



416013

Int. Cl.: C09B // A61K

416013

Como divisional de la solicitud de patente N° 387.377 del 18 de enero 1.971

# 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  
NUEVAS SALES DE INDAMINAS.

Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 61.354 del 17.7.70 y  
" " " 62.426 " 15.1.71

rmb.

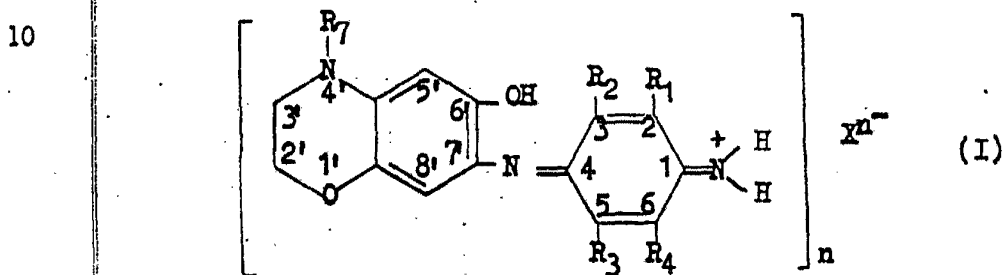


# 416013

1 La presente invención se refiere a nuevas sales de indaminas utilizables para la tinción de fibras queratínicas, en particular de cabellos humanos.

5 La invención se refiere igualmente al procedimiento de preparación de estas sales de indaminas, así como a las composiciones tintóreas que contienen en solución por lo menos una de estas sales de indaminas.

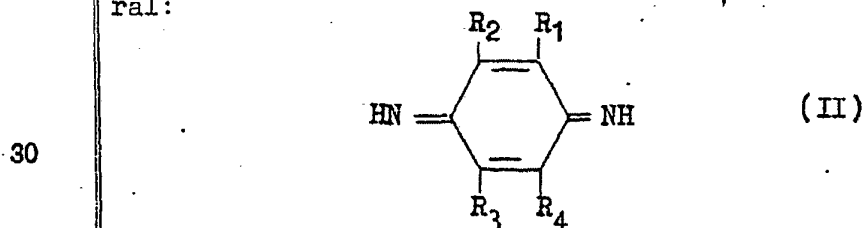
Así, la invención tiene por objeto nuevas sales de indaminas que responden a la fórmula general:



15 donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo inferior o alcoxi inferior conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono,  $R_7$  es un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo,  $n$  es un número entero igual a 1 ó 2 y  $X^{n-}$  representa un anión monovalente o divalente derivado de un ácido mineral u orgánico y en particular es  $CH_3CO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $[Cl_3Zn]^-$  o  $S_2O_8^{2-}$ . Bien entendido, la fórmula (I) anterior no excluye las formas tautómeras posibles de estas nuevas sales de indaminas.

25 Las sales de indaminas de fórmula (I) pueden ser obtenidas por el método de preparación siguiente:

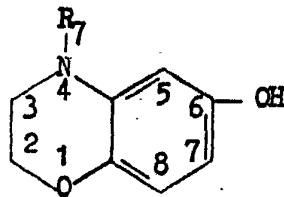
Se condensa una quinona-di-imina de fórmula general:





416013

1 donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen el significado dado anterior-  
mente, con una hidroxifenomorfolina de fórmula:



(III)

5 donde  $R_7$  tiene el significado dado anteriormente.

Entre las quinona-di-iminas de fórmula (II) uti-  
lizables en esta reacción de condensación, se puede citar la  
10 2-metil-5-metoxi-benzoquinona-di-imina, la 2-metoxi-3,5-dime-  
til-benzoquinona-di-imina y la 3,5-dimetoxi-benzoquinona-di-  
imina.

15 Cuando la sal de indamina buscada no es muy so-  
luble en agua, la condensación anterior puede efectuarse en  
agua, ya sea en presencia del ácido correspondiente a la sal  
buscada o, preferiblemente, en presencia de una sal de este  
ácido soluble en agua. Así, por condensación en medio acuo-  
so de una quinona-di-imina de fórmula (II) sobre una feno-  
morfolina de fórmula (III), en presencia de persulfato amó-  
20 nico, se obtiene un persulfato de indamina.

Por el contrario, cuando la sal de indamina bus-  
cada es muy soluble en agua, la condensación se efectúa en  
un disolvente como metil-isobutil-cetona o dioxano, en pre-  
sencia del ácido correspondiente a la sal buscada.

25 Las sales de indamina de acuerdo con la inven-  
ción constituyen colorantes que presentan buena solubilidad  
en el agua y en el alcohol y un gran poder tintóreo en una  
zona de pH comprendida entre 3 y 10.

30 Por consiguiente, la presente invención tiene  
igualmente por objeto el nuevo producto industrial que cons

416013



1 tituye una composición tintórea para fibras queratínicas,  
en particular para cabellos humanos, caracterizada por el he  
cho de que contiene por lo menos un compuesto de fórmula (I).

5 Las composiciones tintóreas de la invención pue-  
den contener únicamente compuestos de fórmula (I) en cuyo ca  
so permiten obtener sobre cabellos blancos tintes que van del  
azul al verde y ésto al cabo de un tiempo de aplicación que  
puede ser extraordinariamente reducido, del orden de 3 minu-  
tos a la temperatura ambiente.

10 La concentración de los compuestos (I) en las  
composiciones tintoriales puede variar entre 0,005 % y 1 %.  
Esta concentración puede ser muy baja, dada la excepcional  
afinidad de estos colorantes por las fibras queratínicas.

15 Las composiciones de la invención pueden conte-  
ner otros colorantes como nitrofenilendiaminas, colorantes  
antraquinónicos, indofenoles, indoanilinas u otras indaminas.

20 Las composiciones de la invención permiten obte-  
ner tonalidades luminosas, muy frecuentemente irisadas y ri-  
cas en reflejos, que permiten enmascarar el rojo de los cabe  
llos castaño rojizos o moreno rojizos y obtener morenos in-  
tensos de reflejos verde bronce.

25 Las composiciones tintóreas de la invención se  
presentan con mucha frecuencia en forma de soluciones acuo-  
sas o hidroalcohólicas. Preferiblemente se emplea el etanol,  
pero se puede utilizar igualmente el butilglicol o alcoholes  
polioxietilenados. También pueden contener espesadores y se  
presentan bajo forma de cremas o geles.

30 Las composiciones de la invención pueden contener  
además diferentes ingredientes utilizados en cosmética, tales  
como agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes de

416013



1 hinchamiento, agentes de penetración, emolientes o perfumes.  
Por otra parte, pueden ser acondicionadas en frascos para aerosol.

5 El pH de las composiciones tintóreas de la invención puede variar entre 3,5 y 11, pero en general está comprendido entre 5 y 9.

10 La tinción de fibras queratínicas, en particular de cabellos humanos, empleando las composiciones tintóreas de la invención, se efectúa de la forma habitual por aplicación de la composición sobre las fibras a teñir, con las cuales se deja en contacto durante tiempos que oscilan entre 3 y 30 minutos, estando seguida esta aplicación de enjuagado y eventualmente de lavado y secado de las fibras.

15 Los colorantes de la invención pueden ser utilizados igualmente en forma de lociones capilares de marcado del cabello.

20 En consecuencia, la presente invención tiene igualmente por objeto el nuevo producto industrial que constituye una composición caracterizada por el hecho de que contiene, en solución hidroalcohólica, por lo menos una resina cosmética y por lo menos un compuesto de fórmula (I).

25 La proporción de compuestos de fórmula (I) en las lociones de marcado de la invención puede ser extraordinariamente baja. Esta proporción varía generalmente entre 0,005 y 0,5 % en peso.

30 Entre las resinas cosméticas que pueden entrar en la composición de las lociones de marcado según la invención, podemos citar la polivinilpirrolidona y los copolímeros de ácido crotónico y acetato de vinilo, vinilpirrolidona y acetato de vinilo, etc. Estas resinas se utilizan en la

416013

16 JUN 1958



1 proporción de 1 a 3 % en peso.

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

El pH de las lociones de marcado de la invención puede variar entre 4 y 10; no obstante, está comprendido preferiblemente entre 5 y 9.

10 Las lociones de marcado de la invención que contienen únicamente colorantes de fórmula (I), constituyen composiciones tonalizantes que permiten comunicar a los cabellos unas tonalidades extraordinariamente luminosas, ricas en reflejos nacarados e irisados, tan apreciados en el campo de la cosmética. Permiten enmascarar el rojo de los cabellos 15 castaños rojizos o morenos rojizos, comunicándoles eventualmente reflejos bronceados.

Las lociones de marcado de la invención pueden contener igualmente otros colorantes, por ejemplo nitrofenilendiaminas, colorantes antraquinónicos, indoanilinas, indofenoles u otras indaminas, permitiendo obtener así tonalidades muy variadas pero siempre caracterizadas por la riqueza de sus reflejos.

25 Las lociones de marcado de la invención se emplean de la forma habitual por aplicación a los cabellos húmedos previamente lavados y enjuagados, seguida de arrollamiento y secado de los cabellos.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar los diferentes aspectos de la presente invención, entendiéndose que no presentan ningún carácter limitativo.

30

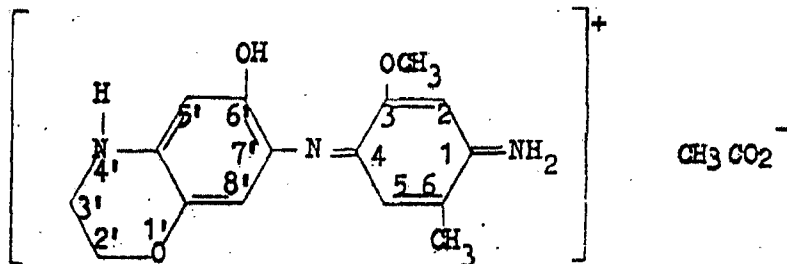
416013



EJEMPLO 1

Preparación de acetato de N-(6'-hidroxi-1'-oxa-4'-aza-1',-2',3',4'-tetrahidro-7'-naftil)-3-metoxi-6-metil-benzoquino-  
na-imina-iminio

5



10

Se disuelven 0,005 moles (0,75 g) de 2-metil-5-metoxi-benzoquinona-di-imina en 13 cm<sup>3</sup> de metil-isobutil-cetona y después se añaden a esta solución 0,005 moles (0,755g) de 6-hidroxi-fenomorfolina en 10 cm<sup>3</sup> de metil-isobutil-cetona a la que se ha adicionado 0,3 cm<sup>3</sup> de ácido acético.

15

A continuación se filtra, se lava con metil-isobutil-cetona y se seca. Se obtienen así 0,42 g de acetato de inamina, cromatográficamente puro.

Peso molecular calculado para C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 359

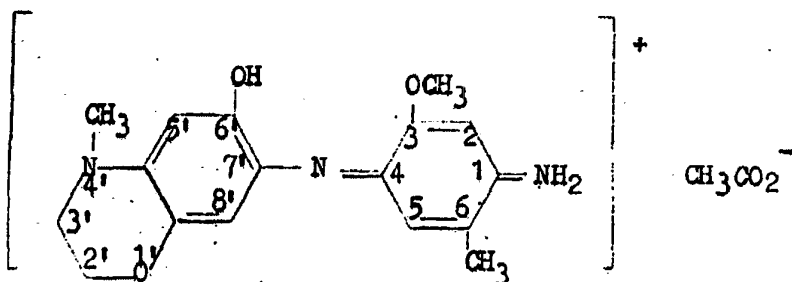
20

Peso molecular encontrado por valoración potenciométrica en ácido acético con ácido perclórico 345

EJEMPLO 2

Preparación de acetato de N-(6'-hidroxi-4'-metil-1'-oxa-4'-aza-1',2',3',4'-tetrahidro-7'-naftil)-3-metoxi-6-metil-benzoquinona-imina-iminio

25



30



416013



1 Esta solución, aplicada en loción de marcado sobre cabellos decolorados, da un azul intenso muy luminoso.

EJEMPLO 5

Se prepara la solución siguiente:

5	Colorante del Ejemplo 1	0,02 g
	Agua, c.s.p.	100 g
	Amoniaco de 22°B, c.s.p.	pH 10

Esta solución, aplicada sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, durante 3 minutos a la temperatura ambiente, después de enjuagado y lavado da un azul verdoso claro de reflejos plateados.

EJEMPLO 6

Se prepara la solución siguiente:

15	Colorante del Ejemplo 1	0,025 g
	N- [(2',4'-diamino-5'-metoxi)fenil] benzoquinona- imina	0,1 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotónico (acetato de vinilo 90 % - ácido crotónico 10 % peso molecular 45.000)	2 g
20	Alcohol de 96°	50 g
	Agua, c.s.p.	100 g
	Trietanolamina, c.s.p.	pH 7

25 Esta solución, aplicada como loción de marcado sobre cabellos decolorados al 95 %, da un gris azulado nacarado.

EJEMPLO 7

Se prepara la loción siguiente:

30	Colorante del Ejemplo 1	0,2 g
	Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotónico	2 g
	Alcohol de 96°	50 g



416013

- 1 Agua, c.s.p. 100 g
- Trietanolamina c.s.p. pH 7

Esta solución, aplicada en loción de marcado sobre cabellos castaño claro, da un castaño muy intenso de reflejos verde bronce.

EJEMPLO 8

Se prepara la solución siguiente:

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

15 Esta solución, aplicada en loción de marcado sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, da un verde esmeralda.

EJEMPLO 9

Se prepara la solución siguiente:

- 20 Colorante del Ejemplo 2 0,5 g
- Alcohol de 96° 20 g
- Agua, c.s.p. 100 g
- Acido láctico al 1 %, c.s.p. pH 5

25 Esta solución, aplicada sobre cabellos naturalmente blancos al 95 %, durante 20 minutos a la temperatura ambiente, después del enjuagado y lavado da un azul verdoso muy luminoso.

EJEMPLO 10

Se prepara la loción siguiente:

- 30 Colorante del Ejemplo 3 0,15 g



416013

- 1 Copolímero de acetato de vinilo y ácido crotonico  
(acetato de vinilo 90 % - ácido crotonico 10 % -  
peso molecular 50.000) 2 g
- Alcohol de 96° 50 g
- 5 Agua, c.s.p. 100 g
- Trietanolamina, c.s.p. pH 7

Esta solución, aplicada en loción de marcado so  
bre cabellos decolorados, da un azul intenso muy irisado.

EJEMPLO 11

10 Se prepara la solución siguiente:

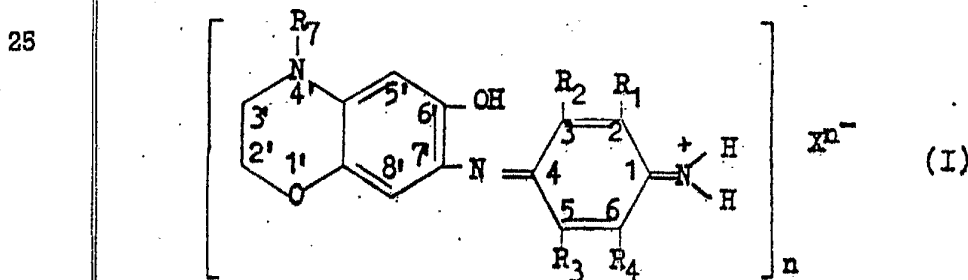
- Colorante del Ejemplo 3 0,2 g
- Butilglicol 5 g
- Alcohol láurico oxietilenado con 10,5 moles de  
óxido de etileno 5 g
- 15 Agua, c.s.p. 100 g

Esta solución, aplicada sobre cabellos natural-  
mente blancos al 95 %, a la temperatura ambiente, después  
de enjuagado y lavado da un verde claro azulado.

20 En resumen la Patente de Invención que se soli-  
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de nuevas sa-  
les de indaminas de fórmula



30

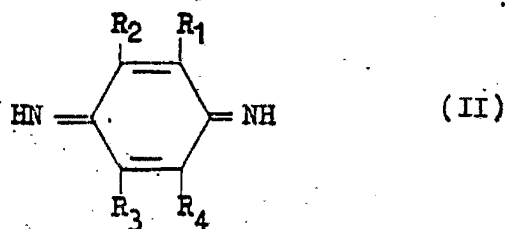




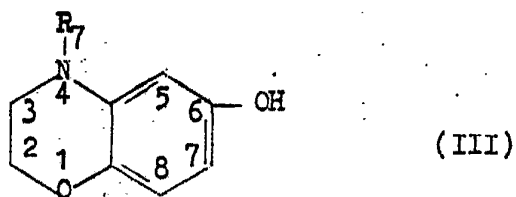
416013

1 donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o de halógeno o un radical alquilo inferior o alcoxi inferior conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono,  $R_7$  es un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo, 5 n es un número entero igual a 1 ó 2 y  $X^{n-}$  es un anión monovalente o divalente derivado de un ácido mineral u orgánico y en particular  $CH_3CO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $[Cl_3Zn]^-$  o  $S_2O_8^{2-}$ , (bien entendido, la fórmula (I) no excluye las formas tautómeras posibles de estas nuevas sales de indaminas); cuyo procedimiento consiste en:

Condensar una quinona-di-imina de fórmula:



15 donde los radicales  $R_1$  a  $R_4$  tienen el significado dado anteriormente, con una 6-hidroxi-fenomorfolina de fórmula:



20 donde  $R_7$  tiene el significado dado anteriormente, efectuándose esta condensación en medio acuoso o en un disolvente como metil-isobutil-cetona o dioxano, en presencia del ácido correspondiente a la sal buscada.

25 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la condensación se efectúa en agua, en presencia de una sal soluble en agua del ácido correspondiente a la sal de indamina buscada.

30 3. Se reivindica por último como objeto sobre



416013



1

el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS SALES DE INDAMINAS.

5

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

Madrid, 16 de junio de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30