cristales verde oscuro. Se lavan con una mezcla hidroacética al 50 % y se secan durante 3 días a vacío. Se obtienen 1,6 g de producto cromatográficamente puro que funde a 186°.

Peso molecular calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NClO<sub>2</sub> 261,5

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en dimetilformamida por TBA 0,1 N 260

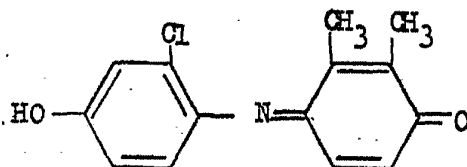
Análisis	Calculado para	Encontrado	
	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NClO <sub>2</sub>		
C %	64,24	64,17	64,36
H %	4,59	4,62	4,67
N %	5,35	5,47	5,26

405368



EJEMPLO 5

Primer procedimiento de preparación de N-[ (4'-hidroxi-2'-cloro)fenil ]-2,3-dimetil-benzoquinonimina



Por una parte se disuelven 0,01 moles (1,43 g) de 3-cloro-4-aminofenol y por otra parte 0,01 moles (1,22 g) de 2,3-dimetilfenol en una mezcla de 25 cm<sup>3</sup> de agua, 25 cm<sup>3</sup> de acetona y 6 cm<sup>3</sup> de amoniaco de 22°B. A esta solución, previamente enfriada en hielo, se añaden poco a poco y agitando 0,02 moles (4,70 g) de persulfato amónico disueltos en 15 cm<sup>3</sup> de agua. Una vez terminada la adición, se continúa agitando durante 10 minutos y después se filtra el indofenol esperado y se lava con una solución hidroacetónica al 50 %. Después de recristalizar en una mezcla de dimetilformamida-agua y secar a vacío, el producto (2,5 g) funde a 230°.

Peso molecular calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NClO<sub>2</sub> 261,5  
 Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en dimetilformamida con TBA 0,1 N 263

<u>Análisis</u>	<u>Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NClO<sub>2</sub></u>	<u>Encontrado</u>	
C %	64,24	64,14	64,30
H %	4,59	4,66	4,62
N %	5,35	5,27	5,29

405368

20



1

EJEMPLO 6

Segundo procedimiento de preparación de N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-2,3-dimetil-benzoquinonimina

5

Por una parte se disuelven 0,01 moles (1,76 g) de 3-cloro-quinoncloroimida en 15 cm<sup>3</sup> de acetona y por otra parte 0,01 moles (1,22 g) de 2,3-dimetilfenol en 10 cm<sup>3</sup> de acetona y 10 cm<sup>3</sup> de una solución de sosa N. Se mezclan las dos soluciones previamente enfriadas a 0° y la mezcla de reacción se deja durante 30 minutos a esta temperatura. Se filtra el indofenol esperado, se lava con una mezcla hidroacetónica al 50 % y se seca a vacío. El producto funde a 230° sin que se pueda observar disminución de su punto de fusión en un mezcla con el producto preparado en el Ejemplo 5.

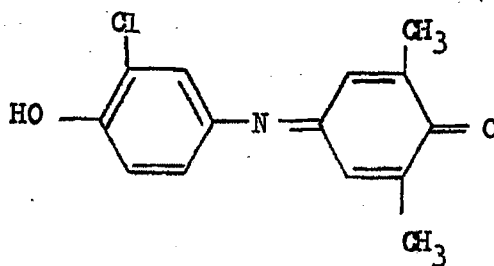
10

15

EJEMPLO 7

Preparación de N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-2,6-dimetil-benzoquinonimina

20



25

Se disuelven 0,15 moles (18,3 g) de 2,6-dimetilfenol en una mezcla de 375 cm<sup>3</sup> de agua y 225 cm<sup>3</sup> de amoniac de 22°B. A esta solución, enfriada en hielo, se añaden poco a poco y agitando, simultáneamente mediante dos embudos de bromo, por una parte 0,15 moles (27 g) de clorhidrato de 2-cloro-4-aminofenol en 300 cm<sup>3</sup> de agua y por otra parte 0,3 moles (98,7 g) de ferricianuro potásico en 300 cm<sup>3</sup> de agua.

30



40536828

1 Una vez terminada la adición, se continúa agitando durante 15 minutos y después se filtra, se lava con un poco de agua amoniacal y se secan los 25 g del indofenol esperado, en forma de sal amónica.

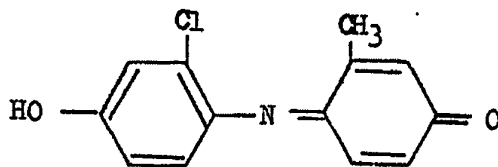
5 En 90 cm<sup>3</sup> de etanol conteniendo 2,4 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se introducen con agitación estos 25 g de sal amónica. Al cabo de 15 minutos de agitación, se filtra, se lava con un poco de etanol y se seca a vacío, obteniéndose 19 g del indofenol esperado, que funde a 164°.

10	Peso molecular calculado para C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NClO <sub>2</sub>	261,5
	Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico	264

Análisis	Calculado para C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NClO <sub>2</sub>	Encontrado	
15 C %	64,24	64,14	64,18
H %	4,59	4,61	4,60
N %	5,35	5,25	5,32
Cl %	13,61	13,58	13,4

EJEMPLO 8

20 N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-3-metil-benzoquinonimina



25 Por una parte se disuelven 0,02 moles (3,52 g) de 3-cloro-quinoncloroimida en 25 cm<sup>3</sup> de acetona y por otra parte 0,02 moles (2,16 g) de metacresol en 20 cm<sup>3</sup> de una solución de sosa 0,5 N. A la solución de metacresol previamente enfriada a 0° se añade poco a poco la solución acetónica

30 nica de 3-cloro-quinoncloroimida. Una vez terminada la adi-



405368

1

ción, el medio de reacción adquiere rápidamente una coloración azul real. Se añaden entonces 5 cm<sup>3</sup> de solución de sosa 4 N con objeto de precipitar el indofenol esperado en forma de sal sódica cristalizada. Se filtra y se lava esta sal, primero con una cantidad muy pequeña de agua salada y después con acetona y se seca a vacío. A continuación se disuelve esta sal (2,1 g) en agua. Después de acidular la solución con ácido acético, se filtra el indofenol esperado, se lava con agua y se seca a vacío. Es cromatográficamente puro y funde a 178°.

5

Peso molecular calculado para C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Cl 247,5

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en dimetilformamida con una solución 0,1 N de hidróxido de tetra-n-butilemonio (TBA) en una mezcla de metanol-isopropanol 251

10

15

<u>Análisis</u>	<u>Calculado para C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Cl</u>	<u>Encontrado</u>	
C %	63,03	63,19	62,98
H %	4,04	3,95	4,06
N %	5,65	5,59	5,61

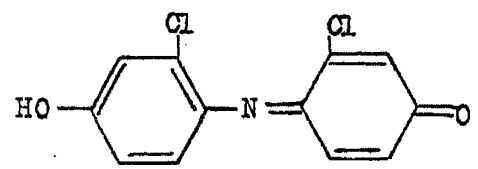
20

EJEMPLO 9

Preparación de N-[(4'-hidroxi-2'-cloro)fenil]-3-cloro-benzo-

quinonimina

25



Por una parte se disuelven 0,02 moles (3,52 g) de 3-cloro-quinoncloroimida en 15 cm<sup>3</sup> de acetona y por otra parte 0,02 moles (2,57 g) de metaclorofenol en 20 cm<sup>3</sup> de

30

405368



1 una solución de sosa 0,5 N. A la solución de sosa de meta-  
 5 clorofenol previamente enfriada a 0° se añade poco a poco  
 la solución acetónica de 3-cloro-quinoncloroimida. Una vez  
 terminada la adición, la mezcla de reacción adquiere rápi-  
 10 damente una coloración azul. Entonces se añaden 5 cm<sup>3</sup> de  
 una solución de sosa 4 N para precipitar el indofenol espe-  
 rado en forma de sal sódica cristalizada. Se filtra esta  
 sal, se lava con acetona y se seca a vacío. A continuación  
 se disuelve la sal en agua. Después de acidular la solución  
 con ácido acético, se filtra el indofenol esperado, se lava  
 con agua y se seca a vacío. Es cromatográficamente puro y  
 funde a 170°.

Peso molecular calculado para C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 268

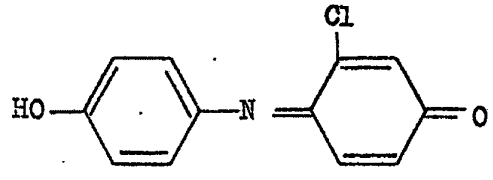
15 Peso molecular encontrado por valoración potencio-  
 métrica en dimetilformamida con una solución 0,1 N  
 de hidróxido de tetra-n-butilamonio (TBA) en una  
 mezcla de metanol-isopropanol 272

EJEMPLO 10

Preparación de N-[(4'-hidroxi)-fenil]-3-cloro-benzoquinon-

20

irina



25

Se disuelven 0,01 moles (1,28 g) de metaclorofe-  
 nol en 10 cm<sup>3</sup> de una solución de sosa 3,5 N. A esta solución  
 enfriada a -15° se añade, agitando y simultáneamente median-  
 te dos embudos de bromo, por una parte 0,01 moles (1,45 g)  
 de clorhidrato de para-aminofenol y por otra parte 50 cm<sup>3</sup>  
 30 de una solución de hipoclorito sódico (d = 1,05) de 10° clo



405368

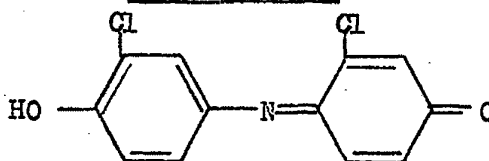
1 rométricos franceses. Una vez terminada la adición, la mez-  
 5 cla de reacción se encuentra a  $-5^{\circ}$ . Se filtra rápidamente  
 la sal sódica del indofenol esperado, se lava con acetona  
 y se seca a vacío, recogiendo así 0,84 g de producto. A con-  
 10 tinuación se disuelve esta sal en agua. Después de acidular  
 la solución con ácido acético, se filtra el indofenol espe-  
 rado, se lava con agua y se seca a vacío. Es cromatográfica-  
 mente puro y funde a  $168^{\circ}$ .

10 Peso molecular calculado para  $C_{12}H_8O_2NCl$  233,5  
 Peso molecular encontrado por valoración potencio-  
 métrica en dimetilformamida con una solución 0,1 N  
 de hidróxido de tetra-n-butilamonio (TBA) en una  
 mezcla de metanol-isopropanol 233

15	Análisis	Calculado para $C_{12}H_8O_2NCl$	Encontrado
	C %	61,67	61,90 61,84
	H %	3,42	3,46 3,49
	N %	5,99	6,07 6,10

EJEMPLO 11

20 Preparación de N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-3-cloro-ben-  
zoquinonimina



25

Por una parte se disuelven 0,01 moles (1,76 g) de  
 3-cloro-quinoncloroimida en  $10\text{ cm}^3$  de acetona y por otra  
 parte 0,01 moles (1,28 g) de orto-clorofenol en  $10\text{ cm}^3$  de  
 acetona y  $12\text{ cm}^3$  de una solución de sosa N. A la solución  
 30 acetónica de 3-cloro-quinoncloroimida previamente enfriada

40536829

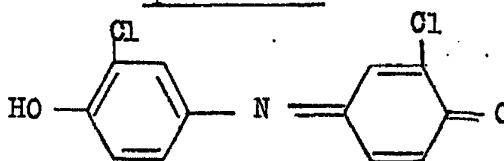


1 a 0° se añade poco a poco, con agitación, la solución en  
 sosa de orto-clorofenol. Se mantiene la agitación durante  
 30 minutos, el medio de reacción se satura con cloruro só-  
 dico y se filtra la sal sódica del indofenol esperado, en  
 5 forma cristalizada. Se lava esta sal con acetona, recogién-  
 dose así 2,5 g de producto seco, cromatográficamente puro.  
 A continuación se disuelve esta sal en agua. Después de aci-  
 dular la solución con ácido acético, se filtra el indofenol  
 esperado, se lava con agua y se recristaliza con una mezcla  
 10 de acetona-agua. Después de secar a vacío, funde a 192°.  
 Peso molecular calculado para  $C_{12}H_7NO_2Cl_2$  268  
 Peso molecular encontrado por valoración potencio-  
 métrica en dimetilformamida con una solución 0,1 N  
 de hidróxido de tetra-n-butilamonio (TBA) en una  
 15 mezcla de isopropanol-metanol 272

EJEMPLO 12

Preparación de N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)fenil]-2-cloro-benzo-

quinonimina



25 Se disuelven 0,015 moles (1,72 g) de o-clorofenol  
 en 15 cm<sup>3</sup> de una solución de sosa N que contiene 5 cm<sup>3</sup> de  
 acetona. Esta solución, enfriada con hielo, se añade con  
 agitación a 0,01 moles (1,76 g) de 2-cloro-quinoncloroimida  
 parcialmente disuelta en 8 cm<sup>3</sup> de acetona. Se mantiene la  
 agitación durante 30 minutos y después se añaden 2 cm<sup>3</sup> de  
 una solución de sosa 2 N y 1,5 g de cloruro sódico. La sal  
 30 sódica del indofenol esperado precipita inmediatamente en



405368

1 forma de cristales verdes doradillos. Se filtra, se lava  
 con acetona y se seca, recogién dose así 1,7 g de producto  
 5 cromatográficamente puro. A continuación se disuelve esta  
 sal en agua. Después de acidular la solución con ácido acé  
 tico, se filtra el indofenol esperado, se lava con agua y  
 se recristaliza en una mezcla de acetona-agua. Después de  
 secar a vacío, funde a 138°.

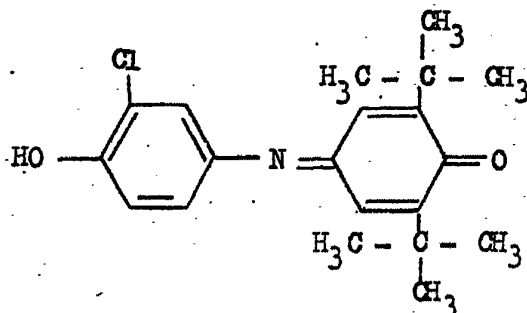
Peso molecular calculado para  $C_{12}H_7NO_2Cl_2$  268

10 Peso molecular encontrado por valoración potencio  
 métrica en dimetilformamida con una solución iso  
 propanol-metanólica 0,1 N de hidróxido de tetra-  
 n-butilamonio (TBA) 274

Análisis	Calculado para $C_{12}H_7NO_2Cl_2$	Encontrado	
C %	53,73	53,59	53,68
H %	2,61	2,71	2,58
N %	5,23	5,17	5,29

EJEMPLO 13

20 Preparación de la sal potásica de N-[(4'-hidroxi-3'-cloro)-  
fenil]-2,6-di-terc-butil-benzoquinonimina



25 Se disuelven 0,005 moles (1,03 g) de di-terc-bu-  
 tilfenol en 10 cm<sup>3</sup> de isopropanol y 10 cm<sup>3</sup> de solución de  
 potasa N. Esta solución helada se añade, con agitación, a.  
 30 0,0075 moles (1,32 g) de 2-cloro-quinoncloroimida parcial-

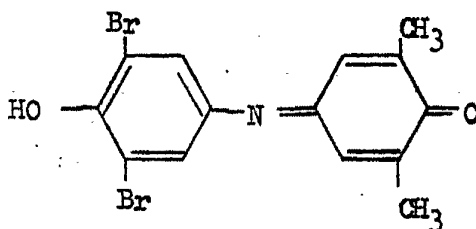


405368

mente disueltos en 6 cm<sup>3</sup> de isopropanol. Se mantiene la agitación durante 30 minutos y se filtra el medio de reacción para eliminar la 2-cloro-quinoncloroimida que no ha reaccionado. Después se añaden al filtrado 20 cm<sup>3</sup> de una solución potásica 2 N y 2 g de cloruro potásico en solución en 10 cm<sup>3</sup> de agua. La sal potásica del indofenol esperado cristaliza inmediatamente. Se filtra, se lava con un poco de agua que contiene cloruro potásico y después con acetona. El producto es cromatográficamente puro.

EJEMPLO 14

Preparación de sal sódica de N-[(4'-hidroxi-3',5'-dibromo)fenil]-2,6-dimetil-benzoquinonimina



Se disuelven 0,05 moles (6,1 g) de 2,6-dimetilfenol en 130 cm<sup>3</sup> de una solución de sosa 2 N. A esta solución enfriada en una mezcla de hielo y sal se añaden a lo largo de 45 minutos, con buena agitación y simultáneamente mediante dos embudos de bromo, por una parte 0,05 moles (13,35 g) de 4-amino-2,6-dibromofenol en solución en 200 cm<sup>3</sup> de solución clorhídrica 0,5 N y por otra parte 0,05 moles de persulfato amónico al 97 % (11,75 g) en solución en 50 cm<sup>3</sup> de agua. Se continúa agitando durante 30 minutos, manteniendo la temperatura próxima a 0° y después se filtra la sal sódica del indofenol esperado. Después de lavar con un poco de agua y a continuación con acetona, el producto resulta



405368

1 cromatográficamente puro.

EJEMPLO 15

Se prepara la solución siguiente:

5	Colorante del Ejemplo 1	0,05 g
	Alcohol de 96°	25 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 8

10 Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre  
cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuaga-  
do y lavado con champú les comunica una tonalidad beige  
nacarada, de reflejos rosas.

EJEMPLO 16

Se prepara la solución siguiente:

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

Esta solución, aplicada como loción de marcado  
sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad sal-  
món dorado, muy luminosa.

EJEMPLO 17

Se prepara la solución siguiente:

25	Colorante del Ejemplo 2	0,1 g
	Alcohol de 96°	25 g
	Agua c.s. para	100 g
30	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9,5





# 405368

- 1 Agua c.s. para 100 g
- Amoniaco de 22°B c.s. para pH 7

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 21

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del Ejemplo 3 0,1 g
- 10 Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotónico (acetato de vinilo 90 %, ácido crotónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000) 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- Agua c.s. para 100 g
- 15 Trietanolamina c.s. para pH 7

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

### EJEMPLO 22

Se prepara la solución siguiente:

- Colorante del Ejemplo 3 0,01 g
- 20 Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotónico 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- 25 Agua c.s. para 100 g
- Trietanolamina c.s. para pH 7

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

30



1972

405368

EJEMPLO 23

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 4	0,2 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 de la solución es igual a 5,5

Esta solución, aplicada durante 20 minutos sobre  
cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con  
champú les comunica una tonalidad rosa pálido nacarado.

EJEMPLO 24

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 5	0,1 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
Alcohol de 96°	50 g
Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 8

Esta solución, aplicada como loción de marcado  
sobre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad ro-  
sa nacarada de reflejos malva.

EJEMPLO 25

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 6	0,1 g
Alcohol de 96°	40 g
Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 10

405368



1

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

EJEMPLO 26

5

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 7	0,05 g
Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico (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
Amoniacco de 22°B c.s. para	pH 9

10

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

15

EJEMPLO 27

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 3	0,1 g
Nitro-orto-fenilendiamina	0,025 g
N-[(4'-amino-3',5'-dimetil-2'-metoxi)fenil]-2,6-dimetilbenzoquinonimina	0,05 g
Alcohol de 96°	25 g
Amoniacco 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 bronce claro dorada.

25

EJEMPLO 28

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 2	0,05 g
-------------------------	--------

30



405368 28

1	N-[(4'-amino-3',5'-dimetil-2'-metoxi)fenil]-2,5-dimetil-benzoquinonimina	0,08 g
	Monohidrato de N-[(6'-hidroxi-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro)-7'-naftil]-3-metoxi-	
5	benzoquinon-di-imina	0,16 g
	Alcohol de 96°	40 g
	Agua c.s. para	100 g
	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 gris claro plateado azulado.

EJEMPLO 29

Se prepara la solución siguiente:

15	Colorante del Ejemplo 4	0,087 g
	Nitro-meta-fenilendiamina	0,025 g
	Perclorato de 7-dietilamino-3-dimetilimino-3H-fenoxazina	0,012 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotóni	
20	co (acetato de vinilo 90 %, ácido crotónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
	Alcohol de 96°	50 g
	Agua c.s. para	100 g
	Trietanolamina c.s. para	pH 7

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

EJEMPLO 30

Se prepara la solución siguiente:

30	Indofenol del Ejemplo 11	0,25 g
----	--------------------------	--------



405368

- 1 Alcohol de 96° 40 g
- Agua c.s. para 100 g
- Amoniaco de 22°B c.s. para pH 9

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

Esta misma solución, aplicada sobre cabellos decolorados durante 5 minutos, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una tonalidad azul claro plateado.

10

EJEMPLO 31

Se prepara la solución siguiente:

- Indofenol del Ejemplo 12 en forma de sal sódica 0,1 g
- Agua c.s. para 100 g
- Amoniaco de 22°B c.s. para pH 10

15

Esta solución, aplicada durante 10 minutos sobre cabellos decolorados, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una decoloración azul turquesa.

EJEMPLO 32

Se prepara la solución siguiente:

20

- Indofenol del Ejemplo 8 en forma de sal sódica 0,1 g
- Agua c.s. para 100 g

El pH de la solución es igual a 9,5

25

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

30

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

405368



1

EJEMPLO 33

Se prepara la solución siguiente:

Indofenol del Ejemplo 9 en forma de sal sódica	0,025 g
Copolímero de acetato de vinilo y ácido cro- nico (acetato de vinilo 90 %, ácido cro- tónico (acetato de vinilo 90 %, ácido cro- tónico 10 %, peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g
Alcohol de 96°	50 g
Agua c.s. para	100 g
Trietanolamina c.s. para	pH 7,5

5

10

Esta solución, aplicada como loción de marcado so-  
bre cabellos decolorados, les comunica una tonalidad beige  
rosada nacarada muy clara.

EJEMPLO 34

Se prepara la solución siguiente:

Indofenol del Ejemplo 10 en forma de sal sódica	0,15 g
Agua c.s. para	100 g

15

El pH de la solución es igual a 9,5

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

20

EJEMPLO 35

Se prepara la solución siguiente:

Indofenol del Ejemplo 8	0,1 g
Alcohol de 96°	30 g
Agua c.s. para	100 g
Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9,5

25

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

30



405368

1 za nacarado.

EJEMPLO 36

Se prepara la solución siguiente:

5	Indofenol del Ejemplo 9 en forma de sal sódica	0,05 g
	Agua c.s. para	100 g

El pH de la solución es igual a 9.

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

10 Esta misma solución, aplicada durante 20 minutos sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, después de enjuagado y lavado con champú les comunica una coloración beige irisada de malva.

EJEMPLO 37

15 Se prepara la solución siguiente:

20	Colorante del Ejemplo 7 en forma de sal amónica	0,1 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico	2 g
	Alcohol de 96°	30 g
	Agua c.s. para	100 g
	Amoniaco de 22°B c.s. para	pH 9

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, les comunica una tonalidad beige rosada.

EJEMPLO 38

25 Se prepara la solución siguiente:

30	Colorante del Ejemplo 13 en forma de sal potásica	0,2 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico	2 g
	Alcohol de 96°	40 g
	Agua c.s. para	100 g

405368



1

Trietanolamina c.s. para

pH 7,5

Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, les comunica una tonalidad rubio cobreado, muy luminosa.

5

EJEMPLO 39

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 14 en forma de sal sódica 0,4 g

Agua c.s. para 100 g

Amoniaco de 22°B c.s. para pH 9,5

10

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

15

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

20

25

30

405368



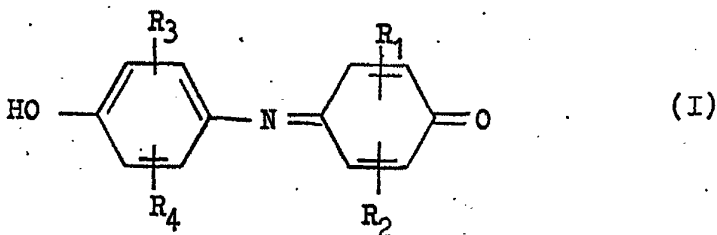
1

REIVINDICACIONES

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

5

a) disolver una difenilamina de fórmula:



10

donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno o también un radical alquilo o alcoxi inferior que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, siendo por lo menos uno de ellos un átomo de halógeno, en una proporción de 0,002 a 2 % en peso en una solución acuosa o hidroalcohólica que puede contener otros ingredientes cosméticos y

15

20

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

25

2. Un procedimiento de preparación según la Reivindicación 1, caracterizado por utilizar una sal amónica, sódica o potásica, de un indofenol de fórmula I.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el agente acidulante utilizado en la etapa b) es ácido acético, ácido láctico o ácido fosfórico y el agente alcalinizante es amoníaco, monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina.

30

4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la composición ob-

405368



1

tenida contiene otros colorantes directos.

5

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque la composición obtenida contiene colorantes nitrados de la serie bencénica, colorantes azoicos, colorantes antraquinónicos, oxazinas, azinas, indoanilinas, indaminas u otros indofenoles.

10

6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la composición obtenida contiene uno o varios glicoles en la proporción de 1 a 6 % en peso.

15

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, caracterizado porque el glicol utilizado es propilenglicol o butilglicol.

8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la composición obtenida contiene un alcohol de bajo peso molecular, en la proporción de 20 a 70 % en peso.

20

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, caracterizado porque el alcohol empleado es etanol o isopropanol.

25

10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 8 y 9, en el que la composición obtenida constituye una loción de marcado coloreada, caracterizada por contener por lo menos una resina cosmética en la proporción de 1 a 3 % en peso.

30

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, caracterizado porque la resina cosmética empleada es polivinilpirrolidona o un copolímero de ácido crotonico y acetato de vinilo, vinilpirrolidona y acetato de vinilo o anhídrido malcico y éter butilvinílico.



405368

1

12. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque el pH de la composición obtenida está comprendido entre 5 y 8.

5

13. 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.

10

Todo conforme que descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 29 de Julio de 1.972

BERNARDO UNGRIA

D.P.

15

20

25

30