

409215

FC-16-7-75



Int. Cl.<sup>2</sup>: C09B

Como divisional de la solicitud de patente  
No. 380.632, del 10 de junio de 1970

No. 409.215

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: L'OREAL

RESIDENCIA: 14 rue Royale, PARIS, Francia.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDL-  
MIENTO DE PREPARACION DE COLORANTES  
DE TIPO INDO, EN ESPECIAL INDOANILINAS.

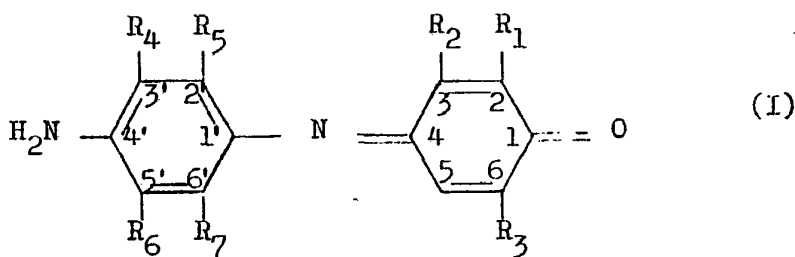
Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 58.848 del 11-6-69

TP.

409215



Este invento tiene por objeto un procedimiento para la preparación de una indoanilina de fórmula general:



donde

$R_1$  y  $R_3$ , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto uréido o una agrupación  $-NHCOR$  (donde  $R$  representa un radical alquilo inferior),  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto uréido, un resto  $-NHCOR$  (donde  $R$  representa un radical alquilo inferior) o un resto  $-NHR_8$ , representando  $R_8$  un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o carbamilmétilo, con la condición de que cuando  $R_2$  es un resto  $-NHR_8$ ,  $R_3$  no puede ser un átomo de hidrógeno,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un resto alquilo o alcoxi inferior, entendiéndose que los términos "radicales alquilo o alcoxi inferiores" se refieren en todo lo anterior a radicales alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Otro objeto de esta invención lo constituyen las composiciones tintóreas para fibras queratinicas, en especial para cabellos humanos, que contienen en solución por lo menos una indoanilina de fórmula general (I).

Las composiciones tintóreas del invento pue-



1 den ser soluciones acuosas pero también soluciones hidroal-  
cohólicas que contienen además una resina cosmética, en cu-  
yo caso constituyen lo que se ha convenido denominar locio-  
nes de marcado coloreadas, aplicables sobre los cabellos hu-  
5 medecidos antes del marcado.

Las composiciones del invento pueden contener de 0,02 a 0,3 % en peso de colorantes de fórmula I, pero de preferencia contienen de 0,05 a 0,2 % de estos colorantes.

10 Las indooanilinas de fórmula I pueden ser utilizadas por sí solas, en cuyo caso permiten obtener tintes que varían del púrpura al azul verdoso.

Igualmente pueden ser utilizadas en mezcla - con otros colorantes capilares, por ejemplo, colorantes - azoicos o antraquinónicos.

15 El pH de las composiciones del invento puede variar entre amplios límites. Así, en general está comprendido entre 5 y 11, pero preferentemente entre 7 y 11.

20 Las composiciones del invento pueden presentarse en forma de simples soluciones acuosas o hidroalcohólicas. No obstante, pueden contener igualmente espesadores y presentarse en forma de cremas o geles.

25 Las composiciones del invento pueden contener además diferentes ingredientes habitualmente utilizados en cosmética, por ejemplo agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes ahuecantes, agentes de penetración, emolientes o perfumes. Por otra parte, pueden ser acondicionadas en envases para aerosoles.

30 Las composiciones del invento pueden prepararse muy fácilmente disolviendo en agua, o en una mezcla de agua y alcohol, uno o varios compuestos de fórmula I, en -

409215



1 mezcla o no con otros colorantes.

La tintura de las fibras queratínicas, en especial de los cabellos humanos, mediante las composiciones tintóreas del invento que son soluciones acuosas se realiza de la forma habitual por aplicación de la composición sobre las fibras a teñir, con las que se deja en contacto durante un tiempo que oscila entre 5 y 30 minutos, seguido de enjuagado y eventualmente de lavado y secado de las fibras.

Las composiciones del invento que constituyen lociones capilares de marcado contienen una solución hidroalcohólica por lo menos una resina cosmética y por lo menos un compuesto de fórmula I.

Entre las resinas cosméticas que pueden entrar en la composición de las lociones de marcado del invento, se pueden citar la polivinilpirrolidona, los copolímeros de ácido crotónico y acetato de vinilo, vinilpirrolidona y acetato de vinilo, anhídrido maleico y éter butilvinílico, etc. Estas resinas se utilizan en la proporción de 1 a 3 % en peso.

Los alcoholes adecuados para la realización de las lociones de marcado del invento son los de bajo peso molecular, preferiblemente etanol o isopropanol. Estos alcoholes se utilizan en la proporción de 20 a 50 % en peso.

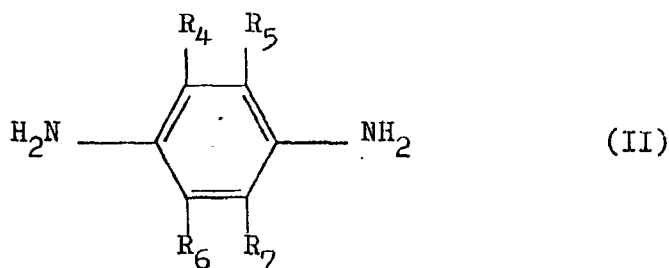
Las lociones de marcado del invento se emplean de la forma habitual por aplicación sobre los cabellos húmedos previamente lavados y enjuagados, seguido de arrollamiento y secado de los cabellos.

Entre las indoanilinas de fórmula I, aquellas en las que por lo menos dos de los radicales  $R_1$  a  $R_7$  son diferentes de un átomo de hidrógeno y  $R_5$  y  $R_7$  no son simultá-



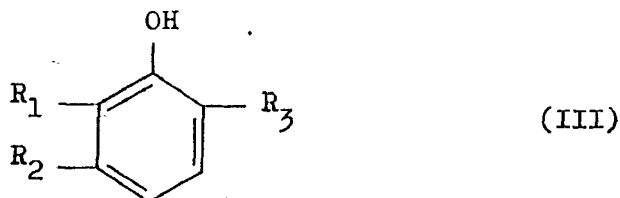
1 neamente dos átomos de cloro, son compuestos nuevos que cons-  
tituyen otro objeto del presente invento.

Los nuevos compuestos de la invención pueden  
ser obtenidos, por condensación de una para-fenilendiamina  
5 de fórmula



10

sobre un compuesto fenólico de fórmula



15

(fórmulas en las que los radicales  $R_1$  a  $R_7$  tienen el sig-  
nificado dado anteriormente), realizándose esta condensa-  
ción en medio acuoso de pH igual o superior a 8, en presen-  
cia de agua oxigenada y a una temperatura comprendida en-  
tre 0<sup>o</sup> y 40<sup>o</sup> C., utilizando el amoníaco como agente alcali-  
nizante.

20

Entre los fenoles utilizables para preparar  
las composiciones del invento, podemos mencionar los siguien-  
tes: fenol, 2,6-xilenol, 2,5-xilenol, 5-amino-2-metilfenol,  
25 5-amino-2-cloro-fenol, 5-N-metilamino-2-metil-fenol, 5-N-  
carbamilmetilamino-2-metil-fenol, 2,6-dimetil-3-amino-fe-  
nol, 3-N-acetilamino-fenol, 5-N-acetilamino-2-metil-fenol,  
2-N-acetilamino-fenol o 3-N-acetilamino-2,6-dimetil-fenol.

25

Las para-fenilendiaminas utilizables en la pre-  
paración de las indoanilinas del invento son, por ejemplo,

30

409215



1

para-fenilendiamina, para-toluilendiamina, 2,5-diaminoanisol, 2,5-diaminoclorobenceno, 2-metoxi-5-metil-para-fenilendiamina, 2,6-dimetil-3-metoxi-para-fenilendiamina y diamino-1,4-dureno.

5

La ventaja esencial de las composiciones obtenidas mediante las indoanilinas preparadas por el procedimiento de la invención reside en la reproducibilidad de la tonalidad obtenida, que proviene del hecho de que es posible aislar los compuestos con un rendimiento especialmente interesante, lo que no era posible con los procedimientos de la técnica anterior.

10

15

En los procedimientos utilizados con anterioridad se obtenía, no el producto en estado puro, sino una mezcla en la que se encontraba el producto en pequeña cantidad, el producto de partida no transformado y un cierto número de productos intermedios. Aunque es posible utilizar esta mezcla para teñir en caliente (es decir, en las proximidades de 80-90º) las materias textiles, es evidente que para el teñido de cabellos humanos es necesario operar a una temperatura netamente más baja, que no pase de 40º C y eliminar completamente los productos intermedios que pueden resultar peligrosos para el cuero cabelludo.

20

25

Por otra parte, la firma solicitante, ha observado que es posible obtener estos resultados ventajosos de rendimiento de la reacción seleccionando un oxidante particular en función de los compuestos que se desean obtener, que en el caso comprendido dentro de esta invención y especialmente para los compuestos descritos en los ejemplos, es el peróxido de hidrógeno en presencia de amoniaco y aislando a continuación las indoanilinas por filtración

30

# 409215



1 y lavado y eventualmente purificando por recristalización.  
 El ejemplo de agua oxigenada en presencia de amoniaco es -  
 crítico para el procedimiento de esta invención ya que, en  
 efecto, se ha comprobado que el empleo de un oxidante dema-  
 5 siado suave no permite obtener el producto en estado puro  
 sino solamente una mezcla, mientras que el empleo de un oxi-  
 dante demasiado fuerte da lugar a un pigmento coloreado ya  
 precipitado que, por lo tanto, no puede dar lugar a una co-  
 loración in situ sobre el cabello.

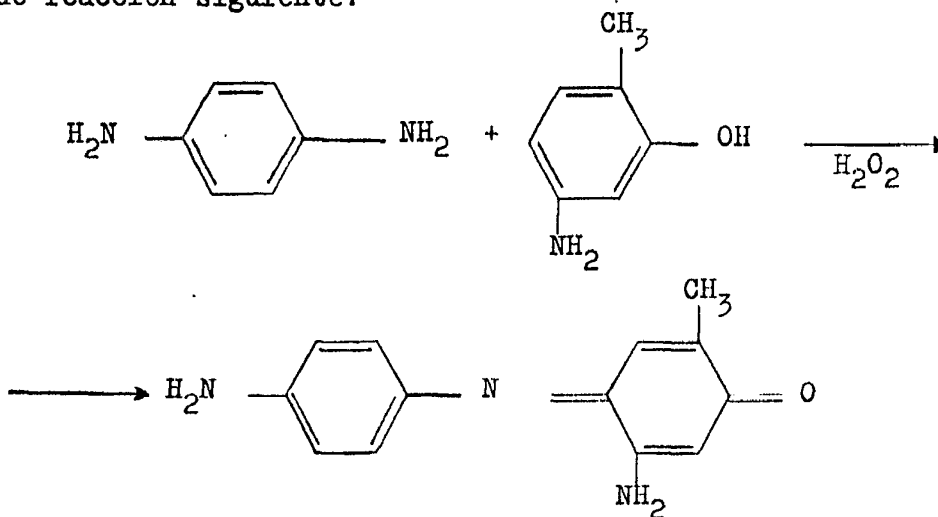
10 Los ejemplos que siguen están destinados a -  
 ilustrar los diferentes aspectos del presente invento, de-  
 biendo entenderse que no presentan ningún caracter limita-  
 tivo. Las temperaturas indicadas en estos ejemplos están -  
 expresadas en grados Celsius.

### EJEMPLO 1

#### Preparación de N-[(4'-amino)fenil]-5-amino-2-metil-benzo- quinonimina.

Esta preparación se efectúa según el esquema  
 de reacción siguiente:

20



25

30

Se disuelven 0,03 moles (5,44 g) de dihidrocloruro de para-  
 fenilendiamina en 100 cm<sup>3</sup> de agua, se alcaliniza con amo-



22

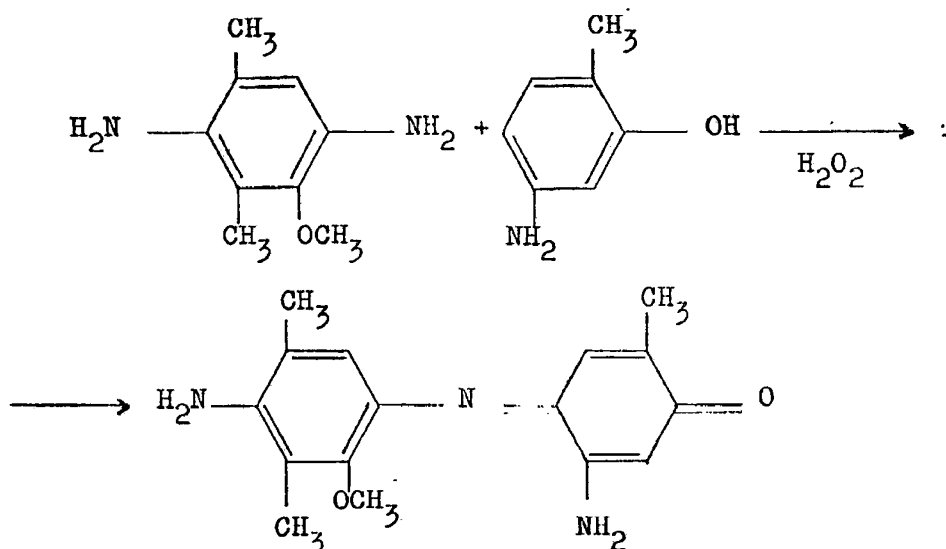
1 niaco hasta pH 8 y a continuación se agrega esta solución  
sobre otra solución de 0,01 moles (1,23 g) de 5-amino-2-  
metilfenol en 100 cm<sup>3</sup> de agua. A esta mezcla se añaden 30  
cm<sup>3</sup> de amoniaco de 22° B y 150 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada de 20  
5 volúmenes y después se deja en reposo durante 10 horas a la  
temperatura ambiente. Después se aislan por filtración 2 g  
de indoanilina cristalizada que, después de lavada con -  
agua y con acetona y recristalizada en una mezcla de dime-  
tilformamida-agua, funde a 236°.

10 Análisis	Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	Encontrado
C %	68,72	68,65-68,51
H %	5,72	5,93- 5,74
N %	18,50	18,29-18,25

### 15 EJEMPLO 2

Preparación de N-[(4'-amino-3',5'-dimetil-2'-metoxi)fenil]-  
3-amino-6-metil-benzoquinonimina.

Esta preparación se efectúa según el esquema  
de reacción siguiente:



Se disuelven 0,0113 moles (2,7 g) de dihidro-

409215

- 9 -



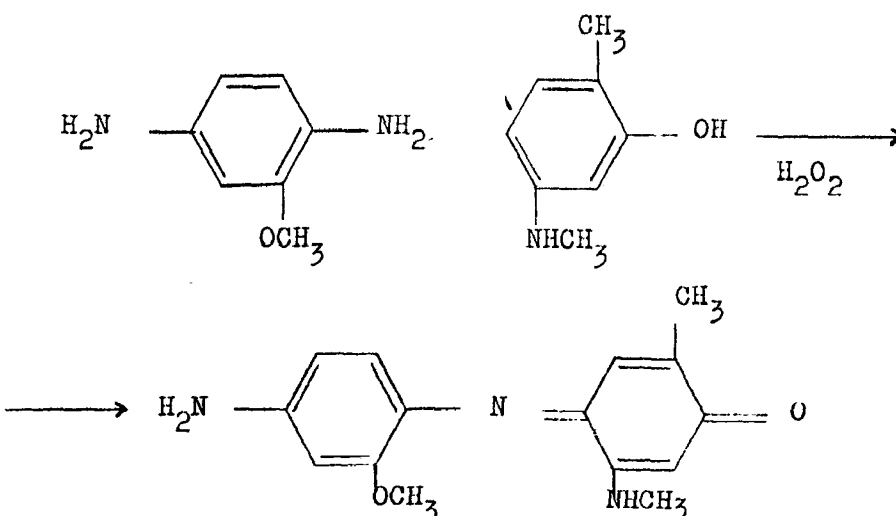
1 cloruro de 2,6-dimetil-3-metoxi-para-fenilendiamina en 75 cm<sup>3</sup>  
 de agua a los que se han adicionado 3 cm<sup>3</sup> de amoniaco de  
 22<sup>o</sup>B y a continuación esta solución se agrega sobre 0,0075  
 moles (0,92 g) de 5-amino-2-metilfenol previamente disuel-  
 5 tos en 75 cm<sup>3</sup> de agua. A la mezcla obtenida se añaden 22  
 cm<sup>3</sup> de amoniaco de 22<sup>o</sup> B y 100 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada de 20  
 volúmenes y después se deja en reposo durante 15 horas a la  
 temperatura ambiente. Por filtración se aislan 0,95 g. de  
 la indoanilina deseada que, después de recristalización en  
 10 una mezcla de piridina-agua, funde a 205<sup>o</sup>.

Análisis	Calculado para C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Encontrado
C %	67,36	67,47
H %	6,66	6,73

EJEMPLO 3

15 Preparación de N- (4'-amino-2'-metoxi)fenil -6-metil-3-me-  
tilamino-benzoquinonimina.

Esta preparación se efectúa según el esquema  
 de reacción siguiente:



30



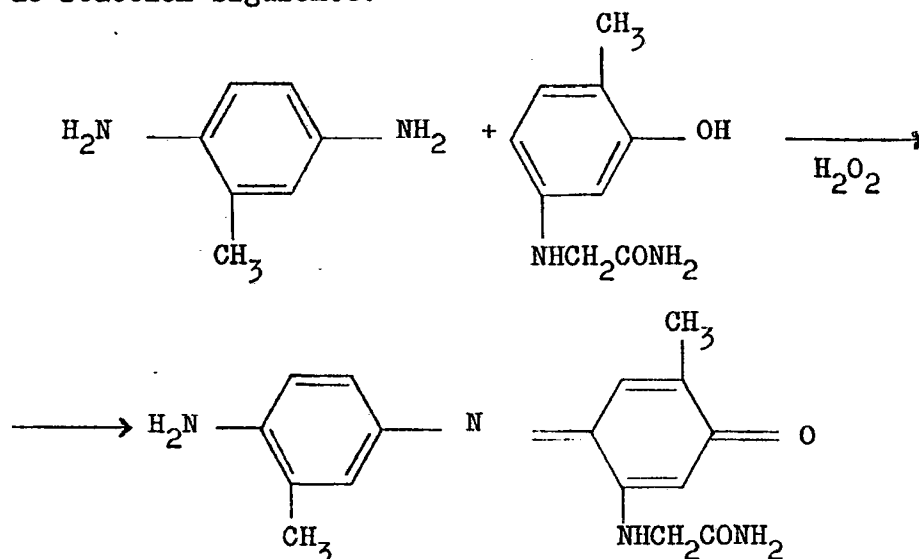
1 alcaliniza con amoniaco hasta pH 8 y a continuación se agre  
ga esta solución a 0,025 moles (3,5 g) de 2-metil-5-metil-  
aminofenól previamente disueltos en 250 cm<sup>3</sup> de agua a los  
que se han adicionado 75 cm<sup>3</sup> de amoniaco de 22º B. A la mez  
5 cla obtenida se añaden 300 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada de 20 vo-  
lúmenes y después se deja en reposo durante 4 horas a la -  
temperatura ambiente. Por filtración se separan 4,17 g. de  
indoanilina cristalizada que, después de lavado con agua y  
recristalización en una mezcla de acetona-agua, funde a -  
10 125º.

<u>Análisis</u>	Calculado para <u>C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></u>	<u>Encontrado</u>
C %	66,42	66,71
H %	6,27	6,39
15 N %	15,49	15,41-15,42

### EJEMPLO 4

Preparación de N-[(4'-amino-3'-metil)fenil]-3-carbamilmetil-  
amino-6-metil-benzoquinonimina.

20 Esta preparación se efectua según el esquema  
de reacción siguiente:



# 409215

- 11 -



1973

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

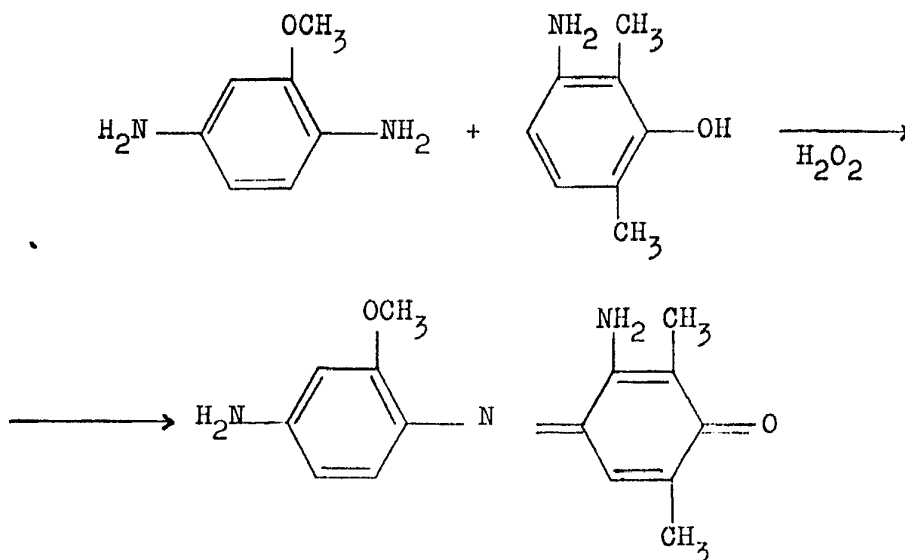
Se disuelven 0,1 moles (19,5 g) de dihidrocloruro de para-toluilendiamina en 400 cm<sup>3</sup> de agua, se alcaliniza con amoníaco hasta pH 8 y a continuación se agrega esta solución sobre 0,04 moles (7,2 g) de 5-N-carbamilmetilamino-2-metilfenol previamente disueltos en 400 cm<sup>3</sup> de agua. A la mezcla obtenida se añaden 100 cm<sup>3</sup> de amoníaco de 22ºB y 500 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada de 20 volúmenes y después se deja en reposo durante 5 horas a la temperatura ambiente. Por filtración aislan 7,40 g. de indoanilina cristalizada que, después de lavado con agua y recristalización en una mezcla de piridina-agua, funde a 199º.

Análisis	Calculado para C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Encontrado
C %	64,43	63,98
H %	6,04	6,08

### EJEMPLO 5

#### Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi)fenil]-3-amino-2,6-dimetil-benzoquinonimina.

Esta preparación se efectúa según el esquema de reacción siguiente:



409215



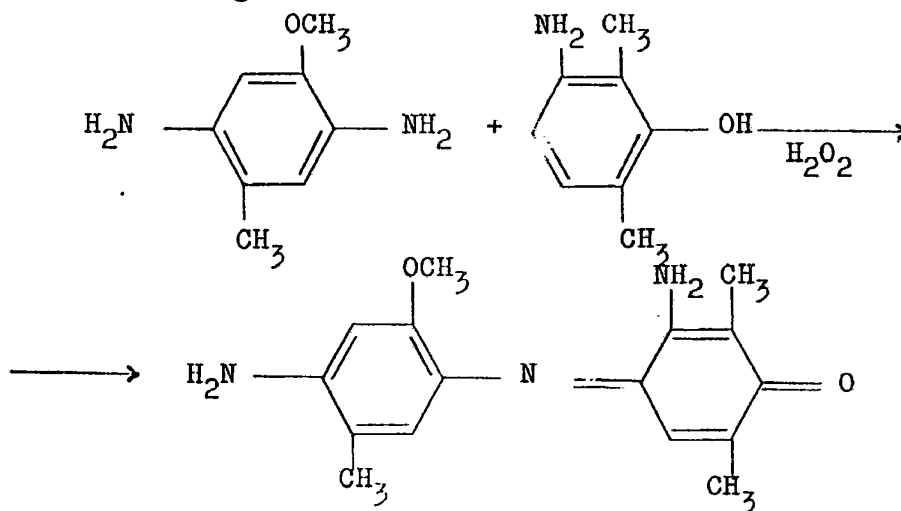
1 Se disuelven 0,01 moles (2,11 g) de dihidro-  
 cloruro de metoxi-para-fenilendiamina en 100 cm<sup>3</sup> de agua,  
 se alcaliniza con amoniaco hasta pH 8 y a continuación se  
 agrega esta solución sobre 0,01 moles (1,37 g) de 3-amino-  
 5 2,6-dimetilfenol previamente disueltos en 100 cm<sup>3</sup> de agua.  
 A la mezcla obtenida se añaden 30 cm<sup>3</sup> de amoniaco de 22º B  
 y 130 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada de 20 volúmenes y se deja en  
 reposo durante 4 horas a la temperatura ambiente. Por fil-  
 tración se separan 1,8 g de indoanilina cristalizada que -  
 funde a 217º. Después de una recrystalización en una mezcla  
 10 de dimetilformamida-agua, el producto, cuyo punto de fusión  
 permanece inalterado, da por análisis:

Análisis	Calculado para $C_{15}H_{17}N_3O_2$	Encontrado
15 C %	66,42	66,29
H %	6,27	6,36
N %	15,49	15,50

EJEMPLO 6

20 Preparación de N-[(4'-amino-2'-metoxi-5'-metil)fenil]-3-  
 amino-2,6-dimetil-benzoquinonimina.

Esta preparación se efectua según el esquema  
 de reacción siguiente:



409215



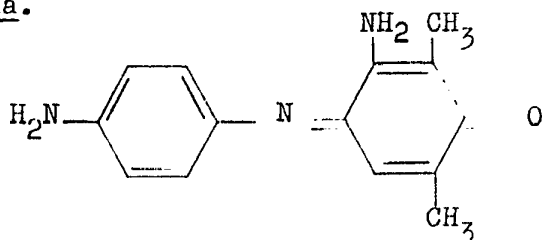
1 Se disuelven 0,02 moles (4,5 g) de dihidrocloruro de 2-metoxi-5-metil-para-fenilendiamina en 200 cm<sup>3</sup> de  
 5 agua, se alcaliniza con amoniaco hasta pH 8 y a continua--  
 ción se agrega esta solución sobre 0,02 moles (2,74 g) de -  
 3-amino-2,6-dimetilfenol, previamente disueltos en 200 cm<sup>3</sup>  
 de agua. A la mezcla anterior se añaden 60 cm<sup>3</sup> de amoniaco  
 de 22º B y 260 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada de 20 volúmenes y se -  
 10 deja en reposo 4 horas a la temperatura ambiente. Después  
 se aislan por filtración 3,1 g de indoanilina cristalizada  
 que, después de recristalización en una mezcla de piridina-  
 agua, funde a 145º.

Análisis	Calculado para C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Encontrado
C %	67,36	66,34-66,45
H %	6,66	6,71- 6,75
N %	14,73	14,80-14-63

EJEMPLO 7

Preparación de N-[(4'-amino)renil]3-amino-2,6-dimetil-ben-  
zoquinonimina.

20



25

30

Se disuelven 0,1 moles (13,7 g) de 2,6-dimetil-  
 3-aminofenol en 1 litro de agua al que se han adicionado -  
 400 cm<sup>3</sup> de amoniaco. A esta solución se añaden 0,1 moles -  
 (10,8 g) de para-fenilendiamina en 1 litro de agua. A la -  
 mezcla así obtenida se añaden 1.300 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada de  
 20 volúmenes. Después de 5 horas a la temperatura ambiente,  
 se aislan por filtración 10,5 g. de indoanilina cristaliza-

409215

22



1 da que, después de lavada con agua, recristalizada en una mezcla de piridina y agua y secada a vacío, funde a 188°.

Análisis	Calculado para $C_{14}H_{15}N_3O$	Encontrado
5 C %	69,70	69,30-69,21
H %	6,22	6,18- 6,24
N %	17,42	17,45-17,49

EJEMPLO 8

Se prepara la solución tintórea siguiente:

10 Compuesto del Ejemplo 3	0,05 g.
Laurilsulfato amónico al 20 % de alcohol graso	20 g.
Acido etilendiaminotetraacético	0,2 g.
Amoniaco de 22° B	1 cm <sup>3</sup>
Agua c.s. para	100 g.

15 Esta solución, que presenta un pH de 11, es aplicada durante 30 minutos sobre cabellos 100 % blancos. Después de enjuagado y champú, se obtiene una coloración glicina.

EJEMPLO 9.

Se prepara la solución siguiente:

20 Colorante del Ejemplo 7	0,05 g.
Copolímero de ácido crotónico y acetato de vinilo (acetato de vinilo, 90 % - ácido crotónico, 10 % - peso molecular 45.000 a 50.000)	2 g.
Alcohol de 96° c.s.p.	50°
25 Trietanolamina c.s.p.	pH 7
Agua c.s.p.	100 g.

30 Esta solución, aplicada en loción de marcado sobre cabellos 100 % blancos, les comunica una tonalidad - rosa nacarada muy ligeramente malva.



1

EJEMPLO 10

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 7	0,5 g.
Alcohol de 96º	25 g.
5 Agua c.s.p.	100 g.
Amoniaco de 22º B c.s.p.	pH 10

Esta solución; aplicada sobre cabellos decolorados, durante 20 minutos a la temperatura ambiente, después de enjuagado y lavado da una coloración rosa púrpura muy viva.

10

EJEMPLO 11

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 7	0,4 g.
Alcohol de 96º	25 g.
15 Agua c.s.p.	100 g.

El pH de esta solución es igual a 7.

Esta solución, aplicada a 30º sobre cabellos naturalmente blancos al 95 % durante 20 minutos, después de enjuagado y lavado da una coloración violín.

20

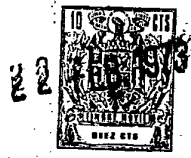
EJEMPLO 12

Se prepara la solución siguiente:

Colorante del Ejemplo 7	0,1 g.
N- (4'-amino-3',5'-dimetil-2'-metoxi)fenil - 2,6-dimetil-benzoquinonimina	0,05 g.
25 Copolímero de acetato de viniloy y ácido cro tónico	2 g.
Alcohol de 96º c.s.p.	50º
Agua c.s.p.	100 g.
Trietanolamina c.s.p.	pH 7

30

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

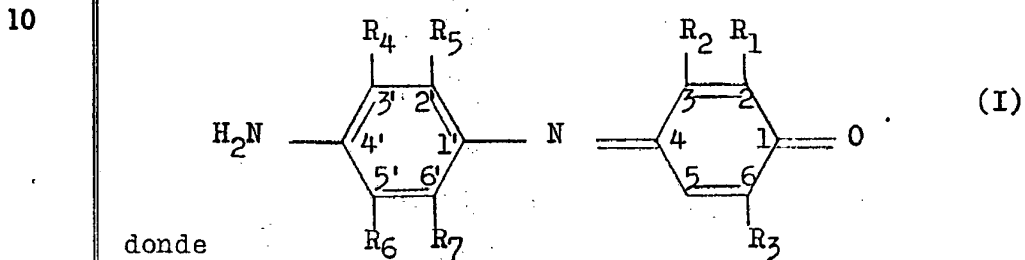


1 parma muy intensa.

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

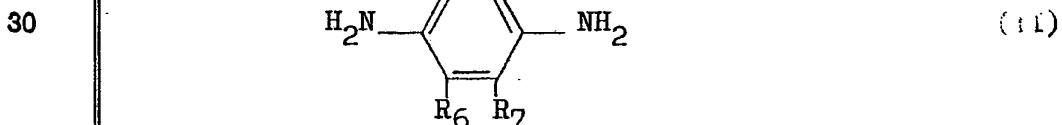
REIVINDICACIONES

5 1.- Mejoras introducidas en un procedimiento de preparación de colorantes de tipo indo, en especial indoa-  
nilinas, dotados de propiedades tintóreas perfeccionadas en particular para el teñido del cabello humano, que responden a la fórmula general:



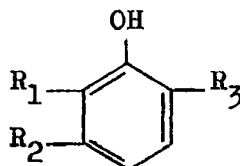
donde

15  $R_1$  y  $R_3$ , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto ureido o una agrupación  $-NHCOR$  (donde R representa un radical alquilo inferior),  
 $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alcoxi inferior, un resto ureido, un  
 20 resto  $-NHCOR$  (donde R representa un radical alquilo inferior) o un resto  $-NHR_8$ , representando  $R_8$  un átomo de hidrógeno, un radical alquilo inferior, hidroxialquilo inferior o carbamilmétilo, con la condición de que cuando  $R_2$  es un resto  $-NHR_8$ ,  $R_3$  no puede ser un átomo de hidrógeno,  
 $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un resto alquilo o alcoxi inferior,  
 por condensación de una para-fenilendiamina de fórmula:





1 sobre un compuesto fenólico de fórmula



(III)

5 (donde los radicales  $R_1$  a  $R_3$  tienen el significado dado -  
anteriormente) en presencia de un oxidante, cuyas mejoras  
consisten en emplear una mezcla de agua oxigenada y amonia-  
co como oxidante, aislando a continuación las indoanilinas  
por filtración y lavado y eventualmente purificando por -  
10 recristalización.

2. Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1,  
caracterizadas porque la recristalización se realiza en -  
una mezcla de dimetilformamida-agua.

15 3. Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1,  
caracterizadas porque la recristalización se realiza en -  
una mezcla de piridina-agua.

4. Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1,  
caracterizadas porque la recristalización se realiza en una  
mezcla de acetona-agua.

20 5. Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-  
ta: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION  
DE COLORANTES DE TIPO INDO, EN ESPECIAL INDOANILINAS.

25

30





22

**409215**

1

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

5

Madrid, 1 de diciembre de 1972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30