

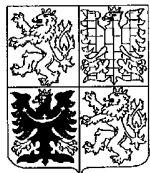
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4874

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.06.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.06.1998 23.07.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19827000 1998/093926**

(33) Země priority: **DE US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.06.2001**
(Věstník č. 6/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/04063**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/66890**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

A 61 K 7/13

(71) Přihlašovatel:

**HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;**

(72) Původce:

**Höffkes Horst, Düsseldorf, DE;
Neuhaus Winifried, Mettmann, DE;
Schumann Klaus, Erkrath, DE;**

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Prostředek pro barvení keratinových látek

(57) Anotace:

Prostředek pro barvení keratinových vláken, zvláště lidských vlasů, který obsahuje indolinový nebo indolový derivát v kombinaci s alespoň jednou aminokyselinou nebo oligopeptidem. Použití tohoto prostředku je možno vrátit zešedlým vlasům přirozenou barvu vlasů. Přitom může být použito vzdušného kyslíku jako jediného oxidačního činidla.

Prostředek pro barvení keratinických vláken

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká prostředku pro barvení keratinických vláken, zvláště lidských vlasů, které obsahují zvláštní meziprodukty barviv indolového nebo indolinového typu a složku pro zintenzivnění barvy a/nebo složku pro dosažení různých barevných odstínů, použití této složky pro zintenzivnění barvy a/nebo dosažení různých barevných odstínů u vybarvení, stejně jako odpovídajících způsobů barvení.

Dosavadní stav techniky

V rámci produktů, které jsou určeny pro kosmetické ošetření lidského těla, mají významnou úlohu prostředky pro změnu barvy vlasů na hlavě nebo dosažení různých barevných odstínů vlasů. Pokud odhlédneme od zesvětlovacích prostředků (Blondiermitteln), které způsobují oxidativní zesvětlení vlasů odbouráváním přirozených vlasových barviv, jsou významné v oboru barvení vlasů již po delší dobu v podstatě dva typy prostředků pro barvení vlasů.

Pro trvanlivá, intenzivní zbarvení s odpovídajícími vlastnostmi z hlediska stálosti, se používají tzv. oxidační barviva. Tato barviva obsahují obvykle meziprodukty oxidačních barviv, tzv. vyvíjecí složky (Entwicklerkomponenten) a vazebné složky (Kupplerkomponenten). Vyvíjecí složky vytvářejí pod vlivem oxidačních prostředků nebo účinkem vzdušného kyslíku vzájemně nebo vazbou s jednou nebo více vazebnými složkami vlastní barviva. Oxidační barviva se sice vyznačují výbornými výsledky barvení, u určitého úzce ohraničeného okruhu osob však mohou mít také nevýhody. Tak například určité meziprodukty barviv mohou u tzv. paraalergiků vést k nežádoucímu

podráždění pokožky. Dále se oxidační barviva vybarvují zpravidla oxidačními prostředky, zejména peroxidem vodíku. To může v případě častějšího používání u osob s citlivými vlasy vést k nepříznivému ovlivnění nebo dokonce poškození vlasové struktury, které potom musí být odstraňováno zvláštními výrobky k péči o vlasy. Nelze také podceňovat počet osob, které v rámci populární diskuse „přírodní látky/chemie“ snižují pokud možno použití chemických výrobků na základě svého osobního postoje.

Pro dočasná zbarvení se obvykle používají barvicí nebo tónovací prostředky, které jako barvicí složku obsahují tzv. přímo působící barviva (Direktzieher). Zde se jedná o molekuly barviv, které se nanášejí přímo na vlasy a pro vytvoření barvy již nepotřebují oxidační proces. K těmto barvivům patří například henna, která je již známa ze starověku jako barvivo pro barvení těla a vlasů.

Protože u obou způsobů barvení vznikají v očích mnoha spotřebitelů určité negativní asociace spojené s „umělostí“, klade se v poslední době velký důraz na nový způsob barvení. Při tomto způsobu barvení se na vlasy nanášejí meziprodukty přírodního vlasového barviva melaninu a působením oxidačního procesu vytvářejí ve vlasech prakticky přírodně identická barviva. Takový způsob, využívající 5,6-dihydroxyindolinu jako meziproduktu barviva, byl popsán v EP-B1-530 229. Při použití prostředků obsahujících 5,6-dihydroxyindolin, zvláště při vícenásobném použití, je možné vrátit lidem se zešedlými vlasy přirozenou barvu vlasů. Vybarvení může přitom probíhat působením vzdušného kyslíku jako jediného oxidačního prostředku, takže není nutné používat žádná další oxidační činidla.

Za uvedených podmínek však lze uspokojivých výsledků dosáhnout pouze u těch osob, které před „zešednutím“ měly vlasy barvy střední blond až tmavě hnědá. Proto nechyběly pokusy modifikovat tento nový způsob barvení tak, aby bylo možno vrátit

původní barvu vlasů osobám, které měly původně červenou a zvláště tmavou až černou barvu vlasů.

Jednou z možností pro dosažení tmavších až černých barevných tónů, zvláště takových barevných odstínů, které odborníci označují jako „matné“, je předmět německé patentové přihlášky 197 32 975.6, na kterou se zde zvláště z hlediska uvedeného stavu techniky výslovně poukazuje. Řešení navrhované v citované přihlášce spočívá v přidavku obvyklých vazebných složek. Vybarvení sice může probíhat i samostatným použitím vzdušného kyslíku, doporučuje se však s výhodou použití alespoň jednoho dalšího oxidačního činidla.

Na základě již výše uvedených výhrad řady spotřebitelů však stále trvá potřeba prostředku, který obnoví u osob se zešedivělými vlasy přirozenou barvu vlasů i v oblasti tmavých až černých vlasů, aniž by bylo nutno používat čistě syntetických složek barviv a jiných oxidačních prostředků, než je vzdušný kyslík.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že uvedený úkol je možno vyřešit použitím prostředku, který vedle známých meziproductů barviv indolového nebo indolinového typu obsahuje alespoň jednu aminokyselinu nebo oligopeptid.

Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu jsou proto prostředky pro barvení keratinických vláken, zvláště lidských vlasů, které obsahují meziproduct barviva zvolený ze skupiny indolinových derivátů a indolových derivátů, které dále obsahují alespoň jednu aminokyselinu nebo oligopeptid.

Aminokyseliny ve smyslu vynálezu jsou takové látky, které obsahují alespoň jednu aminoskupinu a alespoň jednu skupinu -COOH nebo -SO₃H.

Výhodné aminokyseliny jsou aminokarboxylové kyseliny, zvláště α -aminokarboxylové kyseliny a ω -aminokarboxylové kyseliny. Mezi α -aminokyselinami jsou zvláště výhodné arginin, lysin, ornithin a histidin.

Aminokyseliny mohou být do prostředků podle předkládaného vynálezu přidávány s výhodou ve volné formě. Je však také možné přidávat aminokyseliny ve formě soli. Výhodné soli jsou sloučeniny s halogenovodíkovými kyselinami, zvláště hydrochloridy a hydrobromidy.

Zcela zvláště výhodou aminokyselinou je arginin, zejména ve volné formě, ale také ve formě hydrochloridu.

Vynález samozřejmě zahrnuje také prostředky, které obsahují dvě nebo více aminokyselin nebo oligopeptidů. Přitom jsou výhodné kombinace argininu s další aminokyselinou nebo oligopeptidem.

Aminokyseliny mohou být dále používány také ve formě oligopeptidů a hydrolyzátů proteinů, pokud je zajištěno, že obsahují požadovaná množství sloučenin, které odpovídají definici aminokyselin podle vynálezu. V této souvislosti lze poukázat na zveřejněnou přihlášku DE-OS 22 15 303, na kterou se tímto výslovně odkazuje.

Prostředky podle předkládaného vynálezu obsahují aminokyselinu, popřípadě oligopeptid, s výhodou v množstvích 0,1 až 10 % hmotnostních, zvláště 1 až 4 % hmotnostní, vztaženo na prostředek jako celek.

U barviv na vlasy, zvláště pokud se vybarvení provádí oxidačním způsobem, například vzdušným kyslíkem nebo jinými oxidačními prostředky jako peroxid vodíku, se obvykle nastavují hodnoty pH do slabě kyselé až alkalické oblasti, tzn. na hodnoty pH v rozmezí přibližně 5 až 11. K tomuto účelu obsahují barviva alkalizační prostředek, obvykle hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, amoniak nebo organické aminy.

Podle zvláštního provedení předkládaného vynálezu slouží

aminokyselina nebo oligopeptid nejen pro tvorbu vybarvení, ale také přebírá, alespoň částečně, funkci alkalizačního prostředku. V rámci tohoto provedení se proto s výhodou používají takové aminokyseliny a oligopeptidy, jejichž roztoky ve vodě s koncentrací 2,5 % hmotnostních mají hodnotu pH 9 a vyšší. Takovou aminokyselinou je s výhodou používáný arginin. V rámci tohoto provedení se další alkalizační prostředek s výhodou volí ze skupiny monoethanolamin, monoisopropanolamin, 2-amino-2-methyl-propanol, 2-amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-amino-2-methyl-butanol a triethanolamin a ze skupiny alkalických hydroxidů a hydroxidů kovů alkalických zemin. V této skupině jsou zvláště výhodné monoethanolamin, triethanolamin, stejně jako 2-amino-2-methylpropanol a 2-amino-2-methyl-1,3-propan-diol. V tomto provedení je také výhodné použití ω -aminokyselin, jako je kyselina ω -aminokapronová, jako alkalizačních prostředků.

Zvláště výhodné vlastnosti byly zjištěny u prostředků, ve kterých jsou přítomny oligopeptid a další alkalizační prostředek v poměru 1 : 5 až 5 : 1. Jako zvláště výhodné se ukázaly hmotnostní poměry 1 : 2 až 2 : 1.

Jako další nezbytnou složku obsahují prostředky podle vynálezu meziprodukt barviva indolového nebo indolinového typu.

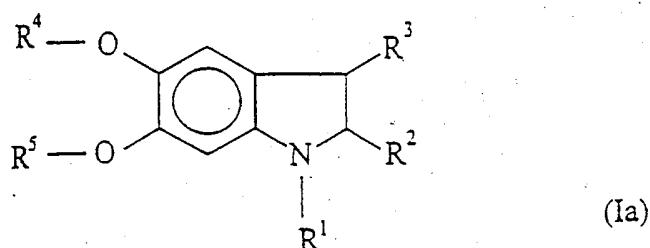
S výhodou se podle vynálezu používá takových indolů a indolinů, které obsahují alespoň jednu hydroxylovou nebo aminovou skupinu, s výhodou jako substituent ja šestičlenném kruhu. Tyto skupiny mohou nést další substituenty, například ve formě etherace nebo esterifikace hydroxylové skupiny nebo alkylace aminové skupiny.

Zvláště výhodné jsou sloučeniny obsahující dvě tyto skupiny, zvláště dvě hydroxylové skupiny, z nichž jedna nebo obě mohou být etherovány nebo esterifikovány.

Podle vynálezu jsou zvláště výhodné meziprodukty barviv, které jsou deriváty indolinů jako je 5,6-dihydroxyindolin, N-methyl-5,6-

-dihydroxyindolin, N-ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-butyl-5,6-dihydroxyindolin, kyselina 5,6-dihydroxyindolin-2-karboxylová, 4-, 6- a 7-hydroxyindolin, 6-aminoindolin a 4-aminoindolin.

Zcela zvláště výhodné jsou deriváty 5,6-dihydroxyindolinů vzorce (Ia)



ve kterých nezávisle na sobě

R^1 znamená atom vodíku, C_1 - C_4 -alkylovou skupinu nebo C_1 - C_4 -hydroxyalkylovou skupinu,

R^2 je atom vodíku nebo skupina $-COOH$, přičemž skupina $-COOH$ může také být ve formě soli s fyziologicky přijatelným kationtem,

R^3 znamená atom vodíku nebo C_1 - C_4 -alkylovou skupinu,

R^4 je atom vodíku, C_1 - C_4 -alkylová skupina nebo skupina $-CO-R^6$, ve které

R^6 znamená C_1 - C_4 -alkylovou skupinu, a

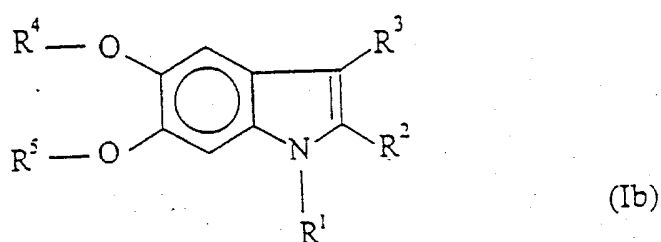
R^5 má význam skupin uvedených u R^4 ,

nebo jejich fyziologicky přijatelná sůl s organickými nebo anorganickými kyselinami.

Výhodnými zástupci těchto sloučenin jsou 5,6-dihydroxyindolin, N-methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-butyl-5,6-dihydroxyindolin. Zcela zvláště výhodnou sloučeninou je 5,6-dihydroxyindolin.

Podle vynálezu zvláště výhodné indoly jsou 5,6-dihydroxyindol, N-methyl-5,6-dihydroxyindol, N-ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-propyl-5,6-dihydroxyindol, N-butyl-5,6-dihydroxyindol, kyselina 5,6-dihydroxyindol-2-karboxylová, 4-, 6- a 7-hydroxyindol, 6-aminoindol a 4-aminoindol.

Zcela zvláště výhodné jsou deriváty 5,6-dihydroxyindolů vzorce (Ib),



ve kterých nezávisle na sobě

- R^1 je atom vodíku, C_1 - C_4 -alkylová skupina nebo C_1 - C_4 -hydroxyalkylová skupina,
- R^2 je atom vodíku nebo skupina $-COOH$, přičemž skupina $-COOH$ může být také ve formě soli s fyziologicky přijatelným kationtem,
- R^3 znamená atom vodíku, nebo skupinu C_1 - C_4 -alkyl,
- R^4 je atom vodíku, C_1 - C_4 -alkylová skupina nebo skupina $-CO-R^6$, ve které
- R^6 znamená C_1 - C_4 -alkylovou skupinu, a
- R^5 má význam skupin uvedených u R^4 ,
nebo jejich fyziologicky přijatelná sůl s organickými nebo anorganickými kyselinami.

Výhodnými zástupci těchto sloučenin podle vynálezu jsou 5,6-dihydroxyindol, N-methyl-5,6-dihydroxyindol, N-ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-propyl-5,6-dihydroxyindol, N-butyl-5,6-dihydroxyindol.

Zcela zvláště výhodnou sloučeninou je 5,6-dihydroxyindol.

Indolinové a indolové deriváty obsažené v prostředcích podle předkládaného vynálezu mohou být přítomny jak ve formě volných bází, tak i ve formě svých fyziologicky přijatelných solí s anorganickými nebo organickými kyselinami, například ve formě hydrochloridů, sulfátů a hydrobromidů.

Indolové nebo indolinové deriváty jsou v prostředcích podle předkládaného vynálezu přítomny obvykle v množstvích 0,05 až 10 % hmotnostních, s výhodou 0,2 až 5 % hmotnostních.

Předkládaný vynález ovšem také zahrnuje prostředky, které obsahují více než jeden indolinový nebo indolový derivát nebo směsi indolinových a indolových derivátů.

Podle zvláště výhodného provedení neobsahují prostředky podle vynálezu kromě uvedených indolů a indolinů žádná další barviva nebo meziprodukty barviv.

V principu však není stejně tak vyloučeno společné použití dalších složek barviv nebo meziproduktů barviv.

V rámci provedení s těmito dalšími sloučeninami jsou výhodné následující látky:

Výhodné vyvíjecí složky:

p-fenylendiamin, p-toluyldiamin, p-aminofenol, o-aminofenol, 1-(2'-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzen, N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-fenylendiamin, 2-(2,5-diaminofenoxy)-ethanol, 1-fenyl-3-karboxyamido-4-amino-5-pyrazolon, 4-amino-3-methylfenol, 2,4,5,6-tetraaminopyrimidin, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-hydroxyethylaminomethyl-4-aminofenol, 4-amino-2-((diethylamino)-methyl)-fenol, 4,4'-diaminodifenylamin, 4-amino-3-fluorfenol, 2-aminomethyl-4-aminofenol, 2-hydroxymethyl-4-aminofenol, bis-

-(2-hydroxy-5-aminofenyl)-methan, 1,4-bis-(4-aminofenyl)-
-diazacykloheptan, 1,3-bis(N-(2-hydroxyethyl)-N-(4-aminofenyl-
-amino))-2-propanol, 4-amino-2-(2-hydroxyethoxy)-fenol a 4,5-
-diaminopyrazolové deriváty podle EP 0 740 741, popř.
WO 94/08970, jako je například 4,5-diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-
-pyrazol.

Zvláště výhodné vyvíjecí složky jsou:

p-fenylendiamin, p-toluylendiamin, p-aminofenol, 1-(2'-
-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzen, 4-amino-3-methylfenol, 4-
-amino-2-((diethylamino)-methyl)-fenol, 2,4,5,6-tetraamino-
-pyrimidin, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin a 4-hydroxy-2,5,6-
triaminopyrimidin.

Výhodné vazebné složky jsou:

- m-aminofenol a jeho deriváty, jako například 5-amino-2-
-methylfenol, 5-(3-hydroxypropylamino)-2-methylfenol, 3-amino-
-2-chlor-6-methylfenol, 2-hydroxy-4-aminofenoxyethanol, 3-
-amino-6-methoxy-2-methylaminofenol, 2,6-dimethyl-3-amino-
-fenol, 3-trifluoracetylamino-2-chlor-6-methylfenol, 5-amino-4-
-chlor-2-methylfenol, 5-amino-4-methoxy-2-methylfenol, 5-(2'-
-hydroxyethyl)-amino-2-methylfenol, 3-(diethylamino)-fenol, N-
-cyklopentyl-3-aminofenol, 1,3-dihydroxy-5-(methylamino)-
-benzen, 3-(ethylamino)-4-methylfenol a 2,4-dichlor-3-
-aminofenol,
- o-aminofenol a jeho deriváty,
- m-diaminobenzen a jeho deriváty, jako například 2,4-
-diaminofenoxyethanol, 1,3-bis-(2,4-diaminofenoxy)-propan, 1-
-methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzen, 1,3-bis-(2,4-
-diaminofenyl)-propan, 2,6-bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methyl-
-benzen a 1-amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzen,

- o-diaminobenzen a jeho deriváty, jako například kyselina 3,4-diaminobenzoová a 2,3-diamino-1-methylbenzen,
- di-, popřípadě trihydroxybenzenové deriváty, jako například resorcin, resorcinmonomethylether, 2-methylresorcin, 5-methylresorcin, 2,5-dimethylresorcin, 2-chlorresorcin, 4-chlorresorcin, pyrogallol a 1,2,4-trihydroxybenzen,
- pyridinové deriváty, jako například 2,6-dihydroxypyridin, 2-amino-3-hydroxypyridin, 2-amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 2,6-dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-diaminopyridin, 2,3-diamino-6-methoxypyridin a 3,5-diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- deriváty naftalenu, jako například 1-naftol, 2-methyl-1-naftol, 2-hydroxymethyl-1-naftol, 2-hydroxyethyl-1-naftol, 1,5-dihydroxynaftalen, 1,6-dihydroxynaftalen, 1,7-dihydroxynaftalen, 1,8-dihydroxynaftalen, 2,7-dihydroxynaftalen a 2,3-dihydroxynaftalen,
- morfolinové deriváty, jako například 6-hydroxybenzomorfolin a 6-aminobenzomorfolin,
- chinoxalinové deriváty, jako například 6-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- pyrazolové deriváty, jako například 1-fenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- indolové deriváty, jako například 4-hydroxyindol, 6-hydroxyindol a 7-hydroxyindol,
- methylendioxybenzenové deriváty, jako například 3,4-methylendioxyfenol, 1-hydroxy-3,4-methylendioxybenzen, 1-amino-3,4-methylendioxybenzen a 1-(2'-hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzen.

Zvláště výhodné vazebné složky:

- 1-naftol, 1,5-, 2,7- a 1,7-dihydroxynaftalen, 3-aminofenol, 5-amino-2-methylfenol, 2-amino-3-hydroxypyridin, resorcin, 4-chlorresorcin, 2-chlor-6-methyl-3-aminofenol, 2-methylresorcin, 5-methylresorcin, 2,5-dimethylresorcin, 2,6-dihydroxy-3,4-di-aminopyridin.

Výhodnými přímo působícími barvivy jsou sloučeniny známé pod mezinárodním označením, popřípadě obchodními názvy, například: HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 a Basic Brown 17, a kyselina 4-amino-2-nitrodifenylamin-2'-karboxylová, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, hydroxyethyl-2-nitrotoluidin, kyselina pikraminová, 2-amino-6-chlor-4-nitrofenol, kyselina 4-ethylamino-3-nitrobenzoová a 2-chlor-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitro-benzen.

Výhodnými přímo působícími barvivy jsou také v přírodě se vyskytující barviva jako například henna červená, henna neutrální, henna černá, heřmánkové květy, santalové dřevo, černý čaj, krušinová kůra, šalvěj, modré dřevo, mořena barvířská, catechu, sedre a alkanový prášek.

Přitom není nutné, aby meziprodukty oxidačních barviv nebo přímo působící barviva byly vždy jednotlivými sloučeninami. Prostředky pro barvení vlasů podle předkládaného vynálezu mohou navíc obsahovat v závislosti na způsobech výroby jednotlivých barviv menší množství ještě dalších složek, pokud tyto složky nepříznivým způsobem neovlivňují výsledky barvení nebo pokud nemusí být vyloučeny z jiných důvodů, například toxikologických.

Co se týče barviv použitelných v barvicích a tónovacích prostředcích na vlasy podle vynálezu, je třeba dále výslovně upozornit na monografii Ch. Zviak, The Science of Hair Care, kapitola 7 (str. 248

- 250; přímo působící barviva) a kapitola 8, str. 264 - 267; meziprodukty oxidačních barviv), vydanou jako díl 7 řady "Dermatology" (vyd. Ch., Culnan a H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986 a „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, vydaný evropským společenstvím, který je možno získat ve formě disket od organizace Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel vlastním nákladem, Mannheim.

Jak meziprodukty oxidačních barviv, tak i přímo působící barviva jsou v prostředcích podle předkládaného vynálezu s výhodou obsažena v množstvích od 0,01 do 20 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 5 % hmotnostních, vždy vztaženo na prostředek jako celek.

V rámci prostředků, které obsahují další barviva nebo meziprodukty barviv jsou výhodné takové prostředky, které neobsahují žádný meziprodukt oxidačních barviv vyvíjecího typu. V rámci těchto provedení vynálezu obsahují tyto odpovídající prostředky meziprodukt oxidačních barviv vazebného typu, stejně tak jako popřípadě ještě přímo působící barviva.

Výhodné jsou rovněž ty prostředky, které neobsahují žádný meziprodukt oxidačních barviv vazebného typu. Tyto prostředky jsou také s výhodou prosté meziproduktů oxidačních barviv vyvíjecího typu, mohou však obsahovat přímo působící barvivo, s výhodou z řady barviv vyskytujících se v přírodě.

Pro výrobu prostředků podle předkládaného vynálezu se výše uvedené nezbytné a fakultativní složky zapracovávají do vhodného vodného nosiče. Pro účely barvení vlasů jsou vhodné takové nosiče, například krémy, emulze, gely, nebo také pěnové roztoky s obsahem tensidů, například šampony, pěnové aerosoly nebo další přípravky, které jsou použitelné na vlasy.

Prostředky podle předkládaného vynálezu pro barvení se s výhodou nastavují na hodnotu pH od 5 do 11, s výhodou od 7 do 10.

Navíc mohou prostředky pro barvení podle vynálezu obsahovat všechny v těchto přípravcích běžné účinné, přídavné a pomocné látky. V mnoha případech obsahují barvicí prostředky alespoň tensid, přičemž vhodné mohou být v principu jak aniontové, tak i zwitteriontové, amfolytické, neiontové a kationtové tensidy. V mnoha případech se však ukázalo jako výhodné volit tensidy z aniontových, zwitteriontových nebo neiontových tensidů.

Jako aniontové tensidy jsou v přípravcích podle vynálezu vhodné všechny aniontové povrchově aktivní látky vhodné pro použití na lidském těle. Ty se vyznačují hydrofilní aniontovou skupinou jako například karboxylátovou, sulfátovou, sulfonátovou nebo fosfátovou skupinu a lipofilní alkylovou skupinu přibližně s 10 až 22 atomy uhlíku. Navíc mohou být v molekule obsaženy glykolové, nebo polyglykoletherové skupiny, esterové, etherové a amidové skupiny a hydroxylové skupiny. Příklady těchto vhodných aniontových tensidů jsou například, vždy ve formě sodných, draselných, amoniových stejně jako mono-, di- a trialkanolamoniových solí s 2 nebo 3 atomy uhlíku v alkanolové skupině, následující látky:

- mastné kyseliny s přímým řetězcem s 8 až 22 atomy uhlíku (mýdla),
- etherkarboxylové kyseliny vzorce $R-O-(CH_2-CH_2O)_X-CH_2-COOH$, kde R znamená přímou alkylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku a $X = 0$ nebo 1 až 16,
- acylsarkosidy s 10 až 18 atomy uhlíku v acylové skupině,
- acyltauridy s 10 až 18 atomy uhlíku v acylové skupině,
- acylisethionáty s 10 až 18 atomy uhlíku v acylové skupině,
- mono- a dialkylestery kyseliny sulfojantarové s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylové skupině a monoalkylpolyoxyethylestery kyseliny sulfojantarové s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylové skupině s 1 až 6 ethoxylovými skupinami,

- alkansulfonáty s přímým řetězcem s 12 až 18 atomy uhlíku,
- alfa-olefinsulfonáty s přímým řetězcem s 12 až 18 atomy uhlíku,
- methylestery alfa-sulfomastných kyselin mastných kyselin s 12 až 18 atomy uhlíku,
- alkylsulfáty a alkylpolyglykoethersulfáty vzorce $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, kde R znamená s výhodou přímou alkylovou skupinu s 10 až 18 atomy uhlíku a X je 0 nebo 1 až 12,
- směsi povrchově aktivních hydroxysulfonátů podle DE-A-37 25 030,
- sulfatované hydroxyalkylpolyethylen- a/nebo hydroxyalkylen-propylenglykoethery podle DE-A-37 23 354,
- sulfonáty nenasycených mastných kyselin s 12 až 24 atomy uhlíku a 1 až 6 dvojnými vazbami podle DE-A-39 26 344,
- estery kyseliny vinné a citronové s alkoholy, které představují kondenzační produkty přibližně 2 až 15 molekul ethylenoxidu a/nebo propylenoxidu na mastné alkoholy s 8 až 22 atomy uhlíku.

Výhodné aniontové tensidy jsou alkylsulfáty, alkylpolyglykoethersulfáty a etherkarboxylové kyseliny s 10 až 18 atomy uhlíku v alkylové skupině a až 12 glykoetherovými skupinami v molekule a zvláště soli nasycených a zvláště nenasycených C_8-C_{22} karboxylových kyselin jako je kyselina olejová, stearová, izostearová a palmitová.

Jako zwitteriontové tensidy se označují takové povrchově aktivní sloučeniny, které mají v molekule alespoň jednu kvarterní amoniovou skupinu a alespoň jednu skupinu $-COO^{(-)}$ nebo $-SO_3^{(-)}$. Zvláště výhodné zwitteriontové tensidy jsou tzv. betainy, jako jsou N-alkyl-N,N-dimethylamoniumglycinát, například dimethylamoniumglycinát kokosového alkylu, N-acyl-aminopropyl-N,N-dimethylamoniumglycinát, například aminopropyldimethylamoniumglycinát kokosového acylu a 2-

alkyl-3-karboxymethyl-3-hydroxyethylimidazolin vždy s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylové nebo acylové skupině, jako kokosový acylaminoethylhydroxyethylkarboxymethylglycinát. Výhodným zwitteriontovým tensidem je derivát amidu mastné kyseliny známý pod označením CTFA Cocamidopropyl Betaine.

Pod amfolytickými tensidy se rozumí takové povrchově aktivní sloučeniny, které kromě C₈₋₁₈-alkylové nebo -acylové skupiny obsahují v molekule alespoň jednu volnou aminovou skupinu a alespoň jednu skupinu -COOH nebo -SO₃H a jsou schopny tvořit vnitřní soli. Příklady vhodných amfolytických tensidů jsou N-alkylglyciny, kyseliny N-alkylpropionové, kyseliny N-alkylaminomáselné, kyseliny N-alkyliminodipropionové, N-hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglyciny, N-alkyltauriny, N-alkylsarkosiny, kyseliny 2-alkylaminopropionové a alkylaminooctové, vždy s přibližně 8 až 18 atomy uhlíku v alkylové skupině. Zvláště výhodnými amfolytickými tensidy jsou N-kokosový alkylaminopropionát, kokosový acylaminoethylaminopropionát a C₁₂₋₁₈-acylsarkosin.

Neiontové tensidy obsahují jako hydrofilní skupinu například polyolovou skupinu, polyalkylenglykoetherovou skupinu nebo kombinaci polyoetherové a polyglykoetherové skupiny. Těmito sloučeninami jsou například:

- kondenzační produkty 2 až 30 mol ethylenoxidu a/nebo 0 až 5 mol propylenoxidu s mastnými alkoholy s přímým řetězcem s 8 až 22 atomy uhlíku, mastnými kyselinami s 12 až 22 atomy uhlíku a alkylfenoly s 8 až 15 atomy uhlíku v alkylové skupině,
- C₁₂₋₂₂-mono- a -diestery mastných kyselin kondenzačních produktů 1 až 30 mol ethylenoxidu s glycerolem,
- C₈₋₂₂-alkylmono- a -oligoglykosidy a jejich ethoxylované analogy,
- kondenzační produkty 5 až 60 mol ethylenoxidu s ricinovým olejem a ztuženým ricinovým olejem,

- kondenzační produkty ethylenglykolu a esteru mastných kyselin se sorbitolem,
- kondenzační produkty ethylenoxidu a alkanolamidů mastných kyselin.

Příklady kationtových tensidů použitelných v prostředcích pro péči o vlasy podle vynálezu jsou zvláště kvarterní amoniové sloučeniny. Výhodné jsou amoniumhalogenidy jako je alkyltrimethylamoniumchloridy, dialkyldimethylamoniumchloridy a trialkylmethylamoniumchloridy, například cetyltrimethylamoniumchlorid, stearyltrimethylamoniumchlorid, distearyldimethylamoniumchlorid, lauryldimethylamoniumchlorid, lauryldimethylbenzylamoniumchlorid a tricetylmethylamoniumchlorid. Dalšími kationtovými tensidy použitelnými podle vynálezu jsou kvarternizované hydrolyzáty proteinů.

Zvláště vhodné jsou podle vynálezu kationtové silikonové oleje jako například obchodní produkty Q2-7224 (výrobce: Dow Corning; stabilizovaný trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (obsahující hydroxylamino modifikovaný silikon, označovaný také jako amodimethicon), SM-2059 (výrobce: General Electric), SLM-55067 (výrobce: Wacker) a Abil®-Quat 3270 a 3272 (výrobce: Th. Goldschmidt; dikvarterní polydimethylsiloxan, Quaternium-80).

Alkylamidoaminy, zvláště amidoaminy mastných kyselin jako je pod označením Tego Amid®S 18 získatelný stearylamido-propyldimethylamin, se vyznačují vedle dobrého kondicionačního účinku zvláště dobrou biologickou odbouratelností.

Stejně tak dobře biologicky odbouratelné jsou kvarterní esterové sloučeniny, tzv. sloučeniny „Esterquats“ jako pod obchodní známkou Stepantex® dodávané methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylamonium-methosulfáty a odpovídající výrobky dostupné v obchodě pod obchodní známkou Dehyquart®.

Příkladem kvarterního derivátu cukru použitelného jako kationtový tensid je výrobek Glucquat®100, označovaný v nomenklatuře CTFA jako „Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride“.

U sloučenin používaných jako tensidy s alkylovými skupinami se může vždy jednat o jednotné látky. Zpravidla je však výhodné při výrobě těchto látek vycházet z přírodních rostlinných nebo živočišných surovin, takže se získávají směsi látek s rozdílnými délkami alkylových řetězců závislými na použité surovině.

U tensidů, kterými jsou kondenzační produkty ethylen- a/nebo propylenoxidu s mastnými alkoholy nebo deriváty těchto kondenzačních produktů mohou být použity produkty s „normálním“ rozdělením homologů i produkty se zúženým rozdělením homologů. Pod „normálním“ rozdělením homologů se rozumí směsi homologů, které se získají při reakci mastného alkoholu a alkylenoxidu s použitím alkalických kovů, hydroxidů alkalických kovů nebo alkoholátů alkalických kovů jako katalyzátorů. Zúžené rozdělení homologů se naproti tomu získá jestliže se jako katalyzátorů použije například hydrotalcitů, solí etherkarboxylových kyselin s kovy alkalických zemin, a oxidů, hydroxidů nebo alkoholátů kovů alkalických zemin. Výhodné může být použití produktů se zúženým rozdělením homologů.

Další účinné, pomocné a přídavné látky jsou například

- neiontové polymery jako například vinylpyrrolidon/vinylakrylátové polymery, polyvinylpyrrolidon a vinylpyrrolidon/-vinylacetátové kopolymery a polysiloxany,
- kationtové polymery jako kvarternizovaný ether celulózy, polysiloxany s kvarterními skupinami, dimethyldialylamoniumchloridové polymery, akrylamiddimethyldialylamoniumchloridové kopolymery, dimethylaminoethylmethakrylátvinylpyrrolidonové kopolymery kvarternizované diethylsulfátem, vinylpyrrolidon-

imidazoliniummethochloridové kopolymery a kvarternizovaný polyvinylalkohol,

- zwitteriontové a amfoterní polymery, jako například akrylamidopropyltrimethylamoniumchlorid/akrylátové kopolymery a oktylakrylamid/methylmethakrylát/terc.-butylaminoethylmethakrylát/2-hydroxypropylmethakrylátové kopolymery,
- aniontové polymery, jako například polyakrylové kyseliny, zesítné polyakrylové kyseliny, kopolymery vinylacetát/kyselina krotonová, vinylpyrrolidon/vinylakrylátové kopolymery, vinylacetát/butylmaleát/izobornylakrylátové kopolymery, kopolymery methylvinylether/anhydrid kyseliny maleinové a terpolymery kyseliny akrylové/ethylakrylát/N-terc.-butylakrylamidu,
- zahušťovací prostředky jako agar, guarová guma, alginát, xanthanová guma, arabská guma, karajová guma, moučka ze svatojánského chleba, gumy lněného semene, dextransy, deriváty celulózy, například methylcelulóza, hydroxyalkylcelulóza a karboxymethylcelulóza, frakce a deriváty škrobu jako amylóza, amylopektin a dextrin, jíly jako například bentonit nebo úplně syntetické hydrokoloidy, například polyvinylalkohol,
- strukturanty jako je glukóza a kyselina maleinová,
- sloučeniny s kondicionálním účinkem na vlasy jako fosfolipidy, například sojový lecitin, vaječný lecitin a kefalin a silikonové oleje,
- hydrolyzáty proteinů, zvláště hydrolyzáty elastinu, kolagenu, keratinu, mléčného proteinu, sojového proteinu a pšeničného proteinu, jejich kondenzační produkty s mastnými kyselinami a kvarternizované proteinové hydrolyzáty,
- parfémovací oleje, dimethylizosorbid a cyklodextrin,

- rozpouštědla a látky usnadňující rozpouštění jako ethanol, izopropylalkohol, ethylenglykol, propylenglykol, glycerol a diethylenglykol,
- účinné látky proti lupům jako jsou látky známé pod názvy Piroctone Olamine a Zink Omadine,
- další látky pro nastavení hodnoty pH, jako například α - a β -hydroxykarboxylové kyseliny,
- účinné látky jako panthenol, kyselina pantothenová, alantoin, kyseliny pyrrolidonkarboxylové a jejich soli, rostlinné extrakty a vitaminy,
- cholesterol,
- prostředek chránící před působením světla,
- prostředek pro úpravu konzistence jako jsou estery cukrů, estery polyolů nebo polyolalkylethery,
- tuky a vosky jako je vorvanina, včelí vosk, montánní vosk, parafíny, mastné alkoholy a estery mastných kyselin,
- alkanolamidy mastných kyselin,
- komplexotvorné látky jako je EDTA, NTA a kyseliny fosfonové,
- bobtnavé látky a penetrační látky jako glycerol, propylenglykolmonoethylether, uhličitany, hydrogenuhlčitany, guanidin, močovina a primární, sekundární a terciární fosfáty,
- zakalovací prostředek jako latex,
- perleťovací prostředek jako ethylenglykolmono- a distearát,
- hnací prostředky jako směsi propan-butan, N_2O , dimethylether, CO_2 a vzduch a
- antioxidanty.

Složky nosičů s obsahem vody se používají pro výrobu barviv podle vynálezu v obvyklých množstvích pro tento účel; emulgační

prostředky se například používají v koncentracích od 0,5 do 30 % hmotnostních a zahušťovací prostředky v koncentracích 0,1 až 25 % hmotnostních barviva jako celku.

Podle výhodného provedení vynálezu probíhá tvorba zbarvení vzdušným kyslíkem jako jediným oxidačním prostředkem.

Zvláště v případech, ve kterých obsahují prostředky navíc meziprodukty oxidačních barviv vazebného nebo vyvíjecího typu, není v principu vyloučeno společné použití chemického oxidačního prostředku. To platí také v případě, kdy je vedle zbarvení žádoucí také zesvětlující účinek na lidské vlasy. Jako oxidační prostředky potom přicházejí v úvahu zvláště peroxid vodíku nebo jeho kondenzační produkty s močovinou, melaminem nebo boritanem sodným. Dále je možno provádět oxidaci pomocí enzymů. Přitom mohou být použity enzymy jak pro vytvoření oxidujících persloučenin, tak i pro zesílení účinku oxidačního prostředku přítomného v malém množství. Jako příklad takového enzymaticky prováděného způsobu například slouží zesílení účinků malých množství (například 1 % a méně, vztaženo na prostředek jako celek) peroxidu působením peroxidáz.

Účelně se přípravek s oxidačními prostředky míchá s prostředkem obsahujícím meziprodukty barviv bezprostředně před barvením vlasů. Prostředek pro barvení vlasů připravený k použití, který vzniká touto operací, by měl mít s výhodou hodnotu pH v rozmezí od 6 do 10. Zvláště výhodné je použití prostředku pro barvení vlasů ve slabě alkalickém prostředí. Teploty při použití mohou být v rozmezí mezi 15 a 40 °C, s výhodou při teplotě pokožky hlavy. Po době působení přibližně od 5 do 45, zvláště 15 až 30 min, se prostředek pro barvení odstraní z barvených vlasů vypláchnutím. Jestliže bylo použito nosiče s vysokým obsahem tensidů, odpadá dodatečné mytí šamponem.

Zvláště u těžce barvitelných vlasů je možno nanést prostředek s obsahem meziproduktů barviv na vlasy bez předchozího smísení

s oxidační složkou. Po době působení v trvání od 20 do 30 min se potom - popřípadě po mezioplachu - nanese oxidační složka. Po další době působení od 10 do 20 min se potom vlasy opláchnou a popřípadě ještě dále omyjí šamponem. Při tomto provedení se podle první varianty s předběžným nanesením meziproduktů barviv umožní lepší penetrace do vlasů nastavením hodnoty pH odpovídajícího prostředku na přibližně 4 do 7. Podle druhé varianty se potom provádí oxidace vzdušným kyslíkem, přičemž nanesený prostředek má s výhodou hodnotu pH od 7 do 10. Při následné urychlené dodatečné oxidaci může být výhodné použití roztoků peroxydisíranu s hodnotou pH nastavenou do kyselé oblasti.

Nezávisle na tom, který z obou uvedených způsobů se zvolí pro použití prostředků podle vynálezu, může být vytvoření zbarvení podpořeno a zesíleno tím, že se do prostředku přidají určité ionty kovů. Tyto kovové ionty jsou například Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} a Al^{3+} . Zvláště výhodné jsou přitom ionty Zn^{2+} , Cu^{2+} a Mn^{2+} . Kovové ionty mohou být použity v podstatě ve formě libovolných, fyziologicky přijatelných solí. Výhodné soli jsou acetáty, sulfáty, halogenidy, laktáty a tartráty. Použitím těchto solí kovů je možno jak urychlit vytvoření zbarvení, tak i ovlivnit dosažený barevný odstín.

Další předmět vynálezu je použití aminokyseliny nebo oligopeptidu pro intenzivnění a/nebo dosažení různých barevných odstínů vybarvení při barvení keratinických vláken prostředky, které obsahují jako meziprodukty barviv indolinový nebo indolový derivát.

Další předmět vynálezu je způsob barvení lidských vlasů, při kterém se na vlasy nanese jeden z výše uvedených prostředků, a potom se provede vybarvení. Přitom je výhodná tvorba barvy prostřednictvím vzdušného kyslíku.

Podle výhodného provedení tohoto způsobu probíhá vytváření konečného zbarvení vícenásobným nanášením prostředku a vždy

následující oxidací vzdušným kyslíkem. Příslušné nanášení prostředku se přitom s výhodou provádí v odstupech mezi přibližně jedním dnem a přibližně dvěma týdny. Tím je možno velmi cíleně dosáhnout zvláštních barevných odstínů.

Předmět vynálezu budou blíže osvětlovat následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

1. Vybarvení

Nejprve byl vyroben prostředek pro barvení na základě složení uvedeného v tabulce 1 (všechny údaje jsou v gramech, pokud není uvedeno jinak).

Vybarvení se provádělo na pramenech vlasů o délce přibližně 5 cm a hmotnosti 0,5 g. Na vlasy byl nanesen 1 g testovaného prostředku. Po 20 minutové aplikaci (oxidace vzdušným kyslíkem) byl prostředek opláchnut vodou a vlasy byly umyty běžně dostupným šamponem. Údaje o vybarvení v tabulce 2 odpovídají poměrům po uchování po dobu jednoho dne, při kterém byly prameny vlasů umístěny při pokojové teplotě a obvyklé vlhkosti vzduchu přibližně 50 % relativní vlhkosti.

Tabulka 1: Receptury

Složka	B1	B2	V1	V2	V3
Stenol®1618 O ¹	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Lorol™techn ²	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Eumulgin®B2 ³	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Kyselina askorbová	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Síran amonný	-	-	1,0	-	-
5,6-dihydroxyindolinhydrobromid	1,0	-	1,0	1,0	-
5,6-diacetoxyindol	-	1,0	-	-	1,0
Hydroxid draselný do pH 9,5	-	-	X	X	X
Arginin (do pH 9,5)	3,0	3,0	-	-	-
Voda	do 100				

¹ C₁₆₋₁₈ mastný alkohol (HENKEL)

¹ C₁₂₋₁₈ mastný alkohol (HENKEL)

³ Cetylstearylalkohol s přibližně 20 mol EO (označení CTFA: Cetareth-20) (HENKEL)

Tabulka 2: Vybarvení (barevná sytost/odstín)

Receptura	Lidské vlasy blond	Šedivé lidské vlasy
	(typ „přírodní bílá“ (Kerling)	(typ „přírodní střední šedá“ (Klugmann # 6623)
B1	střední blond - tmavá blond/ šedá s lehkým modrým nádechem	střední hnědá/ s lehkým modrým nádechem (matná střední hnědá)
B2	střední blond/ šedá s lehkým modrým nádechem	světle hnědá/ neutrální, není rozeznatelný modrý nádech

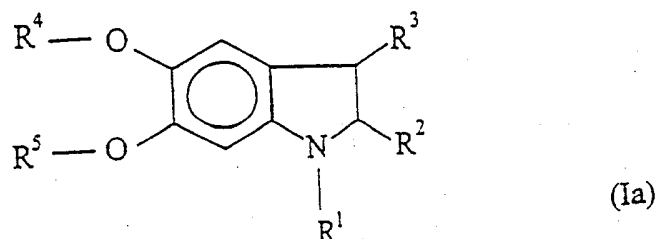
V1	střední blond/ přírodní tón s mírným červeným nádechem	světlehnědá/ přírodní tón s lehkým červeným nádechem
V2	světlá blond - střední blond/ modravá	tmavá blond/ s lehkým modrým nádechem
V3	světlá blond/ lehký modrý nádech	tmavá blond/ neutrální, není rozeznatelný modrý nádech

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prostředek pro barvení keratinických vláken, zvláště lidských vlasů, obsahující meziprodukt barviva zvolený ze skupiny indolinových derivátů a indolových derivátů, vyznačující se tím, že dále obsahuje alespoň jednu aminokyselinu nebo oligopeptid.
2. Prostředky podle nároku 1, vyznačující se tím, že aminokyselina a oligopeptid ve formě roztoku ve vodě s koncentrací 2,5 % hmotnostních má hodnotu pH více než 9.
3. Prostředky podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že aminokyselinou je α -aminokyselina.
4. Prostředky podle nároku 3, vyznačující se tím, že α -aminokyselina je zvolena ze skupiny arginin, ornithin, lysin a histidin.
5. Prostředek podle nároku 4, vyznačující se tím, že α -aminokyselinou je arginin.
6. Prostředek podle některého z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že meziproduktem barviva je indolinový derivát.

7. Prostředek podle nároku 6, vyznačující se tím, že meziproduktem barviva je derivát 5,6-dihydroxyindolinů vzorce (Ia)



ve kterém nezávisle na sobě

R^1 znamená atom vodíku, C_1 - C_4 -alkylovou skupinu nebo C_1 - C_4 -hydroxyalkylovou skupinu,

R^2 je atom vodíku nebo skupina $-COOH$, přičemž skupina $-COOH$ může také být ve formě soli s fyziologicky přijatelným kationtem,

R^3 znamená atom vodíku nebo C_1 - C_4 -alkylovou skupinu,

R^4 je atom vodíku, C_1 - C_4 -alkylová skupina nebo skupina $-CO-R^6$, ve které

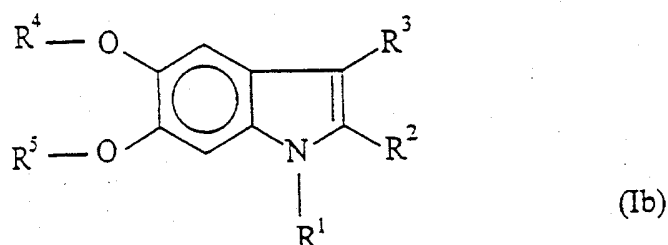
R^6 znamená C_1 - C_4 -alkylovou skupinu, a

R^5 má význam skupin uvedených u R^4 ,

nebo fyziologicky přijatelná sůl těchto sloučenin s organickými nebo anorganickými kyselinami.

8. Prostředek podle nároku 7, vyznačující se tím, že sloučenina vzorce (Ia) je zvolena ze skupiny 5,6-dihydroxyindolin, N-methyl-5,6-dihydroxyindolin a jejich fyziologicky přijatelných solí.

9. Prostředek podle některého z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že meziproduktem barviva je indolový derivát.
10. Prostředek podle nároku 9, vyznačující se tím, že meziproduktem barviva je derivát 5,6-dihydroxyindolů vzorce (Ib),



ve kterých nezávisle na sobě

R^1 je atom vodíku, C_1 - C_4 -alkylová skupina nebo C_1 - C_4 -hydroxyalkylová skupina,

R^2 je atom vodíku nebo skupina $-COOH$, přičemž skupina $-COOH$ může být také ve formě soli s fyziologicky přijatelným kationtem,

R^3 znamená atom vodíku, nebo skupinu C_1 - C_4 -alkyl,

R^4 je atom vodíku, C_1 - C_4 -alkylová skupina nebo skupina $-CO-R^6$, ve které

R^6 znamená C_1 - C_4 -alkylovou skupinu, a

R^5 má význam skupin uvedených u R^4 , nebo jejich fyziologicky přijatelná sůl s organickými nebo anorganickými kyselinami.

11. Prostředek podle nároku 10, vyznačující se tím, že sloučenina vzorce (Ib) je zvolena ze skupin 5,6-dihydroxyindol, N-methyl-5,6-dihydroxyindol a jejich fyziologicky přijatelných solí.
12. Prostředek podle některého z nároků 1 až 11, vyznačující se tím, že je prostý meziproduktů oxidačních barviv vyvíjecího typu.
13. Prostředek podle některého z nároků 1 až 12, vyznačující se tím, že je prostý meziproduktů oxidačních barviv vazebného typu.
14. Prostředek podle některého z nároků 1 až 12, vyznačující se tím, že vazebná složka je zvolena ze skupiny 1-naftol, 1,5-, 2,7- a 1,7-dihydroxynaftalen, 3-aminofenol, 5-amino-2-methylfenol, 2-amino-3-hydroxy-pyridin, resorcin, 4-chlorresorcin, 2-chlor-6-methyl-3-aminofenol, 2-methylresorcin, 5-methylresorcin, 2,5-dimethylresorcin, 2,6-dihydroxy-3,4-diaminopyridin a jejich fyziologicky přijatelných solí.
15. Prostředek podle některého z nároků 1 až 14, vyznačující se tím, že obsahuje přímo působící barvivo zvolené ze skupiny HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 a Basic Brown 17, a kyselina 4-amino-2-nitrodifenylamin-2'-karboxylová, 6-nitro-1,2,3,4-

tetrahydrochinoxalin, hydroxyethyl-2-nitrotoluidin, kyselina pikraminová, 2-amino-6-chlor-4-nitrofenol, kyselina 4-ethylamino-3-nitrobenzoová a 2-chlor-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzen.

16. Prostředek podle některého z nároků 1 až 15, vyznačující se tím, že obsahuje přímo působící barvivo zvolené ze skupiny v přírodě se vyskytujících barviv henna červená, henna neutrální, henna černá, heřmánkové květy, santalové dřevo, černý čaj, krušinová kůra, šalvěj, modré dřevo, mořena barvířská, catechu, sedre a alkanový prášek.
17. Prostředek podle některého z nároků 1 až 16, vyznačující se tím, že obsahuje indolový nebo indolinový derivát v množství 0,05 až 10 % hmotnostních, s výhodou 0,2 až 5 % hmotnostních, vztaženo na prostředek jako celek.
18. Prostředek podle některého z nároků 1 až 17, vyznačující se tím, že obsahuje aminokyselinu nebo oligopeptid v množství 0,1 až 10 % hmotnostních, vztaženo na prostředek jako celek.
19. Použití aminokyseliny nebo oligopeptidu pro zintenzívnění a/nebo dosažení různých barevných odstínů vybarvení při barvení keratinických vláken prostředky, které jako meziprodukt barviva obsahují indolinový derivát nebo indolový derivát.

20. Způsob barvení lidských vlasů prostředkem podle některého z nároků 1 až 18, vyznačující se tím, že vytváření barvy probíhá působením vzdušného kyslíku.
21. Způsob podle nároku 20, vyznačující se tím, že vytváření konečného zbarvení probíhá vícenásobným nanášením prostředku a vždy následnou oxidací vzduchem.

Zastupuje: