PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:
1999 - 2075

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
A 61 K 7/13
A 61 K 7/135

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.10.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/9712353**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.03.2000**
(Věstník č. 3/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/FR98/02075**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/17730**

(71) Přihlašovatel:
L'OREAL, Paris, FR;

(72) Původce:
De La Mettrie Roland, Vesinet, FR;
Cotteret Jean, Verneuil-Sur-Seine, FR;
De Labbey Arnaud, Aulnay Sous Bois, FR;
Maubru Mireille, Chatou, FR;

(74) Zástupce:
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
140 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Barvící směs pro oxidační barvení keratinových vláken a způsob jejího použití

(57) Anotace:

Podstatou řešení je barvící směs pro oxidační barvení keratinových vláken, zejména lidských vlasů, která v příslušném médiu obsahuje alespoň jednu bázi oxidace, alespoň jedno přímé kationtové barvivo a alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se dvěma elektrony za přítomnosti alespoň jednoho donoru pro tento enzym. Řešení se rovněž týká způsobu použití této směsi.

CZ 1999 - 2075 A3

22.12.99

1999-2045

12382CPP

Barvící směs pro oxidační barvení keratinových vláken a způsob jejího použití

Oblast techniky

Vynález se týká barvící směsi pro oxidační barvení keratinových vláken, zejména lidských vlasů, která v příslušném mediu obsahuje alespoň jednu bázi oxidace, alespoň jedno přímé kationtové barvivo a alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se dvěma elektrony za přítomnosti alespoň jednoho donoru pro tento enzym. Vynález se rovněž týká způsobu použití této směsi.

Dosavadní stav techniky

Známá technika barvení keratinových vláken, zejména lidských vlasů, je založena na použití barvící směsi obsahující výchozí látky oxidačního barvení, zejména ortho- nebo parafenylendiaminy, ortho- nebo paraaminofenoly, heterocyklické báze. Pro tyto látky se obvykle užívá obecný název báze oxidace. Výchozími látkami oxidačních barviv, nebo též bázemi oxidace, jsou směsi nebarevné nebo slabě barvící a teprve ve spojení s oxidačními činidly při kondenzační reakci dochází k vytvoření barevné a barvící směsi.

Je rovněž známo, že odstíny vytvořené užitím těchto bází oxidace lze měnit tím, že se k nim přidají činidla modifikující zbarvení. Vyhledávanými modifikátory jsou zejména aromatické metadiaminy, metaaminofenoly, metadifenoly a některé heterocyklické sloučeniny.

Rozmanitost molekul působících v bázích oxidace a činidlech umožní vytvořit bohaté spektrum odstínů.

K vytvoření větší škály odstínů a ke zvýraznění jejich lesku se dnes také používá spojení výchozích látek oxidačních barviv a činidel s přímými barvivy. Jedná se o techniku vytvoření barvící směsi bez přítomnosti oxidantů.

Přímá barviva patří z velké části do skupiny nitrosloučenin benzenové řady a jejich přítomnost v barvících směsích je nevýhodná vzhledem k tomu, že taková barva je méně odolná vůči mytí vlasů.

Tzv. „permanentní barvení“, které je výsledkem působení těchto oxidačních barviv, musí odpovídat určitým podmínkám. Musí být vyloučena jakákoli toxicita, odstíny musí mít požadovanou intenzitu a barva musí být dobře odolná vzhledem k vnějším vlivům (světlo, počasí, mytí, trvalá ondulace, vyčesávání, přístup vzduchu).

Barvivo musí mít také dobrou vyrovnávací schopnost a krycí sílu v případě šedivých vlasů a musí být co nejméně selektivní a pokrýt stejnoměrně keratinové vlákno po celé jeho délce, přičemž je třeba brát v úvahu jeho rozdílnou citlivost (poškození) od kořínku po konec stvolu.

Oxidační barvení keratinových vláken se provádí převážně v alkalickém prostředí za přítomnosti peroxidu vodíku. Takový postup je nevýhodný, protože při něm dochází k poškození vláken a k jejich výraznému odbarvení, což není vždy žádoucí.

Oxidační barvení keratinových vláken se může také provádět pomocí jiných oxidačních reakcí, např. enzymovými reakcemi. V přihlášce EP-A-0 310 675 se navrhuje technika barvení keratinových vláken směsí, která obsahuje jednu bázi oxidace a případně jedno činidlo ve spojení s enzymy, např. pyranooxidázou, glukooxidázou nebo ureázou za přítomnosti donora pro tyto enzymy. Tato technika sice nezpůsobí poškození keratinových vláken jako technika barvení s peroxidem vodíku, avšak poskytuje zbarvení, které není zcela uspokojující zejména z hlediska intenzity a odolnosti vůči různým vnějším vlivům.

Předkladatel této přihlášky zjistil, že je možné vytvořit nové barvy, které mají dobrou krycí sílu, nepoškozují nadměrně keratinová vlákna, jsou málo selektivní a dobře odolné vůči vnějším vlivům. Nové barvy lze vytvořit spojením alespoň jedné báze oxidace, alespoň jednoho přímého kationtového barviva a alespoň jednoho enzymu typu oxido-reduktázy se dvěma elektrony za přítomnosti alespoň jednoho donoru pro tento enzym.

Toto zjištění je základem předkládaného vynálezu.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je hotová barvící směs pro keratinová vlákna, zejména lidské vlasy, která se vyznačuje tím, že v příslušném mediu obsahuje :

- alespoň jednu bázi oxidace,
- alespoň jedno přímé kationtové barvivo,
- alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se dvěma elektrony,
- alespoň jeden donor pro tento enzym.

Hotová barvící směs podle vynálezu má dobrou krycí sílu, syté barvy, je málo selektivní a má výborné vlastnosti z hlediska odolnosti vůči atmosférickým vlivům, zejména vůči světlu a počasí, neodpařuje se, je odolná vůči mytí a permanentním úpravám účesu.

Podstatou vynálezu je rovněž způsob oxidačního barvení keratinových vláken touto hotovou barvící směsí.

Jednou nebo několika oxidoreduktázemi se dvěma elektrony v hotové barvící směsi podle vynálezu jsou podle volby zejména pyranooxidázy, glukooxidázy, glycerooxidázy, laktooxidázy, pyruvátoxidázy a ureázy.

Upřednostněny jsou ureázy původu živočišného, mikrobielního nebo připravené biotechnologickými postupy.

Může se například jednat o ureázu z jater divokého prasete, ureázu Arthrobacher globiformis nebo Aspergillus flavus.

Oxidoreduktáza nebo oxidoreduktázy mohou být v čisté krystalické formě nebo ve formě rozpuštěné v inertním rozpouštědle.

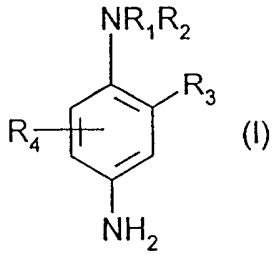
Koncentrace oxidoreduktázy nebo oxidoreduktáz se dvěma elektrony v hotové barvící směsi je přibližně 0,01 až 20 % hmotnostních, nejlépe přibližně 0,1 až 5 % hmotnostních.

Donorem se podle vynálezu rozumí různé substráty účastnící se na reakci těchto oxidoreduktáz se dvěma elektrony.

Druh donoru (nebo substrátu) pro tento enzym může být různý podle druhu užité oxidoreduktázy se dvěma elektrony. Tak například donorem pro pyranooxidázy může být D-glukóza, L-sorbóza a D-xylóza, pro glukooxidázy D-glukóza, pro glycerooxidázy glycerol a dihydroxiaceton, pro laktooxidázy kyselina mléčná a její soli, pro pyruvát-oxidázy kyselina pyrohroznová a její soli a pro ureázy kyselina močová a její soli.

Koncentrace jednoho nebo několika donorů (nebo substrátů) v hotové barvící směsi podle vynálezu je přibližně 0,01 až 20 %, nejlépe 0,1 až 5 % její celkové hmotnosti.

Mezi parafenylendiaminy, které jsou použity v barvících směsích podle vynálezu jako báze oxidace, můžeme jmenovat zejména sloučeniny odpovídající vzorci (I) a jejich soli s kyselinou :



(I)

ve kterém :

R_1 představuje atom vodíku, alkylový radikál o C_1–C_4, monohydroxialkyl o C_1–C_4, polyhydroxialkyl o C_2–C_4, alkoxi(C_1– C_4)alkyl(C_1 – C_4), alkyl o C_1– C_4 substituovaný dusíkatou, fenylovou nebo 4´-aminofenolovou skupinou,

R_2 představuje atom vodíku, alkylový radikál o C_1–C_4, monohydroxialkyl o C_1–C_4, polyhydroxialkyl o C_2–C_4, alkoxi(C_1–C_4)alkyl(C_1–C_4) nebo alkyl o C_1–C_4 substituovaný dusíkatou skupinou,

R_3 představuje atom vodíku, atom halogenu, kterým může být atom chloru, bromu, jodu nebo fluoru, alkylový radikál o C_1–C_4, monohydroxialkyl o C_1–C_4, hydroxialkoxi o C_1–C_4, acetylaminoalkoxi o C_1–C_4, mezilaminoalkoxi o C_1–C_4 nebo karbamoylaminoalkoxi o C_1 – C_4,

R_4 představuje atom vodíku, halogenu nebo alkylový radikál o C_1–C_4.

Dusíkatými skupinami výše uvedeného vzorce (I) jsou zejména aminové radikály, monoalkyl(C_1–C_4)amino, dialkyl(C_1–C_4)amino, trialkyl(C_1–C_4)amino, monohydroxialkyl(C_1 – C_4)amino, imidazolium a amonium.

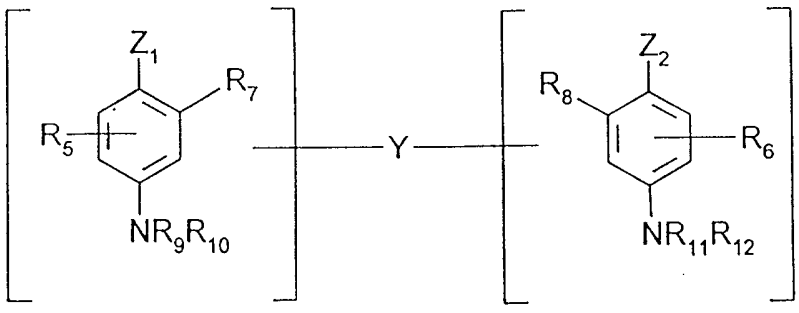
Mezi parafenylendiaminy výše uvedeného vzorce (I) můžeme jmenovat zejména parafenylendiamin, paratoluylendiamin, 2-chloro parafenylendiamin, 2,3-dimetyl parafenylendiamin, 2,6-dimetyl parafenylendiamin, 2,6-dietyl parafenylendiamin, 2,5-dimetyl parafenylendiamin, N,N- dimetyl parafenylendiamin, N,N- dietyl parafenylendiamin, N,N-dipropyl parafenylendiamin, 4-amino N,N-dietyl 3-metyl anilin, N,N-bis-(β-hydroxietyl) parafenylendiamin, 4-N,N-bis-(β-hydroxietyl)amino 2-metyl anilin, 4-N,N-bis-(β-hy-

droxietyl)amino 2-chloro anilin, 2-β-hydroxietyl parafenylendiamin, 2-fluoro parafenylendiamin, 2-izopropyl parafenylendiamin, N-(β-hydroxipropyl) parafenylen- diamin, 2-hydroximetyl parafenylendiamin, N,N-dimetyl 3-metyl parafenylendiamin, N,N-(etyl, β-hydroxietyl) parafenylendiamin, N-(β,γ-dihydroxipropyl) parafenylendiamin, N-(4′-(aminofenyl) parafenylendiamin, N-fenyl parafenylendiamin, 2-β-hydroxietyloxi parafenylendiamin, 2-β-acetylaminoetyloxi parafenylendiamin, N-(β-metoxietyl) parafenylendiamin a jejich soli s kyselinou.

K upřednostněným parafenylendiaminům výše uvedeného vzorce (I) patří zejména parafenylendiamin, paratoluylendiamin, 2-izopropyl parafenylendiamin, 2-β-hydroxietyl parafenylendiamin, 2-β-hydroxietyloxi parafenylendiamin, 2,6-dimetyl parafenylendiamin, 2,6-dietyl parafenylendiamin, 2,3-dimetyl parafenylendiamin, N,N-bis-(β-hydroxietyl) parafenylendiamin, 2-chloro parafenylendiamin, 2-β-acetylaminoetyloxi parafenylendiamin a jejich soli s kyselinou.

Zdvojenými bázemi se podle vynálezu rozumí sloučeniny obsahující alespoň dvě aromatická jádra, na kterých jsou neseny amino a/nebo hydroxylové skupiny.

Mezi zdvojenými bázemi, které jsou v barvících směsích podle vynálezu používány jako báze oxidace, můžeme jmenovat zejména sloučeniny odpovídající vzorci (II) a jejich soli s kyselinou :



(II)

ve kterém :

- Z_1 a Z_2, shodné nebo rozdílné, představují hydroxylový radikál nebo $-NH_2$, který může být substituován alkylovým radikálem o C_1-C_4 nebo vazbou Y ;
- vazba Y znázorňuje alkylový lineární nebo rozvětvený řetězec obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, který může být přerušen nebo ukončen jednou nebo několika dusíkatými skupinami a/nebo jedním nebo několika heteroatomy, např. atomy kyslíku, síry nebo

dusíku a případně substituován jedním nebo několika hydroxylovými nebo alkoxilovými radikály o C_1-C_6 ;

- R_5 a R_6 představují atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál o C_1-C_4, monohydroxialkyl o C_1-C_4, polyhydroxialkyl o C_2-C_4, aminoalkyl o C_1-C_4 nebo vazbu Y ;
- R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} a R_{12}, shodné nebo rozdílné, představují atom vodíku, vazbu Y nebo alkylový radikál o C_1-C_4 ;

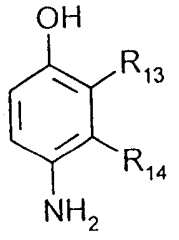
přičemž je samozřejmé, že sloučeniny vzorce (II) obsahují pouze jedinou vazbu Y na molekulu.

Dusíkatými skupinami výše uvedeného vzorce (II) mohou být zejména aminové radikály, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxialkyl(C_1-C_4)amino, imidazolium a amonium.

Ze zdvojených bází vzorce (II) můžeme jmenovat zejména N,N′-bis-(β-hydroxietyl) N,N′-bis-(4′-aminofenyl)1,3-diamino propanol, N,N′-bis-(β-hydroxietyl) N,N′-bis-(4′-aminofenyl) etylendiamin, N,N′-bis-(4-aminofenyl) tetrametylendiamin, N,N′-bis-(β-hydroxietyl) N,N′-bis-(4-aminofenyl) tetrametylendiamin, N,N′-bis-(4-metylaminofenyl) tetrametylendiamin, N,N′-bis-(etyl) N,N′-bis-(4′-amino, 3′-metylfenyl) etylendiamin, 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctan a jejich soli s kyselinou.

Upřednostněnými zdvojenými bázemi vzorce (II) jsou N,N′-bis-(β-hydroxietyl) N,N′-bis-(4′-aminofenyl) 1,3-diamino propanol, 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctan nebo jedna z jejich solí s kyselinou.

Para-aminofenoly, které jsou ve směsích podle vynálezu užity jako báze oxidace, jsou zejména sloučeniny odpovídající vzorci (III) a jejich soli s kyselinou :



(III)

ve kterém :

- R_{13} představuje atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál o C_1–C_4, monohydroxialkyl o C_1–C_4, alkoxi(C_1–C_4)alkyl(C_1– C_4), aminoalkyl o C_1– C_4 nebo hydroxialkyl(C_1 – C_4)aminoalkyl o C_1 – C_4,
- R_{14} představuje atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál o C_1– C_4, monohydroxialkyl o C_1– C_4, polyhydroxialkyl o C_2– C_4, aminoalkyl o C_1– C_4, kyanoalkyl o C_1– C_4 nebo alkoxi(C_1 – C_4)alkyl(C_1 – C_4),

přičemž samozřejmě alespoň jeden z radikálů R_{13} nebo R_{14} představuje atom vodíku.

Mezi para-aminofenoly výše uvedeného vzorce (III) můžeme jmenovat zejména para-aminofenol, 4-amino 3-metyl fenol, 4-amino 3-fluoro fenol, 4-amino 3-hydroximetyl fenol, 4-amino 2-metyl fenol, 4-amino 2-hydroximetyl fenol, 4-amino 2-metoximetyl fenol, 4-amino 2-aminometyl fenol, 4-amino 2-(β-hydroxietyl aminometyl) fenol, 4-amino 2-fluoro fenol a jejich soli s kyselinou.

Mezi orthoaminofenoly použitelnými v barvící směsi podle vynálezu jako báze oxidace, můžeme zejména jmenovat 2-amino fenol, 2-amino 5-metyl fenol, 2 amino 6-metyl fenol, 5-acetamido 2-amino fenol a jejich soli s kyselinou.

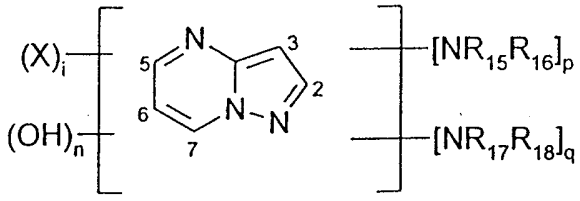
Heterocyklické báze, které jsou v hotové barvící směsi podle vynálezu použitelné jako báze oxidace, jsou zejména pyridinové deriváty, pyrimidinové deriváty, pyrazolové deriváty, deriváty pyrazolo-pyrimidinové a jejich soli s kyselinou.

Mezi pyridinovými deriváty můžeme jmenovat zejména sloučeniny popsané v patentech GB 1 026 978 a GB 1 153 196, např. 2,5-diamino pyridin, 2-(4-metoxifenyl) amino 3-amino pyridin, 2,3-diamino 6-metoxi pyridin, 2-(β-metoxietyl)amino 3-amino 6-metoxi pyridin, 3,4-diamino pyridin a jejich soli s kyselinou.

Mezi pyrimidinovými deriváty můžeme citovat zejména sloučeniny popsané např. v patentech DE 2 359 399 nebo JP 88-169571 a JP 91-10659 nebo v přihlášce WO 96/15765, a to např. 2,4,5,6-tetra-aminopyrimidin, 4-hydroxi 2,5,6-triaminopyrimidin, 2-hydroxi 4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-dihydroxi 5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-triaminopyrimidin a jejich soli s kyselinou.

Mezi pyrazolovými deriváty můžeme uvést zejména sloučeniny popsané v patentech DE 3 843 892, DE 4 133 957 a v přihláškách WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 a DE 195 43 988, např. 4,5-diamino 1-metyl pyrazol, 3,4-diamino pyrazol, 4,5-diamino 1(4′-chlorobenzyl) pyrazol, 4,5-diamino 1,3-dimetyl pyrazol, 4,5-diamino 3-metyl 1-fenyl pyrazol, 4,5-diamino 1-metyl 3-fenyl pyrazol, 4-amino 1,3-dimetyl 5-hydrazino pyrazol, 1-benzyl 4,5-diamino 3-metyl pyrazol, 4,5-diamino 3-terc-butyl 1-metyl pyrazol, 4,5-diamino 1-terc-butyl 3-metyl pyrazol, 4,5-diamino 1-(β-hydroxietyl) 3-metyl pyrazol, 4,5-diamino 1-etyl 3-metyl pyrazol, 4,5-diamino 1-etyl 3-(4′-metoxifenyl) pyrazol, 4,5-diamino 1-etyl 3-hydroximetyl pyrazol, 4,5-diamino 3-hydroximetyl 1-metyl pyrazol, 4,5-diamino 3-hydroximetyl 1-izopropyl pyrazol, 4,5-diamino 3-metyl 1-izopryl pyrazol, 4-amino 5-(2′-aminoetyl)amino 1,3-dimetyl pyrazol, 3,4,5-triamino pyrazol, 1-metyl 3,4,5-triamino pyrazol, 3,5-diamino 1-metyl 4-metylamino pyrazol, 3,5-diamino 4-(β-hydroxietyl)amino 1-metyl pyrazol a jejich soli s kyselinou.

Mezi pyrazolo-pyrimidinovými deriváty můžeme jmenovat zejména pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidiny vzorce (IV), jejich soli s kyselinou nebo s bází a jejich tautomerní konstituce, jestliže existuje tautomerní rovnováha :



(IV)

ve kterém :

- R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, identické nebo odlišné, představují atom vodíku, alkylový radikál o C_1-C_4, arylový radikál, hydroxialkylový radikál o C_1–C_4, polyhydroxialkylový radiál o C_2–C_4, radikál (C_1–C_4)alkoxi alkyl o C_1–C_4, radikál aminoalkyl o C_1–C_4 (amin může být podpořen acetylovým, ureido nebo sulfonylovým radikálem), radikál (C_1– C_4)alkylamino alkyl o C_1–C_4, radikál di-[(C_1–C_4)alkyl] amino alkyl o C_1–C_4 (dialkylové radikály mohou tvořit uhlíkový cyklus nebo heterocyklus s 5 nebo 6 řetězci), radikál hydroxi(C_1 – C_4)alkyl- nebo di-[hydroxi(C_1 – C_4) alkyl]-amino alkyl o C_1–C_4;

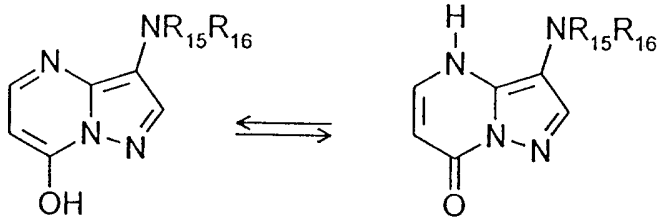
- radikály X, identické nebo odlišné, označují atom vodíku, alkylový radikál o C_1–C_4, arylový radikál, hydroxialkylový radikál o C_1–C_4, polyhydroxialkylový radikál o C_2-C_4, aminoalkylový radikál o C_1–C_4, radikál (C_1–C_4)alkyl amino alkyl o C_1– C_4, radikál di-[(C_1– C_4) alkyl] amino alkyl o C_1–C_4 (dialkyly mohou tvořit uhlíkatý cyklus nebo heterocyklus s 5 nebo 6 řetězci), radikál hydroxi(C_1–C_4)alkyl nebo di-[hydroxi(C_1– C_4) alkyl]amino alkyl o C_1–C_4, radikál amino, radikál (C_1–C_4)alkyl- nebo di-[(C_1– C_4)alkyl]-amino ; atom halogenu, skupinu kyseliny karboxylové, skupinu kyseliny sulfonové ;

- i má hodnotu 0, 1, 2 nebo 3 ;
- p má hodnotu 0 nebo 1 ;
- q má hodnotu 0 nebo 1 ;
- a má hodnotu 0 nebo 1 ;

s podmínkou :

- suma p + q není 0 ;
- když p + q se rovná 2, pak n má hodnotu 0 a skupiny $NR_{15}R_{16}$ a $NR_{17}R_{18}$ jsou v pozici (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) nebo (3,7) ;
- když p + q se rovná 1, pak n má hodnotu 1 a skupina NR_{15} R_{16} (nebo $NR_{17}R_{18}$) a skupina OH jsou v pozici (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) nebo (3,7) ;

Jestliže pyrazolo-[1,5-a]-pyramidiny vzorce (IV) obsahují hydroxylovou skupinu na jedné z pozic 2, 5 nebo 7 v α atomu dusíku, existuje tautomerní rovnováha znázorněná např. tímto schématem :



Mezi pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidiny výše uvedeného vzorce (IV) můžeme uvést zejména :

- pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin,
- 2,5-dimetyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin,
- pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin -3,5-diamin,
- 2,7-dimetyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin,
- 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol,
- 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol,
- 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-etanol,
- 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-etanol,
- 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxi-etyl)amino]-etanol,
- 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxi-etyl)amino]-etanol,
- 5,6-dimetyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin,
- 2,6-dimetyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin,
- 2,5 N 7, N 7-tetrametyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin -3,7-diamin,

jejich soli s kyselinou a jejich tautomerní uspořádání, jestliže existuje tautomerní rovnováha.

Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidiny vzorce (IV) mohou být připraveny cyklizací z amino-pyrazolu syntézami popsanými v těchto dokumentech :

- 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 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 vzorce (IV) mohou být rovněž připraveny cyklizací, a to z hydrazinu podle syntéz uvedených v těchto dokumentech :

- 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. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

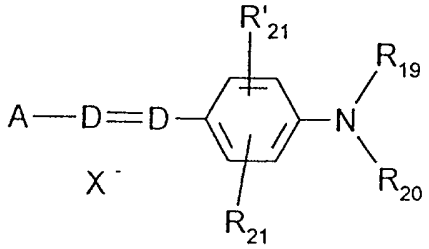
Koncentrace jedné nebo několika bází oxidace v hotové barvící směsi podle vynálezu je 0,0005 až 12 %, vhodněji 0,0005 až 6 % celkové hmotnosti této směsi.

Jedno nebo několik přímých kationtových barviv, které mohou být použity v hotové barvící směsi podle vynálezu, jsou přednostně barviva na bázi kationtového amino-antrachinonu, kationtového naftochinonu, kationtových mono- nebo di-azobarviv.

Jako příklad lze uvést zejména chlorid [8-[p-aminofenyl)azol]-7-hydroxi-2-naftyl]trimetylamonia (v seznamu barev Color Index je nazván Basic Brown 16 nebo Arianor Mahogany 306002), chlorid 3-[(4-amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxi-8-imino-5-oxo-2naftalenyl)-amino]-N,N,N-trimetyl-benzenaminia (v seznamu barev Color Index je nazván Basic Blue 99 nebo Arianor Steel Blue 306004), chlorid 7-hydroxi-8-[2-metoxifenyl)azo]-N,N,N-trimetyl-2- naftalenaminia (v seznamu barev Color Index je nazván Basic Red 76 nebo Arianor Madder Red), chlorid [8-[(4-amino-2-nitrofenyl)azo]-7-hydroxi-2-naftyl]trimetylamonia (v seznamu barev Color Index je nazván Basic Brown 17 nebo Arianor Sienna Brown 306001), chlorid 3-[(4,5-dihydro-3-metyl-5-oxo-1-fenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-N,N,N-trimetyl-benzenaminia (v seznamu barev Color Index je nazván Basic Yellow 57 nebo Arianor Straw Yellow 306005).

Jednu nebo několik přímých kationtových barviv je také možné vybrat :

a) ze sloučenin následujícího vzorce (V) :



(V)

ve kterém :

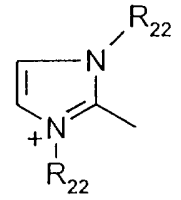
D označuje atom dusíku nebo skupinu –CH,

R_{19} a R_{20}, shodné nebo rozdílné, označují atom vodíku ; alkylový radiál C_1-C_4, který může být substituován radikálem -CN, -OH, $-NH_2$ nebo tvoří s atomem uhlíku benzenového kruhu kyslíkatý nebo dusíkatý heterocyklus, který může být substituován jedním nebo několika alkylovými radikály o C_1-C_4; radikál 4´-aminofenyl,

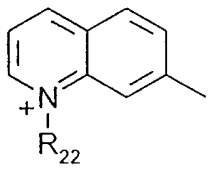
R_{21} a R'_{21}, shodné nebo rozdílné, označují atom vodíku nebo halogenu, kterým může být podle volby chlor, brom, jod, a fluor, radikál kyano, alkoxi o C_1-C_4 nebo acelyloxi.

X^- označuje aniont, přednostně volený mezi chloridem, metylsulfátem nebo acetátem,

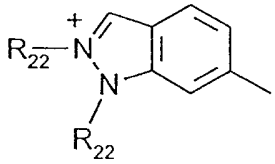
A označuje skupinu vybranou z následujících struktur A1 až A19 :



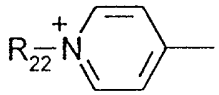
A_1 ;



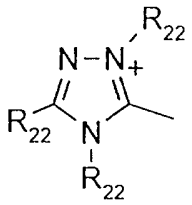
A_2 ;



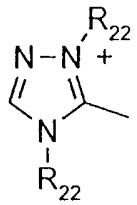
A_3 ;



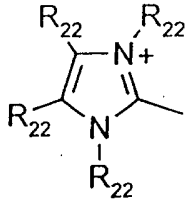
A_4 ;



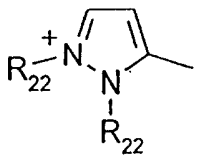
A_5 ;



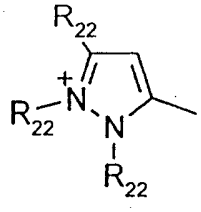
A_6 ;



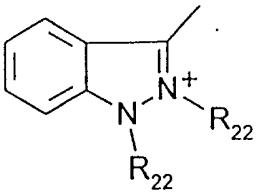
A_7 ;



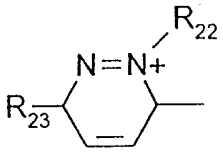
A_8 ;



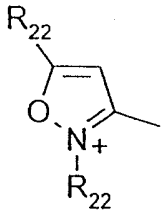
A_9 ;



;

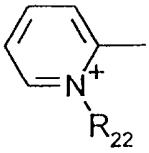


;

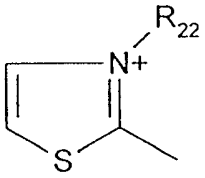


;

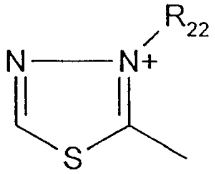
A_{10} A_{11} A_{12}



;

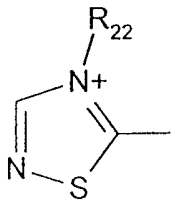


;

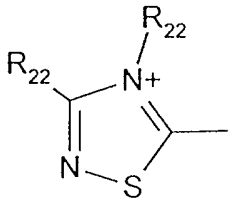


;

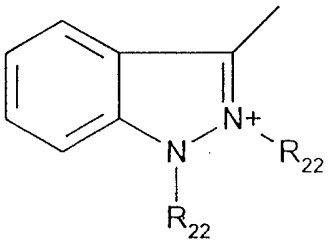
A_{13} A_{14} A_{15}



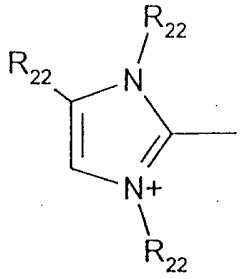
;



;



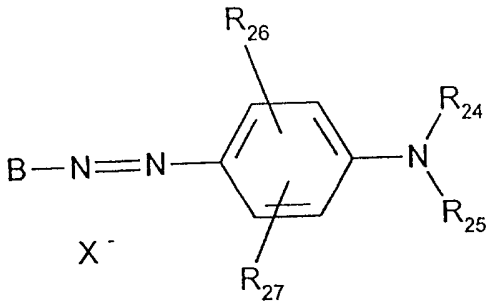
A_{16} A_{17} A_{18}



A_{19} ;

ve kterých R_{22} označuje alkylový radikál o C_1-C_4, který může být substituován hydroxilovým radikálem a R_{23} označuje radikál alkoxi o C_1-C_4;

b) ze sloučenin následujícího vzorce (VI) :



(IV)

ve kterém :

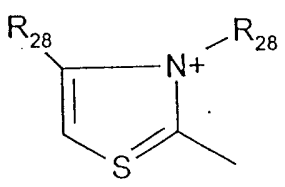
-R_{24} označuje atom vodíku nebo alkylový radikál o C_1-C_4 ,

-R_{25} označuje atom vodíku, alkylový radikál, který může být substituován radikálem –CN nebo skupinou amino, radikál 4´-aminofenyl nebo tvoří s R_{24} heterocyklus případně kyslíkatý a/nebo dusíkatý, který může být substituován alkylovým radikálem o C_1-C_4,

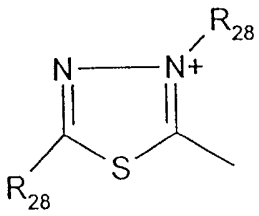
-R_{26} a R_{27}, shodné nebo rozdílné, označují atom vodíku, atom halogenu, kterým může být brom, chlor, jod nebo fluor, alkylový radikál o C_1-C_4 nebo alkoxi o C_1-C_4, radikál -CN,

X^- označuje aniont, který je přednostně vybrán mezi chloridem, metylsulfátem, acetátem,

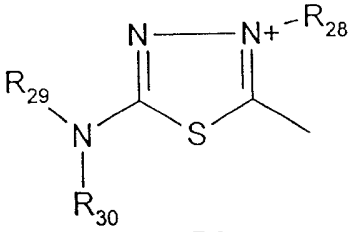
B označuje skupinu vybranou z následujících struktur B1 až B6 :



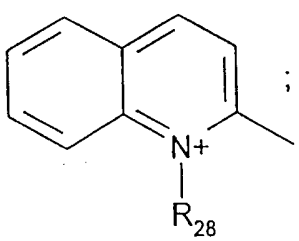
B1 ;



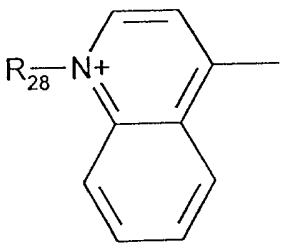
B2 ;



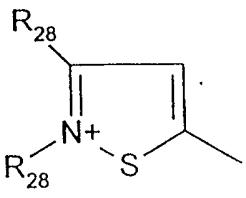
B3 ;



B4 ;



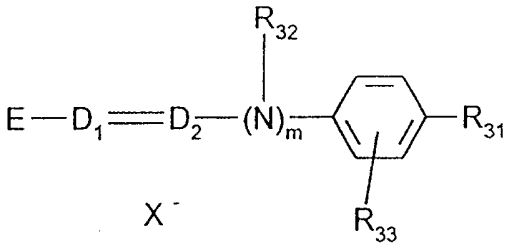
B5 ;



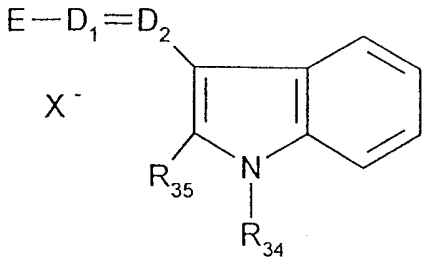
B6

ve kterých R_{28} označuje alkylový radikál o C_1-C_4, R_{29} a R_{30}, shodné nebo rozdílné, označují atom vodíku nebo alkylový radikál C_1-C_4 ;

c) ze sloučenin následujících vzorců (VII) a (VII') :



(VII)



(VII')

ve kterých :

R_{31} označuje atom vodíku, radikál alkoxi o C_1-C_4, atom halogenu, např. bromu, chloru, jodu nebo fluoru nebo radikál amino,

R_{32} označuje atom vodíku, alkylový radikál C_1-C_4 nebo tvoří s atomem uhlíku benzenového kruhu heterocyklus případně kyslíkatý a/nebo substituovaný jedním nebo několika alkylovými skupinami o C_1-C_4,

R_{35} označuje atom vodíku nebo halogenu, např. bromu, chloru, jodu nebo fluoru,

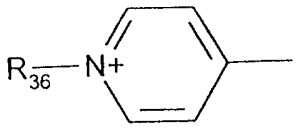
D_1 a D_2, shodné nebo rozdílné, označují atom dusíku a skupinu –CH,

m = 0 nebo 1,

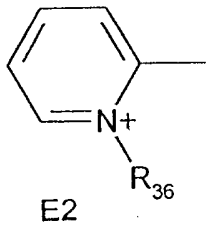
přičemž když R_{31} označuje nesubstituovanou amino skupinu, pak D_1 a D_2 označují současně skupinu –CH a m = 0,

X^- označuje aniont, který je přednostně vybrán mezi chloridem, metylsulfátem nebo acetátem,

E označuje skupinu vybranou podle následujících struktur E1 až E8 :

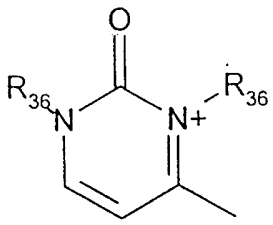


;

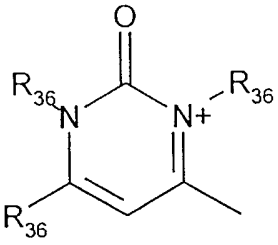


;

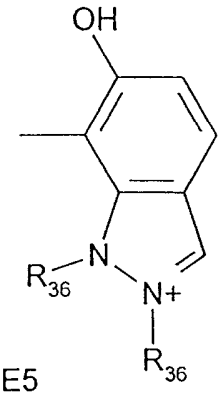
E1 E2



;

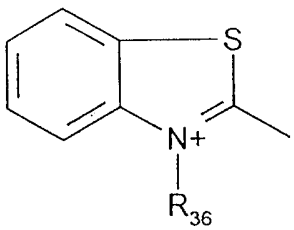


;

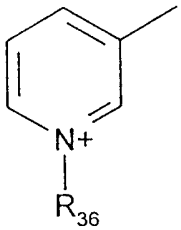


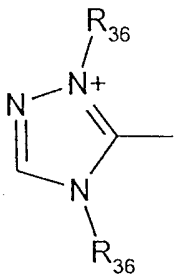
;

E3 E4 E5



;



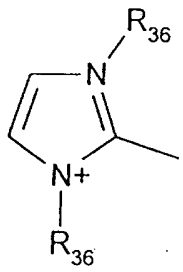


E6 E7 E8

:

ve kterých R_{36} označuje alkylový radikál o C_1-C_4;

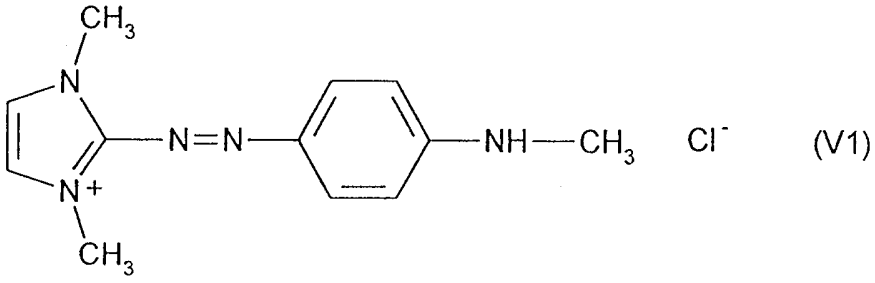
jestliže m = 0 a když D_1 označuje atom dusíku, pak E může rovněž označovat skupinu následující struktury E9 :

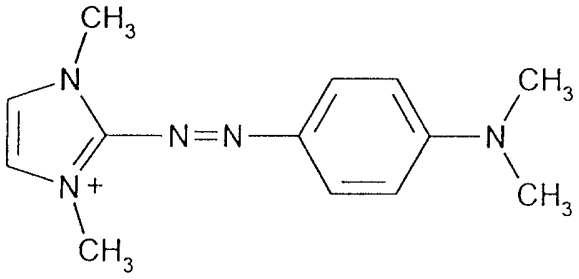
E9 

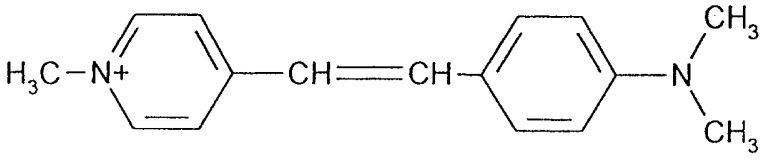
ve které R_{36} označuje alkylový radikál o C_1-C_4.

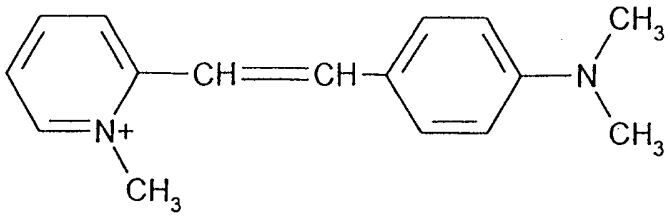
Přímá kationtová barviva vzorů (V), (VI), (VII) a (VII´), které mohou být použity v hotové barvící směsi podle vynálezu, jsou známé sloučeniny popsané např. v přihláškách WO 95/01772, WO 95/15144 a EP-A-0 714 954.

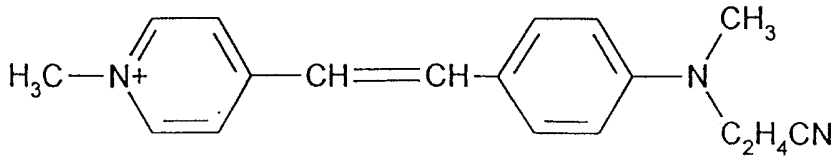
Mezi přímými kationtovými barvivy použitelnými do hotové barvící směsi podle vynálezu uvádíme zejména sloučeniny těchto struktur (V1) až (V52) :

 (V1)

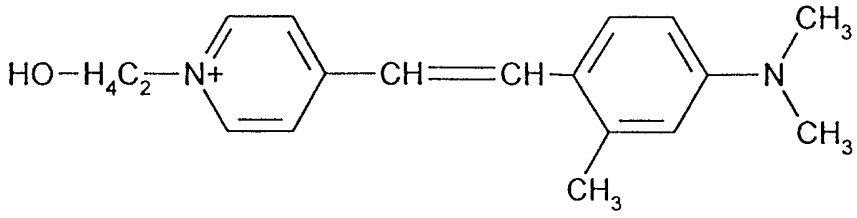
 (V2)

 (V3)

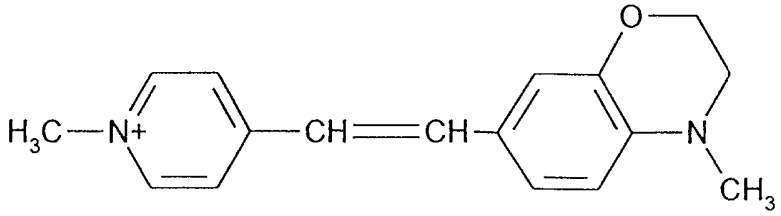
 (V4)



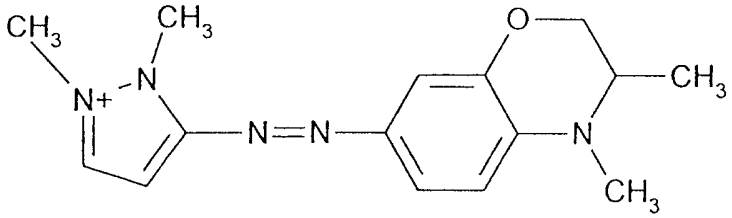
(V5)



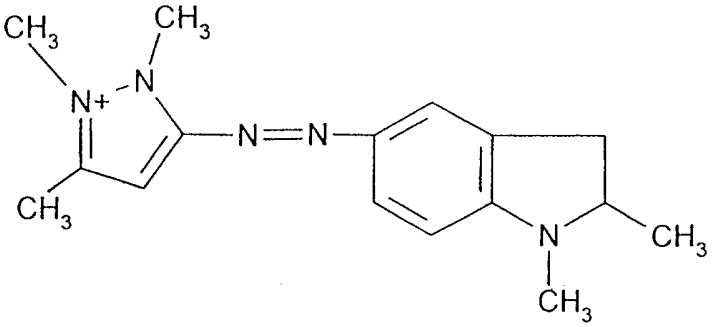
(V6)



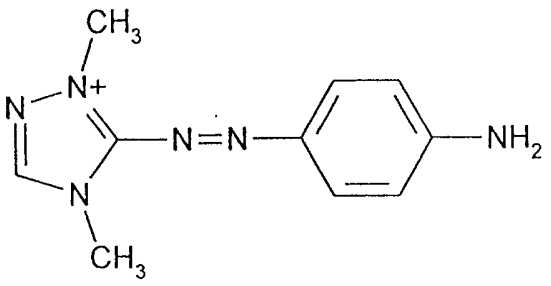
(V7)



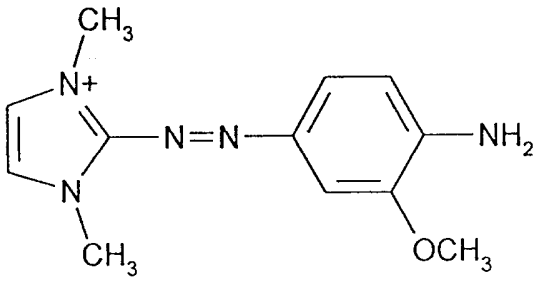
(V8)



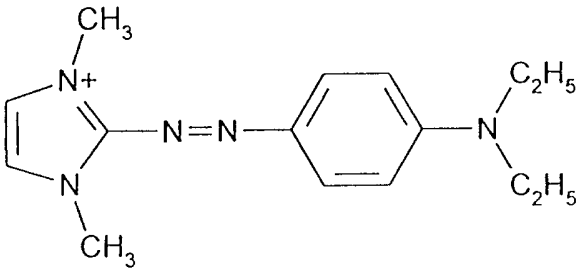
(V9)



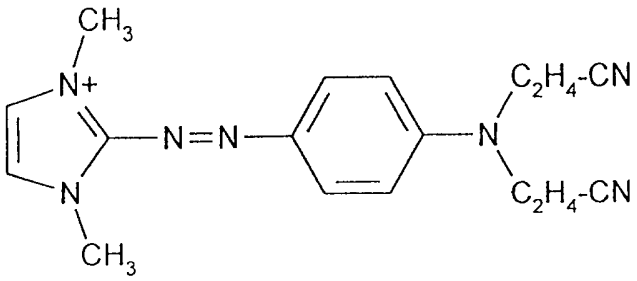
Cl^- (V10)



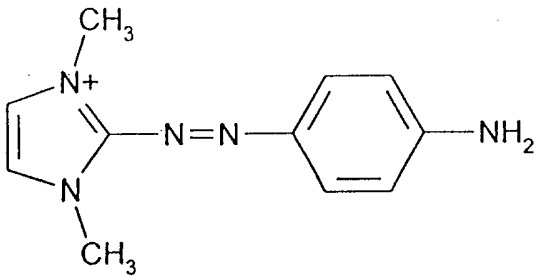
Cl^- (V11)



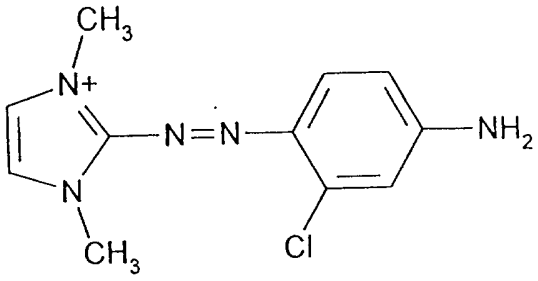
Cl^- (V12)



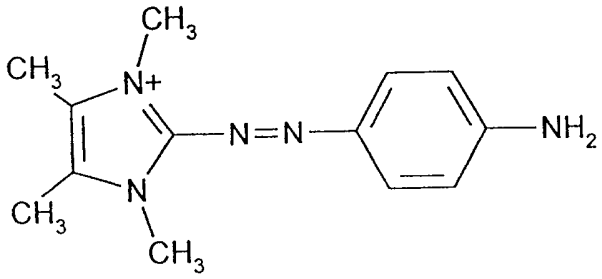
Cl^- (V13)



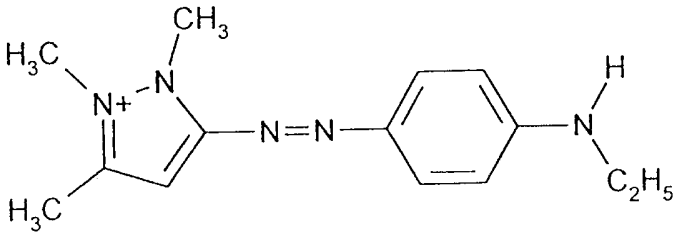
Cl^- (V14)



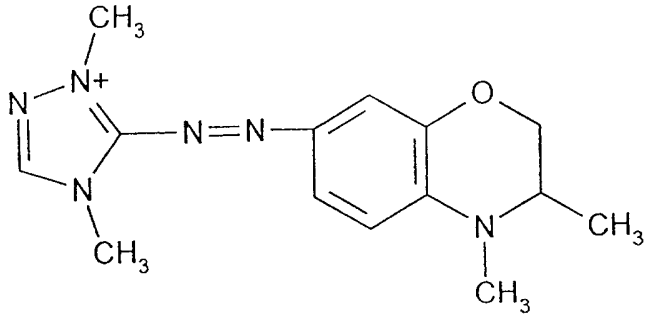
Cl^- (V15)



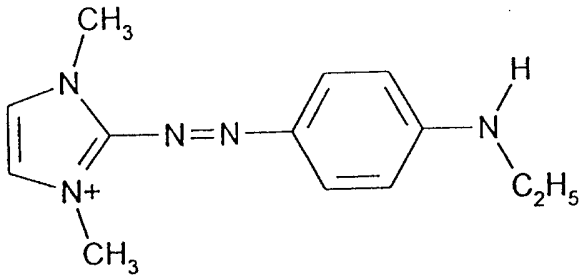
Cl^- (V16)



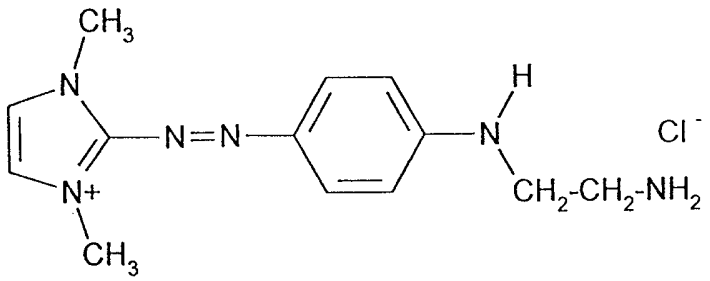
Cl^- (V17)



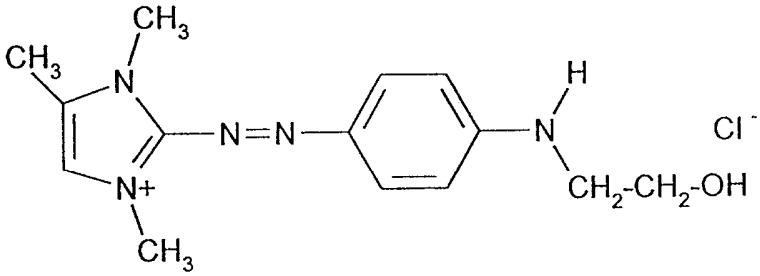
Cl^- (V18)



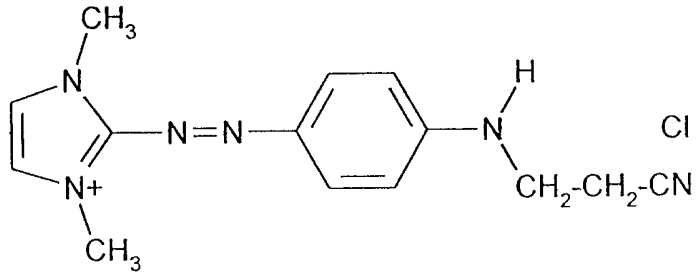
Cl^- (V19)



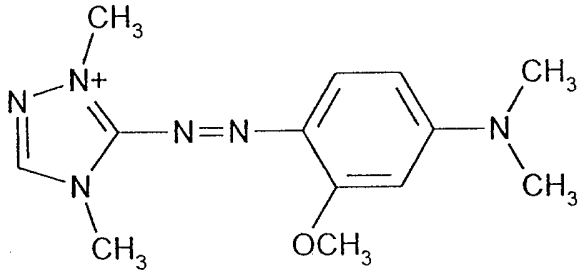
Cl⁻ (V20)



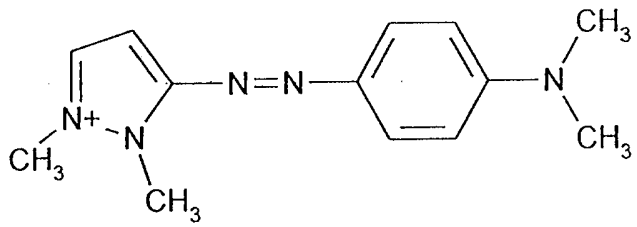
Cl⁻ (V21)



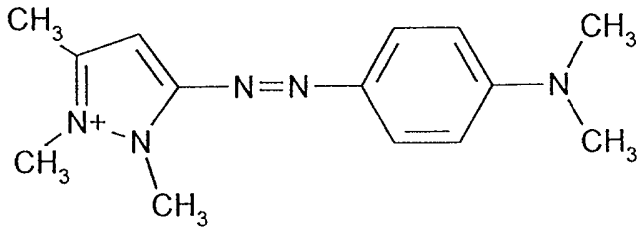
Cl⁻ (V22)



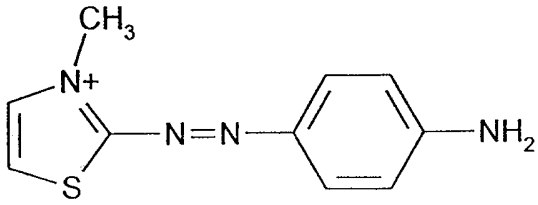
Cl⁻ (V23)



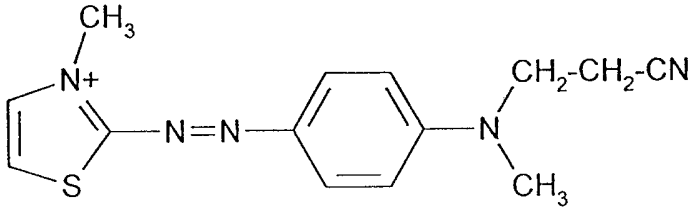
Cl⁻ (V24)



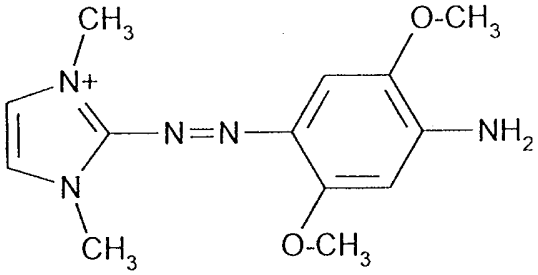
Cl^- (V25)



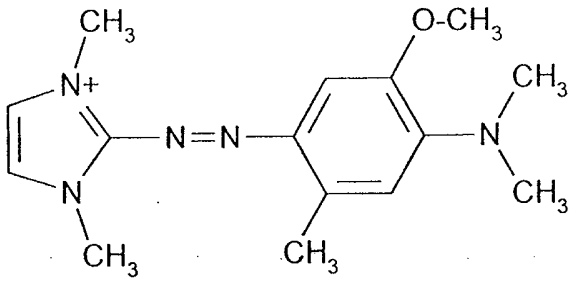
Cl^- (V26)



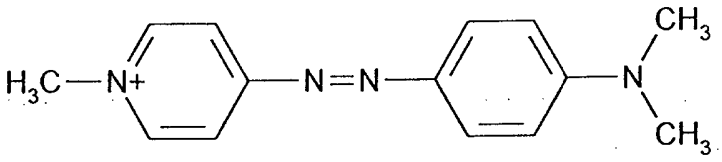
Cl^- (V27)



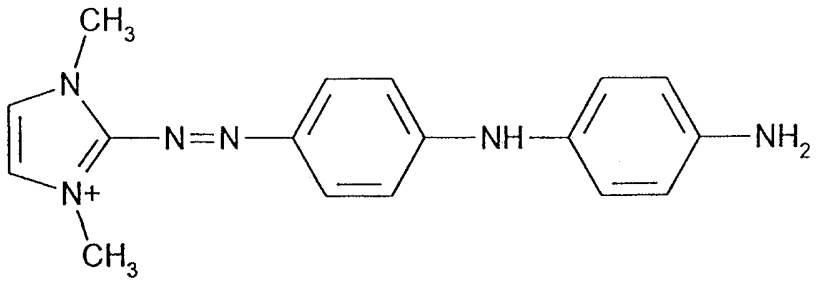
Cl^- (V28)



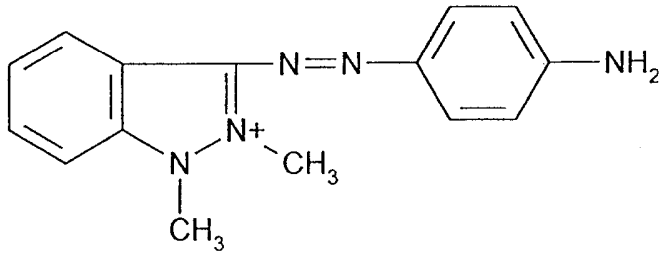
Cl^- (V29)



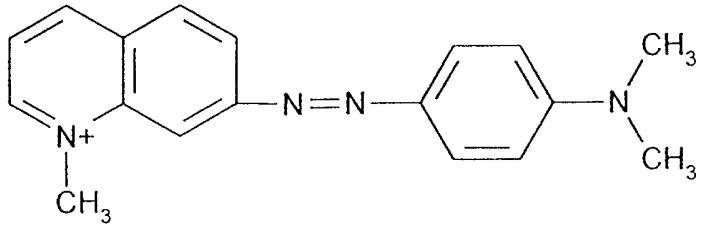
Cl^- (V30)



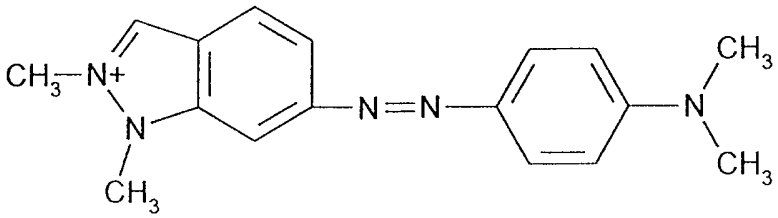
(V31)



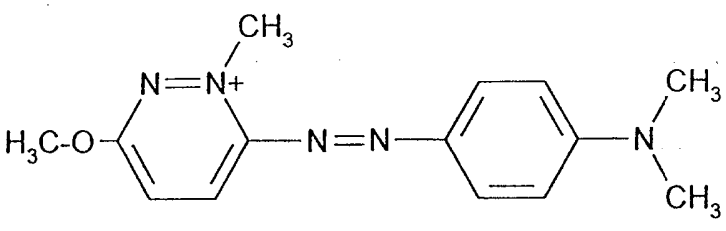
(V32)



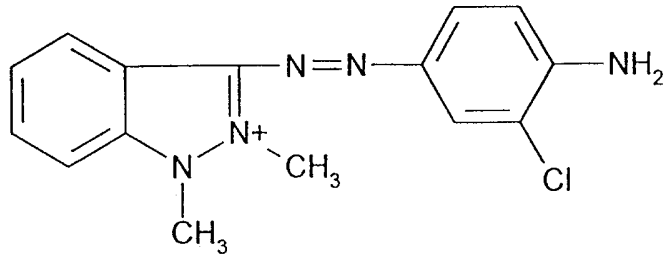
(V33)



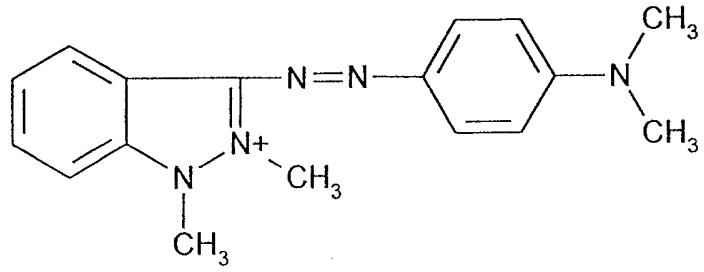
(V34)



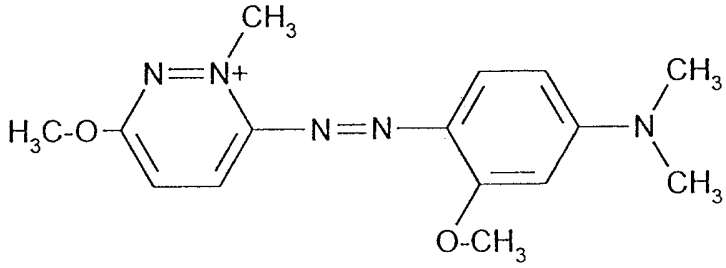
(V35)



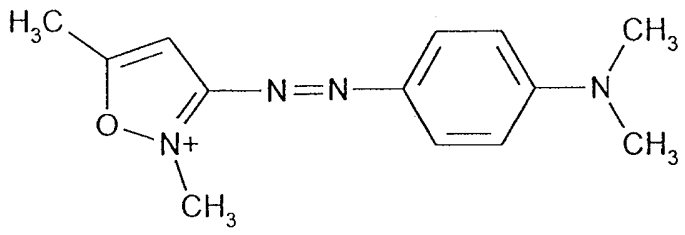
Cl^- (V36)



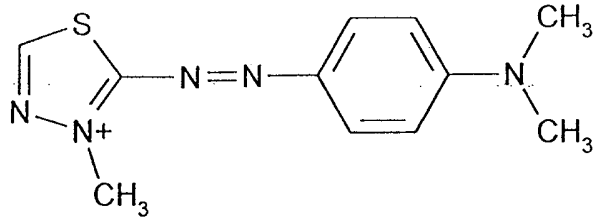
Cl^- (V37)



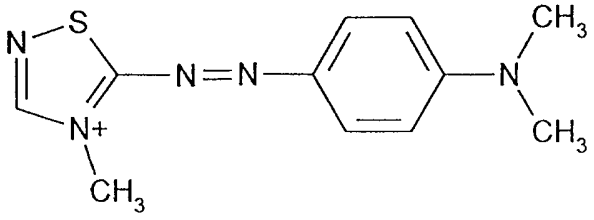
Cl^- (V38)



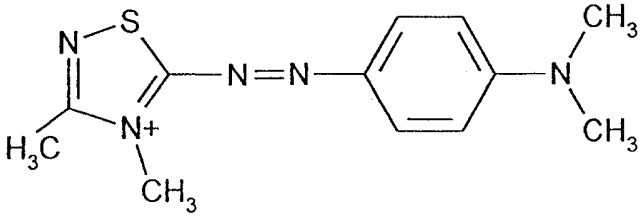
Cl^- (V39)



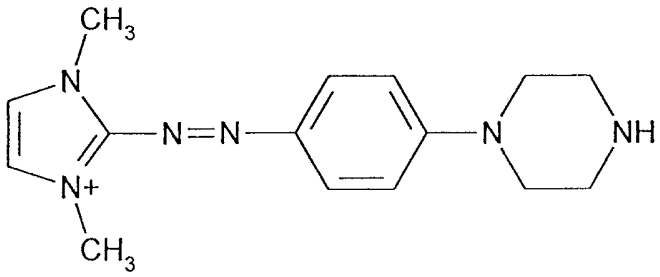
Cl^- (V40)



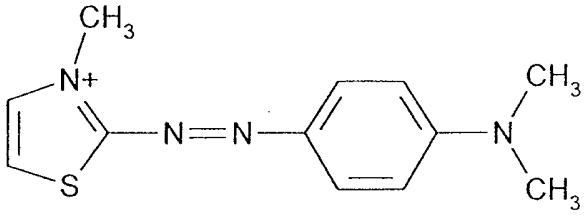
(V41)



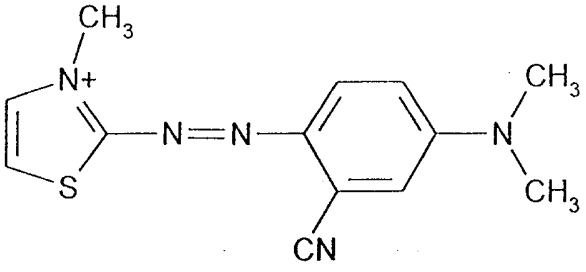
(V42)



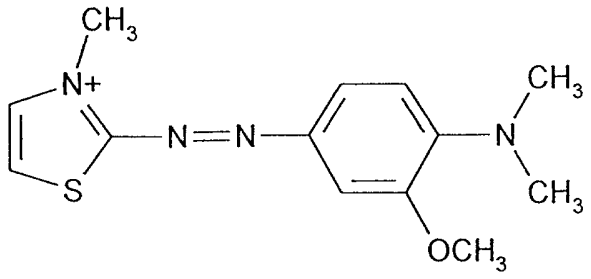
(V43)



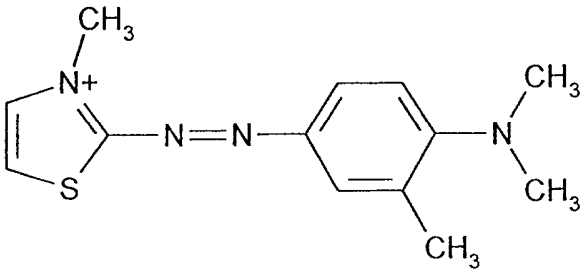
(V44)



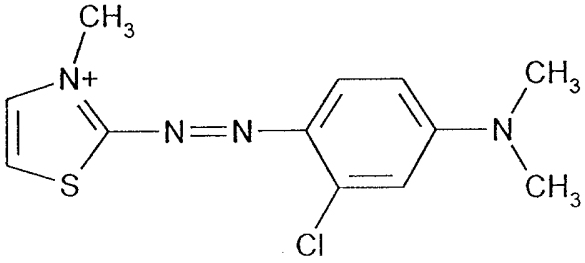
(V45)



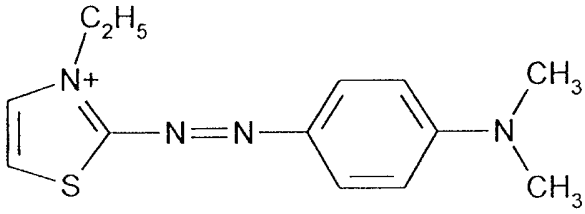
Cl^- (V46)



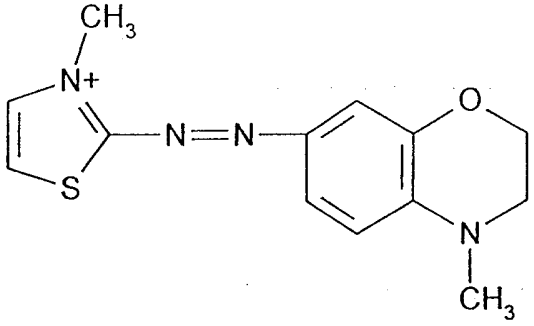
Cl^- (V47)



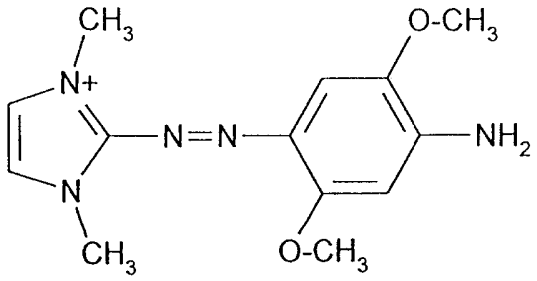
$CH_3SO_4^-$ (V48)



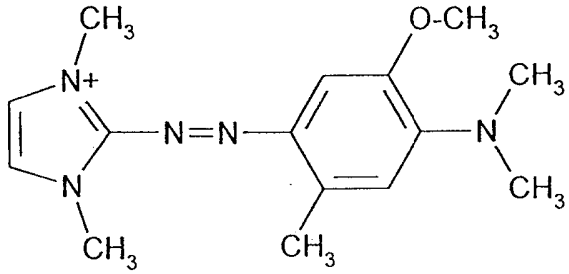
$CH_3SO_4^-$ (V49)



Cl^- (V50)



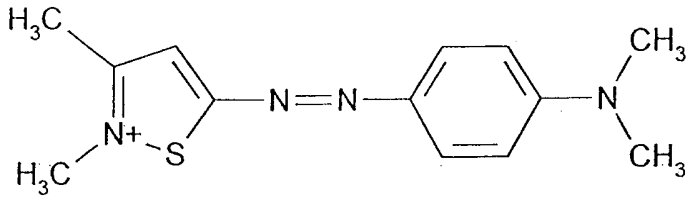
(V51)



(V52)

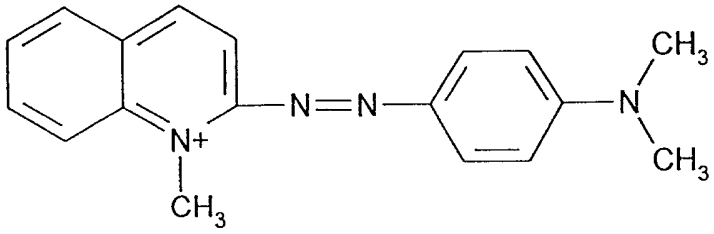
Mezi sloučeninami výše uvedených struktur (V1) až (V52) jsou zejména upřednostněny sloučeniny odpovídající strukturám (V1), (V2), (V4), (V14) a (V31).

Mezi přímými kationtovými barvivy vzorce (VI), které jsou použitelné v hotových barvících směsích podle vynálezu, jmenujeme zejména sloučeniny odpovídající následujícím strukturám (VI1) až (VI12) :



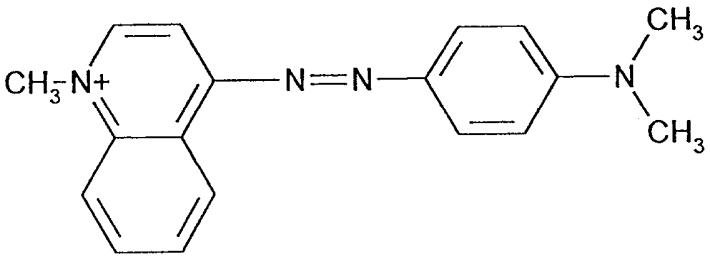
(VI1)

;



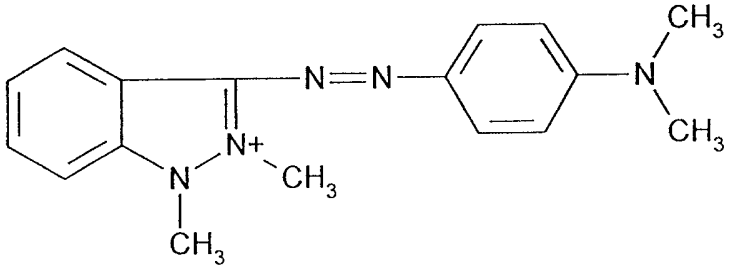
Cl^- (VI2)

;



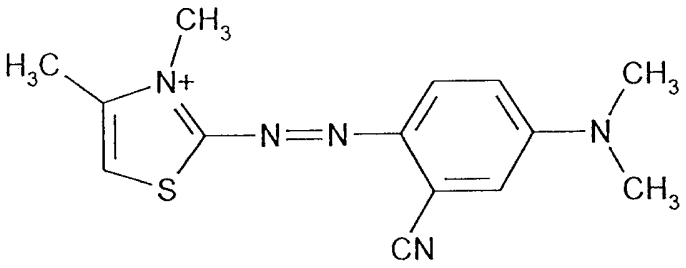
Cl^- (VI3)

;



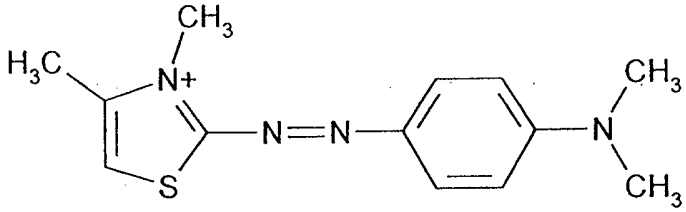
Cl^- (VI4)

;



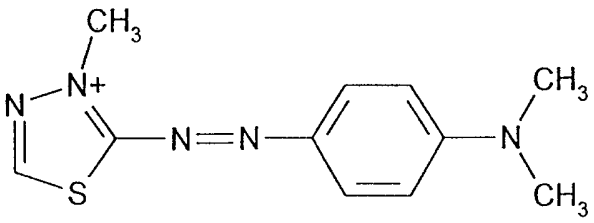
Cl^- (VI5)

;



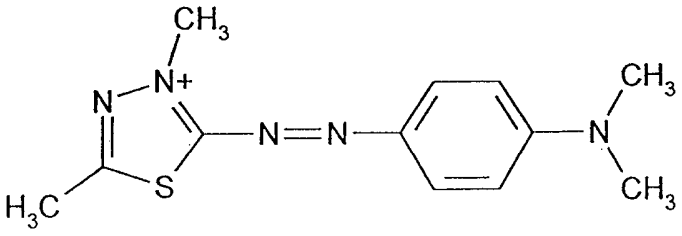
$CH_3SO_4^-$ (VI6)

;



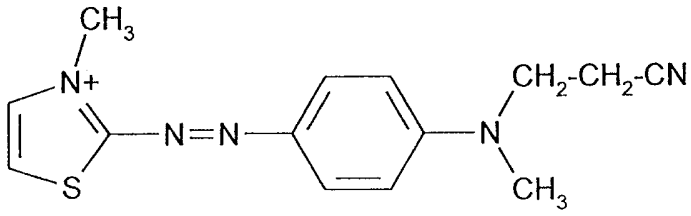
$CH_3SO_4^-$ (VI7)

;



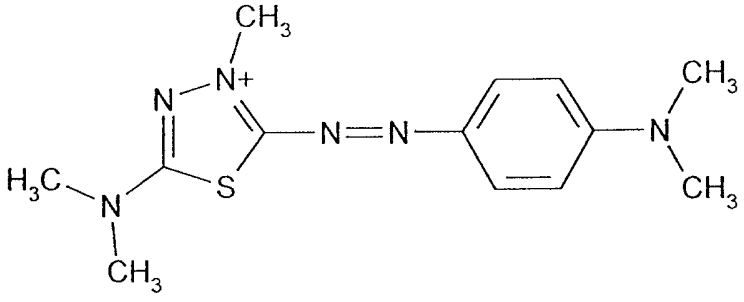
$CH_3SO_4^-$ (VI8)

;



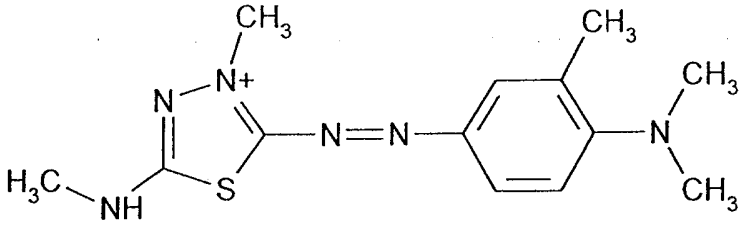
Cl^- (VI9)

;



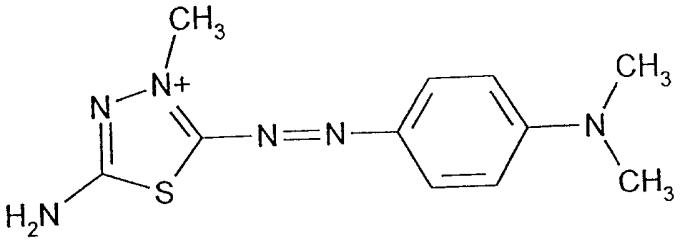
$CH_3SO_4^-$ (VI10)

;



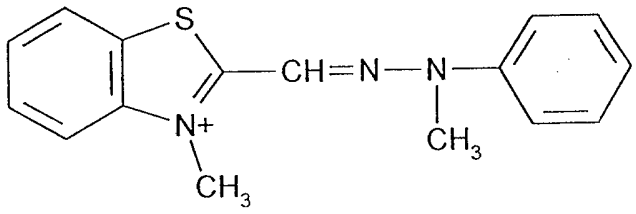
$CH_3SO_4^-$ (VI11)

;



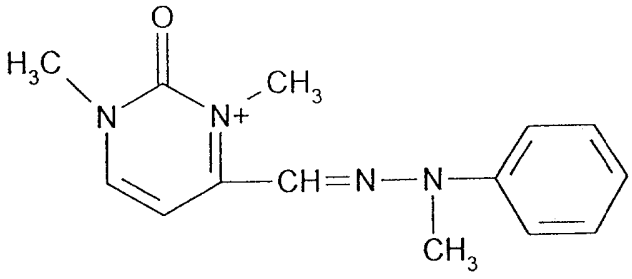
$CH_3SO_4^-$ (VI12)

Mezi přímými kationtovými barvami vzorce (VII), které jsou použitelné v hotových barvících směsích podle vynálezu, jmenujeme zejména sloučeniny odpovídající následujícím strukturám (VII1) až (VII18) :



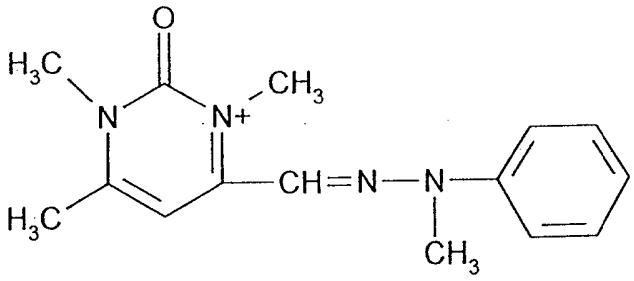
Cl^- (VII1)

;



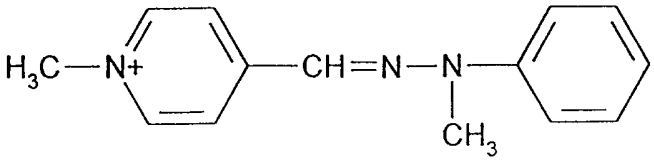
Cl^- (VII2)

;

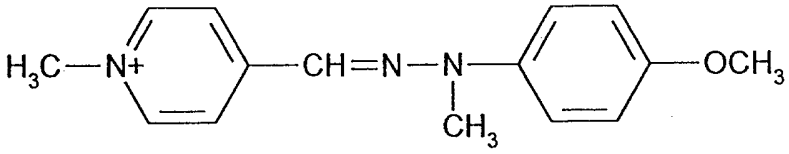


Cl^- (VII3)

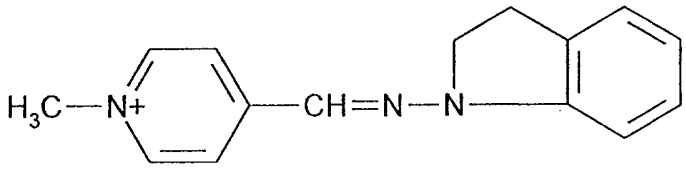
;


$CH_3SO_4^-$ (VII4)

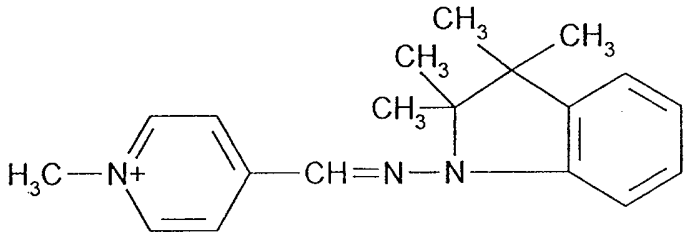
;


Cl^- (VII5)

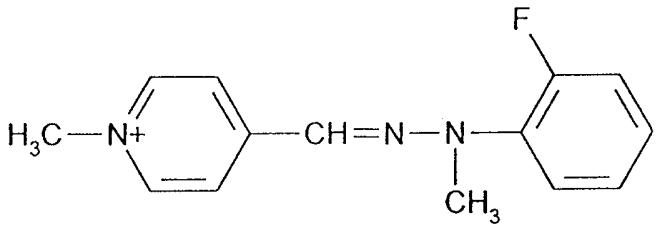
;


$CH_3SO_4^-$ (VII6)

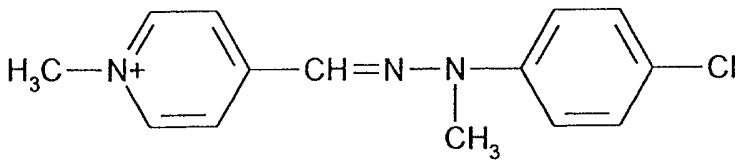
;


$CH_3SO_4^-$ (VII7)

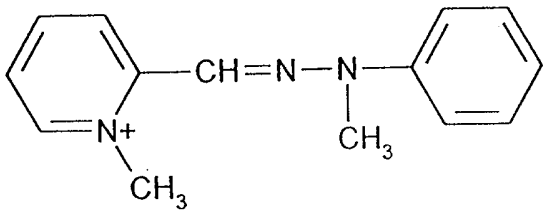
;


Cl^- (VII8)

;

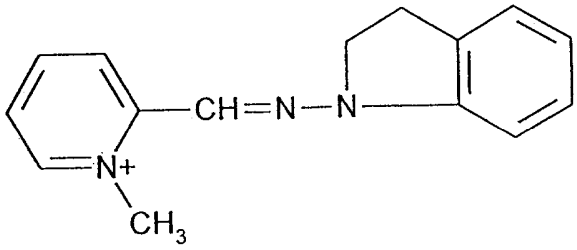

Cl^- (VII9)

;



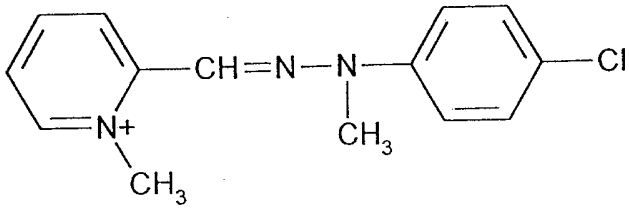
$CH_3SO_4^-$ (VII10)

;



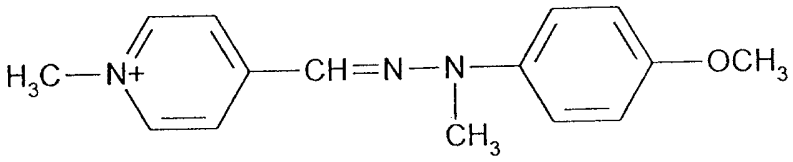
$CH_3SO_4^-$ (VII11)

;



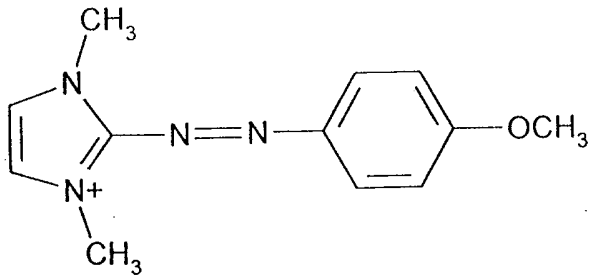
$CH_3SO_4^-$ (VII12)

;



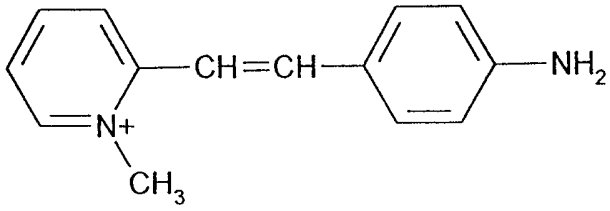
$CH_3SO_4^-$ (VII13)

;



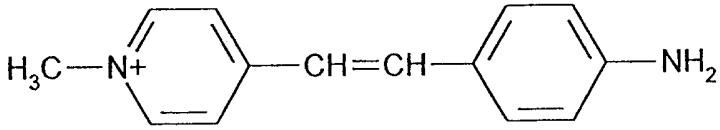
Cl^- (VII14)

;



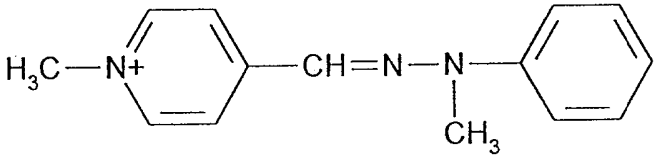
(VII15)

;



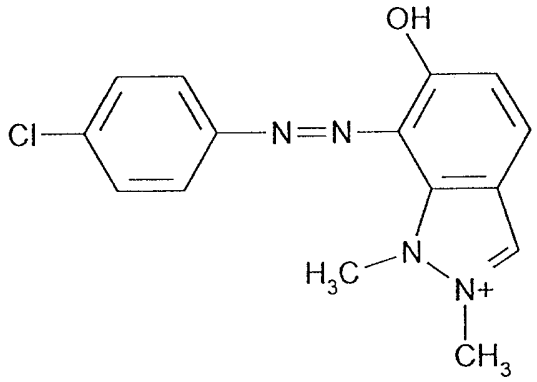
(VII16)

;



(VII17)

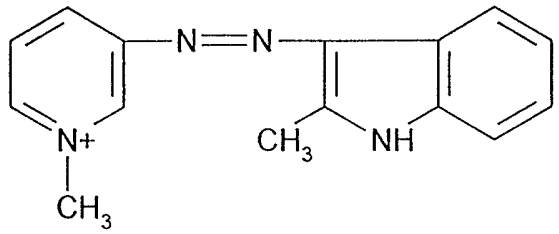
;



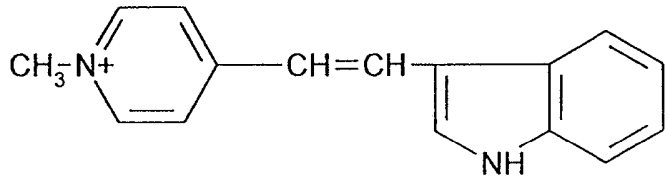
(VII18)

Mezi výše uvedenými sloučeninami struktur (VII1) až (VII18) dáváme přednost sloučeninám struktur (VII14), (VII15) a (VII13).

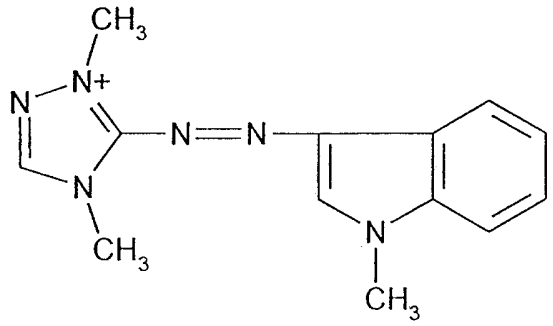
Mezi přímými kationtovými barvivy vzorce (VII´), které jsou použitelné v hotových barvících směsích podle vynálezu, jmenujeme zejména sloučeniny následujících struktur (VII´1) až (VII´3) :



Cl^- (VII'1)



Cl^- (VII'2)



Cl^- (VII'3)

Koncentrace jedné nebo několika přímých kationtových barviv v hotové barvící směsi je 0,001 až 10 %, nejlépe 0,05 až 5 % hmotnosti této směsi.

K modifikaci odstínů a lesku barev může barvící směs podle vynálezu kromě toho obsahovat jedno nebo několik činidel a/nebo přímá nekationtová barviva.

Mezi přídavnými činidly, které mohou být přítomny v hotové barvící směsi můžeme zejména jmenovat meta-fenylendiaminy, meta-aminofenoly, metadifenoly, heterocyklická činidla a jejich soli s kyselinou.

Koncentrace přídavných činidel (jestliže jsou přidána) v hotové barvící směsi je 0,0001 až 10 hmotnostních %, vhodněji 0,005 až 5 hmotnostních %.

Soli s kyselinami, které jsou užity v hotové směsi podle vynálezu (báze oxidace a činidla), jsou zejména chloridy, bromidy, sulfáty a tartráty, laktáty a acetáty.

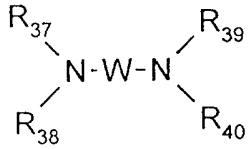
Příslušným mediem (nebo nosičem) hotové barvící směsi podle vynálezu je voda nebo směs vody a alespoň jednoho organického rozpouštědla, které rozpustí složky, které nejsou ve vodě dostatečně rozpustné. Organickým rozpouštědlem v tomto případě mohou být např. alkanoly o C_1–C_4, jako je etanol a isopropanol; glycerol; glykoly a glykoetery, jako jsou 2-butoxietanol, propylenglykol, monometyleter propylenglykolu, monoetyleter a monometyleter dietylenglykolu, aromatické alkoholy, jako např. benzylalkohol nebo fenoxietanol, podobné látky a jejich směsi.

Koncentrace rozpouštědla v barvící směsi je 1 až 40 hmotnostních %, nejlépe 5 až 30 hmotnostních %.

Hodnota pH hotové barvící směsi podle vynálezu je upravena tak, aby enzymatická aktivita oxidoreduktásy se dvěma elektrony byla dostatečná. Proto je pH směsi přibližně 5 až 11, vhodněji 6,5 až 10. Požadovaná hodnota pH se upraví okyselovacími nebo alkalizačními činidly, která se obvykle používají v technice barvení keratinových vláken.

Okyselovacími činidly mohou být anorganické nebo organické kyseliny, např. kyselina chlorovodíková, orthofosforečná, sírová, karboxylové kyseliny, jako kyselina octová, kyselina vinná, kyselina citrónová, kyselina mléčná, kyseliny sulfonové.

Alkalizačními činidly mohou být např. amoniak, alkalické uhličitany, alkanolaminy, jako např. mono-, di- a trietanolaminy, 2-metyl 2-amino propanol a také jejich deriváty, hydroxidy sodné nebo draselné a směsi vzorce (VIII) :



(VIII)

ve kterém :

W je propylenový zbytek případně substituovaný hydroxylovou skupinou nebo alkylovým radikálem o C_1–C_4 ; R_{37} , R_{38}, R_{39} a R_{40}, identické nebo odlišné, představují atom vodíku, alkylový radikál o C_1 – C_4 nebo hydroxialkyl o C_1 – C_4.

Hotová barvící směs podle vynálezu může rovněž obsahovat různá aditiva, která se běžně užívají ve směsích pro barvení vlasů. Mohou jimi být např. aniontové, kationtové, neiontové, amfoterní, amfionové detergenty nebo jejich směsi, aniontové, kationtové, neiontové, amfoterní, amfionové polymery nebo jejich směsi, anorganická nebo organická zahušťovadla, antioxidanty, enzymy jiné než oxidoreduktázy se dvěma elektrony použité podle vynálezu, jako např. peroxidázy, penetrační činidla, přípravky měnící chování iontů, parfémy, stabilizátory, dispergační činidla, kondicionéry, jako např. těkavé nebo netěkavé, modifikované nebo nemodifikované silikony, filmotvorná činidla, konzervační látky a zakalovadla.

Odborník samozřejmě použije přídavné látky tak, aby nenarušily nebo podstatně nezměnily výhodné vlastnosti hotové barvící směsi podle vynálezu.

Hotová barvící směs podle vynálezu může být provedena v různých formách, např. ve formě roztoku, šamponové pěny, barvícího krému, gelu, případně komprimovaná nebo v jiné formě, která bude vyhovovat určení tohoto přípravku. V tomto případě jsou oxidační barviva a jedna nebo několik oxidoreduktáz se dvěma elektrony součástí téže hotové barvící směsi a v důsledku toho nesmí tato směs obsahovat plynný kyslík, aby nedošlo k předčasné oxidaci oxidačních barviv.

Podstatou vynálezu je také způsob barvení keratinových vláken, zejména lidských vlasů, použitím výše definované hotové barvící směsi.

Tento způsob spočívá v tom, že na vlákna se aplikuje alespoň jedna výše definovaná hotová barvící směs po dobu nezbytnou k vytvoření požadovaného zbarvení, poté se vlasy opláchnou a umyjí případně šampónem, znovu opláchnou a vysuší.

Doba nezbytná k rozvoji a působení barvy na keratinová vlákna je 3 až 60 minut, přesněji 5 až 40 minut.

Podle zvláštního provedení vynálezu tento způsob obsahuje přípravný krok spočívající v odděleném balení jednak směsi (A), která v příslušném mediu obsahuje alespoň jednu bázi oxidace, alespoň jedno přímé kationtové barvivo, a jednak směsi (B), která v příslušném mediu obsahuje alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se dvěma

elektrony za přítomnosti alespoň jednoho donoru pro tento enzym, přičemž při přípravě k barvení a před nanesením na keratinová vlákna se obě směsi spojí.

Podstatou vynálezu je také přípravek složený z několika oddělených částí nebo „barvící souprava", resp. jiný vhodný obal, jehož jedna část obsahuje výše definovanou směs (A) a druhá část výše definovanou směs (B). Součástí takové soupravy může být aplikátor pro nanesení potřebné směsi na vlasy. Takové aplikátory popisuje předkladatel této přihlášky v patentu FR-2 586 913.

Příklady provedení vynálezu

Uvedené příklady jsou ilustrativní a nijak neomezují rozsah vynálezu.

Příklady 1 až 3 složení barvící směsi :

Hotové barvící směsi byly připraveny takto (obsah v gramech) :

Směs	**1**	**2**	**3**
Parafenylendiamin (báze oxidace)	0,7	-	0,36
Přímá kationtová barva červená struktury (V1)	0,6	-	-
Para-aminofenol (báze oxidace)	-	0,187	-
5-N-(β-hydroxietyl)amino 2-metyl fenol (činidlo)	-	0,21	0,36
Přímá kationtová barva oranžová struktury (V4)	-	0,065	-
Přímá katuiontová barva : Basic Red 76 (Arianor Madder Red)	-	-	0,12
Uricase Arthrobacter globiformis – 20 mezinár. jedn.(U.I.)/mg, na trhu od firmy Sigma	1,5	1,5	1,5
Kyselina močová	1,5	1,5	1,5
Společný nosič (*)	(*)	(*)	(*)
Demineralizovaná voda (q.s.p. / dostatečné množství)	100 g	100 g	100 g

(*) : Společný nosič :

- etanol 20,0 g
- Hydroxietylcelulosa prodávaná pod značkou NATROSOL 250 HR® firmou AQUALON 1,0 g
- Alkyl (C_8-C_{10}) polyglukosid v 60% vodném roztoku aktivní látky (M.A) pufrovaný citranem amonným (0,5 %) a prodávaný pod značkou ORAMIX CG110® firmou SEPPIC 8,0 g
- Monoetanolamin (q.s. / dostatečné množství) pH = 9,5

Každá z těchto výše popsaných hotových barvících směsí byla aplikována po dobu 30 minut na prameny vlasů přirozené šedivé barvy s 90 % bílými. Vlasy byly poté opláchnuty, umyty standardním šampónem a poté vysušeny

Vlasy byly zbarveny v odstínech uvedených v tabulce :

PŘÍKLAD	**Získaný odstín**
1	Sytě červený
2	Světlý měděný červený
3	světle fialovo červený

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Hotová barvící směs pro oxidační barvení keratinových vláken, zejména lidských vlasů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v příslušném mediu obsahuje
   - alespoň jednu bázi oxidace.
   - alespoň jedno přímé kationtové barvivo,
   - alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se dvěma elektrony,
   - alespoň jeden donor pro tento enzym.

2. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oxidoreduktázy se dvěma elektrony jsou podle volby pyranooxidázy, glukooxidázy, glycerooxidázy, laktooxidázy, pyruvátoxidázy a ureázy.

3. Směs podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že oxidoreduktázy se dvěma elektrony jsou podle volby ureázy původu živočišného, mikrobielního nebo připravené biotechnologickými postupy.

4. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace jedné nebo několika oxidoreduktáz se dvěma elektrony v hotové barvící směsi je 0,01 až 20 % její celkové hmotnosti.

5. Směs podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace jedné nebo několika oxidoreduktáz se dvěma elektrony v hotové barvící směsi je 0,1 až 5 % její celkové hmotnosti.

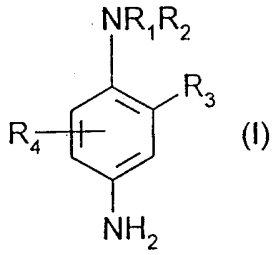
6. Směs podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že donorem (substrátem) pro uvedenou oxidoreduktázu se dvěma elektrony je kyselina močová a její soli.

7. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace jednoho nebo několika donorů v hotové barvící směsi je 0,01 až 20 % její celkové hmotnosti.

8. Směs podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace jednoho nebo několika donorů v hotové barvící směsi je 0,1 až 5 % její celkové hmotnosti.

9. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že bázemi oxidace jsou podle volby parafenylendiaminy, zdvojené báze, para-aminofenoly, othoaminofenoly a heterocyklické báze oxidace.

10. Směs podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že parafenylendiaminy jsou vybrány ze sloučenin vzorce (I) a jejich solí s kyselinou



(I)

ve kterém

R_1 představuje atom vodíku, alkylový radikál o C_1–C_4, monohydroxialkyl o C_1–C_4, polyhydroxialkyl o C_2–C_4, alkoxi(C_1–C_4)alkyl(C_1–C_4), alkyl o C_1–C_4 substituovaný dusíkatou, fenylovou nebo 4´-aminofenolovou skupinou,

R_2 představuje atom vodíku, alkylový radikál o C_1–C_4, monohydroxialkyl o C_1–C_4, polyhydroxialkyl o C_2–C_4, alkoxi(C_1–C_4)alkyl(C_1–C_4) nebo alkyl o C_1–C_4 substituovaný dusíkatou skupinou,

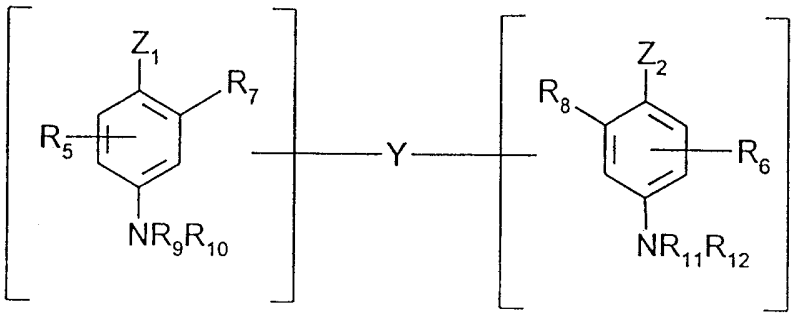
R_3 představuje atom vodíku, atom halogenu, a to atom chloru, bromu, jodu nebo fluoru, alkylový radikál o C_1–C_4, monohydroxialkyl o C_1–C_4, hydroxialkoxi o C_1–C_4, acetylaminoalkoxi o C_1–C_4, mezilaminoalkoxi o C_1–C_4 nebo karbamoyl- aminoalkoxi o C_1–C_4,

R_4 představuje atom vodíku, halogenu nebo alkylový radikál o C_1–C_4.

11. Směs podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že parafenylendiaminy vzorce (I) jsou podle volby parafenylendiamin, paratoluylendiamin, 2-chloro parafenylendiamin, 2,3-dimetyl parafenylendiamin, 2,6-dimetyl parafenylendiamin, 2,6-dietyl parafenylendiamin, 2,5-dimetyl parafenylendiamin, N,N- dimetyl parafenylendiamin,

N,N- dietyl parafenylendiamin, N,N-dipropyl parafenylendiamin, 4-amino N,N-dietyl 3-metylanilin, N,N-bis-(β-hydroxietyl)parafenylendiamin, 4-N,N-bis-(β-hydroxietyl) amino 2-metyl anilin, 4-N,N-bis-(β-hydroxietyl)amino 2-chloro anilin, 2-β-hydroxietyl parafenylendiamin, 2-fluoro parafenylendiamin, 2-izopropyl parafenylendiamin, N-(β-hydroxipropyl) parafenylen- diamin, 2-hydroximetyl parafenylendiamin, N,N-dimetyl 3-metyl parafenylendiamin, N,N-(etyl, β-hydroxietyl) parafenylendiamin, N-(β-dihydroxipropyl) parafenylendiamin, N-(4′-(aminofenyl) parafenylendiamin, N-fenyl parafenylendiamin, 2-β-hydroxietyloxi parafenylendiamin, 2-β-acetylaminoetyloxi parafenylendiamin, N-(β-metoxietyl) parafenylendiamin a jejich soli s kyselinou.

12. Směs podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zdvojené báze jsou vybrány ze sloučenin vzorce (II) a jejich solí s kyselinou



(II)

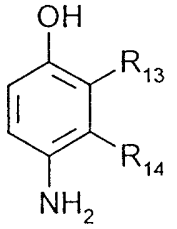
ve kterém

- Z_1 a Z_2, shodné nebo rozdílné, představují hydroxylový radikál nebo $-NH_2$, který může být substituován alkylovým radikálem o C_1-C_4 nebo vazbou Y ,
- vazba Y znázorňuje alkylový lineární nebo rozvětvený řetězec obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, který může být přerušen nebo ukončen jednou nebo několika dusíkatými skupinami a/nebo jedním nebo několika heteroatomy, např. atomy kyslíku, síry nebo dusíku, a případně substituován jedním nebo několika hydroxylovými nebo alkoxilovými radikály o C_1-C_6 ,
- R_5 a R_6 představují atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál o C_1-C_4, monohydroxialkyl o C_1-C_4, polyhydroxialkyl o C_2-C_4, aminoalkyl o C_1-C_4 nebo vazbu Y ,
- R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} a R_{12}, shodné nebo rozdílné, představují atom vodíku, vazbu Y nebo alkylový radikál o C_1-C_4 ,

přičemž je samozřejmé, že sloučeniny vzorce (II) obsahují pouze jedinou vazbu Y na jednu molekulu.

13. Směs podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zdvojenými bázemi vzorce (II) jsou podle volby N,N′-bis-(β-hydroxietyl) N,N′-bis-(4′-aminofenyl)1,3-diamino propanol, N,N′-bis-(β-hydroxietyl) N,N′-bis-(4′-aminofenyl) etylendiamin, N,N′-bis-(4-aminofenyl) tetrametylendiamin, N,N′-bis-(β-hydroxietyl) N,N′-bis-(4-aminofenyl) tetrametylendiamin, N,N′-bis-(4-metyl-aminofenyl) tetrametylendiamin, N,N′-bis-(etyl) N,N′-bis-(4′-amino, 3′-metylfenyl) etylendiamin, 1,8-bis-(2,5-diaminofenoxi)-3,5-dioxaoctan a jejich soli s kyselinou.

14. Směs podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že para-aminofenoly jsou vybrány ze sloučenin vzorce (III) a jejich solí s kyselinou



(III)

ve kterém :

-R_{13} představuje atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál o C_1–C_4, monohydroxialkyl o C_1–C_4, alkoxi(C_1– C_4)alkyl(C_1 – C_4), aminoalkyl o C_1 – C_4 nebo hydroxialkyl(C_1–C_4)aminoalkyl o C_1–C_4,

-R_{14} představuje atom vodíku nebo halogenu, alkylový radikál o C_1–C_4, monohydroxialkyl o C_1–C_4, polyhydroxialkyl o C_2–C_4, aminoalkyl o C_1–C_4, kyanoalkyl o C_1–C_4 nebo alkoxi(C_1–C_4)alkyl(C_1–C_4),

přičemž samozřejmě alespoň jeden z radikálů R_{13} nebo R_{14} představuje atom vodíku.

15. Směs podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že para-aminofenoly vzorce (III) jsou podle volby para-aminofenol, 4-amino 3-metyl fenol, 4-amino 3-fluoro fenol, 4-amino 3-hydroximetyl fenol, 4-amino 2-metyl fenol, 4-amino 2-hydroximetyl fenol, 4-amino 2-metoximetyl fenol, 4-amino 2-aminometyl fenol, 4-amino 2-(β-hydroxietyl aminometyl) fenol, 4-amino 2-fluoro fenol a jejich soli s kyselinou.

16. Směs podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, orthoaminofenoly jsou podle volby 2-amino fenol, 2-amino 5-metyl fenol, 2 amino 6-metyl fenol, 5-acetamido 2-amino fenol a jejich soli s kyselinou.

17. Směs podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že heterocyklickými bázemi jsou podle volby pyridinové deriváty, pyrimidinové deriváty, pyrazolové deriváty, deriváty pyrazolo-pyrimidinové a jejich soli s kyselinou.

18. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace jedné nebo několika bází oxidace v barvící směsi je 0,0005 až 12 % její celkové hmotnosti.

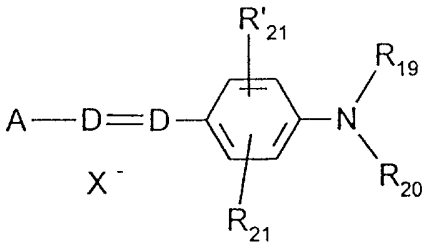
19. Směs podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace jedné nebo několika bází oxidace v barvící směsi je 0,005 až 6 % její celkové hmotnosti.

20. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jedním nebo několika přímými kationtovými barvivy jsou podle volby kationtové amino-antrachinony, kationtové mono- nebo di-azolátky, kationtové naftochinony.

21. Směs podle nároku 20, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jedním nebo několika přímými kationtovými barvivy jsou podle volby chlorid [8-[p-aminofenyl)azol]-7-hydroxi-2-naftyl]trimetylamonia, chlorid 3-[(4-amino-6-bromo-5,8-dihydro-1-hydroxi-8-imino-5-oxo-2naftalenyl)-amino]-N,N,N-trimetyl-benzenaminia, chlorid 7-hydroxi-8-[2-metoxifenyl)azo]-N,N,N-trimetyl-2-naftalenaminia, chlorid [8-[(4-amino-2-nitro-fenyl)azo]-7-hydroxi-2-naftyl]trimetylamonia, chlorid 3-[(4,5-dihydro-3-metyl-5-oxo-1-fenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-N,N,N-trimetyl-benzenaminia.

22. Směs podle kteréhokoli z nároků 1 až 19, vyznačující se tím, že přímá kationtová barviva jsou vybrána

a) ze sloučenin následujícího vzorce (V)



(V)

ve kterém :

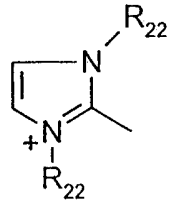
D označuje atom dusíku nebo skupinu –CH,

R_{19} a R_{20}, shodné nebo rozdílné, označují atom vodíku ; alkylový radiál C_1-C_4, který může být substituován radikálem -CN, -OH, $-NH_2$ nebo tvoří s atomem uhlíku benzenového kruhu kyslíkatý nebo dusíkatý heterocyklus, který může být substituován jedním nebo několika alkylovými radikály o C_1-C_4; radikál 4´-aminofenyl,

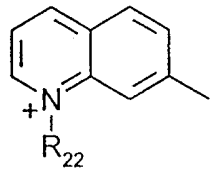
R_{21} a R'_{21}, shodné nebo rozdílné, označují atom vodíku nebo halogenu, kterým může být chlor, brom, jod, a fluor, radikál kyano, alkoxi o C_1-C_4 nebo acetyloxi,

X^- označuje aniont, který je přednostně vybrán mezi chloridem, metylsulfátem a acetátem,

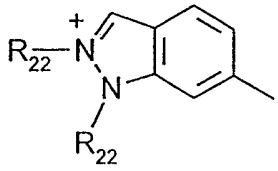
A označuje skupinu vybranou podle následujících struktur A1 až A19



;

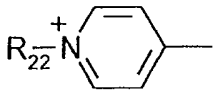


;

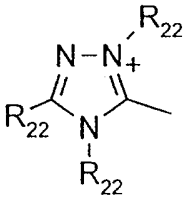


;

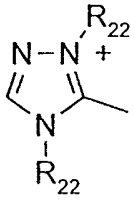
A_1 A_2 A_3



;

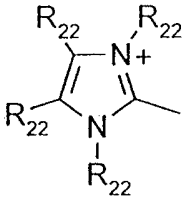


;

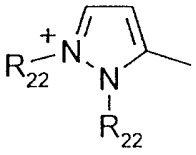


;

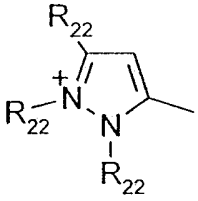
A_4 A_5 A_6



;

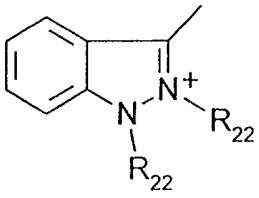


;

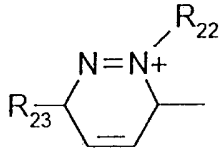


;

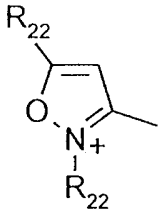
A_7 A_8 A_9



;

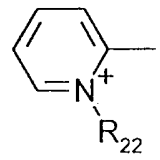


;

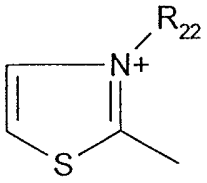


;

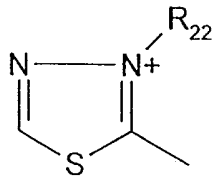
A_{10} A_{11} A_{12}



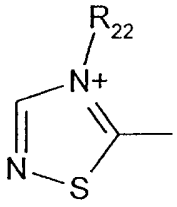
A_{13} ;



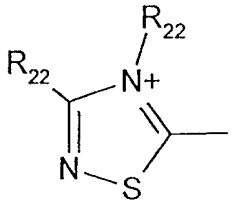
A_{14} ;



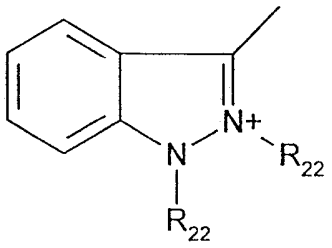
A_{15}



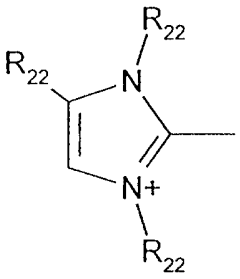
A_{16} ;



A_{17} ;



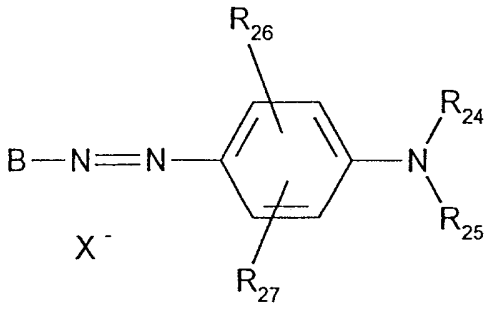
A_{18}



A_{19} ;

ve kterých R_{22} označuje alkylový radikál o C_1-C_4, který může být substituován radikálkem hydroxilovým a R_{23} označuje radikál alkoxi o C_1-C_4,

b) ze sloučenin následujícího vzorce (VI)



(IV)

ve kterém :

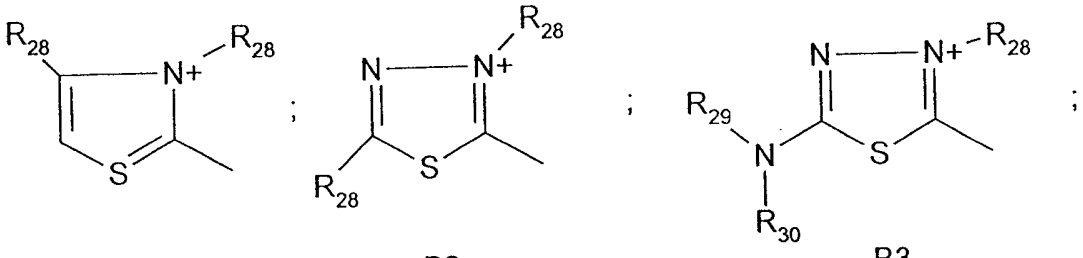
R_{24} označuje atom vodíku nebo alkylový radikál o C_1-C_4 ,

R_{25} označuje atom vodíku, alkylový radikál, který může být substituován radikálem -CN nebo skupinou amino, radikál 4´-aminofenyl nebo tvoří s R_{24} heterocyklus případně kyslíkatý a/nebo dusíkatý, který může být substituován alkylovým radikálem o C_1-C_4,

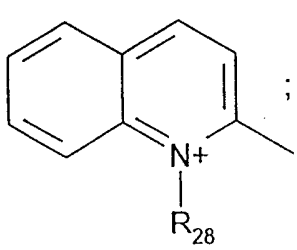
R_{26} a R_{27}, shodné nebo rozdílné, označují atom vodíku, atom halogenu, podle volby brom, chlor, jod nebo fluor, alkylový radikál o C_1-C_4 nebo alkoxi o C_1-C_4, radikál -CN,

X^- označuje aniont, který je přednostně vybrán mezi chloridem, metylsulfátem, acetátem,

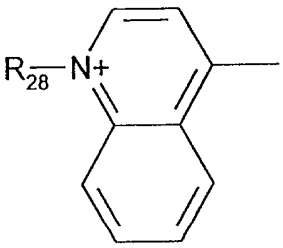
B označuje skupinu vybranou podle následujících struktur B1 až B6

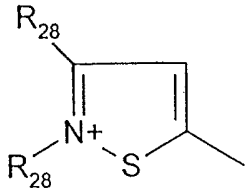


B1 ; B2 ; B3 ;



;



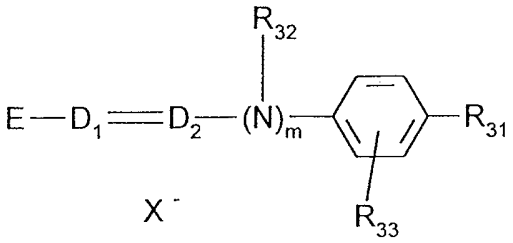


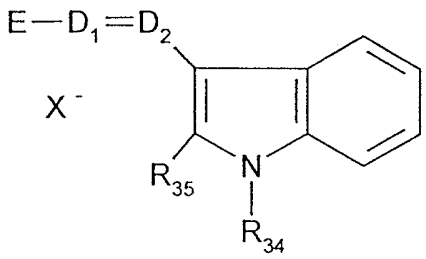
;

B4 B5 B6

ve kterých R_{28} označuje alkylový radikál o C_1-C_4, R_{29} a R_{30}, shodné nebo rozdílné, označují atom vodíku nebo alkylový radikál C_1-C_4,

c) ze sloučenin následujících vzorců (VII) a (VII')





(VII) (VII')

ve kterých :

R_{31} označuje atom vodíku, radikál alkoxi o C_1-C_4, atom halogenu, např. bromu, chloru, jodu nebo fluoru nebo radikál amino,

R_{32} označuje atom vodíku, alkylový radikál C_1-C_4 nebo tvoří s atomem uhlíku benzenového kruhu heterocyklus případně kyslíkatý a/nebo substituovaný jedním nebo několika alkylovými skupinami o C_1-C_4,

R_{33} označuje atom vodíku nebo halogenu, např. bromu, chloru, jodu nebo fluoru,

R_{34} a R_{35}, shodné nebo rozdílné, označují atom vodíku nebo alkylový radikál o C_1-C_4,

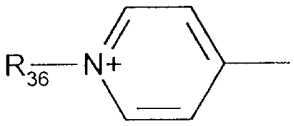
D_1 a D_2, shodné nebo rozdílné, označují atom dusíku a skupinu –CH,

m = 0 nebo 1,

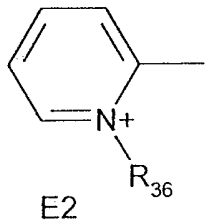
přičemž když R_{31} označuje skupinu amino nesubstituovanou, pak D_1 a D_2 označují současně skupinu –CH a m = 0,

X^- označuje aniont, přednostně vybraný mezi chloridem, metylsulfátem nebo acetátem,

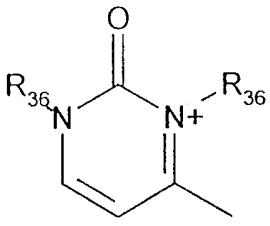
E označuje skupinu vybranou podle následujících struktur E1 až E8



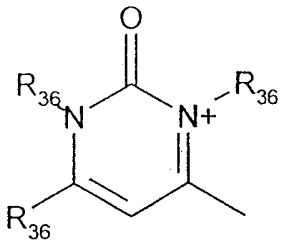
E1 ;



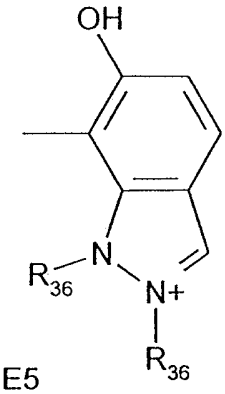
E2 ;



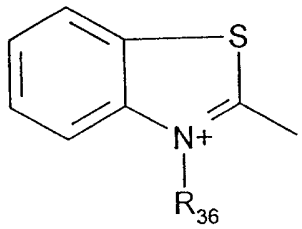
E3 ;



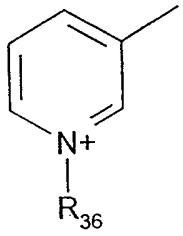
E4 ;



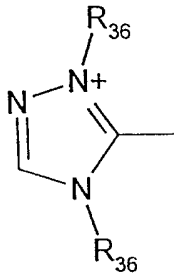
E5



E6



E7

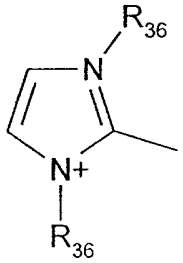


E8

ve kterých R_{36} označuje alkylový radikál o C_1-C_4,

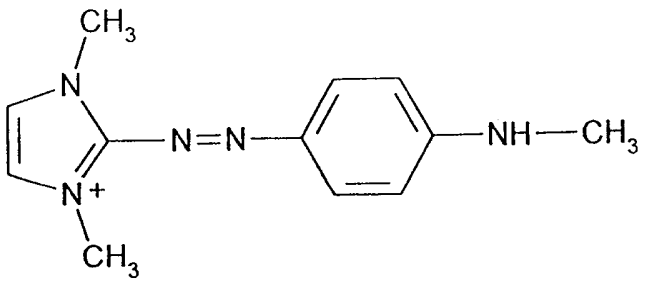
přičemž jestliže m = 0 a když D_1 označuje atom dusíku, pak E může rovněž označovat skupinu následující struktury E9

E9



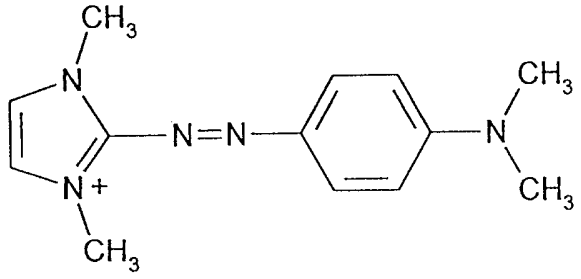
ve které R_{36} označuje alkylový radikál o C_1-C_4.

23. Směs podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že přímá kationtová barviva vzorce (V) jsou vybrána ze sloučenin odpovídajících následujícím strukturám (V1) až (V52)

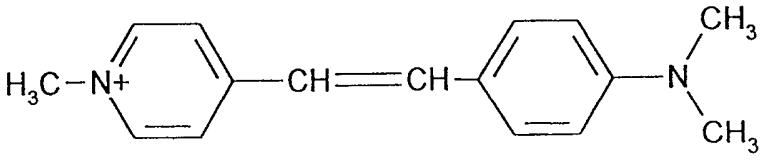


(V1)

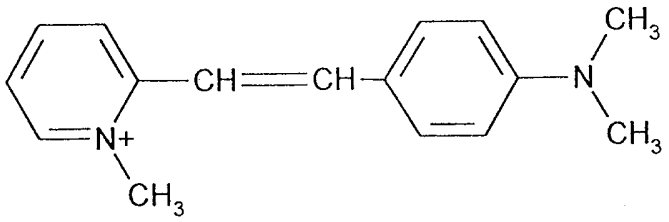
22.12.99



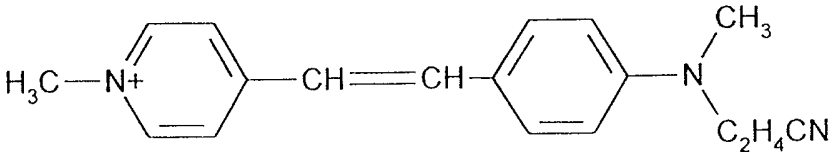
(V2)



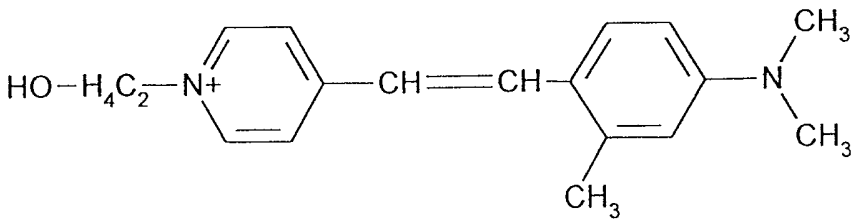
(V3)



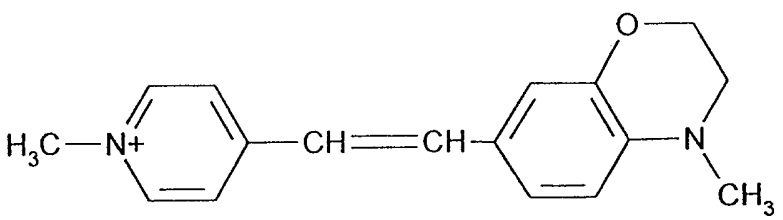
(V4)



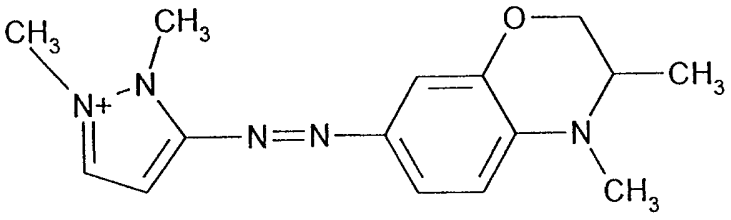
(V5)



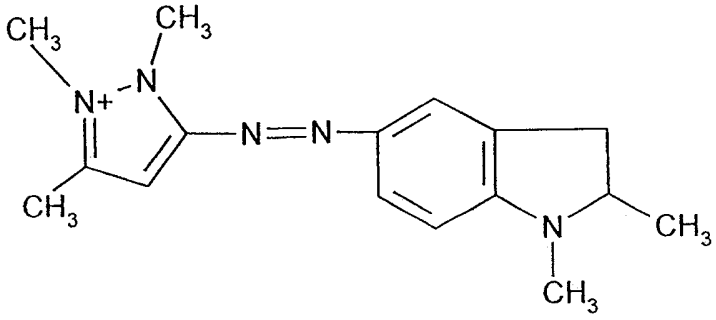
(V6)



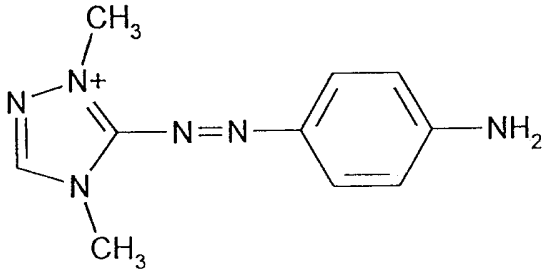
(V7)



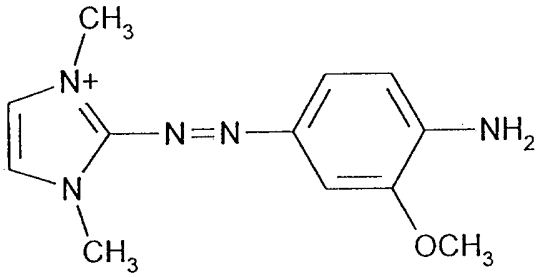
Cl^- (V8)



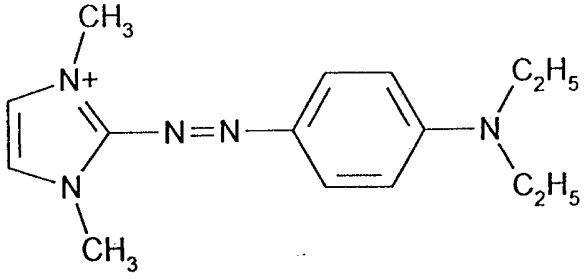
Cl^- (V9)



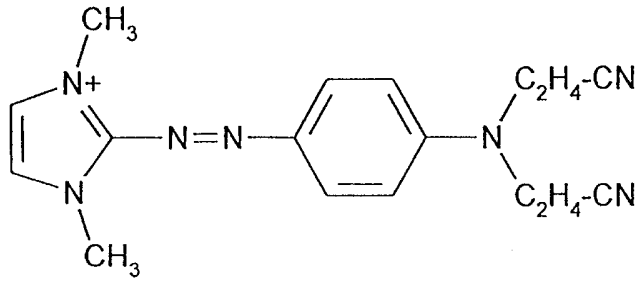
Cl^- (V10)



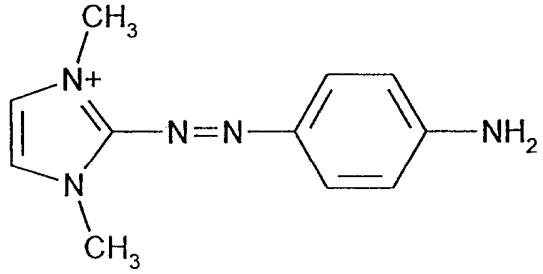
Cl^- (V11)



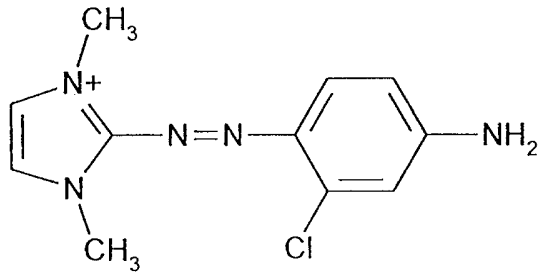
Cl^- (V12)



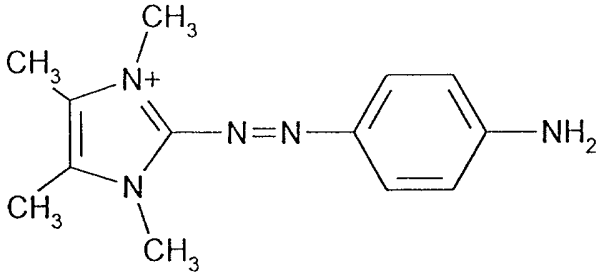
Cl⁻ (V13)



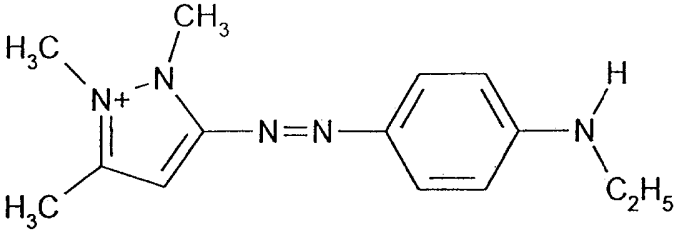
Cl⁻ (V14)



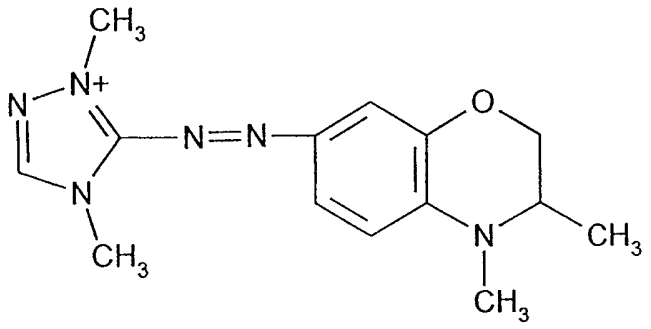
Cl⁻ (V15)



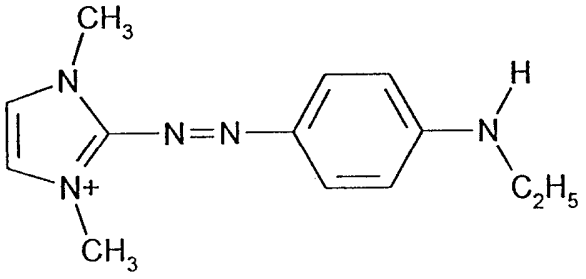
Cl⁻ (V16)



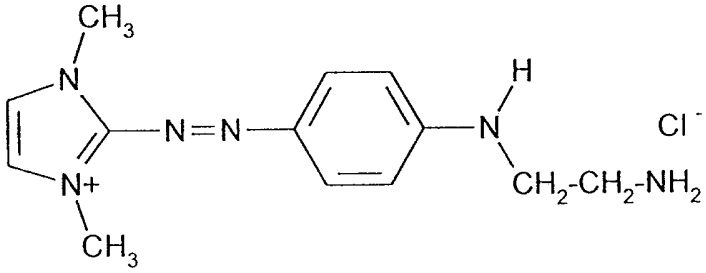
Cl⁻ (V17)



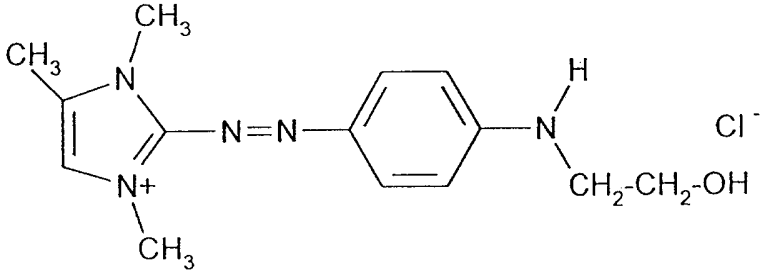
Cl^- (V18)



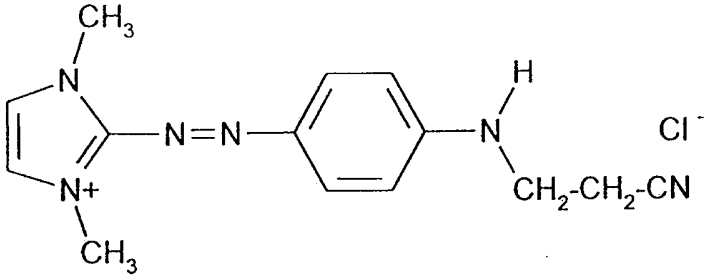
Cl^- (V19)



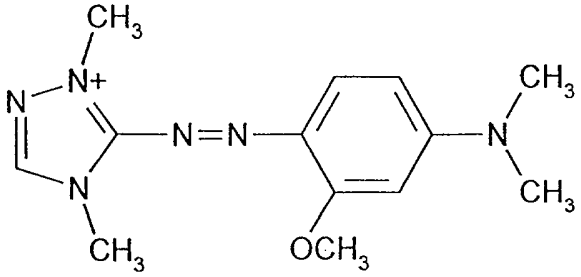
Cl^- (V20)



Cl^- (V21)

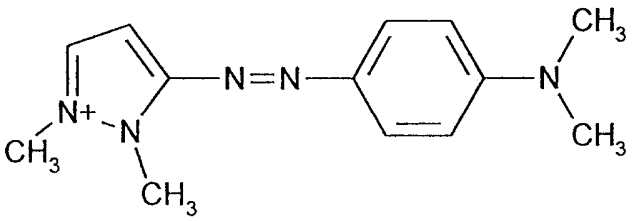


Cl^- (V22)



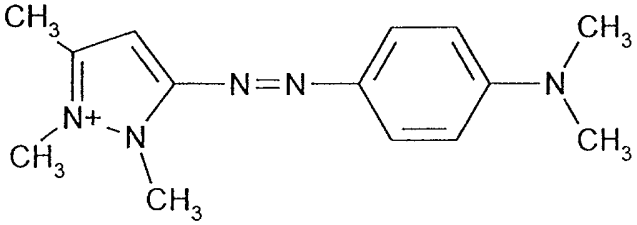
Cl^- (V23)

,



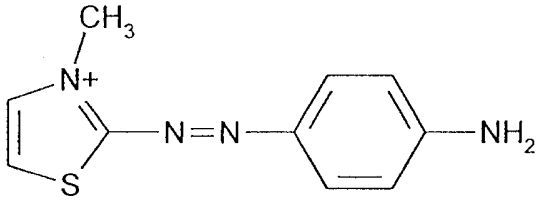
Cl^- (V24)

,



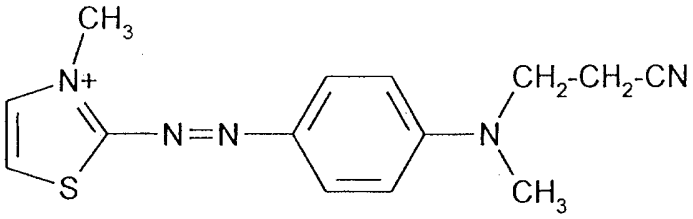
Cl^- (V25)

,



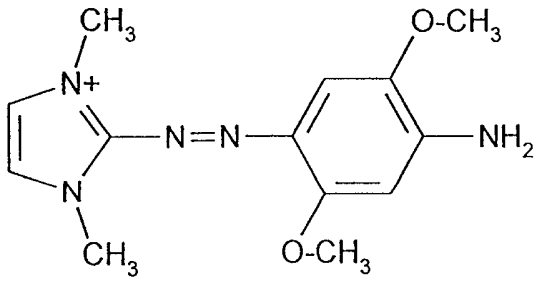
Cl^- (V26)

,

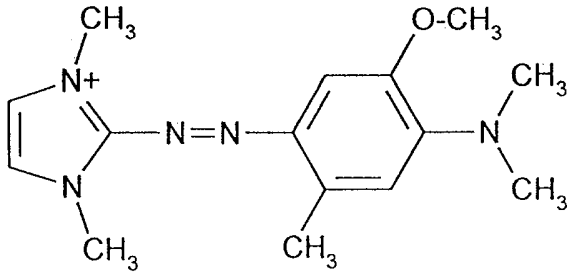


Cl^- (V27)

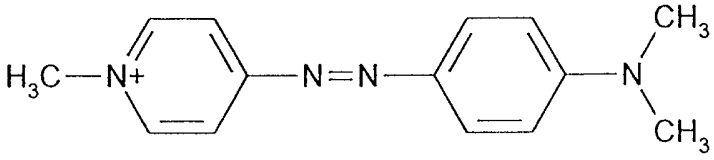
,



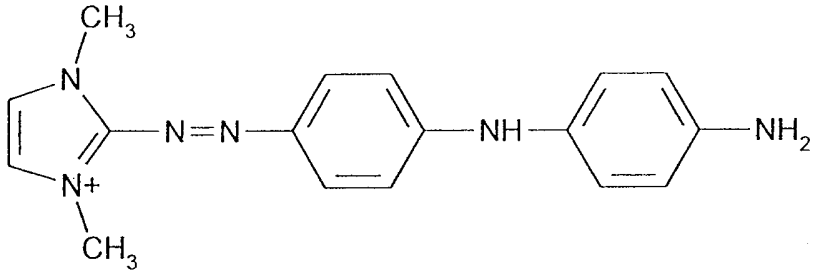
Cl^- (V28)



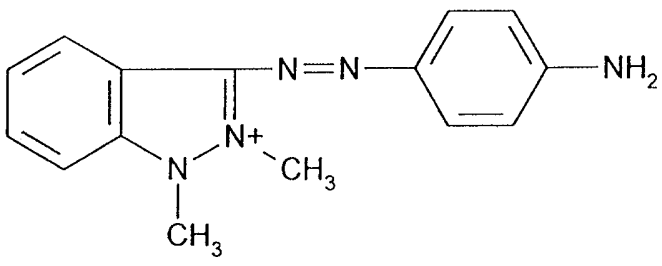
Cl^- (V29)



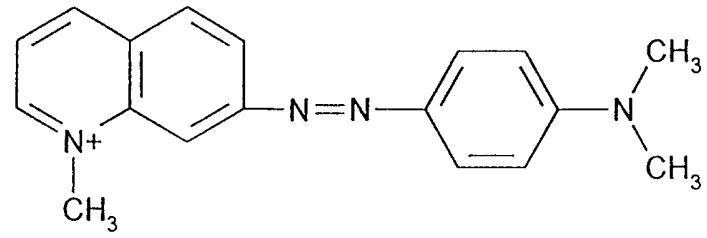
Cl^- (V30)



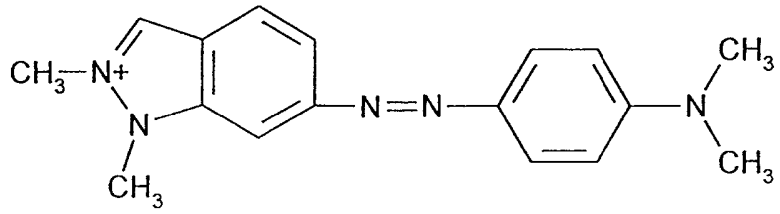
Cl^- (V31)



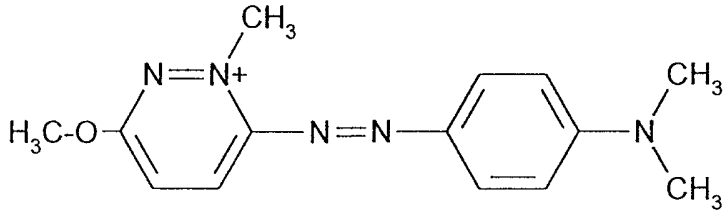
Cl^- (V32)



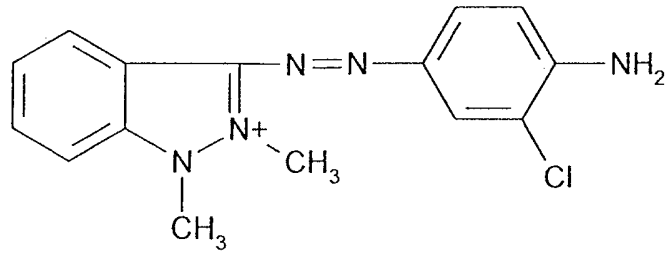
Cl^- (V33)



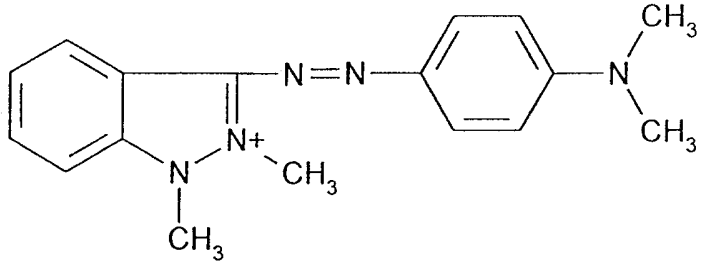
Cl^- (V34)



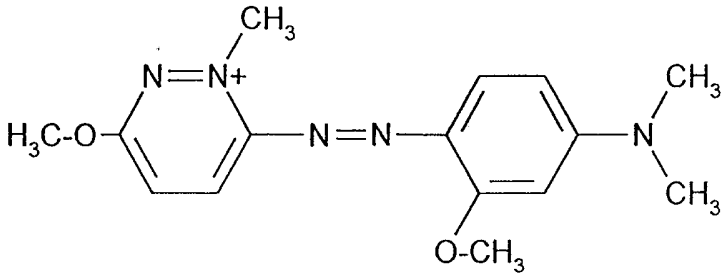
Cl^- (V35)



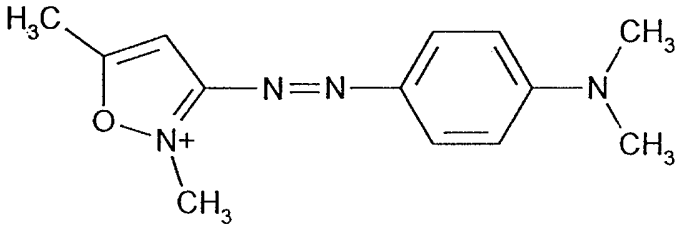
Cl^- (V36)



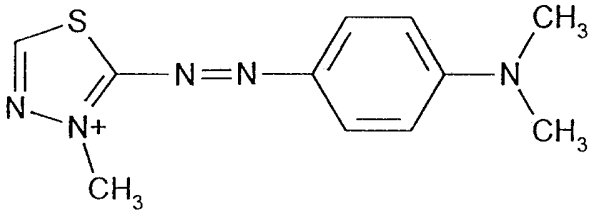
Cl^- (V37)



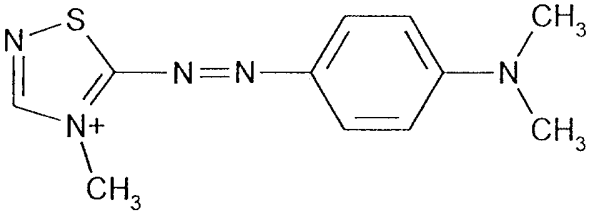
Cl^- (V38)



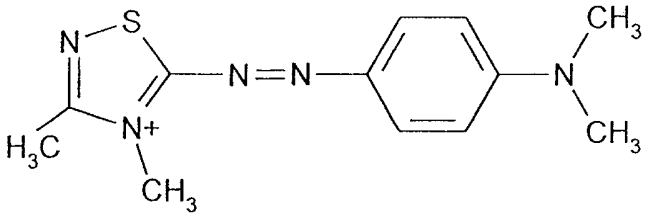
Cl^- (V39)



Cl^- (V40)

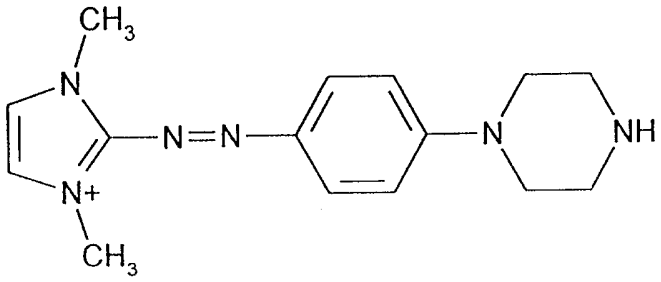


Cl^- (V41)

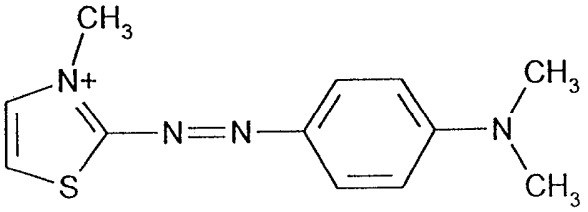


Cl^- (V42)

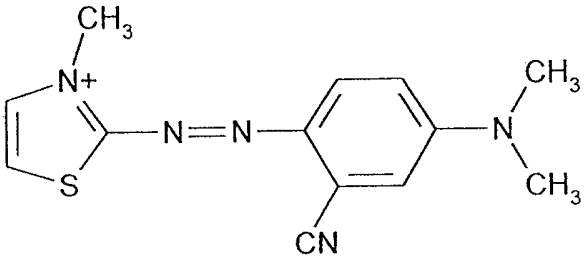
22.12.99



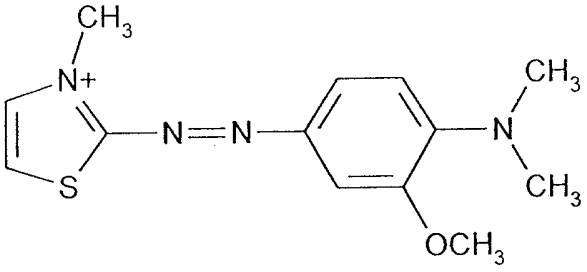
Cl^- (V43)



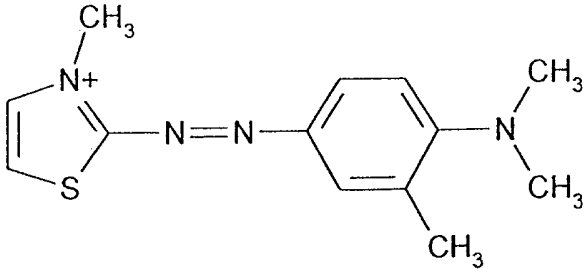
Cl^- (V44)



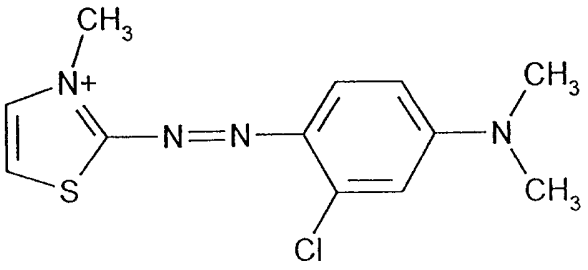
Cl^- (V45)



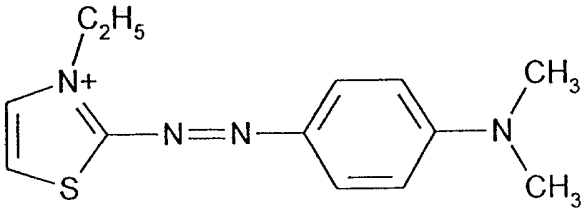
Cl^- (V46)



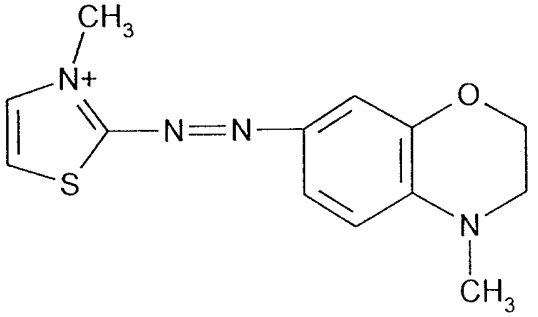
Cl^- (V47)



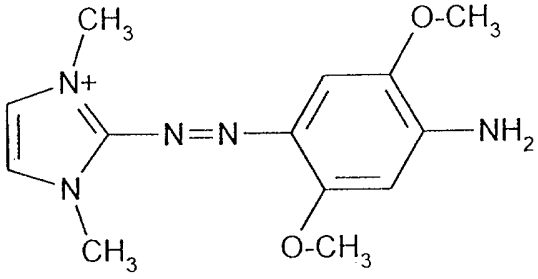
$CH_3SO_4^-$ (V48)



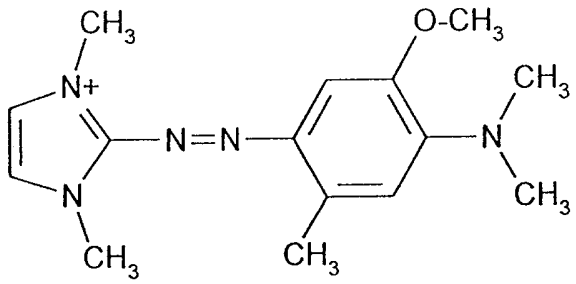
$CH_3SO_4^-$ (V49)



Cl^- (V50)

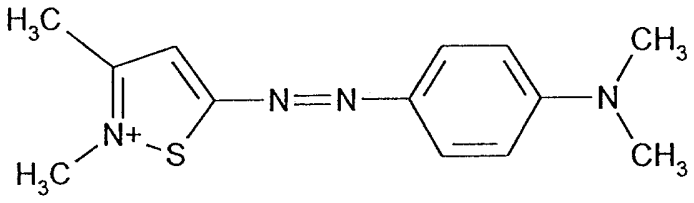


Cl^- (V51)



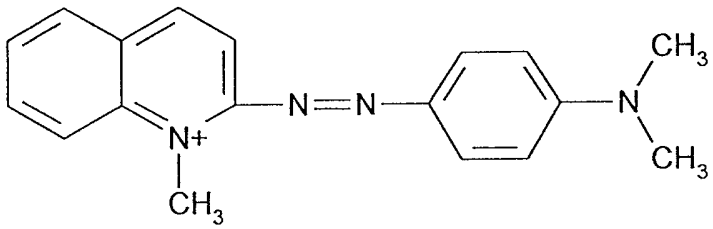
Cl^- (V52)

24. Směs podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že přímá kationtová barviva vzorce (VI) jsou vybrána ze sloučenin odpovídajících následujícím strukturám (VI1) až (VI12)



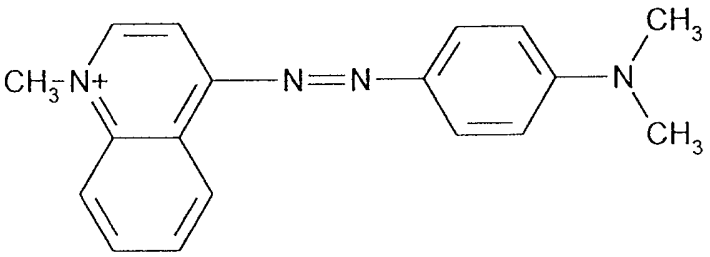
(VI1)

;



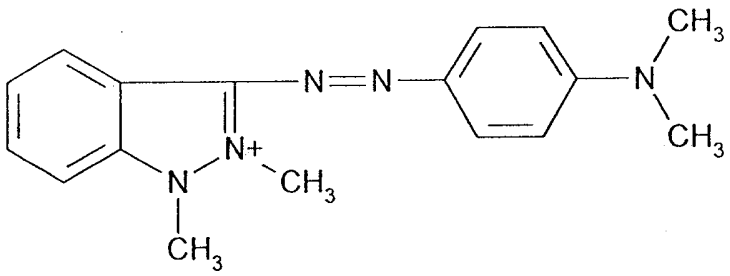
(VI2)

;



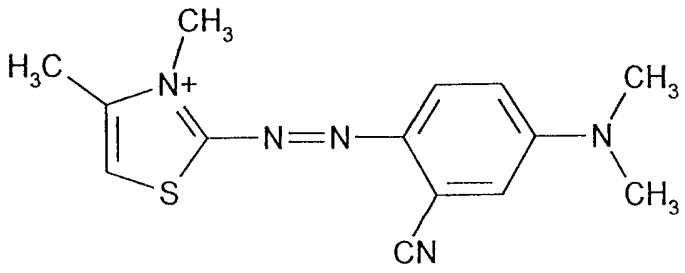
(VI3)

;



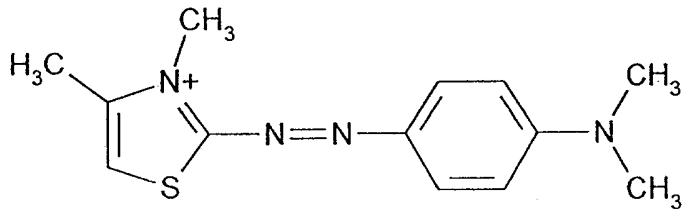
(VI4)

;



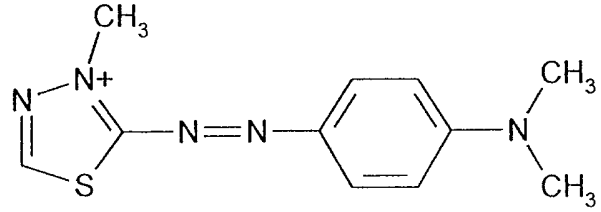
Cl^- (VI5)

;



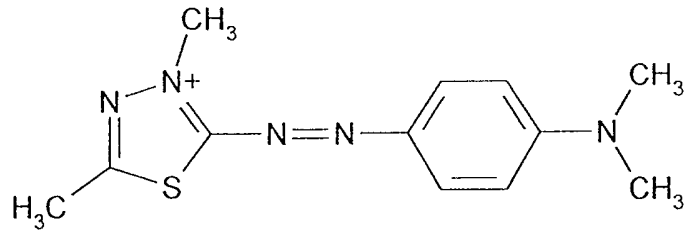
$CH_3SO_4^-$ (VI6)

;



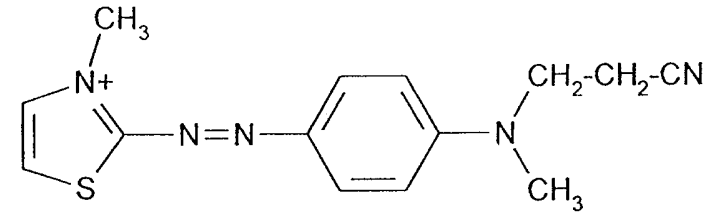
$CH_3SO_4^-$ (VI7)

;



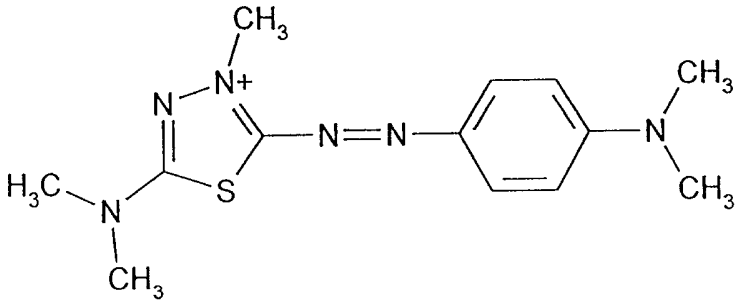
$CH_3SO_4^-$ (VI8)

;



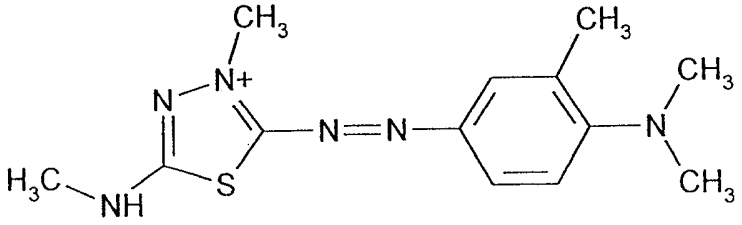
Cl^- (VI9)

;



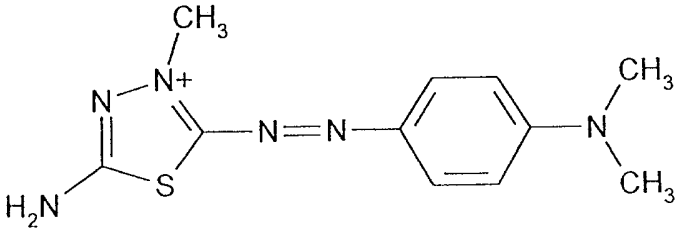
$CH_3SO_4^-$ (VI10)

;



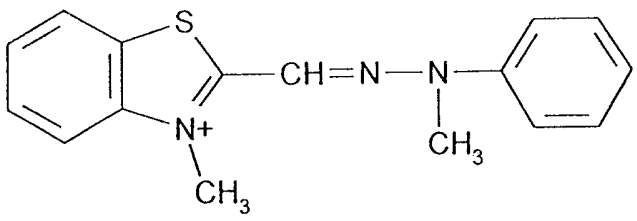
$CH_3SO_4^-$ (VI11)

;



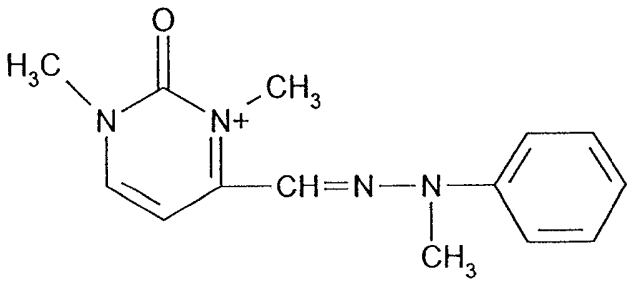
$CH_3SO_4^-$ (VI12)

25. Směs podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že přímá kationtová barviva vzorce (VII) jsou vybrána ze sloučenin odpovídajících následujícím strukturám (VII1) až (VII18)



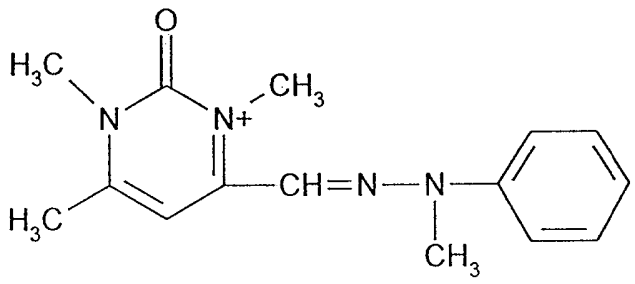
Cl^- (VII1)

;



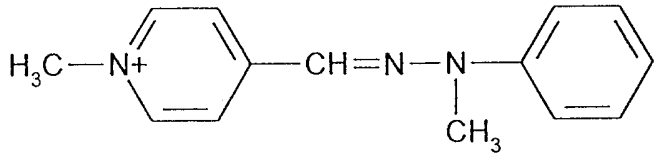
Cl^- (VII2)

;



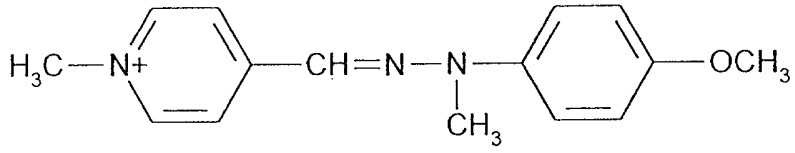
Cl^- (VII3)

;



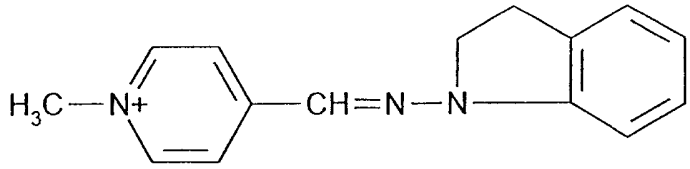
$CH_3SO_4^-$ (VII4)

;



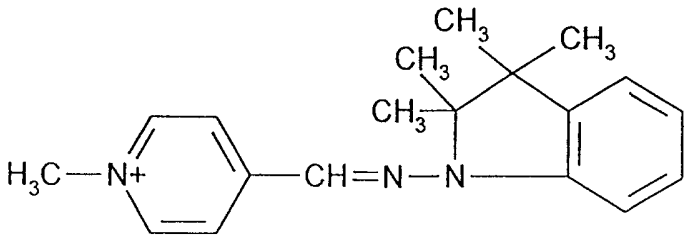
Cl^- (VII5)

;



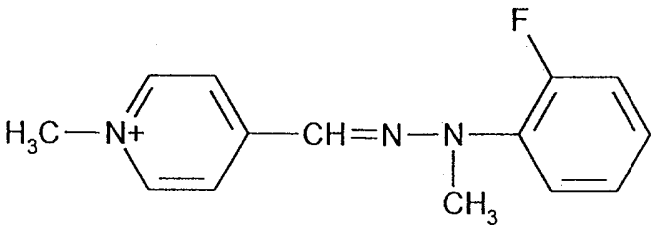
$CH_3SO_4^-$ (VII6)

;



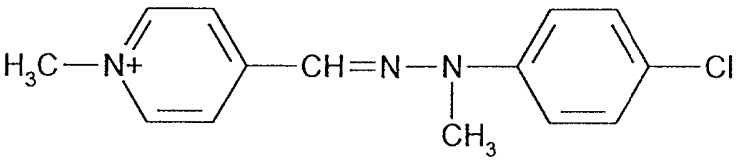
$CH_3SO_4^-$ (VII7)

;



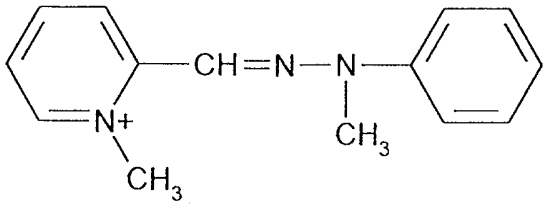
Cl^- (VII8)

;



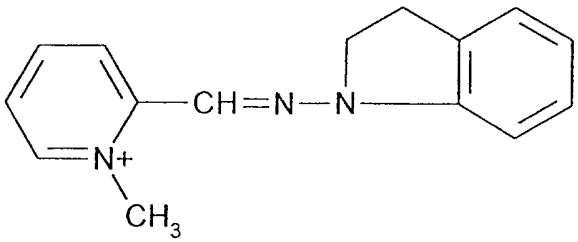
Cl^- (VII9)

;



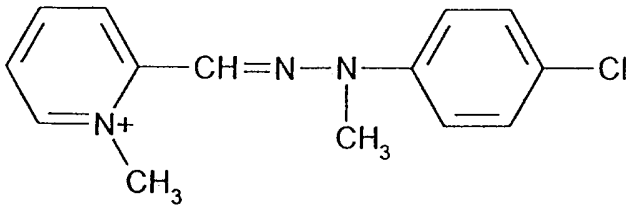
$CH_3SO_4^-$ (VII10)

;



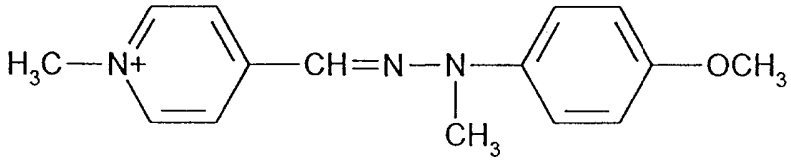
$CH_3SO_4^-$ (VII11)

;

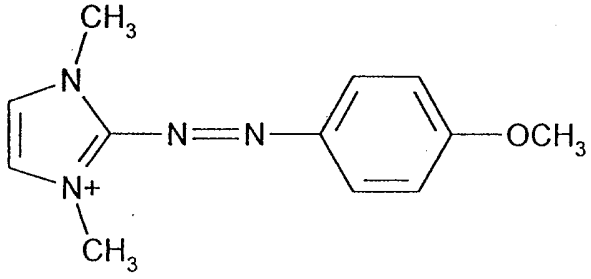


$CH_3SO_4^-$ (VII12)

;

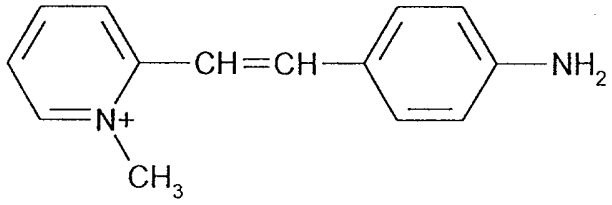


(VII13)



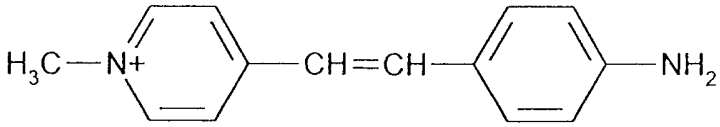
(VII14)

;



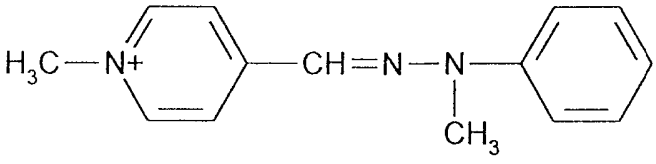
(VII15)

;

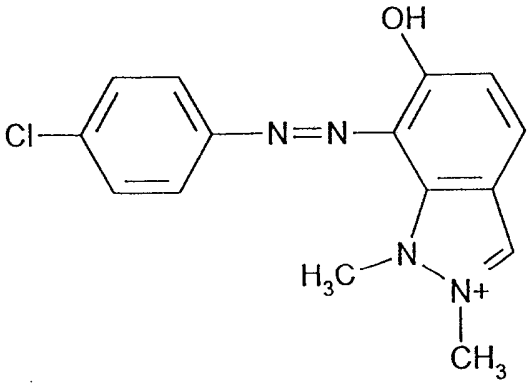


(VII16)

;

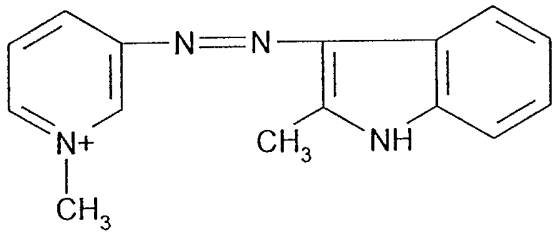


(VII17)



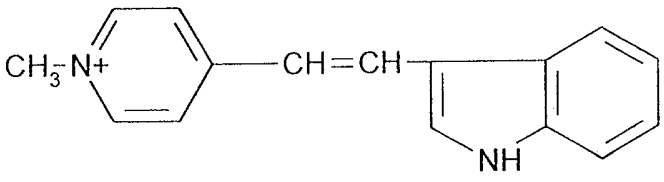
Cl⁻ (VII18)

26. Směs podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že přímá kationtová barviva vzorce (VII′) jsou vybrána ze sloučenin odpovídajících následujícím strukturám (VII′1) až (VII′3)



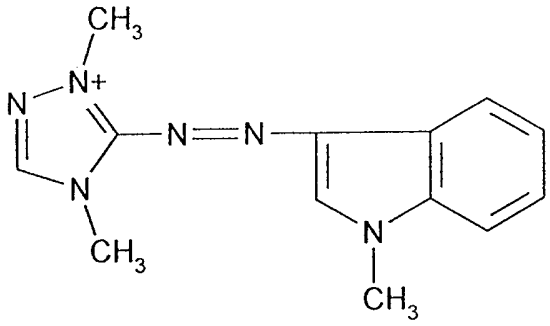
Cl⁻ (VII'1)

;



Cl⁻ (VII'2)

;



Cl⁻ (VII'3)

27. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace jednoho nebo několika přímých kationtových barviv je 0,001 až 10 % celkové hmotnosti hotové barvící směsi.

28. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace jednoho nebo několika přímých kationtových barviv je 0,05 až 5 % celkové hmotnosti hotové barvící směsi.

29. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že soli s kyselinami jsou vybrány mezi chloridy, bromidy, sulfáty a tartráty, laktáty a acetáty.

30. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jejím příslušným mediem je voda nebo směs vody a alespoň jednoho organického rozpouštědla.

31. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že její pH je 5 až 11.

32. Směs podle kteréhokoli z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje alespoň jednu peroxidázu.

33. Způsob barvení keratinových vláken a zejména lidských vlasů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že na vlákna se po dobu nezbytnou k vytvoření požadovaného zbarvení aplikuje alespoň jedna hotová barvící směs vyznačená v kterémkoli z předcházejících nároků.

34. Způsob podle nároku 33, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje přípravný krok spočívající v odděleném balení jednak směsi (A), která v příslušném mediu obsahuje alespoň jednu bázi oxidace, alespoň jedno přímé kationtové barvivo, a jednak směsi (B), která v příslušném mediu obsahuje alespoň jeden enzym typu oxidoreduktázy se

dvěma elektrony za přítomnosti alespoň jednoho donoru pro tento enzym, přičemž při přípravě k barvení a před nanesením na keratinová vlákna se obě směsi spojí.

35. Přípravek složený z několika oddělených částí nebo „barvící souprava“ jejíž jedna část obsahuje směs (A) vyznačenou v nároku 34 a druhá část směs (B), vyznačenou v patentovém nároku 34.