

PRIHLASKA VYNÁLEZU

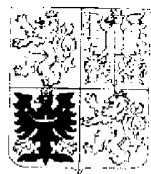
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2071-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28. 09. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.10.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/9712355**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 11. 99**
(Věstník č. 11/99)

(86) PCT číslo: **PCT/FR98/02073**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 99/17728**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

A 61 K 7/13

(71) Přihlašovatel:

L'OREAL, Paris, FR;

(72) Původce:

Maubru Mireille, Chatou, FR;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Prostředek pro oxidační barvení keratino-
vých vláken, způsob barvení za použití to-
hoto prostředku a zařízení pro barvení**

(57) Anotace:

Předmětem řešení je prostředek pro oxidační barvení keratinových vláken, zvláště lidských keratinových vláken jako jsou vlasy, obsahující v prostředí přizpůsobeném barvení alespoň jednu oxidační bázi, alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C₄₋₈ atomů uhlíku a glykol C₂ atomů uhlíku a/nebo alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C₁₋₈ atomů uhlíku a glykol C₃₋₉ atomů uhlíku a alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se 2 elektrony za přítomnosti jednoho donoru pro zmíněný enzym, dále způsob barvení za použití tohoto prostředku a zařízení k barvení.

CZ 2071-99 A3

Oblast techniky

Dosavadní stav techniky

Také je známo, že lze měnit získané odstíny těmito oxidačními bázemi jejich sloučením s pojidly nebo modifikátory barvení, tyto modifikátory jsou vybrány hlavně mezi aromatickými metadiaminy, metadifenoly a některými heterocyklickými sloučeninami.

Takzvané "trvalé" barvení získané díky těmto oxidačním barvivům musí uspokojovat jistý počet nároků. Dále musí, a to bez nepříjemných následků z hlediska toxikologie, umožnit získat odstíny v požadované intenzitě a prokázat dobrou

odolnost vůči vnějším činitelům (světlu, nepříznivému počasí, mytí, trvalé ondulaci, pocení, tření).

Tato barviva musejí také umožnit pokrytí bílých vlasů a být co nejméně selektivní, to znamená získat co nejmenější rozdíl obarvení po celé délce stejného keratinového vlákna, které může být různě citlivé (např. poškozené) mezi špičkou a kořínkem

Oxidační barvení keratinových vláken se obecně provádí v alkalickém prostředí za přítomnosti peroxidu vodíku. Přesto používání alkalických prostředí za přítomnosti peroxidu vodíku představuje tu nevýhodu, že má za následek nezanedbatelné poškození vláken a také podstatné odbarvení keratinových vláken, jež není vždy žádoucí.

Oxidační barvení keratinových vláken může také být prováděno pomocí oxidačních systémů různých od peroxidu vodíku, jako jsou enzymatické systémy. Takto už bylo navrženo barvení keratinových vláken hlavně v patentových přihláškách EP-A-0 310 675 pomocí prostředků obsahujících oxidační bázi a případně pojidlo ve spojení s takovými enzymy jako pyranosoxidas, glukosoxidas a nebo uricas za přítomnosti donoru pro zmíněné enzymy. Přestože tento způsob barvení nezpůsobuje poškození keratinových vláken srovnatelné s poškozením způsobeným při barvení prováděném za přítomnosti peroxidu vodíku, dochází při něm k neuspokojivému obarvení hlavně z hlediska intenzity a odolnosti vůči různým agresím, které vlasy mohou podstupovat.

Předkladatelka právě objevila, že je možné získat nová barviva schopná provádět silné a chromatické barvení, aniž by způsobila významné poškození keratinových vláken, málo selektivní a dobře odolná vůči různým agresím, které vlasy mohou podstupovat, tím, že spojila alespoň jednu oxidační bázi, alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, a/nebo alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, a alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se 2 elektrony za přítomnosti jednoho donoru pro zmíněný enzym.



Tento objev je předmětem předloženého vynálezu.

Podstata vynálezu

Prvním předmětem vynálezu je prostředek připravený k použití pro oxidační barvení keratinových vláken a zvláště keratinových vláken lidských jako jsou vlasy, který se vyznačuje tím, že obsahuje v prostředí přizpůsobeném barvení:

- alespoň jednu oxidační bázi,
- alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, a/nebo alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku,
- alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se 2 elektrony,
- jeden donor pro zmíněný enzym.

Barvicí prostředek připravený k použití podle tohoto vynálezu vede k silnému, chromatickému barvení, které prokazuje jemnou selektivitu a výborné odolné vlastnosti jak vůči atmosférickým činidlům jako je světlo a nepříznivé počasí, tak vůči pocení a různým úpravám, jež vlasy mohou podstupovat (mytí, trvalé ondulace).

Předmětem vynálezu je také způsob oxidačního barvení keratinových vláken, které používá tento barvicí prostředek.

Oxidoreduktázy se dvěma elektrony použité v barvicím prostředku připraveném k použití ve shodě s vynálezem mohou být hlavně vybrány mezi pyranosoxidasemi, glukozoxidasemi, glyceroloxidasemi, laktatoxidasami, pyruvatoxidasami a uricasami.

Podle předloženého vynálezu oxidoreduktasa se dvěma elektrony je především vybrána mezi uricasami živočišného, mikrobiologického nebo biotechnologického původu.

Jako příklad můžeme hlavně jmenovat uricasu extrahovanou z jater divokého prasete, uricasu z *Arthrobacter globiformis* a uricasu z *Aspergillus flavus*.

Oxidoreduktasy se dvěma elektrony mohou být použity v čisté krystalické formě nebo ve zředěné formě v inertním ředidle pro zmíněnou oxidoreduktasu se dvěma elektrony.



Oxidoreduktasy se dvěma elektrony ve shodě s vynálezem představují přibližně od 0,01 % až do 20 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití a lépe přibližně od 0,1 % do 5 % hmotnostních procent této hmotnosti.

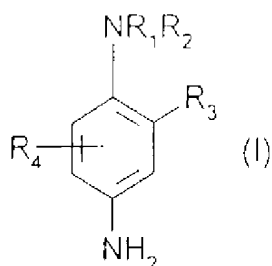
Podle tohoto vynálezu se donorem rozumí různé substráty, jež se podílejí na činnosti zmíněných oxidoreduktás se dvěma elektrony.

Povaha donoru (nebo substrátu) pro zmíněný enzym se mění v závislosti na povaze oxidoreduktasy, která je použita. Např. jako donor pro pyranosoxidasu můžeme jmenovat D-glukózu, L-sorbosu a D-xylosu, jako donor pro glukosoxidasu můžeme jmenovat D-glukózu, jako donor pro glyceroloxidasu můžeme jmenovat glycerol a dihydroxyaceton, jako donor pro laktatoxidasu můžeme jmenovat kyselinu mléčnou a její soli, jako donor pro pyruvatoxidasu můžeme jmenovat kyselinu pyrohroznovou a její soli a konečně jako donor pro uricasy můžeme jmenovat kyselinu močovou a její soli.

Jeden nebo více donorů (nebo substrátů) použitých ve shodě s vynálezem představují přibližně od 0,01 % až do 20 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití podle vynálezu a ještě lépe od 0,1 % do 5 % hmotnostních procent této hmotnosti.

Povaha oxidačníchází použitých v barvicím prostředku není kritická. Můžou být vybrány hlavně mezi parafenylendiaminy, dvojitými bázemi, paraaminofenoly, ortoaminofenoly a heterocyklickými oxidačními bázemi.

Mezi parafenylendiaminy použitelnými jako oxidační báze v barvicím prostředku podle tohoto vynálezu můžeme hlavně jmenovat sloučeniny podle následujícího vzorce (I) a jejich adiční soli s kyselinou:

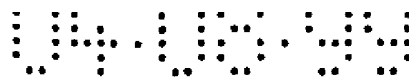


v němž:

- R_1 představuje atom vodíku, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkyl obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku, alkoxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, alkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nahrazený skupinou obsahující dusík, fenyl nebo 4'-aminofeyl,
- R_2 představuje atom vodíku, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkyl obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku, alkoxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo alkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nahrazený skupinou obsahující dusík,
- R_3 představuje atom vodíku, atom halogenu jako např. chloru, bromu, jodu nebo fluoru, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, hydroxyalkoxy obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, acetylaminoalkoxy obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, mesylaminoalkoxy obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo karbomoylaminoalkoxy obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku,
- R_4 představuje atom vodíku, halogenu nebo alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku.

Mezi skupinami obsahujícími dusík podle vzorce (I) výše lze zvláště jmenovat aminoradikály, monoalkylamino obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, dialkylamino obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, trialkylamino obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkylamino obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, imidazolin a amonium.

Mezi parafenylendiaminy podle vzorce (I) výše můžeme obzvláště jmenovat parafenylendiamin, paratoluyldiamin, 2-chlorparafenylendiamin, 2,3-dimethylparafenylendiamin, 2,6-diethylparafenylendiamin, 2,5-dimethylparafenylendiamin, N,N-dimethylparafenylendiamin, N,N-diethylparafenylendiamin, N,N-dipropylparafenylendiamin, 4-amino-N,N-diethyl-3-methylanilin, N,N-bis-(β -hydroxyethyl)parafenylendiamin, 4-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)amino-2-chloroanilin, 2- β -hydroxyethylparafenylendia-

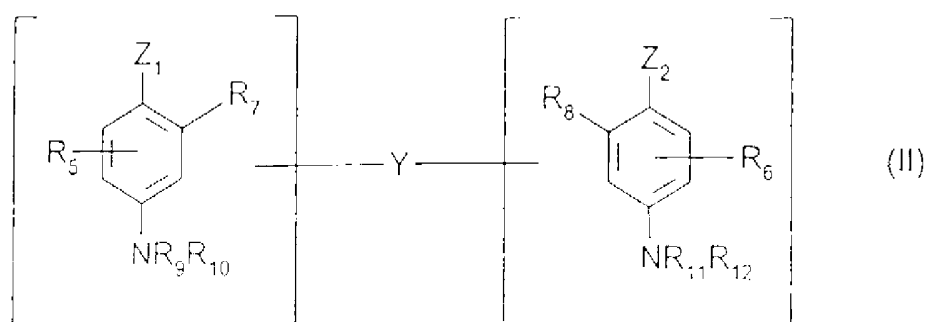


min, 2-fluorparafenylendiamin, 2-izopropylparafenylendiamin, N-(β -hydroxyethyl)parafenylendiamin, 2-hydroxymethylparafenylendiamin, N,N-dimethyl-3-methylparafenylendiamin, N,N-(ethyl, β -hydroxyethyl)parafenylendiamin, N-(β,γ -hydroxyethyl)parafenylendiamin, N-(4'-aminofeýl)parafenylendiamin, N-fenylparafenylendiamin, 2- β -hydroxyethyloxyparafenylendiamin, 2- β -acetylaminoethyloxyparafenylendiamin, N-(β -methoxyethyl)parafenylendiamin a jejich adiční soli s kyselinou.

Mezi parafenylendiaminy podle vzorce (I) výše se zvláště upřednostňuje parafenylendiamin, paratoluyldiamin, 2-izopropylparafenylendiamin, 2- β -hydroxyethylparafenylendiamin, 2- β -hydroxyethyloxyparafenylendiamin, 2,6-dimethylparafenylendiamin, 2,6-diethylparafenylendiamin, 2,3-dimethylparafenylendiamin, N,N-bis-(β -hydroxyethyl)parafenylendiamin, 2-chlorparafenylendiamin, 2- β -acetylaminoethyloxyparafenylendiamin a jejich adiční soli s kyselinou.

Podle tohoto vynálezu se dvojitými bázemi rozumí sloučeniny obsahující alespoň dvě aromatická jádra, na kterých jsou neneseny amino- a/nebo hydroxyové skupiny.

Mezi dvojitými bázemi použitelnými jako oxidační báze v barvicím prostředku ve shodě s vynálezem můžeme hlavně jmenovat sloučeniny odpovídající následujícímu vzorci (II) a jejich adiční soli s kyselinou:



v němž:

- Z_1 až Z_2 , stejné nebo rozdílné, představují hydroxylový radikál nebo $-\text{NH}_2$, který může být nahrazen alkylovým radikálem obsahujícím C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo vazebným mostem Y,

- vazebný most Y představuje alkylenový řetěz obsahující od 1 do 14 atomů uhlíku, lineární nebo rozvětvený, který může být přerušen nebo ukončen jednou nebo několika skupinami obsahujícími dusík a/nebo jedním nebo několika heteroatomy jako jsou atomy kyslíku, síry nebo dusíku a případně nahrazen jedním nebo několika hydroxylovými nebo alkoxy radikály obsahujícími C_1 až C_6 atomů uhlíku,

- R_5 a R_6 představují atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkyl obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku, aminoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo vazebný most Y,

- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} a R_{12} , identické nebo rozdílné, představují atom vodíku, vazebný most Y nebo alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku,

rozumí se, že sloučeniny podle vzorce (II) obsahují pouze jeden vazebný most Y na molekulu.

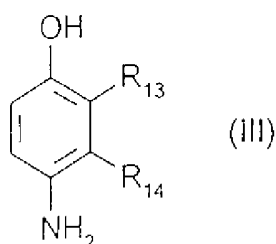
Mezi skupinami obsahujícími dusík podle vzorce (II) výše můžeme hlavně jmenovat aminoradikály, monoalkylamino obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, dialkylamino obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, trialkylamino obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkylamino obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, imidazolin a amonium.

Mezi dvojitými bázemi podle vzorce (II) výše můžeme obzvláště jmenovat N,N' -bis-(β -hydroxyethyl) N,N' -bis-(4'-aminofenyl) 1,3-diaminopropanol, N,N' -bis-(β -hydroxyethyl) N,N' -bis-(4'-aminofenyl)ethylendiamin, N,N' -bis-(4-aminofenyl)tetramethylendiamin, N,N' -bis-(β -hydroxyethyl) N,N' -bis-(4-aminofenyl) tetramethylendiamin, N,N' -bis-(ethyl) N,N' -bis-(4-amino,3'-methylfenyl)ethylendiamin, 1,8-bis(2,5-diaminofenoxy)-3,5-dioxaoktan a jejich adiční soli s kyselinou.

Mezi těmito dvojitými bázemi podle vzorce (II) N,N' -bis-(β -hydroxyethyl) N,N' -bis-(4'-aminofenyl) 1,3-diaminopropanol, 1,8-bis(2,5-diaminofenoxy)-3,5-dioxaoktan nebo jedna z jejich adičních solí s kyselinou jsou obzvláště upřednostňované.

Mezi paraaminofenoly použitelnými jako oxidační báze v barvicím prostředku ve shodě s vynálezem lze hlavně jmenovat

sloučeniny odpovídající následujícímu vzorci (III) a jejich adiční soli s kyselinou:



v němž:

- R_{13} představuje atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, alkoxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, aminoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo hydroxyalkylaminoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku,
 - R_{14} představuje atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkyl obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku, aminoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, kyanoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo alkoxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku,
- rozumí se, že alespoň jeden z radikálů R_{13} a R_{14} představuje atom vodíku.

Mezi paraaminofenoly podle vzorce (III) výše můžeme zvláště jmenovat paraaminofenol, 4-amino-3-methylfenol, 4-amino-3-fluorofenol, 4-amino-3-hydroxymethylfenol, 4-amino-2-methylfenol, 4-amino-2-hydroxymethylfenol, 4-amino-2-methoxymethylfenol, 4-amino-2-aminomethylfenol, 4-amino-2-(β -hydroxyethylaminomethyl)fenol, 4-amino-2-fluorofenol a jejich adiční soli s kyselinou.

Mezi ortoaminofenoly použitelnými jako oxidační báze v barvicích prostředcích ve shodě s tímto vynálezem lze zvláště jmenovat 2-aminofenol, 2-amino-5-methylfenol, 2-amino-6-methylfenol, 5-acetamido-2-aminofenol a jejich adiční soli s kyselinou.

Mezi heterocyklickými bázemi použitelnými jako oxidační báze v barvicích prostředcích ve shodě s vynálezem může zvláště jmenovat pyridinové deriváty, pyrimidinové deriváty,

pyrazolové deriváty, pyrazolopyrimidinové deriváty a jejich adiční soli s kyselinou.

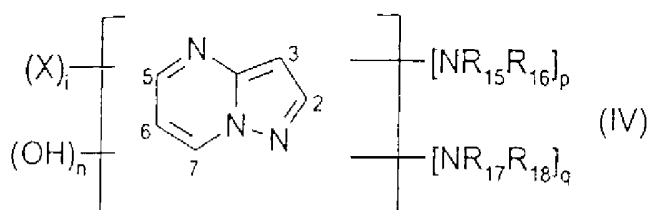
Mezi pyridinovými deriváty můžeme zvláště jmenovat sloučeniny popsané například v patentech GB 1 026 978 a GB 1 153 196 jako 2,5-diaminopyridin, 2-(4-methoxyfenyl)amino-3-aminopyridin, 2,3-diamino-6-methoxypyridin, 2-(β -methoxy-ethyl)amino-3-amino-6-methoxypyridin, 3,4-diaminopyridin a jejich adiční soli s kyselinou.

Mezi pyrimidinovými deriváty můžeme hlavně jmenovat sloučeniny popsané například v německém patentu DE 2 359 399 nebo japonských JP 88-169 571 a JP 91-10659 nebo v patentové přihlášce WO 96/15765 jako 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-triaminopyrimidin a jejich adiční soli s kyselinou.

Mezi pyrazolovými deriváty můžeme hlavně jmenovat sloučeniny popsané v patentech DE 3 843 892, DE 4 133 957 a patentových přihláškách WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 a DE 195 43 988 jako 4,5-diamino-1-methylpyrazol, 3,4-diaminopyrazol, 4,5-diamino-1-(4'-chlorbenzyl)pyrazol, 4,5-diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-diamino-3-methyl-1-fenylpyrazol, 4,5-diamino-1-methyl-3-fenylpyrazol, 4-amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyfenyl)pyrazol, 4,5-diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-diamino-3-hydroxy-methyl-1-methylpyrazol, 4,5-diamino-3-hydroxymethyl-1-izo-propylpyrazol, 4,5-diamino-3-methyl-1-izopropylpyrazol, 4-amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-triaminopyrazol, 1-methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol, 3,5-diamino-4-(β -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol a jejich adiční soli s kyselinou.

Mezi pyrazolopyrimidinovými deriváty můžeme jmenovat hlavně pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidiny podle následujícího vzorce (IV),

jejich adiční soli s kyselinou nebo s báží a jejich tautomerní formy, pokud existuje tautomerní rovnováha:



v němž:

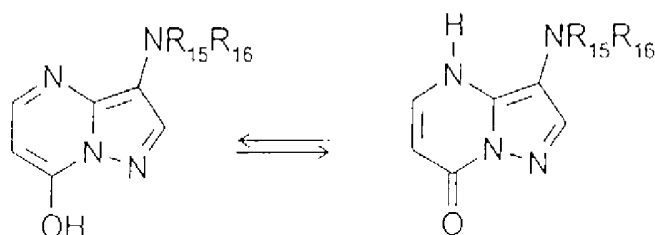
- R_{15} , R_{16} , R_{17} a R_{18} , identické nebo rozdílné, označují atom vodíku, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, arylový radikál, hydroxyalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkylový radikál obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku, alkoxyalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, aminoalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku (amin může být chráněn acetylovým, ureidovým nebo sulfonylovým radikálem), alkylaminoalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, di-(alkyl)aminoalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku (dialkylové radikály mohou tvořit cyklus obsahující uhlík nebo heterocyklus s 5 nebo 6 řetězci), hydroxyalkylový nebo di-(hydroxy-alkyl)aminoalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku,
- radikály X, identické nebo rozdílné, označují atom vodíku, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, arylový radikál, hydroxyalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkylový radikál obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku, aminoalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, alkylaminoalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, di-(alkyl)aminoalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku (dialkylové radikály mohou tvořit cyklus obsahující uhlík nebo heterocyklus s 5 nebo 6 řetězci), hydroxyalkylový nebo di-(hydroxy-alkyl)aminoalkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, aminoradikál, alkyl- nebo dialkylaminoradikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, atom halogenu, skupinu kyseliny karboxylové, skupinu kyseliny sulfonové,

- i se rovná 0, 1, 2 nebo 3,
- p se rovná 0 nebo 1,
- q se rovná 0 nebo 1,
- n se rovná 0 nebo 1,

s výhradou, že:

- součet $p + q$ je různý od 0,
- když $p + q$ se rovná 2, pak n se rovná 0 a skupiny NR_{15} R_{16} a NR_{17} R_{18} zaujímají pozice (2,3), (5,6), (6,7), (3,5) nebo (3,7),
- když $p + q$ se rovná 1, pak n se rovná 1 a skupina NR_{15} R_{16} (nebo NR_{17} R_{18}) a skupina OH zaujímají pozice (2,3), (5,6), (6,7), (3,5) nebo (3,7).

Když pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidiny podle vzorce (IV) výše jsou takové, že obsahují hydroxylovou skupinu na jedné z pozic 2, 5 nebo 7 v α atomu dusíku, existuje tautomerní rovnováha ukázaná například následujícím schématem:



Mezi pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidiny podle vzorce (IV) výše můžeme hlavně jmenovat:

- pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin,
- 2,5-dimethylpyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin,
- pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin,
- 2,7-dimethylpyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin,
- 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-7-pyrimidinol,
- 3-aminopyrazolo-[1,5-a]-5-pyrimidinol,
- 2-(3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol,
- 2-(7-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol,
- 2-[(3-aminopyrazolo-[1,5-a]-7pyrimidinyl)-(2-hydroxyethyl)-amino]-ethanol,
- 2-[(7-aminopyrazolo-[1,5-a]-3pyrimidinyl)-(2-hydroxyethyl)-amino]-ethanol,

- 5,6-dimethylpyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin,
- 2,6-dimethylpyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin,
- 2,5,N7,N7-tetramethylpyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin a jejich adiční soli a tautomerní formy, pokud existuje tautomerní rovnováha.

Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidiny podle vzorce (IV) výše mohou být připraveny cyklizací od aminopyrazolu podle syntéz popsanych v následujících odkazech:

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R.Vishdu, H.Navedul, Indian J.Chem., 34b(6), 514, 1995.
- N.S.Ibrahim, K.U.Sadek, F.A.Abdel-Al, Arch.Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H.Springer, M.B.Scholten, D.E.O'Brien, T.Novinson, J.P.Miller, R.K.Robins, J.Med.Chem., 25, 235, 1982.
- T.Novinson, R.K.Robins, T.R.Matthews, J.Med.Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidiny podle vzorce (IV) výše mohou být připraveny cyklizací od hydrazinu podle syntéz popsanych v následujících odkazech:

- A.McKillop a R.J.Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E.Alcade, J.De Mendoza, J.M.Marcia-Marquina, C.Almera, J.Elguero, J.Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K.Saito, I.Hori, M.Higarashi, H.Midorikava, Bull.Chem.Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

Oxidační báze představují přibližně od 0,0005 % do 12 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku podle tohoto vynálezu a ještě lépe od 0,005 % do 6 % hmotnostních procent této hmotnosti.

Barvicí prostředek připravený k použití ve shodě s vynálezem může mimo jiné obsahovat jedno nebo více pojidel. Tato pojidla mohou být vybrány hlavně mezi metafenyldiaminy, metaaminofenoly, metadifenoly, heterocyklickými pojidly jako jsou například deriváty indolu, indolinu, benzimidazolu, deriváty benzomorfolinu, sezamolu, pyridinové, pyrimidinové a pyrazolové deriváty a jejich adiční soli s kyselinou.

Tato pojídla jsou zvláště vybrána mezi 2-methyl-5-aminofenolem, 5-N-(β -hydroxyethyl)amino-2-methylfenolem, 3-aminofenolem, 1,3-dihydroxybenzenem, 1,3-dihydroxy-2-methylbenzenem, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzenem, 2,4-diamino-1-(β -hydroxyethyloxy)benzenem, 2-amino-4-(β -hydroxyethylamino)1-methoxybenzenem, 1,3-diaminobenzenem, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxy)propanem, sezamolem, α -naftolem, 6-hydroxyindolem, 4-hydroxyindolem, 4-hydroxy-N-methylindolem, 6-hydroxyindolinem, 2,6-dihydroxy-4-methylpyridinem, 1-H-3-methyl-5-pyrazolonem, 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolonem a jejich adičními solemi s kyselinou.

Pokud jsou pojídla přítomna, představují přibližně od 0,0001 % do 10 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití a ještě lépe od 0,005 % do 5 % hmotnostních procent této hmotnosti.

Obecně adiční soli s kyselinou použitelné v rámci barvicích prostředků ve shodě s vynálezem (oxidační báze a pojídla) jsou vybrány mezi chlorhydráty, bromhydráty, sulfáty a tartráty, laktáty a acetáty.

Éther(y) glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, použité v barvicím prostředku podle tohoto vynálezu jsou přednostně vybrány mezi alkyléthery glykolu, kde alkylether obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, jako monobutyléther ethylénglykolu a aryléthery glykolu, kde aryléther obsahuje C_6 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, jako monofenyléther ethylénglykolu a monobenzyléther ethylénglykolu.

Éther(y) glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, použité v barvicím prostředku připraveném k použití podle tohoto vynálezu jsou přednostně vybrány mezi alkyléthery glykolu, kde alkyléther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, jako monomethyléther propylénglykolu, monoethyléther propylénglykolu, dimethyléther izopropylénglykolu, monomethyléther a monoethyléther diethylénglykolu, monomethyléther dipropylénglykolu a monomethyléther tripropylénglykolu, a aryléthery glykolu, kde aryléther obsahují C_6 až C_8 atomů uhlíku a glykol

C₃ až C₉ atomů uhlíku, jako monofenyéter propylénglykolu, monobenzyléter propylénglykolu, monofenyl-éter diethylénglykolu a monobenzyléter diethylénglykolu.

Éther(y) glykolu, kde éther obsahuje C₁ až C₈ atomů uhlíku a glykol C₃ až C₉ atomů uhlíku, a/nebo éther(y) glykolu, kde éther obsahuje C₄ až C₈ atomů uhlíku a glykol C₂ atomů uhlíku, představují přibližně od 1 % do 40 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití podle tohoto vynálezu a ještě lépe přibližně od 5 % do 30 % hmotnostních procent této hmotnosti.

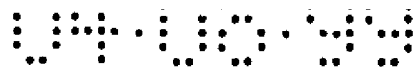
Barvicí prostředek připravený k použití podle předloženého vynálezu může mimo jiné obsahovat jedno nebo několik přímých barviv hlavně pro modifikaci odstínů a obohacení lesku.

Prostředí přizpůsobené barvení (nebo nosič) barvicím prostředkem připraveným k použití ve shodě s vynálezem obecně tvoří voda. Prostředí přizpůsobené barvení může mimo jiné obsahovat jedno nebo několik rozpouštědel různých od étherů glykolu podle vynálezu, kde éther obsahuje C₁ až C₈ atomů uhlíku a glykol C₃ až C₉ atomů uhlíku, a/nebo éther(y) glykolu, kde éther obsahuje C₄ až C₈ atomů uhlíku a glykol C₂ atomů uhlíku.

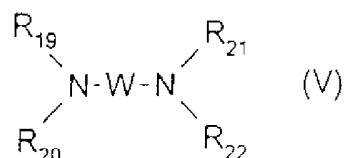
Prostředek připravený k použití podle předloženého vynálezu má pH zvoleno tak, že enzymatická aktivita oxidoreduktázy se dvěma elektrony je dostačující. Obecně se pohybuje přibližně v rozmezí od 5 až do 11 a ještě lépe přibližně mezi 6,5 až 10. Může být upraveno na požadovanou hodnotu pomocí okyselujícího nebo alkalizujícího činidla obecně používaného při barvení oxidoreduktasa vláken.

Mezi okyselujícími činidly lze jmenovat jako příklad minerální nebo organické kyseliny jako kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu ortofosforečnou, kyselinu sírovou, kyseliny karboxylové jako kyselinu octovou, kyselinu vinnou, kyselinu citronovou, kyselinu mléčnou, kyseliny sulfonové.

Mezi alkalizujícími činidly můžeme jmenovat jako příklad amoniak, alkalické uhličitany, alkanolaminy jako mono-, di- a triethanolaminy, 2-methyl-2-aminopropanol stejně jako jejich



deriváty, hydroxidy sodný a draselný a sloučeniny podle následujícího vzorce (V):



v němž W je propylénový zbytek eventuelně nahrazený hydroxylovou skupinou nebo alkylovým radikálem obsahujícím C_1 až C_4 atomů uhlíku, R_{19} , R_{20} , R_{21} a R_{22} , identické nebo rozdílné, představují atom vodíku, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo hydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku.

Barvicí prostředek připravený k použití podle tohoto vynálezu může také obsahovat různé pomocné prostředky tradičně používané v prostředcích pro barvení vlasů jako tensioaktivní aniontová, kationtová, neiontivá amfoterní, zwitterionová činidla nebo jejich směsi, aniontové, kationtové, neiontivé, amfoterní, zwitterionové polymery nebo jejich směsi, minerální nebo organická zahušťovadla, antioxidační činidla, enzymy různé od oxidoreduktáz se dvěma elektrony používaných ve shodě s vynálezem jako například peroxidasy, průniková činidla, maskující činidla, parfémy, pufry, dispergující činidla, úpravná činidla jako například těkavé nebo netěkavé, modifikované nebo nemodifikované silikony, činidla vytvářející film, ceramidy, konzervační činidla, činidla způsobující zakalení.

Odborník ze stavu techniky samozřejmě dohlédne na výběr (této) těchto případných doplňkových sloučenin tak, aby příznivé vlastnosti v základě přisuzované barvicímu prostředku připravenému k použití ve shodě s vynálezem nabyly nebo podstatně nebyly zhoršeny zamýšleným přidáním.

Barvicí prostředek připravený k použití podle tohoto vynálezu se může vyskytovat v různých formách jako například ve formě kapaliny, krému, gelu, případně pod tlakem, nebo v každé jiné formě přizpůsobené k provádění barvení oxidoreduktasa vláken, a to hlavně lidských vlasů. V tom případě oxidační barviva(-o) a oxidoreduktázy(-a) se dvěma elektrony se vyskytují uvnitř

stejného prostředku připraveného k použití a tudíž zmíněný prostředek musí být bez plynného kyslíku, aby se předešlo jakékoliv předčasné oxidaci oxidačních(-ího) barviv(-a).

Předmětem vynálezu je také způsob barvení oxidoreduktasa vláken a zvláště oxidoreduktasa vláken lidských jako jsou vlasy tím, že používá barvicí prostředek připravený k použití, jak je definovaný výše.

Podle tohoto způsobu se na vlákna nanese přinejmenším barvicí prostředek připravený k použití, jak je definován výše, dostatečně dlouhou dobu, aby se vyvolalo požadované obarvení, potom se opláchne, případně umyje šampónem, znovu opláchne a usuší.

Nezbytná doba k vyvolání obarvení oxidoreduktasa vláken se obecně pohybuje od 3 minut do 60 minut a ještě přesněji od 5 minut do 40 minut.

Podle první formy provedení vynálezu, způsob obsahuje předběžnou fázi spočívající v odděleném uchování na jedné straně prostředku (A1), který obsahuje v prostředí přizpůsobeném barvení alespoň jednu oxidační bázi, alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, a/nebo alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, a na druhé straně prostředek (B1), který obsahuje v prostředí přizpůsobeném barvení alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se dvěma elektrony za přítomnosti alespoň jednoho donoru pro zmíněný enzym, potom se přistoupí k jejich smíchání v momentu použití před nanesením této směsi na keratinová vlákna.

Podle druhé formy provedení vynálezu, způsob obsahuje předběžnou fázi spočívající v odděleném uchování na jedné straně prostředku (A2), který obsahuje v prostředí přizpůsobeném barvení alespoň jednu oxidační bázi, a na druhé straně prostředku (B2), který v prostředí přizpůsobeném barvení obsahuje alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, a/nebo alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, alespoň jeden enzym typu

oxidoreduktázy se dvěma elektrony za přítomnosti alespoň jednoho donoru pro zmíněný enzym, potom se přistoupí k jejich smíchání v momentu použití před nanesením této směsi na keratinová vlákna.

Dalším předmětem vynálezu je zařízení s několika odděleními neboli "kity" pro barvení nebo každá jiná soustava pro úpravu s několika odděleními, z nichž první oddělení obsahuje prostředek (A1) nebo (A2) jak jsou definovány výše a druhé oddělení obsahuje prostředek (B1) nebo (B2) jak jsou definovány výše. Tato zařízení můžou být vybavena prostředkem umožňujícím přenést na vlasy požadovanou směs, tak jak je definováno v přihlášce FR-2 586 913 pod jménem předkladatelky. Následující příklady jsou určeny pro ilustraci vynálezu a nejsou zamýšleny jako vyčerpávající.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Barvení

Připravili jsme následující barvicí prostředek připravený k použití:

- parafenylendiamin	0,324 g
- 1,3-dihydroxybenzen	0,33 g
- monomethyléter propylénglykolu	20,0 g
- uricasa Arthrobacter Globiformis ve 20 mezinárodních jednotkách (U.I.)/mg uvedená na trh společností SIGMA	1,5 g
- kyselina močová	1,5 g
- hydroxyethylcelulóza prodáváná pod obchodním názvem NATROSOL 250HR a společností AQUALON	1,0 g
- alkylpolyglukosid obsahující C ₈ až C ₁₀ atomů uhlíku ve vodním roztoku 60% aktivní hmoty, pufrovaný citránem amonným (0,5%) prodáváným pod obchodním názvem ORAMIX CG 110 a společností SEPPIC	8,0 g
- monoethanolamin q.s.	pH = 9,5
- demineralizovaná voda q.s.	100,0 g

Barvicí prostředek připravený k použití popsany výše byl nanesen na prameny přirozeně hnědých z 90 % bílých vlasů na dobu 30 minut. Vlasy byly potom opláchnuty, umyty běžným šampónem, potom usušeny.

Vlasy byly obarveny v odstínu tmavý matný blond.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Prostředek připravený k použití pro oxidační barvení keratinových vláken a zvláště keratinových vláken jako jsou vlasy, vyznačující se tím, že obsahuje v prostředí přizpůsobeném barvení :

- alespoň jednu oxidační bázi,
- alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, a/nebo alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku,
- alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se 2 elektrony,
- jeden donor pro zmíněný enzym.

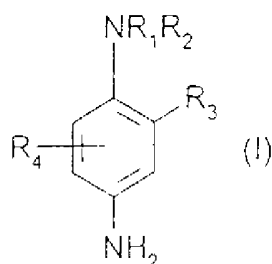
2. Prostředek podle nároku 1 vyznačující se tím, že oxidoreduktáz se dvěma elektrony je vybrána mezi pyranosoxidasami, glukosoxidasami, laktatoxidasami, pyruvat-oxidasami a uricasami.

3. Prostředek podle kteréhokoliv z nároků 1 nebo 2 vyznačující se tím, že oxidoreduktáza se dvěma elektrony je vybrána mezi uricasami živočišného, mikrobiologického nebo biotechnologického původu.

4. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že oxidoreduktáza(-y) se dvěma elektrony představuje od 0,01 % do 20 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití.

5. Prostředek podle nároku 4 vyznačující se tím, že oxidoreduktáza(-y) se dvěma elektrony představuje od 0,1 % do 5 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití.

6. Prostředek podle nároku 3 vyznačující se tím, že donor (nebo substrát) pro zmíněnou oxidoreduktázu se dvěma elektrony je vybrán mezi kyselinou močovou a jejími solemi.
7. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že donory představují od 0,01 % do 20 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití.
8. Prostředek podle nároku 7 vyznačující se tím, že donory představují od 0,1 % do 5 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití.
9. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že oxidační báze jsou vybrány mezi parafenylendiaminy, dvojitými bázemi, paraaminofenoly, ortoaminofenoly a heterocyklickými oxidačními bázemi.
10. Prostředek podle nároku 9 vyznačující se tím, že parafenylendiaminy jsou vybrány mezi sloučeninami podle následujícího vzorce (I) a jejich adičními solemi s kyselinou:



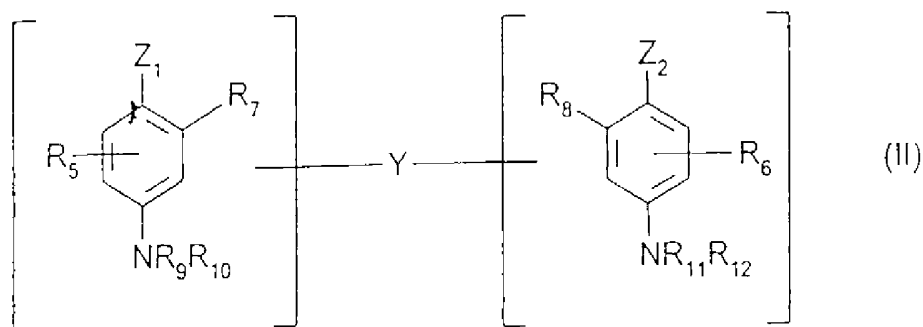
- R_1 představuje atom vodíku, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkyl obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku, alkoxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, alkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nahrazený skupinou obsahující dusík, fenyl nebo 4'-aminofeyl,
- R_2 představuje atom vodíku, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkyl obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku,

alkoxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo alkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nahrazený skupinou obsahující dusík,

- R_3 představuje atom vodíku, atom halogenu jako např. chloru, bromu, jodu nebo fluoru, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, hydroxyalkoxy obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, acetylaminalkoxy obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, mesylaminalkoxy obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo karbomoylaminalkoxy obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku,
- R_4 představuje atom vodíku, halogenu nebo alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku.

11. Prostředek podle nároku 10 vyznačující se tím, že parafenylendiaminy podle vzorce (I) jsou vybrány mezi parafenylendiaminem, paratoluyldiaminem, 2-chlorparafenylendiaminem, 2,3-dimethylparafenylendiaminem, 2,6-diethylparafenylendiaminem, 2,5-dimethylparafenylendiaminem, N,N-dimethylparafenylendiaminem, N,N-diethylparafenylendiaminem, N,N-dipropylparafenylendiaminem, 4-amino-N,N-diethyl-3-methylanilinem, N,N-bis-(β -hydroxyethyl)parafenylendiaminem, 4-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)amino-2-methylanilinem, 4-N,N-bis-(β -hydroxyethyl)amino-2-chloroanilinem, 2- β -hydroxyethylparafenylendiaminem, 2-fluorparafenylendiamin, 2-izopropylparafenylendiaminem, N-(β -hydroxyethyl)parafenylendiaminem, 2-hydroxymethylparafenylendiaminem, N,N-dimethyl-3-methylparafenylendiaminem, N,N-(ethyl, β -hydroxyethyl)parafenylendiaminem, N-(β,γ -hydroxyethyl)parafenylendiaminem, N-(4'-aminofeyl)parafenylendiaminem, N-fenylparafenylendiaminem, 2- β -hydroxyethylloxyparafenylendiaminem, 2- β -acetylaminethylloxyparafenylendiaminem, N-(β -methoxyethyl)parafenylendiaminem a jejich adičními solemi s kyselinou.

12. Prostředek podle nároku 9 vyznačující se tím, že dvojité báze jsou vybrány mezi sloučeninami podle vzorce (II) a jejich solemi adičními solemi s kyselinou:



v němž:

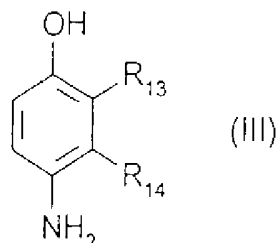
- Z_1 až Z_2 , stejné nebo rozdílné, představují hydroxylový radikál nebo $-\text{NH}_2$, který může být nahrazen alkylovým radikálem obsahujícím C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo vazebným mostem Y,
- vazebný most Y představuje alkylenový řetěz obsahující od 1 do 14 atomů uhlíku, lineární nebo rozvětvený, který může být přerušen nebo ukončen jednou nebo několika skupinami obsahujícími dusík a/nebo jedním nebo několika heteroatomy jako jsou atomy kyslíku, síry nebo dusíku a případně nahrazen jedním nebo několika hydroxylovými nebo alkoxy radikály obsahujícími C_1 až C_6 atomů uhlíku,
- R_5 a R_6 představují atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkyl obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku, aminoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo vazebný most Y,
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} a R_{12} , identické nebo rozdílné, představují atom vodíku, vazebný most Y nebo alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku,

rozumí se, že sloučeniny podle vzorce (II) obsahují pouze jeden vazebný most Y na molekulu.

13. Prostředek podle nároku 12 vyznačující se tím, že dvojité báze podle vzorce (II) jsou vybrány mezi N,N'-bis-(β -hydroxyethyl)N,N'-bis-(4'-aminofenyl) 1,3-diaminopropanolem, N,N'-bis-(β -hydroxyethyl)N,N'-bis-(4'-aminofenyl)ethylendiaminem, N,N'-bis-(4-aminofenyl)tetramethylendiaminem, N,N'-bis-(β -hydroxyethyl)N,N'-bis-(4-aminofenyl) tetramethylendiaminem, N,N'-bis-(ethyl)N,N'-bis-(4-amino,3'-methylfenyl) ethylendi-

aminem, 1,8-bis(2,5-diaminofenoxy)-3,5-dioxaoktanem a jejich adiční soli s kyselinou.

14. Prostředek podle nároku 9 vyznačující se tím, že paraaminofenoly jsou vybrány mezi sloučeninami podle vzorce (III) a jejich adičními solemi s kyselinou:



v němž:

- R_{13} představuje atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, alkoxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, aminoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo hydroxyalkylaminoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku,
 - R_{14} představuje atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, monohydroxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, polyhydroxyalkyl obsahující C_2 až C_4 atomů uhlíku, aminoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku, kyanoalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku nebo alkoxyalkyl obsahující C_1 až C_4 atomů uhlíku,
- rozumí se, že alespoň jeden z radikálů R_{13} a R_{14} představuje atom vodíku.

15. Prostředek podle nároku 14 vyznačující se tím, že paraaminofenoly podle vzorce (III) jsou vybrány mezi paraaminofenolem, 4-amino-3-methylfenolem, 4-amino-3-fluorfenolem, 4-amino-3-hydroxymethylfenolem, 4-amino-2-methylfenolem, 4-amino-2-hydroxymethylfenolem, 4-amino-2-methoxymethylfenolem, 4-amino-2-aminomethylfenolem, 4-amino-2-(β -hydroxyethylaminomethyl)fenolem, 4-amino-2-fluorofenolem a jejich adičními solemi s kyselinou.

16. Prostředek podle nároku 9 vyznačující se tím, že ortoaminofenoly jsou vybrány mezi 2-aminofenolem, 2-amino-5-methylfenolem, 2-amino-6-methylfenolem, 5-acetamido-2-aminofenolem a jejich adičními solemi s kyselinou.

17. Prostředek podle nároku 9 vyznačující se tím, že oxidační heterocyklické báze jsou vybrány mezi pyridinovými deriváty, pyrimidinovými deriváty, pyrazolovými deriváty, pyrazolopyrimidinovými deriváty a jejich adičními solemi s kyselinou.

18. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že oxidační báze představují od 0,0005 % do 12 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku.

19. Prostředek podle nároku 18 vyznačující se tím, že oxidační báze představují od 0,005 % do 6 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku.

20. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že obsahuje jedno nebo několik pojidel vybraných mezi metafenyldiaminy, metaaminofenoly, metadifenoly, heterocyklickými pojidly jako jsou například deriváty indolu, indolinu, benzimidazolu, deriváty benzomorfolinu, sezamolu, pyridinové, pyrimidinové a pyrazolové deriváty a jejich adiční soli s kyselinou.

21. Prostředek podle nároku 20 vyznačující se tím, že pojidla jsou vybrána mezi 2-methyl-5-aminofenolem, 5-N-(β -hydroxyethyl)amino-2-methylfenolem, 3-aminofenolem, 1,3-dihydroxybenzenem, 1,3-dihydroxy-2-methylbenzenem, 4-chlor-1,3-dihydroxybenzenem, 2,4-diamino-1-(β -hydroxyethyloxy)benzenem, 2-amino-4-(β -hydroxyethylamino)1-methoxybenzenem, 1,3-diaminobenzenem, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxy)propanem, sezamolem, α -naftolem, 6-hydroxyindolem, 4-hydroxyindolem, 4-hydroxy-N-methylindolem, 6-hydroxyindolinem, 2,6-dihydroxy-4-

22. Prostředek podle nároku 20 nebo 21 vyznačující se tím, že pojidla představují od 0,0001 % do 10 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití.

24. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že adiční soli s kyselinou jsou vybrány mezi chlorhydráty, bromhydráty, sulfáty a vinany, laktáty a acetáty.

26. Prostředek podle nároku 25 vyznačující se tím, že éthery glykolu, kde éther obsahuje C₄ až C₈ atomů uhlíku a glykol C₂ atomů uhlíku, jsou vybrány mezi monobutyléterem ethylén-glykolu, monofenyléterem ethylenglykolu a monobenzyléterem ethylenglykolu.

27. Prostředek podle jakéhokoliv z nároků 1 až 24 vyznačující se tím, že éthery glykolu, kde éther obsahuje C₁ až C₈ atomů uhlíku a glykol C₃ až C₉ atomů uhlíku, jsou vybrány mezi alkyléthery glykolu, kde alkyléter obsahuje C₁ až C₈ atomů uhlíku a glykol C₃ až C₉ atomů uhlíku, a aryléthery glykolu,

kde aryléter obsahuje C_6 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku.

28. Prostředek podle nároku 27 vyznačující se tím, že étery glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, jsou vybrány mezi monomethyléterem propylénglykolu, monoethyléterem propylénglykolu, dimethyléterem izopropylénglykolu, monomethyléterem a monoethyléterem diethylénglykolu, monomethyléterem dipropylénglykolu, monomethyléterem tripropylénglykolu, monofenyléterem propylénglykolu, monobenzyléterem propylénglykolu, monofenyléterem diethylénglykolu a monobenzyléterem diethylénglykolu.

29. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že étery glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku a/nebo étery glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, představují od 1 % do 40 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití.

30. Prostředek podle nároku 29 vyznačující se tím, že étery glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku a/nebo étery glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, představují od 5 % do 30 % hmotnostních procent z celkové hmotnosti barvicího prostředku připraveného k použití.

31. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že prostředí přizpůsobené barvení tvoří voda nebo směs vody a alespoň jednoho organického rozpouštědla.

32. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že má pH v rozmezí od 5 do 11.

33. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků vyznačující se tím, že obsahuje alespoň jednu peroxidázu.

34. Způsob barvení keratinových vláken a zvláště keratinových vláken lidských, jako jsou vlasy, vyznačující se tím, že se na zmíněná vlákna nanese alespoň jeden barvicí prostředek připravený k použití jak je definován výše v kterémkoliv z předchozích nároků po dobu dostatečně dlouhou pro vyvolání požadovaného obarvení.

35. Způsob barvení podle nároku 33 vyznačující se tím, že obsahuje předběžnou fázi spočívající v odděleném uchování na jedné straně prostředku (A1), který obsahuje v prostředí přizpůsobeném barvení alespoň jednu oxidační bázi, alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, a/nebo alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, a na druhé straně prostředek (B1), který obsahuje v prostředí přizpůsobeném barvení alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se dvěma elektrony za přítomnosti alespoň jednoho donoru pro zmíněný enzym, potom se přistoupí k jejich smíchání v momentu použití před nanesením této směsi na keratinová vlákna.

36. Způsob barvení podle nároku 33 vyznačující se tím, že obsahuje předběžnou fázi spočívající v odděleném uchování na jedné straně prostředku (A2), který obsahuje v prostředí přizpůsobeném barvení alespoň jednu oxidační bázi, a na druhé straně prostředku (B2), který v prostředí přizpůsobeném barvení obsahuje alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_4 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_2 atomů uhlíku, a/nebo alespoň jeden éther glykolu, kde éther obsahuje C_1 až C_8 atomů uhlíku a glykol C_3 až C_9 atomů uhlíku, alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se dvěma elektrony za přítomnosti alespoň jednoho donoru pro zmíněný enzym, potom se přistoupí k jejich smíchání v momentu použití před nanesením této směsi na keratinová vlákna.

37. Zařízení s několika odděleními neboli "kity" pro barvení vyznačující se tím, že obsahuje první oddělení, v němž je obsažen prostředek (A1) jak je definován v nároku 35 a druhé oddělení obsahující obsahuje prostředek (B1) jak je definován v nároku 35.

38. Zařízení s několika odděleními neboli "kity" pro barvení vyznačující se tím, že obsahuje první oddělení, v němž je obsažen prostředek (A2) jak je definován v nároku 36 a druhé oddělení obsahující prostředek (B2) jak je definován v nároku 36.