



(19) RU (11) 2 172 162 (13) C2

(51) МПК<sup>7</sup> A 61 K 7/13

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

- (21), (22) Заявка: 99114005/14, 28.09.1998  
(24) Дата начала действия патента: 28.09.1998  
(30) Приоритет: 03.10.1997 FR 9712350  
(46) Дата публикации: 20.08.2001  
(56) Ссылки: RU 2060728 C1, 27.05.1996. EP 0310675 A, 12.04.1989. EP 0795313 A2, 17.09.1997. US 4961925 A, 09.10.1990.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 05.07.1999  
(86) Заявка РСТ:  
FR 98/02078 (28.09.1998)  
(87) Публикация РСТ:  
WO 99/17733 (15.04.1999)  
(98) Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,  
стр.3, ООО "Городисский и Партнеры",  
Лебедевой Н.Г.

- (71) Заявитель:  
Л'ОРЕАЛЬ (FR)  
(72) Изобретатель: ДЕ ЛЯ МЕТТРИ Ролан (FR),  
КОТТЕРЕ Жан (FR), ДЕ ЛЯББЕЙ Арно  
(FR), МОБРЮ Мирий (FR)  
(73) Патентообладатель:  
Л'ОРЕАЛЬ (FR)  
(74) Патентный поверенный:  
Лебедева Наталья Георгиевна

R  
U  
2  
1  
7  
2  
1  
6  
2  
C  
2

2 1 7 2 1 6 2 C 2

R  
U

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОКРАШИВАНИЯ КЕРАТИНОВЫХ ВОЛОКОН, СПОСОБ ИХ ОКРАШИВАНИЯ, УПАКОВКА НАБОРА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОКРАШИВАНИЯ КЕРАТИНОВЫХ ВОЛОКОН

(57)  
Изобретение относится к композиции для окислительного окрашивания кератиновых волокон, в частности волос, содержащей в подходящей для окрашивания среде окисляемое основание, замещенный мета-фенилендиамин в качестве первого краскообразующего вещества, второе краскообразующее вещество, выбираемое среди мета-аминофенолов и

мета-дифенолов, и фермент типа двухэлектронной оксидоредуктазы в присутствии донора для фермента, а также способ окрашивания волос с использованием этой композиции и к упаковке набора для окрашивания кератиновых волокон. Изобретение обеспечивает интенсивное окрашивание без значительного разрушения кератиновых волокон. 3 с. и 32 з.п. ф-лы, 2 табл.



(19) RU (11) 2 172 162 (13) C2  
(51) Int. Cl. 7 A 61 K 7/13

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 99114005/14, 28.09.1998

(24) Effective date for property rights: 28.09.1998

(30) Priority: 03.10.1997 FR 9712350

(46) Date of publication: 20.08.2001

(85) Commencement of national phase: 05.07.1999

(86) PCT application:  
FR 98/02078 (28.09.1998)

(87) PCT publication:  
WO 99/17733 (15.04.1999)

(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,  
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:  
L'OREAL' (FR)

(72) Inventor: DE LJa METTRI Rolan (FR),  
KOTTERE Zhan (FR), DE LJaBBEJ Arno  
(FR), MOBRJu Mirej (FR)

(73) Proprietor:  
L'OREAL' (FR)

(74) Representative:  
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) COMPOSITION FOR OXIDATIVE DYEING OF KERATIN FIBERS, DYEING METHOD, AND KERATIN FIBERS OXIDATIVE DYEING KIT

(57) Abstract:

FIELD: cosmetics. SUBSTANCE: invention provides composition for oxidative dyeing of keratin fibers, in particular hair, containing, in a dyeing acceptable medium, substituted m-phenylenediamine as first color component, second color component

selected from m-aminophenols and m-diphenols, and two-electron-type oxidoreductase enzyme in presence of enzyme donor. Dyeing procedure and corresponding kit are also provided. EFFECT: increased coloration intensity without considerable degradation of keratin fibers. 34 cl, 1 tbl, 5 ex

R U  
2 1 7 2 1 6 2  
C 2

R U  
2 1 7 2 1 6 2  
C 2

RU ? 1 7 2 1 6 2 C 2

R  
U  
2  
1  
7  
2  
1  
6  
2  
C  
2

Изобретение относится к композиции для окислительного окрашивания кератиновых волокон и, в частности, кератиновых волокон человека, таких, как волосы, содержащей в поддающей для окрашивания среде по меньшей мере одно окисляемое основание, по меньшей мере один замещенный мета-фенилендиамин в качестве первого краскообразующего вещества, по меньшей мере одно второе краскообразующее вещество, выбираемое среди мета-аминофенолов и мета-дифенолов, и по меньшей мере один фермент типа двухэлектронной оксидоредуктазы в присутствии по меньшей мере одного донора для названного фермента, а также к способу окрашивания с использованием этой композиции.

Известен способ окрашивания кератиновых волокон и, в частности, волос человека, с помощью красящих композиций, содержащих предшественники окислительных красителей, в частности, орто- или пара-фенилендиамины, орто- или пара-аминофенолы или гетероциклические основания, обычно называемые окисляемыми основаниями.

Предшественники окислительных красителей или окисляемые основания представляют собой бесцветные или слабоокрашенные соединения, которые при взаимодействии с окисляющими веществами могут образовывать в результате оксидативной конденсации окрашенные соединения и красители.

Также известно, что можно изменять оттенки, получаемые с помощью этих окисляемых оснований, комбинируя их с краскообразующими веществами или модификаторами цвета, причем последние выбирают из ароматических мета-диаминов, мета-аминофенолов, мета-дифенолов и некоторых гетероциклических соединений.

Разнообразие молекул, используемых в качестве окисляемых оснований и краскообразующих веществ, позволяет получить богатую цветовую палитру.

Так называемая "перманентная" окраска, получаемая благодаря окислительным красителям, должна удовлетворять определенному числу требований. Так, она не должна иметь недостатков токсикологического плана, должна позволять получать цветовые оттенки желаемой интенсивности и обладать хорошей устойчивостью к воздействию внешних факторов (свет, непогода, мытье, химическая завивка, потение, истирание).

Красители должны способствовать закрашиванию седых волос и проявлять наименьшую избирательность, то есть по возможности сводить к минимуму различия в окраске разных участков одного и того же кератинового волокна, которое в действительности может быть по разному сенсибилизировано (т.е. химически повреждено) на своем протяжении от корня до окончания.

Оксилительное окрашивание кератиновых волокон обычно проводят в щелочной среде в присутствии перекиси водорода. Однако при использовании щелочных сред в присутствии перекиси водорода имеет место довольно ощутимое разрушение волокон, а также значительное их обесцвечивание, что не

всегда является желательным.

Оксилительное окрашивание кератиновых волокон может быть выполнено также с помощью окисляющих систем, отличных от перекиси водорода, таких, как ферментные системы. Так, уже было предложено в заявке на патент EP-A-0310675 красить кератиновые волокна композициями, содержащими окисляемое основание и, по желанию, краскообразующее вещество в комбинации с ферментами, такими, как пиранозоксидаза, глюкозоксидаза или уриказа, в присутствии донора для названных ферментов. Эти способы окрашивания, хотя и используются в условиях, не приводящих к разрушению кератиновых волокон, сравнимому с разрушением, которое происходит при окрашивании в присутствии перекиси водорода, приводят к окраске, не являющейся абсолютно удовлетворительной с точки зрения интенсивности и устойчивости по отношению к различным внешним воздействиям, которым подвергаются волосы.

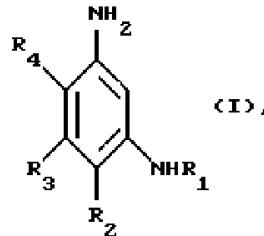
Заявитель обнаружил, что возможно получение новых красок, способных приводить к интенсивному окрашиванию без значительного разрушения кератиновых волокон, отличающихся малой избирательностью и хорошей устойчивостью по отношению к различным воздействиям, оказываемым на волокна, путем комбинирования по меньшей мере одного окисляемого основания, по меньшей мере одного замещенного мета-фенилендиамина в качестве первого краскообразующего вещества, по меньшей мере одного второго краскообразующего вещества, выбираемого из мета-аминофенолов и мета-дифенолов, и по меньшей мере одного фермента типа двухэлектронной оксидоредуктазы в присутствии по меньшей мере одного донора для названного фермента.

Это открытие лежит в основе настоящего изобретения.

Итак, первым предметом изобретения является готовая к применению композиция для окислительного окрашивания кератиновых волокон и, в частности, кератиновых волокон человека, таких, как волосы, отличающаяся тем, что она содержит в среде, подходящей для окрашивания:

- по меньшей мере одно окисляемое основание;

- по меньшей мере одно первое краскообразующее вещество, выбираемое из мета-фенилендиаминов представленной ниже формулы (I) и их солевых аддуктов с кислотами:



в которой

$\text{R}_1$  означает атом водорода, радикал алкил  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ; моногидроксиалкил  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  или полигидроксиалкил  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$ ;

-  $\text{R}_2$  и  $\text{R}_3$ , одинаковые или разные, означают атом водорода, радикал алкил  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ , моногидроксиалкил  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  или

полигидроксиалкокси С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>;

- R<sub>4</sub> означает атом водорода, радикал алкокси С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, аминоалкокси С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, моногидроксиалкокси С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, полигидроксиалкокси С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> или радикал 2,4-диаминофеноксиалкокси, причем по меньшей мере один из радикалов R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> не является атомом водорода;

- по меньшей мере одно второе краскообразующее вещество, выбираемое из мета-аминофенолов и мета-дифенолов;

- по меньшей мере один фермент типа двухэлектронной оксидоредуктазы;

- и по меньшей мере один донор для названного фермента; причем названная композиция не может одновременно содержать 2-амино-4-N-(β-гидроксизтил)амино-1-метоксибензол, 4-амино-3-метилфенол и 5-амино-2-метилфенол.

Готовая к применению красящая композиция согласно изобретению приводит к интенсивной окраске с малой избирательностью и отличной устойчивостью одновременно по отношению к атмосферным факторам, таким, как свет и непогода, и по отношению к поту и различной обработке, которой могут подвергаться волосы (мытье, завивка).

Целью изобретения является также способ окислительного окрашивания кератиновых волокон с использованием этой готовой к применению красящей композиции.

Среди мета-фенилендиаминов вышеприведенной формулы (I) можно, в частности, назвать 3,5-диамино-1-этил-2-метоксибензол, 3,5-диамино-2-метокси-1-метилбензол, 2,4-диамино-1-этоксибензол, 1,3-бис-(2,4-диаминофенокси) пропан, бис-(2,4-диаминофенокси) метан, 1-(β-аминоэтилокси)-2,4-диаминобензол, 2-амино-1-(β-гидроксизтилокси)-4-метиламинобензол, 2,4-диамино-1-этокси-5-метилбензол, 2,4-диамино-5-(β-гидроксизтилокси)-1-метилбензол, 2,4-диамино-1-(β-γ-дигидрокси-пропилокси) бензол, 2,4-диамино-1-(β-гидроксизтокси) бензол, 2-амино-4-N-(β-гидроксизтил)амино-1-метоксибензол и их солевые аддукты с кислотами.

Одна или несколько двухэлектронных оксидоредуктаз, используемых в готовой к применению красящей композиции согласно изобретению, могут, в частности, выбираться из пиранозоксидаз, глюкозоксидаз, глицериноксидаз, лактатоксидаз и уриказ.

Согласно изобретению двухэлектронные оксидоредуктазы, используемые в готовой к применению красящей композиции по изобретению, предпочтительно выбирают из уриказ животного, микробиологического или биотехнологического происхождения.

В качестве примера можно, в частности, назвать уриказу, полученную из печени кабана, уриказу *Arthrobacter globiformis*, а также уриказу *Aspergillus flavus*.

Одна или несколько двухэлектронных оксидоредуктаз согласно изобретению могут использоваться в чистой кристаллической форме или в растворенной форме в растворителе, инертном для названной двухэлектронной оксидоредуктазы.

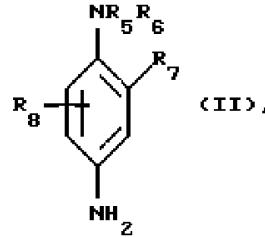
Одна или несколько двухэлектронных оксидоредуктаз согласно изобретению составляют, предпочтительно, приблизительно от 0,01 до 20% от общего веса готовой к применению красящей композиции, или еще более предпочтительно приблизительно от 0,1 до 5% от этого веса.

Согласно изобретению, под донором понимают различные субстраты, участвующие в функционировании названной или названных двухэлектронных оксидоредуктаз. Природа донора (субстрата) для названного фермента зависит от природы используемой двухэлектронной оксидоредуктазы. Например, в качестве донора для пиранозоксидаз можно назвать D-глюкозу, L-сорбозу и D-килозу; в качестве донора для глюкозоксидаз можно назвать D-глюкозу, в качестве донора для глицериноксидаз можно назвать глицерин и дигидроксиацитон; в качестве донора для лактатоксидаз можно назвать молочную кислоту и ее соли; в качестве донора для пируватоксидаз можно назвать пировиноградную кислоту и ее соли; и, наконец, в качестве донора для уриказ можно назвать мочевую кислоту и ее соли.

Один или несколько доноров (субстратов), используемых согласно изобретению, составляют, предпочтительно, приблизительно от 0,01 до 20% от общего веса готовой к применению красящей композиции согласно изобретению или, еще более предпочтительно, приблизительно от 0,1 до 5% от этого веса.

Природа одного или нескольких окисляемых оснований, используемых в готовой к применению красящей композиции, не имеет принципиального значения. Они могут выбираться, в частности, из пара-фенилендиаминов, двойных оснований, пара-аминофенолов, орто-аминофенолов и гетероциклических окисляемых оснований.

Среди пара-фенилендиаминов, которые можно использовать в качестве окисляемых оснований в красящих композициях согласно изобретению, можно, в частности, назвать соединения формулы (II) и их солевые аддукты с кислотами:



в которой

- R<sub>5</sub> означает атом водорода, радикал алкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, моногидроксиалкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> или полигидроксиалкил С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>, алкокси (С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>) алкил (С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>), алкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, замещенный азотсодержащей группой, фенилом или 4'-аминофенилом;

- R<sub>6</sub> означает атом водорода, радикал алкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, моногидроксиалкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> или полигидроксиалкил С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>, алкокси (С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>) алкил (С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>) или алкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, замещенный азотсодержащей группой;

- R<sub>7</sub> означает атом водорода, атом галогена, такой, как атом хлора, брома, иода или фтора, радикал алкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, моногидроксиалкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> гидроксиалкокси

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ацетиламиноалкокси C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, мезиламиноалкокси C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или карбамиламиноалкокси C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, - R<sub>6</sub> означает атом водорода, галогена или радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Среди азотсодержащих групп в вышеприведенной формуле (II) можно, в частности, назвать радикалы амино, моноалкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-амино, диалкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) амино, триалкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) амино, моногидроксиалкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) амино, имидазолиний и аммоний.

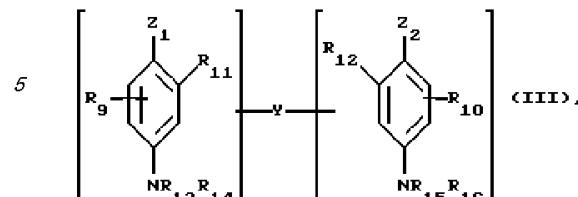
Среди пара-фенилендиаминов вышеприведенной формулы (II) можно, в частности, назвать пара-фенилендиамин, пара-толуилидендиамин, 2-хлор-пара-фенилендиамин, 2,3-диметил-пара-фенилендиамин, 2,6-диметил-пара-фенилендиамин, 2,5-диметил-пара-фенилендиамин, N,N-диметил-пара-фенилендиамин, N,N-диэтил-пара-фенилендиамин, N,N-дипропил-пара-фенилендиамин, 4-амино-N,N-диэтил-3-метиланилин, N,N-бис-(β-гидроксиэтил)пара-фенилендиамин, 4-N, N-бис-(β-гидроксиэтил)-амино-2-метиланилини, 4-N,N-бис-(β-гидроксиэтил)амино-2-хлоранилин, 2-(β-гидроксиэтил)-пара-фенилендиамин, 2-фтор-пара-фенилендиамин, 2-изопропил-пара-фенилендиамин, N-(β-гидроксипропил)-пара-фенилендиамин, 2-гидроксиметил-пара-фенилендиамин, N,N-диметил-3-метил-пара-фенилендиамин, N,N-(этил, β-гидроксиэтил)-пара-фенилендиамин, N-β,γ-дигидроксипропил)-пара-фенилендиамин, N-(4'-аминофенил)-пара-фенилендиамин, N-фенил-пара-фенилендиамин, 2-(β-гидроксиэтил)окси-пара-фенилендиамин, 2-(β-ацетиламиноэтил)окси-пара-фенилендиамин, N-(β-метоксиэтил)-пара-фенилендиамин и их солевые аддукты с кислотами.

Среди фенилендиаминов вышеприведенной формулы (II) особенно предпочтительны пара-фенилендиамин, пара-толуилидендиамин, 2-изопропил-пара-фенилендиамин, 2-(β-гидроксиэтил)-пара-фенилендиамин, 2-(β-гидроксиэтил)окси-пара-фенилендиамин, 2,6-диметил-пара-фенилендиамин, 2,6-диэтил-пара-фенилендиамин, 2,3-диметил-пара-фенилендиамин, N,N-бис-(β-гидроксиэтил)-пара-фенилендиамин, 2-хлор-пара-фенилендиамин, 2-(β-ацетиламиноэтил)окси-пара-фенилендиамин и их солевые аддукты с кислотами.

Согласно изобретению, под двойными основаниями понимают соединения, содержащие по меньшей мере два ароматических кольца, замещенных аминогруппами и/или гидроксильными группами.

Среди двойных оснований, которые могут быть использованы в качестве окисляемых оснований в красящих композициях согласно изобретению, можно, в частности, назвать соединения, соответствующие формуле (III), и

их солевые аддукты с кислотами.



в которой:

Z<sub>1</sub> и Z<sub>2</sub>, одинаковые или разные, означают гидроксильный радикал или -NH<sub>2</sub>, которые могут быть замещены алкильным радикалом C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, или связующее звено Y;

15

- связующее звено Y означает алкиленовую цепь, содержащую от 1 до 14 атомов углерода, линейную или разветвленную, которая может прерываться или оканчиваться одной или несколькими азотсодержащими группами и/или одним или несколькими гетероатомами, такими, как атомы кислорода, серы или азота, и, возможно, замещается одним или несколькими гидроксильными радикалами или радикалом алкокси C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

20

- R<sub>9</sub> и R<sub>10</sub> означают атом водорода или галогена, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, полигидроксиалкил C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или связующее звено Y;

25

- R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> и R<sub>16</sub>, одинаковые или разные, означают атом водорода, связующее звено Y или алкильный радикал C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, причем соединения формулы (III) содержат только одно связующее звено Y на молекулу.

30

35

Среди азотсодержащих групп в вышенназванной формуле (III) можно назвать, в частности, радикалы амино, моноалкил(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-амино, диалкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) амино, триалкил(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-амино, моногидроксиалкил(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-амино, имидазолиний и аммоний.

40

45

Среди двойных оснований вышенназванной формулы (III) можно, в частности, назвать N,N'-бис-(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис-(4'-аминофенил)-1,3-диаминопропанол, N,N'-бис-(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис-(4'-аминофенил)этilenдиамин, N,N'-бис-(4-аминофенил)тетраметилендиамин, N,N'-бис-(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис-(4-аминофенил)тетраметилендиамин, N,N'-бис-(4-метил-аминофенил)тетраметилендиамин, N,N'-бис-(этил)-N,N'-бис-4'-амино-3'-метилфенил)-этilenдиамин, 1,8-бис-(2,5-диаминофенокси)-3,5-диоксаоктан и их солевые аддукты с кислотами.

50

55

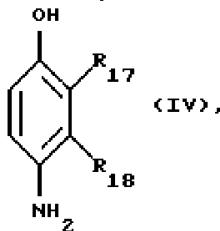
Среди двойных оснований формулы (III) особенно предпочтительными являются N,N'-бис-(β-

-гидроксиэтил)-N,N'-бис-(4'-аминофенил)-1,3-диаминопропанол, 1,8-бис-(2,5-диаминофенокси)-3,5-диоксаоктан или один из их солевых аддуктов с кислотой.

60

Среди паро-аминофенолов, которые могут быть использованы в качестве окисляемых оснований в красящих композициях согласно изобретению, можно, в частности, назвать соединения, соответствующие представленной ниже формуле (IV), и их

солевые аддукты с кислотами;



в которой:

- R<sub>17</sub> означает атом водорода или галогена, радикалы алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, алcoxи (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или гидроксиалкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- R<sub>18</sub> означает атом водорода или галогена, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, полигидроксиалкил C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> цианоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или алcoxи (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

причем по меньшей мере один из радикалов R<sub>17</sub> или R<sub>18</sub> означает атом водорода.

Среди пара-аминофенолов вышенназванной формулы (IV) можно назвать, в частности, пара-аминофенол, 4-амино-3-метилфенол, 4-амино-3-фторфенол, 4-амино-3-гидроксиметилфенол, 4-амино-2-метилфенол, 4-амино-2-гидроксиметилфенол, 4-амино-2-метоксиметилфенол, 4-амино-2-аминометилфенол, 4-амино-2-(β-гидроксиэтил) аминометилфенол, 4-амино-2-фторфенол и их солевые аддукты с кислотами.

Среди орто-аминофенолов, которые могут быть использованы в качестве окисляемых оснований в красящих композициях согласно изобретению, можно, в частности, назвать 2-аминофенол, 2-амино-5-метилфенол, 2-амино-6-метилфенол, 5-ацетамидо-2-аминофенол и их солевые аддукты с кислотами.

Среди гетероциклических оснований, которые могут быть использованы в качестве окисляемых оснований в красящих композициях согласно изобретению, можно, в частности, назвать пиридиновые производные, пириимидиновые производные, пиразольные производные, пиразоло-пириимидиновые производные и их солевые аддукты с кислотами.

Среди пиридиновых производных можно, в частности, назвать соединения, описанные, например, в патентах GB 1026978 и GB 1153196, такие, как 2,5-диаминопиридин, 2-(4-метоксифенил)амино-3-аминопиридин, 2,3-диамино-6-метоксипиридин, 2-(β-метоксиэтил)амино-3-амино-6-метоксипиридин, и 3,4-диаминопиридин и их солевые аддукты с кислотами.

Среди пириимидиновых производных можно, в частности, назвать соединения, описанные, например, в немецком патенте DE 2359399 или в японских патентах JP 88-169571 и JP 91-10659 или заявках WO 96/15765, такие как 2,4,5,6-тетрааминопириимидин, 4-гидрокси-2,5,6-триаминопириимидин, 2-гидрокси-4,5,6-триаминопириимидин, 2,4-дигидрокси-5,6-диаминопириимидин,

2,5,6-триаминопириимидин и их солевые аддукты с кислотами.

Среди пиразольных производных можно, в частности, назвать соединения, описанные в патентах DE 3843892, DE 4133957 и заявках WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2733749 и DE 19543988, такие как 4,5-диамино-1-метилпиразол,

3,4-диаминопиразол, 4,5-диамино-1-(4'-хлорбензил)пиразол,

4,5-диамино-1,3-диметилпиразол,

4,5-диамино-3-метил-1-фенилпиразол,

4-амино-1,3-диметил-5-гидразинопиразол,

1-бензил-4,5-диамино-3-метилпиразол,

4,5-диамино-3-трет.бутил-1-метилпиразол,

4,5-диамино-1-трет. -бутил-3-метилпиразол,

4,5-диамино-1-

(β-гидроксиэтил)-3-метилпиразол,

4,5-диамино-1-этил-3-метилпиразол,

4,5-диамино-1-этил-3-(4'-метоксифенил)

пиразол, 4,5-

диамино-1-этил-3-гидроксиметилпиразол,

4,5-диамино-3-

гидроксиметил-1-метилпиразол,

4,5-диамино-3-гидроксиметил-1-

изопропилпиразол,

4,5-диамино-3-метил-1-изопропилпиразол,

4-амино-

5-(2'-аминоэтил)амино-1,3-диметилпиразол,

3,4,5-триаминопиразол,

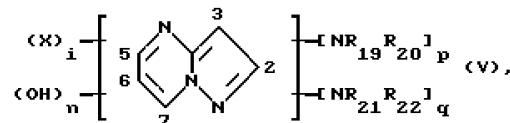
1-метил-3,4,5-триаминопиразол,

3,5-диамино-1-метил-4-метиламинопиразол,

3,5-диамино-4-(β-

гидроксиэтил)-амино-1-метилпиразол и их солевые аддукты с кислотами.

Среди пиразоло-пириимидиновых производных можно, в частности, назвать пиразоло-[1,5-а]-пириимидины приведенной ниже формулы (V), их солевые аддукты с кислотами или основаниями и их тautомеры, если существует тautомерное равновесие:



в которой R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> и R<sub>22</sub> одинаковые или разные, означают атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, радикал арил, радикал гидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, радикал полигидроксиалкил C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, радикал (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкоxи алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, радикал аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (причем амин может быть защищен радикалами, ацетилом, уреидо или сульфонилом), радикал (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) алкиламино алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, радикал ди- [(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил] аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (причем диалкильные радикалы могут образовывать углеродный цикл или гетероцикл с 5 или 6 звеньями),

радикал гидрокси (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил- или ди-[гидрокси(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил]аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- радикалы X, одинаковые или разные, означают атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, радикал арил, радикал гидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> радикал полигидроксиалкил C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

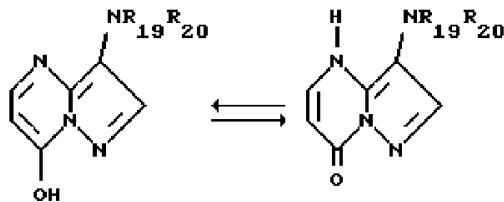
радикал аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, радикал (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкиламиноалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, радикал ди-[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил]аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (причем диалкилы могут образовывать углеродный цикл или гетероцикл с 5 или 6 звеньями),

радикал гидрокси (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) алкил или

ди-[гидрокси(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) алкил]аминоалкил С<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, радикал амино, радикал (С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>) алкил- или ди-[С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>] алкил]амино; атом галогена, карбоксильную группу, сульфоновую группу;

- i означает 0, 1, 2 или 3;
  - p означает 0 или 1;
  - q означает 0 или 1;
  - n означает 0 или 1,
- при условии, что:
- сумма p + q отлична от 0;
  - если p + q равно 2, тогда p означает 0, а группы NR<sub>19</sub>R<sub>20</sub> и NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub> занимают положения (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) или (3,7);
  - если p + q равно 1, тогда p означает 1, а группы NR<sub>19</sub>R<sub>20</sub> (или NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>) и группа OH занимают положения (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) или (3,7).

Если пиразоло-[1,5-а]-пиrimидины вышенназванной формулы (V) содержат гидроксильную группу в одном из положений 2, 5 или 7 в  $\alpha$ -положении по отношению к атому азота, имеет место таутомерное равновесие, которое может быть представлено, например, следующей схемой:



Среди пиразоло-[1,5-а]-пиrimидинов вышенназванной формулы (V) можно, в частности, назвать:

- 3,7-диамино-пиразоло-[1,5-а]-пиrimидин;
- 3,7-диамино-2,5-диметил-пиразоло-[1,5-а]-пиrimидин;
- 3,5-диамино-пиразоло-[1,5-а]-пиrimидин;
- 3,5-диамино-2,7-диметилпиразоло-[1,5-а]-пиrimидин;
- 3-аминопиразоло-[1,5-а]-пиrimидин-7-ол;
- 3-аминопиразоло-[1,5-а]-пиrimидин-5-ол;
- 2-(3-аминопиразоло-[1,5-а]-пиrimидин-7-и ламино)этанол;
- 2-(7-аминопиразоло-[1,5-а]-пиrimидин-3-и ламино)этанол;
- 2-[(3-Амино-пиразоло [1,5-а]  
пиrimидин-7-ил)- (2-гидроксиэтил)- амино] этанол;
- 2-[(7-Амино-пиразоло[1,5-а]  
пиrimидин-3-ил)- (2-гидроксиэтил) -амино] этанол;
- 3,7-диамино-5,6-диметилпиразоло-[1,5-а]-пиrimидин;
- 3,7-диамино-2,6-диметилпиразоло-[1,5-а]-пиrimидин;
- 3,7-диамино-2,5, N7,  
N7-тетраметилпиразоло-[1,5-а]-пиrimидин  
и их солевые аддукты и таутомеры, если  
имеет место таутомерное равновесие.

Пиразоло-[1,5-а]-пиrimидины вышенназванной формулы (V) могут быть получены циклизацией аминопиразола согласно синтезам, описанным в следующих документах:

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishnu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34 b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K.

Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.

- T. Novinson, R. K. Robins, T.R. Maatthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS.

#### Пиразоло-[1, 5-а]-пиrimидины

вышенназванной формулы (V) могут также быть получены циклизацией гидразина согласно синтезам, описанным в следующих документах:

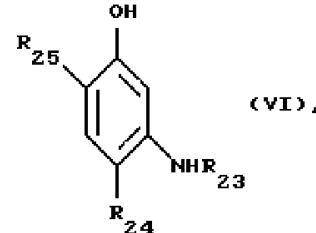
- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.

- 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.

Одно или несколько окисляемых оснований составляют, предпочтительно, приблизительно от 0,0005 до 12% от общего веса красящей композиции согласно изобретению, и еще более предпочтительно, приблизительно от 0,005 до 8% от этого веса.

Один или несколько мета-аминофенолов, которые могут быть использованы в качестве второго краскообразующего вещества в готовой к применению красящей композиции согласно изобретению, преимущественно выбирают из соединений формулы (VI), представленной ниже, и их солевых аддуктов с кислотами:



в которой:

- R<sub>23</sub> означает атом водорода, радикал алкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, моногидроксиалкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> или полигидроксиалкил С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>,

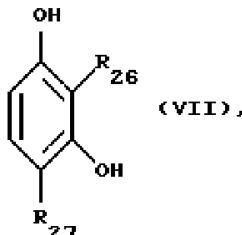
- R<sub>24</sub> означает атом водорода, радикал алкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, алcoxи С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> или атом галогена, выбираемый из хлора, брома или фтора,

- R<sub>25</sub> означает атом водорода, радикал алкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> алcoxи С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, моногидроксиалкил С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, полигидроксиалкил С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>, моногидроксиалcoxи С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> или полигидроксиалcoxи С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>.

Среди мета-аминофенолов вышенназванной формулы (VI) можно, в частности, назвать мета-аминофенол, 5-амино-2-метоксифенол, 5-амино-2-( $\beta$ -гидроксиэтил)фенол, 5-амино-2-метилфенол, 5-N-( $\beta$ -гидроксиэтил)амино-2-метилфенол, 5-N-( $\beta$ -гидроксиэтил)амино-4-метокси-2-метилфенол, 5-амино-4-метокси-2-метилфенол, 5-амино-4-хлор-2-метилфенол, 5-амино-2,4-диметоксифенол, 5-( $\gamma$ -гидроксипропил)амино-2-метилфенол и их солевые аддукты с кислотами.

Один или несколько мета-дифенолов, которые могут быть использованы в качестве второго краскообразующего вещества в готовой к применению красящей композиции согласно изобретению предпочтительно, выбирают из соединений приведенной ниже

формулы (VII) и их солевые аддукты с кислотами:



в которой R<sub>26</sub> и R<sub>27</sub>, одинаковые или разные, означают атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или атом галогена, выбираемый из хлора, брома или фтора.

Среди мета-дифенолов вышеназванной формулы (VII) можно, в частности, назвать 1,3-дигидроксибензол, 2-метил-1,3-дигидроксибензол, 4-хлор-1,3-дигидроксибензол, 2-хлор-1,3-дигидроксибензол и их солевые аддукты с кислотами.

Один или несколько мета-фенилендиаминов вышеназванной формулы (I) и/или один или несколько их солевых аддуктов с кислотой составляют, предпочтительно, приблизительно от 0,0001 до 5% от общего веса красящей композиции, и еще более предпочтительно, приблизительно от 0,005 до 3% этого веса.

Один или несколько мета-аминофенолов и/или один или несколько мета-дифенолов, используемых в качестве второго краскообразующего вещества, составляют, предпочтительно, приблизительно от 0,0001 до 8% от общего веса красящей композиции, и еще более предпочтительно, приблизительно от 0,005 до 5% от этого веса.

Красящая композиция согласно изобретению может, кроме того, содержать один или несколько прямых красителей с целью модификации оттенков и придания блеска.

Как правило, солевые аддукты с кислотами, используемые в красящих композициях согласно изобретению (окисляемые основания и краскообразующие вещества), в частности, выбирают из хлоргидратов, бромгидратов, сульфатов и тартратов, лактатов и ацетатов.

Подходящая для окрашивания среда (или носитель) готовой к применению красящей композиции согласно изобретению, как правило, состоит из воды или смеси воды и по меньшей мере одного органического растворителя для солюбилизации соединений, которые недостаточно хорошо растворяются в воде. В качестве органического растворителя можно назвать, например, алканолы C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, такие, как этанол и изопропанол, глицерин, гликоли и простые эфиры гликолей, такие, как 2-бутоксиглицерин, пропиленгликоль, монометиловый эфир пропиленгликоля, моноэтиловый и монометиловый эфир дистилленгликоля, а также спирты ароматического ряда, такие, как бензиловый спирт или феноксиглицерин, аналогичные продукты и их смеси.

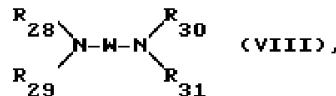
Растворители могут присутствовать в количествах, преимущественно, приблизительно от 1 до 40% по отношению к общему весу красящей композиции, и еще более предпочтительно, приблизительно от 5

до 30% от этого веса.

pH готовой к применению композиции согласно изобретению выбирают таким образом, чтобы обеспечить достаточную ферментативную активность двухэлектронной оксидоредуктазы. Как правило, pH составляет, приблизительно, от 5 до 11, предпочтительно, приблизительно от 6,5 до 10. Его можно доводить до желаемого значения с помощью подкисляющих или подщелачивающих агентов, обычно используемых при окрашивании кератиновых волокон.

Среди подкисляющих агентов можно назвать в качестве примера минеральные или органические кислоты, такие, как соляная кислота, ортофосфорная кислота, серная кислота, карбоновые кислоты, такие, как уксусная кислота, винная кислота, лимонная кислота, молочная кислота, сульфоновые кислоты.

Среди подщелачивающих агентов можно назвать, например, аммиак, карбонаты щелочных металлов, алканоламины, такие, как моно-, ди- и триэтаноламины, 2-метил 2-аминопропанол, а также их производные, гидроксиды натрия и калия и соединения представленной ниже формулы (VIII):



в которой W означает пропиленовый остаток, который может быть замещен гидроксильной группой или алкильным радикалом C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>28</sub>, R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub> и R<sub>31</sub>, одинаковые или разные, означают атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или гидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Готовая к применению красящая композиция согласно изобретению может также содержать различные добавки, обычно используемые в композициях для окрашивания волос, такие, как анионные, катионные, неионогенные, амфотерные, цвиттерионные поверхностно-активные вещества или их смеси; анионные, катионные, неионные, амфотерные, цвиттерионные полимеры или их смеси; загустители минеральные или органические, антиоксиданты; ферменты, отличные от двухэлектронных оксидоредуктаз, используемых согласно изобретению, такие, как, например, пероксидазы; пропиточные агенты, секвестранты, отдушки, буферы, диспергенты; агенты кондинционирования, такие, например, как летучие и нелетучие, модифицированные или немодифицированные силиконы; пленкообразующие вещества, керамиды, консерванты, матирующие вещества.

Специалист должен выбирать дополнительные соединения таким образом, чтобы преимущества готовой к применению красящей композиции согласно изобретению не терялись бы в существенной степени в результате использования рассмотренных выше добавок.

Готовая к применению красящая композиция согласно изобретению может быть в виде жидкости, в виде крема, геля, возможно в герметизированной форме или в любой другой форме, подходящей для осуществления окрашивания кератиновых волокон и, в частности, кератиновых волокон

RU 2172162 C2

человека. В этом случае окислительные красители и одна или несколько двухэлектронных оксидоредуктаз находятся в составе одной и той же готовой к применению композиции, и, следовательно, названная композиция не должна содержать газообразного кислорода для того, чтобы избежать преждевременного окисления одного или нескольких окислительных красителей.

Предметом изобретения является также способ окрашивания кератиновых волокон и, в частности, кератиновых волокон человека, таких, как волосы, с использованием описанной выше готовой к применению красящей композиции.

Согласно этому способу на волокна наносят по меньшей мере одну указанную готовую к применению красящую композицию, на время, достаточное для проявления желаемой окраски, после чего волосы ополаскивают, при необходимости моют шампунем, снова ополаскивают и сушат.

Время, необходимое для проявления желаемой окраски кератиновых волокон, обычно составляет от 3 до 60 мин, а точнее - от 5 до 40 мин.

Согласно частному способу выполнения изобретения, способ включает предварительную стадию, состоящую в том, что раздельно хранят, с одной стороны, композицию (А), содержащую в подходящей для окрашивания среде по меньшей мере одно окисляемое основание, по меньшей мере один мета-фенилендиамин вышенназванной формулы (I) в качестве первого краскообразующего вещества, по меньшей мере одно второе краскообразующее вещество, выбираемое из мета-аминофенолов и мета-дифенолов, и,

с другой стороны, композицию (В), содержащую, в среде, подходящей для окрашивания, по меньшей мере один фермент типа двухэлектронной оксидоредуктазы в присутствии по меньшей мере одного донора для названного фермента,

а затем смешивают их непосредственно перед нанесением смеси на кератиновые волокна.

Другим предметом изобретения является устройство или "набор" для окрашивания с несколькими отделениями, в первом из которых содержится вышенназванная композиция (А), а во втором содержится вышенназванная композиция (В). Эти устройства могут быть снажены приспособлением, позволяющим наносить на волосы желаемую смесь, например, таким, как приспособления, описанные в патенте FR-2586913 на имя заявителя.

Следующие далее примеры предназначены для иллюстрации изобретения, не ограничивая его объема.

#### Примеры

Примеры окрашивания 1-5

Приготовили следующие красящие композиции, готовые к применению (состав в граммах) (табл. 1).

Этанол - 20,0 г

Гидроксиэтилцеллюлоза, выпускаемая под названием NATROSOL 250 HR ® фирмой AQUALON - 1,0 г

Алкил ( $C_8-C_{10}$ )полиглюкозид в виде 60%-ного водного раствора активного

вещества, забуференный цитратом аммония (0,5%), выпускаемый под названием ORAMIX CG 110 ® компанией SEPPIC - 8,0 г

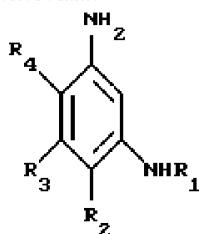
Моноэтаноламин в необходимом количестве - До pH 9,5

Каждую из вышеописанных готовых к применению красящих композиций наносили на пряди натуральных седых волос с 90% сединой и оставляли на волосах в течение 30 мин. Затем волосы ополаскивали, мыли стандартным шампунем и сушили.

Волосы были окрашены и имели оттенки, представленные в табл. 2.

#### Формула изобретения:

1. Композиция для окислительного окрашивания кератиновых волокон, в частности волос, отличающаяся тем, что она содержит в подходящей для окрашивания среде: по меньшей мере одно окисляемое основание, по меньшей мере одно первое краскообразующее вещество, выбираемое из мета-фенилендиаминов формулы 1, представленной ниже, и их солевых аддуктов с кислотами



в которой  $R_1$  означает атом водорода, радикал алкил  $C_1-C_4$ , моногидроксилкил  $C_1-C_4$  или полигидроксилкил  $C_2-C_4$ ;

$R_2$  и  $R_3$ , одинаковые или разные, означают атом водорода, радикал алкил  $C_1-C_4$ , моногидроксилкокси  $C_1-C_4$  или полигидроксилкокси  $C_2-C_4$ ;

$R_4$  означает атом водорода, радикал алкокси  $C_1-C_4$ , аминоалкокси  $C_1-C_4$ , моногидроксилкокси  $C_1-C_4$ , полигидроксилкокси  $C_2-C_4$  или радикал 2,4-диаминофеноксиалкокси, причем по меньшей мере один из радикалов  $R_1-R_4$  не является атомом водорода,

по меньшей мере одно второе краскообразующее вещество, выбираемое из мета-аминофенолов и мета-дифенолов, по меньшей мере один фермент типа двухэлектронной оксидоредуктазы и по меньшей мере один донор для названного фермента, причем названная композиция не может одновременно содержать 2-амино-4-N-( $\beta$ -гидроксиэтил)амино-1-метоксибензол, 4-амино-3-метилфенол и 5-амино-2-метилфенол.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что метафенилендиамины формулы 1 выбирают из следующих соединений: 3,5-диамино-1-этил-2-метоксибензол, 3,5-диамино-2-метокси-1-метилбензол, 2,4-диамино-1-этоксибензол, 1,3-бис-(2,4-диаминофенокси)пропан, бис-(2,4-диаминофенокси)метан, 1-( $\beta$ -аминоэтилокси)-2,4-диаминобензол, 2-амино-1-( $\beta$ -гидроксиэтилокси)-4-метиламиnobензол, 2,4-диамино-1-этокси-5-метилбензол, 2,4-диамино-5-( $\beta$

-гидроксиэтилокси)-1-метилбензол,  
2,4-диамино-1-( $\beta$ - $\gamma$ -дигидроксипропилокси)бензол,  
2,4-диамино-1-( $\beta$ -гидроксиэтилокси)бензол, 2-амино-4-N-( $\beta$ -гидроксиэтил)амино-1-метоксибензол и их солевые аддукты с кислотами.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что двухэлектронные оксидоредуктазы согласно изобретению выбирают из пиранозоксидаз, глюкозоксидаз, глицериноксидаз, лактатоксидаз, пируватоксидаз и уриказ.

4. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что двухэлектронные оксидоредуктазы предпочтительно выбирают из уриказ животного, микробиологического или биотехнологического происхождения.

5. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что одна или несколько двухэлектронных оксидоредуктаз составляет, предпочтительно, приблизительно от 0,01 до 20% от общего веса красящей композиции.

6. Композиция по п.5, отличающаяся тем, что одна или несколько двухэлектронных оксидоредуктаз составляют от 0,1 до 5% от веса красящей композиции.

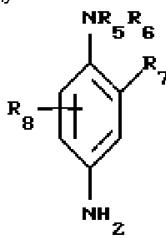
7. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что донор (или субстрат) для названной двухэлектронной оксидоредуктазы выбирают из мочевой кислоты и ее солей.

8. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что один или несколько доноров составляют от 0,01 до 20% от общего веса красящей композиции.

9. Композиция по п.8, отличающаяся тем, что один или несколько доноров составляют от 0,1 до 5% от общего веса красящей композиции.

10. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что одно или несколько окисляемых оснований выбирают из пара-фенилендиаминов, двойных оснований, пара-аминофенолов, орто-аминофенолов и гетероциклических оснований.

11. Композиция по п.10, отличающаяся тем, что пара-фенилендиамины выбирают из соединений формулы II и их солевых аддуктов с кислотами



в которой R<sub>5</sub> означает атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или полигидроксиалкил C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, алcoxи (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, замещенный азотсодержащей фенильной или 4'-аминофенильной группой;

R<sub>6</sub> означает атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или полигидроксиалкил C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, алcoxи (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) или алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, замещенный азотсодержащей группой;

R<sub>7</sub> означает атом водорода, атом галогена, такой, как атом хлора, брома, йода или фтора, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, гидроксиалкоxи

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ацетиламиноалкоxи C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, мезиламиноалкоxи C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или карбамиламиноалкоxи C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>8</sub> означает атом водорода, галогена или радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

12. Композиция по п.11, отличающаяся тем, что пара-фенилендиамины формулы II выбирают из следующих соединений: пара-фенилендиамин, пара-толуилендиамин, 2-хлор-пара-фенилендиамин,

2,3-диметил-пара-фенилендиамин, 2,6-диметил-пара-фенилендиамин, 2,6-диэтил-пара-фенилендиамин, 2,5-диметил-пара-фенилендиамин, N, N-диметил-пара-фенилендиамин, N,N-диэтил-пара-фенилендиамин, N, N-дипропил-пара-фенилендиамин, 4-амино-N,N-диэтил-3-метиланилин, N, N-бис-( $\beta$ -гидроксиэтил)-пара-фенилендиамин, 4-N,N-бис-( $\beta$ -гидроксиэтил)

амино-2-метиланилин, 4-N,N-бис-( $\beta$ -гидроксиэтил)амино-2-хлоранилин,

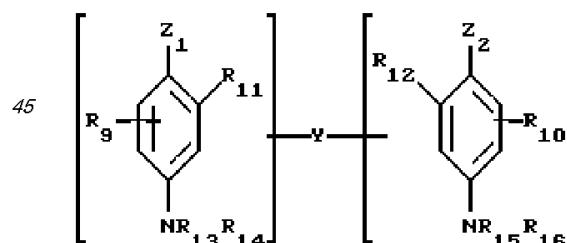
2-( $\beta$ -гидроксиэтил)-пара-фенилендиамин, 2-фтор-пара-фенилендиамин, 2-изопропил-пара-фенилендиамин,

N-( $\beta$ -гидроксипропил)-пара-фенилендиамин, 2-гидроксиметил-пара-фенилендиамин, N,N-диметил-3-метил-пара-фенилендиамин, N,N-этил,  $\beta$

-гидроксиэтил)-пара-фенилендиамин, N-( $\beta$ ,  $\gamma$ -дигидроксипропил)-пара-фенилендиамин, N-(4'-аминофенил-парафенилендиамин, N-фенил-пара-фенилендиамин,

2-( $\beta$ -гидроксиэтил)окси-пара-фенилендиамин, 2-( $\beta$ -ацетиламиноэтил)окси-пара-фенилендиамин, N-( $\beta$ -метоксиэтил)-пара-фенилендиамин и их солевых аддуктов с кислотами.

13. Композиция по п.10, отличающаяся тем, что двойные основания выбирают из соединений формулы III и их солевых аддуктов с кислотами



в которой Z<sub>1</sub> и Z<sub>2</sub>, одинаковые или разные, означают гидроксильный радикал или -NH<sub>2</sub>, который может быть замещен алкильным радикалом C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или связующим звеном Y;

связующее звено Y означает алкиленовую цепь, содержащую от 1 до 14 атомов углерода, линейную или разветвленную, которая может прерываться или оканчиваться одной или несколькими азотсодержащими группами и/или одним или несколькими гетероатомами, такими, как атомы кислорода, серы или азота, и быть замещенной одним или несколькими гидроксильными радикалами или радикалом алcoxи C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>:

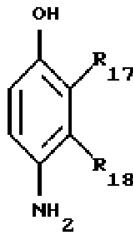
R<sub>9</sub> и R<sub>10</sub> означают атом водорода или галогена, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, полигидроксиалкил

C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или связующее звено Y;

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> и R<sub>16</sub>, одинаковые или разные, означают атом водорода, связующее звено Y или алкильный радикал C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, причем соединения формулы III содержат только одно связующее звено Y на молекуле.

14. Композиция по п.13, отличающаяся тем, что двойные основания формулы III выбирают из следующих соединений: N,N'-бис-(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис-(4'-аминофенил)-1,3-диаминопропанол, N, N'-бис-(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис-(4'-аминофенил)этilenдиамин, N,N'-бис-(4-аминофенил)тетраметилендиамин, N'-бис-(4-аминофенил)тетраметилендиамин, N,N'-бис-(4-метил-аминофенил)тетраметилендиамин, N,N'-бис-(этил)-N,N'-бис-(4'-амино-3'-метилфенил)этilenдиамин, 1,8-бис-(2,5-диаминофенокси)-3,5-диоксаоктан и их солевых аддуктов с кислотами.

15. Композиция по п.10, отличающаяся тем, что пара-аминофенолы выбирают из соединений формулы IV и их солевых аддуктов с кислотами



в которой R<sub>17</sub> означает атом водорода или галогена, радикалы алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, алcoxи (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) алкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или гидроксиалкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) аминоалкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

R<sub>18</sub> означает атом водорода или галогена, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, полигидроксиалкил C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, аминоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> цианоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или алcoxи (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) алкил (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), причем по меньшей мере один из радикалов R<sub>17</sub> или R<sub>18</sub> означает атом водорода.

16. Композиция по п.15, отличающаяся тем, что пара-аминофенолы формулы IV выбирают из следующих соединений: пара-аминофенол, 4-амино-3-метилфенол, 4-амино-3-фторфенол, 4-амино-3-гидроксиметилфенол, 4-амино-2-метилфенол, 4-амино-2-гидроксиметилфенол, 4-амино-2-метоксиметилфенол, 4-амино-2-аминометилфенол, 4-амино-2-(β-гидроксиэтил)аминометилфенол, 4-амино-2-фторфенол и их солевых аддуктов с кислотами.

17. Композиция по п.10, отличающаяся тем, что орто-аминофенолы выбирают из 2-аминофенола, 2-амино-5-метилфенола, 2-амино-6-метилфенола, 5-ацетамидо-2-аминофенола и их солевых аддуктов с кислотами.

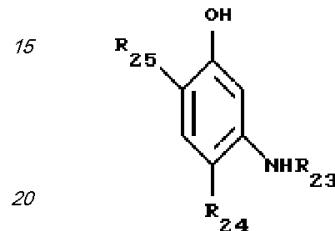
18. Композиция по п.10, отличающаяся тем, что гетероциклические основания выбирают из пиридиновых производных, пиридимидиновых производных, пиразольных

производных, пиразоло-пиридимидиновых производных и их солевых аддуктов с кислотами.

19. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что одно или несколько окисляемых оснований составляют от 0,0005 до 12% от общего веса красящей композиции.

20. Композиция по п.19, отличающаяся тем, что одно или несколько окисляемых оснований составляют от 0,005 до 8% от общего веса красящей композиции.

21. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что мета-аминофенолы выбирают из соединений формулы VI, представленной ниже, и их солевых аддуктов с кислотами



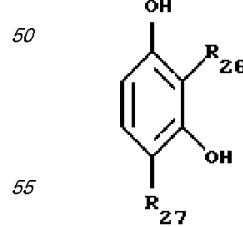
в которой R<sub>23</sub> означает атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или полигидроксиалкил C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>24</sub> означает атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, алcoxи C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или атом галогена, выбираемый из хлора, брома или фтора;

R<sub>25</sub> означает атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, алcoxи C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, полигидроксиалкил C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, моногидроксиалкоxи C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или полигидроксиалкоxи C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

22. Композиция по п.21, отличающаяся тем, что мета-аминофенолы формулы VI выбирают из следующих соединений: мета-аминофенол, 5-амино-2-метоксифенол, 5-амино-2-(β-гидроксиэтил)оксифенол, 5-амино-2-метилфенол, 5-N-(β-гидроксиэтил)амино-2-метилфенол, 5-N-(β-гидроксиэтил)амино-4-метокси-2-метилфенол, 5-амино-4-метокси-2-метилфенол, 5-амино-4-хлор-2-метилфенол, 5-амино-2,4-диметоксифенол, 5-(γ-гидроксипропил)амино-2-метилфенол и их солевые аддукты с кислотами.

23. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что мета-дифенолы выбирают из соединений формулы VII, приведенной ниже, и их солевых аддуктов с кислотами



в которой R<sub>26</sub> и R<sub>27</sub>, одинаковые или разные, означают атом водорода, радикал алкил C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> или атом галогена, выбираемый из хлора, брома или фтора.

24. Композиция по п.23, отличающаяся тем, что мета-дифенолы формулы VII выбирают из 1,3-дигидроксибензола, 2-метил-1,3-дигидроксибензола, 4-хлор-1,3-дигидроксибензола, 2-хлор-1,3-дигидроксибензола и их солевых

аддуктов с кислотами.

25. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что один или несколько метафенилендиаминов формулы I составляют от 0,0001 до 5% от общего веса красящей композиции.

26. Композиция по п.25, отличающаяся тем, что один или несколько мета-фенилендиаминов формулы I составляют от 0,005 до 3% от общего веса красящей композиции.

27. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что один или несколько мета-аминофенолов и/или один или несколько мета-дифенолов составляют от 0,0001 до 8% от общего веса красящей композиции.

28. Композиция по п.27, отличающаяся тем, что один или несколько мета-аминофенолов и/или один или несколько мета-дифенолов составляют от 0,005 до 5% от общего веса красящей композиции.

29. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что солевые аддукты с кислотами выбирают из хлоргидратов, бромгидратов, сульфатов и тартратов, лактатов и ацетатов.

30. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что подходящая для окрашивания среда состоит из воды или смеси воды и по меньшей мере одного органического растворителя.

31. Композиция по п.1, отличающаяся тем,

что она имеет pH, равный 5 - 11.

32. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит по меньшей мере одну пероксидазу.

33. Способ окрашивания кератиновых волокон, в частности волос, отличающийся тем, что на волокна наносят по меньшей мере одну красящую композицию по п.1 на время, достаточное для проявления желаемой окраски.

34. Способ по п.33, отличающийся тем, что композицию А, содержащую в подходящей для окрашивания среде по меньшей мере одно окисляемое основание, по меньшей мере одно первое краскообразующее вещество, выбираемое из мета-фенилендиаминов формулы I по п.1 или 2, по меньшей мере одно второе краскообразующее вещество, выбираемое из мета-аминофенолов и мета-дифенолов, смешивают перед нанесением на кератиновые волокна с композицией В, содержащей в среде, подходящей для окрашивания, по меньшей мере один фермент типа двухэлектронной оксидоредуктазы в присутствии по меньшей мере одного донора для названного фермента.

35. Упаковка набора для окислительного окрашивания кератиновых волокон, в частности волос, имеющая отделение под композицию А и отделение под композицию В, охарактеризованные в п.34.

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

R U ? 1 7 2 1 6 2 C 2

Композиция	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6
Пара-фенилендиамин (окисляемое основание)	0,216	0,108	0,108	0,216	0,216
Дихлоргидрат 2,4- диамино 1-( $\beta$ - гидроксиэтилокси) бензола (краскообразующее вещество)	0,048	-	-	0,048	-
Дихлоргидрат 2- амино 4-N-( $\beta$ - гидроксиэтил) амино- -1-метоксибензола (краскообразующее вещество)	-	0,028	0,028	-	0,056
1,3-дигидрокси- бензол (краскообразующее вещество)	0,198	0,100	-	-	-

R U 2 1 7 2 1 6 2 C 2

## Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
Мета-аминофенол (краскообразующее вещество)	-	-	0,100	-	-
5-амино 2-метил фенол	-	-	-	0,22	0,05
Пара-аминофенол (окисляемое основание)	-	-	-	-	0,1
Уриказа <i>Arthrobacter</i> <i>globiformis</i> 20 Международных Единиц/мг, выпускаемая фирмой Sigma	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Мочевая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Общий носитель для красителей (*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Деминерализованная вода, необходимое количество до	100 г				

(\*) Общий носитель для красителей

R U 2 1 7 2 1 6 2 C 2

R U ? 1 7 2 1 6 2 C 2

Таблица 2

Пример	Полученный оттенок
1	Темно-русый
2	Светло-русый
3	Светло-русый с перламутровым блеском
4	Темно-русый, красное дерево (с коричневато-красным оттенком)
5	Русый с перламутровым блеском

C 2

? 1 7 2 1 6 2

R U

R U 2 1 7 2 1 6 2 C 2