(19) **RU** (11) **2 103 989** (13) **C1**

(51) МПК[6] **A 61 K 7/13**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **93057740/14, 29.12.1993**

(30) Приоритет: **30.12.1992 FR 9215945**

(46) Дата публикации: **10.02.1998**

(56) Ссылки: **FR, патент, 2013346, кл. A 61 K 7/13, 1972.**

(71) Заявитель:
Л,Ореаль (FR)

(72) Изобретатель: **Мари-Паскаль Одуссе[FR], Жан Коттере[FR]**

(73) Патентообладатель:
Л,Ореаль (FR)

(54) КРАСЯЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ ОКРАСКИ КЕРАТИНОВЫХ ВОЛОКОН

(57) Реферат:

Изобретение относится к косметике и касается красящих композиций для волос. Сущность изобретения заключается в использовании производных бензимидазола в качестве компонентов для окраски за счет окисления кератиновых волокон и в особенности человеческих волос в присутствии одного м-фенилендиамина и одного предшественника красителя, фиксирующегося в окислительных условиях. Композиция позволяет окрашивать волосы, которые обладают хорошей стойкостью краски, особенно после мойки и облучения УФ-лучами. 3 с. и 14 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2103989 C1

RU 2103989 C1

(19) **RU** (11) **2 103 989** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **A 61 K 7/13**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **93057740/14, 29.12.1993**

(30) Priority: **30.12.1992 FR 9215945**

(46) Date of publication: **10.02.1998**

(71) Applicant:
L,Oreal' (FR)

(72) Inventor: **Mari-Paskal' Odusse[FR], Zhan Kottere[FR]**

(73) Proprietor:
L,Oreal' (FR)

(54) DYE COMPOSITION AND METHOD OF DYEING KERATIN FIBERS

(57) Abstract:

FIELD: cosmetics, more particularly dyeing of hair. SUBSTANCE: claimed method comprises using imidazole derivatives as compounds for dyeing KERATIN fibers, especially man's hair in the presence of one m-phenylene diamine and one dye precursor fixable under oxidative conditions. The claimed composition makes it possible to dye hair which is dye resistant, especially after washing and UV irradiation. EFFECT: improved properties of the dyeing composition and method of dyeing KERATIN fibers. 18 cl, 2 tbl

RU 2103989 C1

RU 2103989 C1

Изобретение относится к новым красящим компонентам для кератиновых волокон и в особенности человеческих волос, содержащим предшественники окисляющих красителей, и в качестве других агентов сочетания производных бензимидазола и метафенилендиамины, и к способам крашения, осуществляемым с помощью таких композиций.

Известно крашение кератиновых волокон и в особенности человеческих волос с помощью красящих композиций, содержащих предшественники окисляющих красителей, и в особенности парафенилендиамины, орто- или пара-аминофенолы, обычно называемые "окисляющие основания".

Также известно, что можно варьировать оттенки, получаемые с помощью этих окисляющих оснований, сочетая их с компонентами, называемыми еще модификаторами крашения, выбираемыми особенно среди ароматических мета-диаминов, мета-аминофенолов, мета-дифенолов.

Ароматические мета-диамины в особенности известны для получения серых или голубых оттенков с п-фенилендиаминами.

В патенте Франции А-2013346 описывается использование в качестве агента сочетания производных бензимидазола, позволяющих получать гаммы окраски от белокурого до голубого и серого.

В патенте ФРГ А-2812678 также описывается использование других производных бензимидазола, касающееся их красящих свойств.

В области капиллярного крашения изыскивают предшественники окисляющих красителей или компоненты, позволяющие придавать волосам окраску, достаточно устойчивую к свету, мытью, непогоде и потению.

Преимущественно обращают внимание на возможность получения окраски, обладающей очень хорошими характеристиками при чередованиях облучений и мытья.

Вышеуказанные композиции уровня техники не являются полностью удовлетворительными в этом плане, особенно в том, что касается получения пепельных или голубых оттенков.

Заявитель нашел, что использование в качестве компоненты производного бензимидазола вместе с м-фенилендиаминами и окисляющими основаниями из ряда пара- и/или орто-производных, приводит к окраскам, обладающим особенно хорошей стойкостью, особенно когда окрашенные кератиновые волокна и, в частности, человеческие волосы, подвергают чередующимся облучениям, особенно УФ-лучами, и повторяющимся мойкам.

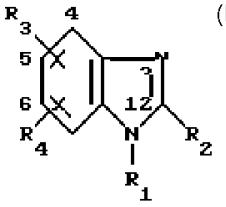
Предметом изобретения, следовательно, являются красящие композиции, предназначенные для использования при окислительном крашении кератиновых волокон, и в особенности человеческих волос, содержащие предшественники окисляющихся красителей типа пара и-или орто-, и компоненты, образованные по меньшей мере одним производным бензимидазола и по меньшей мере одним мета-фенилендиамином.

Предметом изобретения является также использование бензимидазола в качестве компоненты в красящей окислительной композиции, содержащей предшественник окисляющего пара- и/или орто- красителя и мета-фенилендиамин.

Другим предметом изобретения является способ крашения кератиновых волокон, и в особенности человеческих волос, осуществляемый с помощью таких композиций в присутствии окислителя.

Другие предметы изобретения даются в описании и примерах.

Производные бензимидазола, используемые в качестве компонентов для окислительного окрашивания кератиновых волокон, и в особенности человеческих волос, в присутствии по меньшей мере одного мета-фенилендиамина и по меньшей мере одного предшественника окисляющегося орто- и/или пара- красителя, отвечают формуле:



(I),

в которой:

R_1 обозначает атом водорода или C_1-C_4 - алкильный радикал;

R_2 обозначает атом водорода или C_1-C_4 - алкильный радикал или фенильный радикал;

R_3 обозначает гидроксильный, амино- или метокси радикал;

R_4 обозначает атом водорода, гидроксильный радикал или метокси-радикал или C_1-C_4 - алкильный радикал; при условии, что:

- когда R_3 обозначает NH_2, R_4;
- когда R_3 находится в положении 4, то R_4 в положении 7;
- когда K_3 находится в положении 5, тогда P_4 находится в положении 6.

Преимущественно используемыми бензимидазолами являются:
4-гидроксибензимидазол,
4-аминобензимидазол,
4-гидрокси-7-метилбензимидазол,
2-метил-4-гидрокси-бензимидазол,
1-бутил-4-гидроксибензимидазол,
2-метил-4-амино-бензимидазол,
5,6-дигидроксибензимидазол,
5-гидрокси-6-метокси-бензимидазол,
4,7-дигидрокси-бензимидазол,
4,7-дигидрокси-1-метил-бензимидазол,
4,7-диметокси-бензимидазол,
5,6-дигидрокси-1-метил-бензимидазол,
5,6-дигидрокси-2-метил-бензимидазол,
5,6-демитоксибензимидазол.

Преимущественно предпочтителен 4-гидрокси-бензимидазол.

Предшественниками красителей типа пара- или орто- являются соединения, которые сами по себе не являются красителями, но которые образуют краситель путем окислительной конденсации, либо сами с собой, либо в присутствии краскообразующей компоненты или модификатора.

Эти соединения содержат функциональные группы: либо две

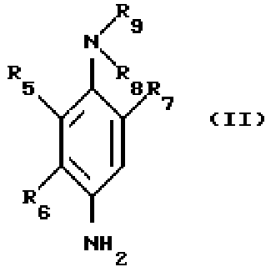
RU 2103989 C1

RU 2103989 C1

аминогруппы, либо амино-группу и гидроксильную группу, в орто- или пара-положении одна по отношению к другой.

Предшественники окисляющихся красителей пара- типа выбираются преимущественно среди пара-фенилендиаминов, пара-аминофенолов, гетероциклических пара-предшественников, как 2,5-диаминопиридин, 2-гидрокси-5-амино-пиридин, тетрааминопиримидин, и так называемых "двойных" оснований из ряда бис-фенилалкилендиаминов.

В качестве пара-фенилендиаминов можно назвать соединения, отвечающие нижеприведенной формуле:


(II)

в которой:

R_5, R_6 и R_7, одинаковые или разные, обозначают атом водорода и галогена, алкильный или гидроксиалкильный радикал с 1-4 С-атомами, алкоксильной радикал с 1-4 С-атомами, карбоксильный или сульфо-радикал;

R_8 и R_9, одинаковые или разные, обозначают атом водорода, алкильный, гидроксиалкильный, алкоксиалкильный, карбамилалкильный, мезиламиноалкильный, ацетиламиноалкильный, уреидоалкильный, карбалкоксиаминоалкильный, сульфоалкильный, пиперидиноалкильный, морфолиноалкильный, радикал, причем эти алкильные группы содержит 1-4 С-атома или R_8 и R_9 вместе с атомом азота, с которым они связаны, образуют пиперидино- или морфолино-гетероцикл, при условии, что R_5 или R_7 обозначает, когда R_8 и R_9 не обозначают атом водорода также, как соли этих соединений.

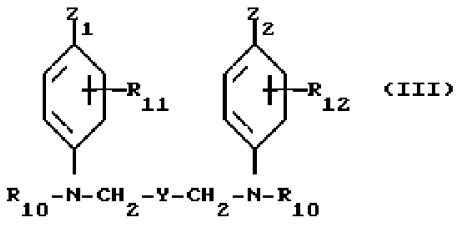
Из соединений формулы (II) можно назвать: п-фенилендиамин,
п-толуилендаамин,
метокси-п-фенилендиамин,
флор-п-фенилендиамин,
2,6-диметил-п-фенилендиамин,
2,6-диэтил-п-фенилендиамин,
2,5-диметил-п-фенилендиамин,
2-метил-5-метокси-п-фенилендиамин,
2,6-диметил-5-метокси-п-фенилендиамин,
N,N-диметил-п-фенилендиамин,
N,N-диэтил-п-фенилендиамин,
N,N-дипропил-п-фенилендиамин,
3-метил-4-амино-N,N-диэтил-анилин, N,N,-ди-/ β -гидроксиэтил/-п-фенилендиамин,
3-метил-4-амино-N, N,-ди-/ β -гидроксиэтил/-анилин,
3-хлор-4-амино-N, N, -ди-/ β -гидроксиэтил/-анилин,
4-амино-N,N,-/этилкарбамилметил/-анилин,
3-метил-4-амино-N,N,-/этилкарбамилметил/-анилин,
4-амино-N,N,-/этил- β -пиперидиноэтил/-анилин,
3-метил-4-амино-N,N,-/этил- β -пиперидиноэтил/-анилин, 4-амино-N, N,-/этил- β -морфолиноэтил/-анилин,
3-метил-4-амино-N,N, -/этил- β -морфолиноэтил/-анилин,
4-амино-N, N, -/этил- β -ацетил-аминоэтил/-анилин,
4-амино-N-/ β -метоксиэтил/-анилин,
3-метил-4-амино-N,N,-/этил- β -ацетиламиноэтил/-анилин,
4-амино-N,N,-/этил- β -мезиламиноэтил/-анилин,
3-метил-4-амино-N,N,-/этил- β -мезиламиноэтил/-анилин, 4-амино-N,N,-/этил- β -сульфоэтил/-анилин,
3-метил-4-амино-N,N,-/этил- β -сульфоэтил/-анилин, N-[/4'-амино/фенил] -морфолин, N-[/4'-амино/фенил]-пиперидин,
2-гидроксиэтил-п-фенилендиамин,
фтор-п-фенилендиамин,
карбокси-п-фенилендиамин,
сульфо-п-фенилендиамин,
2-изопропил-п-фенилендиамин,
2-н-пропил-п-фенилендиамин,
гидрокси-2-н-пропил-п-фенилендиамин,
2-гидрокси-п-фенилендиамин.

Эти предшественники красителей за счет окисления пара-типа могут вводиться в красящую композицию либо в виде свободного основания, либо в виде солей, таких, как форме хлоргидрата, бромгидрата или сульфата.

Из п-аминофенолов можно назвать: п-аминофенол, 2-метил-4-аминофенол,
2-хлор-4-амино-фенол,
3-хлор-4-амино-фенол,
2,6-диметил-4-амино-фенол,
3,5-диметил-4-аминофенол,
2,3-диметил-4-аминофенол,
2-гидроксиметил-4-амино-фенол,
2-/ β -гидроксиэтил/-4-амино-фенол,
2-метокси-4-амино-фенол,
3-метокси-4-амино-фенол,
2,5-диметил-4-амино-фенол,
2-метоксиметил-4-амино-фенол,
2-аминометил-4-амино-фенол,
2- β -гидроксиэтиламинометил-4-аминофенол.

Окисляющиеся красители типа орто-, выбираются среди о-аминофенолов, как 1-амино-2-гидрокси-бензол,
6-метил-1-гидрокси-2-амино-бензол,
4-метил-1-амино-2-гидрокси-бензол;
о-фенилендиаминов.

Так называемыми двойными основаниями являются бис-фенилалкилендиамины, отвечающие формуле:


(III)

в которой:

Z_1 и Z_2, одинаковые или разные, обозначают гидроксильные группы или NHR_3, где R_3 обозначает атом водорода или низший алкильный радикал;

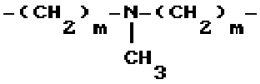
R_{11} и R_{12}, одинаковые или разные, обозначают либо атомы водорода, либо атомы галогена, либо еще алкильные группы;

RU 2103989 C1

RU 2103989 C1

R_{10} обозначает атом водорода, алкильную, гидроксиалкильную или аминоалкильную группу, амино-остаток, который может быть замещен;

Y обозначает радикал, выбираемый в группе, образованной следующими радикалами: -/CH_2/$_n$- ; -/CH_2/$_m$-O-/CH_2/$_m$-; -/CH_2/$_m$-CHOH-/CH_2/$_m$-;

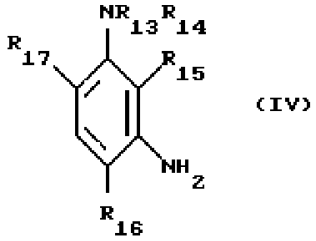


где n обозначает целое число 0-8 и m обозначает целое число 0-4, причем эти основания могут находиться в виде солей присоединения кислот.

Алкильные или алкоксильные радикалы предпочтительно обозначают группу с 1-4 С-атомами и особенно метильную, этильную, пропильную, метокси-, этокси-группу.

Из соединений формулы (III) можно назвать N,N'-бис-/ β -гидроксиэтил/- -N, N', -бис-/4'-аминофенил/-1,3-диамино-2-пропанол ; N,N'-бис-/ β -гидроксиэтил/-N, N'-бис-/4'-аминофенил/-этилендиамин; N,N'-бис-/4-аминофенил/-тетраметилендиамин;
N,N'-бис-/ β -гидроксиэтил/-N,N'--бис-/4-аминофенил/- тетраметилендиамин; N, N'-бис-/этил/-N,N'-бис-/4'-амино-3'-метилфенил/-этилендиамин.

м-фенилендиамины, которые используются в изобретении, отвечают формуле (IV):



(IV)

в которой:

R_{13} и R_{14} обозначают, независимо друг от друга, водород, C_1-C_4 - алкильную группу, C_1-C_4 - гидроксиалкильную группу;

R_{15} обозначает водород или алкильную или алкоксильную группу с C_1-C_4;

R_{16} обозначает атом водорода или /C_1-C_4/ - алкильную или /C_1-C_4/ - гидроксиалкоксильную или C_1-C_4 - алкоксильную группу;

R_{17} обозначает атом водорода или алкильную группу с C_1-C_4, C_1-C_4 - алкоксильную группу, C_1-C_4 - гидроксиалкильную группу, C_1-C_4 - гидроксиалкоксильную группу, C_2-C_4 - полигидрокси-алкоксильную группу, атом галогена, C_1-C_4 - карбоксиалкоксильную группу, 2', 4' - диаминофеноксиалкокси-группу с 1-4 С-атомами, C_1-C_4 - аминоалкоксильную группу; при условии, что если R_{17} обозначает карбоксиалкокси-группу или 2', 4' - диаминофеноксиалкокси-группу, тогда R_{13}, R_{14}, R_{15} и R_{16} обозначают водород.

Эти соединения используются в свободной форме или в виде солей.

Преимущественно предпочтительные и отвечающие формуле (IV) м-фенилендиамины выбираются в группе, включающей: 1,3-диаминобензол, 1-метокси-2,4-диаминобензол, 1-/2-гидроксиэтилокси/-2,4-диаминобензол, 1-этокси-2,4-диаминобензол, 1-метил-2,6-диаминобензол, 1-амино-3-[/II,II,-бис-/2-гидроксиэтил/амино] бензол, 1- β -гидроксиэтил-2,4-диаминобензол, 1-метокси-2-амино-4- β -гидроксиэтиламинобензол, 1,3-диамино-4- β -аминоэтилоксибензол, 1-/2-гидрокси-этилокси/-2-амино-4-метиламинобензол, 2,4-диаминофеноксиуксусную кислоту, 4,6-бис-/2-гидроксиэтилокси/-1,3-диаминобензол, 2,4-диамино-5-метилфенетол, 2,4-диамино-5-/ β -гидроксиэтилокси/-толуол, 2,4-диметокси-1,3-диаминобензол.

Красящие композиции для кератиновых волокон, в особенности для человеческих волос, которые составляют другой предмет изобретения, характеризуются главным образом тем, что они содержатся в косметически приемлемой и соответствующей крашению кератиновых волокон среде, причем эта среда является косметической, когда композиции наносят на человеческие волосы, содержащей по меньшей мере один предшественник окисляющегося красителя типа пара- и/или орто- по меньшей мере один м-фенилендиамин и по меньшей мере одно производное бензимидазола, отвечающее формуле (I).

Наиболее предпочтительными соединениями, используемыми в композициях, согласно изобретению, являются таковые, указанные выше.

Особенно предпочтительная форма реализации состоит в использовании в одной и той же композиции производного бензимидазола формулы (I) по меньшей мере одного м-фенилендиамина, указанного выше, по меньшей мере одного п-фенилендиамина и по меньшей мере одного двойного основания из ряда бис-фенилалкилендиаминов.

Согласно изобретению композиции также могут содержать другие компоненты, обычно используемые в красящих композициях для кератиновых волокон, в особенности для волос, такие, как преимущественно м-дифенолы, м-аминофенолы, м-ациламинофенолы, м-уреидофенолы, м-карбалкоксиаминофенолы, гидроксинафтолы; компоненты, содержащие активную метиленовую группу, такие, как β -кетоновые соединения, пиразолоны или индольные компоненты, более конкретно описанные в заявках на патенты и патентах Франции А-2636236, европейских патентах А-0428442, А-0428441, А-0496653, А-0424261; также как 4-гидрокси-индол.

Из этих компонентов особенно можно назвать: м-аминофенол, 1,3-дигидрокси-4-хлор-бензол, 1,3-дигидрокси-бензол-нафтол, 6-гидроксибензоморфолон, 1-метил-2-гидрокси-4-аминобензол, 1-метил-2-гидрокси-4-/2-гидроксиэтил/-аминобензол, 1,3-дигидрокси-2-метилбензол, 1-гидрокси-3,4-метилендиоксибензол, 1-/ β -гидроксиэтиламино/-3,4-метилендиоксибензол, 2-бром-4,5-метилендиоксифенол, 2-амино-5-ацетамидофенол, 2,6-диаминопиридин, 6-гидроксииндол, 7-гидроксииндол, 7-аминоиндол.

RU 2103989 C1

RU 2103989 C1

Также вместе с предшественниками окисляющихся красителей и вышеуказанными компонентами, можно использовать прямые красители, такие, как азокрасители, антрахиноновые красители или нитропроизводные бензольного ряда, особенно для получения оттенка или обогащения цветовых эффектов, придаваемых предшественниками окисляющихся красителей.

Производное бензимидазола формулы (I) и вышеуказанные красящие композиции применяют вместе с окислителем, который может быть введен непосредственно перед использованием или нанесен на волокна перед, во время или после нанесения красящей композиции, содержащей вышеуказанные предшественники.

В качестве окислителя преимущественно можно назвать перекись водорода, пероксид мочевины, броматы щелочных металлов, персоли, такие, как перборатыи персульфаты, причем предпочтителен пероксид водорода.

Готовые для использования красящие композиции составляют другой предмет изобретения и характеризуется тем, что они содержат в приемлемой для крашения среде:

а) по меньшей мере одно производное из ряда бензимидазолов формулы (I);

б) по меньшей мере один предшественник окисляющегося красителя типа пара- и/или орто-, выбираемый среди п-фенилендиаминов, п-аминофенолов, гетероциклических предшественников, о-аминофенолов, о-фенилендиаминов, так называемых двойных оснований ряда бис-фенилалкилендиаминов;

в) по меньшей мере один м-фенилендиамин, и

г) по меньшей мере один вышеуказанный окислитель.

Предшественники красителей за счет окисления типа пара- и/или орто-, также, как другие компоненты, могут быть введены в композиции согласно изобретению, либо в форме свободного основания, либо в форме солей, таких, как хлоргидрат, бромгидрат или сульфат.

Совокупность предшественников красителей за счет окисления, пара- и/или орто-типа, также, как компонентов, используемых, согласно изобретению, составляет 0,02-10 мас. % и предпочтительно 0,1-10 мас.% по отношению к общей массе композиции. Концентрация соединений формулы (I) обычно составляет 0,004-3,5 мас.% и предпочтительно 0,005-3,5 мас.% по отношению к общей массе композиции. Концентрация м-фенилендиамина обычно составляет 0,004-3,5 мас.% и предпочтительно 0,01-3,5 мас.% по отношению к общей массе композиции.

Соотношение между м-фенилендиамином и производным бензимидазола предпочтительно составляет 0,01-6,5.

Значение pH композиций, наносимых на кератиновые волокна, и в особенности на волосы, обычно составляет 3-11.

Это значение pH получают путем использования подкисляющих или подщелачивающих агентов, хорошо известных в области капиллярного крашения.

Красящие композиции согласно изобретению обычно содержат анионные, катионные, неионные, амфотерные поверхностно-активные вещества или их смеси, хорошо известные из уровня техники.

Эти поверхностно-активные вещества присутствуют в композициях, согласно изобретению, в количествах 0,5-55 мас.% и предпочтительно 2-50 мас.% по отношению к общей массе композиции.

Эти композиции также могут содержать органические растворители для растворения соединений, которые недостаточно растворимы в воде. Из этих растворителей можно назвать в качестве примера низшие спирты с 1-4 С-атомами, такие, как этанол и изопропанол; глицерол; гликоли или простые эфиры гликолей, как 2-бутоксиэтанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, моноэтиловый и монометиловый эфир диэтиленгликоля; такие как, ароматические спирты, бензиловый спирт или феноксиэтанол, и аналогичные продукты или их смеси,

Растворители находятся предпочтительно в количествах 1-40 мас.% и в особенности 5-30 мас.% по отношению к общей массе композиции.

Сгустители, которые можно добавлять в композиции, согласно изобретению могут быть выбраны среди альгината натрия, гуммиарабика, производных целлюлозы, полимеров акриловой кислоты, гуммиксантана. Также можно использовать неорганические загустители, как бентонит.

Эти загустители предпочтительно присутствуют в количествах 0,1-5 мас.% и предпочтительно 0,2-3 мас.% по отношению к общей массе композиции.

Антиокислители, которые могут присутствовать в композициях, выбираются в особенности среди сульфита натрия, тиогликолевой кислоты, бисульфита натрия, дегидроаскорбиновой кислоты, гидрохинона и гомогентизиновой (2,5-диоксифенилуксусная) кислоты. Эти антиокислители присутствуют в композиции в количествах 0,05-1,5 мас.% по отношению к общеей массе композиции.

Эти композиции также могут содержать другие косметически приемлемые добавки, такие, как, например, агенты пенетрации, комплексообразующие агенты, духи, буферы и т.д.

Композиции, согласно изобретению, могут находиться в различных формах, таких, как в форме жидкостей, кремов, гелей или в любой другой соответствующей форме для реализации крашения кератиновых волокон и особенно человеческих волос. Эти композиции могут быть упакованы в аэрозольные флаконы в присутствии выталкивающего агента.

Согласно изобретению способ заключается в нанесении на кератиновые волокна приготовленной в момент использования композиции, содержащей по меньшей мере одну компоненту формулы (I) по меньшей мере один м-фенилендиамин, по меньшей мере, один предшественник окисляющегося красителя, пара-типа и по меньшей мере один окислитель в количестве, достаточном для того, чтобы могло проявиться окрашивание.

Предпочтительно используют 20 объемн.раствор перекиси водорода. Полученную смесь наносят на волосы и оставляют помещенной на них в течение

RU 2103989 C1

RU 2103989 C1

10-40 мин, предпочтительно 15-30 мин, после чего волосы ополаскивают, моют их шампунем, снова ополаскивают, моют их шампунем, снова ополаскивают их и высушивают.

Другая форма реализации состоит в нанесении отдельно композиции (А), содержащей бензимидазольную компоненту формулы (I), м-фенилендиамин и предшественник окисляющегося красителя, затем после ополаскивания - композиции (Б), включающей окислитель.

Также можно согласно изобретению наносит отдельно композицию, содержащую предшественник окисляющегося красителя, затем, после ополаскивания, наносить композицию, включающую бензимидазольную компоненту формулы (I), м-фенилендиамин и окислитель.

Условия нанесения и высушивания или мытья подобны таковым, указанным выше.

Следующие примеры предназначены для иллюстрации изобретения, которые, однако, никоим образом не ограничивают его объема охраны.

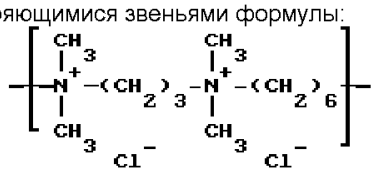
Пример 1-3.

Осуществляют крашение волос, наносят на натуральные седеющие, с 90% седых, волосы приготовленную перед самым употреблением (по масс) смесь красящей композиции (А) и окисляющей композиции (Б).

Оставляют воздействовать эту в течение 30 мин, затем волосы ополаствают, моют шампунем. После высушивания волосы окрашены в точно указанный в табл. 1 оттенок.

Основа окраски (I):

- октилдодеканол, имеющийся в продаже под названием EUTANOL G и выпускаемый фирмой HENKEL - 8 г
- олеиновая кислота - 20 г
- лаурилсульфат моноэтаноламина, выпускаемый в продажу с 33% МА под названием SIPON LM35 фирмой HENKEL - 1 г МА
- этиловый спирт - 10 г
- бензиловый спирт - 10 г
- цетилстеариловый спирт, оксиэтилинированный 33 молями этиленоксида, выпускаемый в продажу под названием SIMULSOL GS фирмой SEPPIC - 2,4 г
- катионный полимер в виде раствора с 60% МА, описанный и получаемый согласно патенту Франции 2 270 846, образованный повторяющимися звеньями формулы:



- 2,22 г МА
- моноэтаноламин - 7,5 г
- диэтаноламид линолевой кислоты, выпускаемый в продажу под названием COMPERL AN F фирмой HENKEL - 8 г
- 20%-ный аммиак - 10,2 г
- метабисульфид натрия в виде водного 35%-ного раствора - 0,46 г МА
- гидрохинон - 0,15 г
- 1-фенил-3-метил-5-пиразолон - 0,2 г
- комплексообразователь до нужной величины

Примеры 4 и 5.

Готовят композиции, представленные в табл.2.

Основа окраски (II)

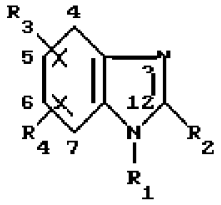
- полиглицеролированный олеиновый спирт с 2-мя молями глицерола - 4 г
- полиглицеролированный олеиновый спирт с 4-мя молями глицерола (78% МА) - 5,69 г МА
- олеиновая кислота - 3 г
- олеиновая кислота с 2-мя молями этиленоксида, выпускаемая в продажу под названием ETHOMEEN 012 фирмой AKZO - 7 г
- диэтиламино-лауриламиносукцинат, натриевая соль с 55% МА - 3 г МА
- олеиновый спирт - 5 г
- диэтаноламид олеиновой кислоты - 12 г
- пропиленгликоль - 3,5 г
- этиловый спирт - 7 г
- дипропиленгликоль - 0,5 г
- монометиловый эфир пропиленгликоля - 9 г
- метабисульфит натрия в виде водного раствора с 35% МА - 0,455 г МА
- ацетат аммония - 0,8 г
- антиокислитель, комплексообразователь - до нужной величины
- духи, консерватор - до нужной величины
- аммиак с 20% $ПН_3$ - 10 г

Полученную композицию смешивают вес на вес с пероксидом водорода в количестве 20-кратном от стехиометрии. Смесь наносят на обесцвеченные волосы, по 28 г на 3 г волос, выдерживая ее в течение 30 мин. Затем волосы споласкивают, промывают стандартным шампунем и высушивают.

Капиллярная окраска оценивается визуально.

Формула изобретения:

1. Красящая композиция, содержащая в качестве агента сочетания по меньшей мере одно производное бензимидазола общей формулы I



в которой R_1 водород или C_1 C_4-алкильный радикал;

R_2 водород или C_1 C_4-алкильный или фенильный радикал;

R_3 гидроксильный, амино- или метоксирадикал;

R_4 водород, гидроксильный радикал, или метоксирадикал, или C_1 C_4-алкильный радикал,

при условии, что когда R_3 NH_2, то он занимает положение 4, когда R_3 находится в положении 4, то R_4 находится в положении 7, когда R_3 находится в положении 5, тогда R_4 находится в положении 6,

отличающаяся тем, что агент сочетания формулы I находится в смеси с по меньшей мере одним предшественником окислительного красителя пара- и/или ортотипа и с по меньшей мере одним метафенилендиамином, причем производное бензимидазола формулы I находится в количестве 0,004 3,5 к общей массе композиции, м-фенилендиамины находятся в

RU 2103989 C1

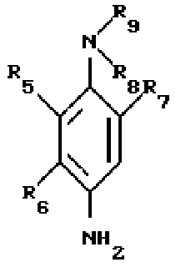
RU 2103989 C1

количествах 0,0045 3,5 к общей массе композиции, а совокупность предшественников окисляющихся красителей пара- и/или ортотипа и агентов сочетания находится в количестве до 0,02 10,0 к общей массе композиции.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что производное бензимидазола формул I выбрано из группы, включающей
4-гидроксибензимидазол,
4-аминобензимидазол,
4-гидрокси-7-метил-бензимидазол,
2-метил-4-гидрокси-бензимидазол,
1-бутил-4-гидроксибензимидазол,
2-метил-4-амино-бензимидазол,
5,6-дигидроксибензимидазол,
5-гидрокси-6-метоксибензимидазол,
4,7-дигидроксибензимидазол,
4,7-дигидрокси-1-метилбензимидазол,
4,7-диметоксибензимидазол,
5,6-дигидрокси-1-метил-бензимидазол,
5,6-дигидрокси-2-метил-бензимидазол,
5,6-диметоксибензимидазол.

3. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что предшественники окислительных красителей пара- и/или ортотипа выбраны из п-фенилендиаминов, п-аминофенолов, гетероциклических предшественников паратипа и так называемых "двойных" оснований из ряда бис-фенилалкилендиаминов.

4. Композиция по пп.1 3, отличающаяся тем, что она содержит п-фенилендиамин общей формулы II



в которой R_5 R_7, одинаковые или разные, водород или галоген, алкильный или гидроксиалкильный радикал с 1 4 атомами углерода, алкоксильный радикал с 1 4 атомами углерода, карбоксильный или сульфорадикал;

R_8 и R_9, одинаковые или разные, водород, алкильный, гидроксиалкильный, алкоксиалкильный, карбамилалкильный, мезиламиноалкильный, ацетиламиноалкильный, уреидоалкильный, карбоксиаминоалкильный, сульфоалкильный, пиперидиноалкильный, морфолиноалкильный радикал, причем эти алкильные или алкоксильные группы содержат 1 4 атомов углерода, или R_8 и R_9 вместе с атомом азота, с которым они связаны, образуют пиперидино- или морфолиногетероцикл при условии, что R_5 или R_7 - водород, когда R_8 и R_9 не обозначают водород,

а также его соли.

5. Композиция по пп.1 4, отличающаяся тем, что п-фенилендиамины выбраны из группы, включающей п-фенилендиамин, п-толуилендиамин,
метокси-п-фенилендиамин,
хлор-п-фенилендиамин,
2,6-диметил-п-фенилендиамин,
2,6-диэтил-п-фенилендиамин,
2,5-диметил-п-фенилендиамин, 2-метил-5-метокси-п-фенилендиамин,
2,6-диметил-5-метокси-п-фенилендиамин,
N,N-диметил-п-фенилендиамин,
N,N-диэтил-п-фенилендиамин,
N,N-дипропил-п-фенилендиамин,
3-метил-4-амино-N, N-диэтиланилин,
N,N-ди(β-гидроксиэтил)-п-фенилендиамин,
3-хлор-4-амино-N,
N-ди-(β-гидроксиэтил)-анилин,
4-амино-N,N-(этилкарбамилметил)-анилин,
3-метил-4-амино-N,
N-(этилкарбамилметил)-анилин,
3-метил-4-амино-N,N-(этилкарбамилметил)-анилин,
4-амино-N,N-(этил- β-пиперидиноэтил)-анилин,
3-метил-4-амино-N,N-(этил- β-пиперидиноэтил)-анилин, 4-амино- N,
N-(этил- β-морфолиноэтил)-анилин,
3-метил-4-амино-N,N-(этил-β-морфолиноэтил)-анилин,
4-амино-N,N-(этил- β-ацетиламиноэтил)-анилин,
4-амино-N-(- β-метоксиэтил)-анилин,
3-метил-4-амино-N,N-(этил-β-ацетиламиноэтил)-анилин, 4-амино-N,
N-(этил-β-мезиламиноэтил)-анилин,
3-метил-4-амино-N,
N-(этил- β-мезиламиноэтил)-анилин,
4-амино-N,N-(этил-β-сульфоэтил)-анилин,
3-метил-4-амино-N,N-(этил-β-сульфоэтил)-анилин,
N-((4'-амино)-фенил)-морфолин,
N-((4'-аминофенил)-пиперидин,
2-гидроксиэтил-п-фенилендиамин,
фтор-п-фенилендиамин,
карбокси-п-фенилендиамин,
сульфо-п-фенилендиамин,
2-изопропил-п-фенилендиамин,
2-п-пропил-п-фенилендиамин, гидрокси-2-н-пропил-п-фенилендиамин,
2-гидроксиметил-п-фенилендиамин.

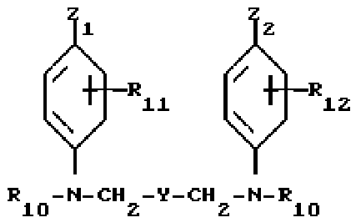
6. Композиция по пп.1 5, отличающаяся тем, что п-аминофенолы выбраны из группы, включающей п-аминофенол,
2-метил-4-аминофенол,
2-хлор-4-аминофенол, 3-хлор-4-аминофенол,
2,6-диметил-4-аминофенол,
3,5-диметил-4-аминофенол,
2,3-диметил-4-аминофенол,
2-гидроксиметил-4-аминофенол,
2-(β-гидроксиэтил)-4-аминофенол,
2-метокси-4-аминофенол,
3-метокси-4-аминофенол,
2,5-диметил-4-аминофенол,
2-метоксиметил-4-аминофенол,
2-аминометил-4- аминофенол, 2 - β-гидроксиэтиламинометил-4-аминофенол.

7. Композиция по пп.1 6, отличающаяся тем, что окислительные красители ортотипа выбраны среди ортоаминофенолов, ортофенилендиаминов.

8. Композиция по пп.1 7, отличающаяся тем, что двойные основания из ряда бис-фенилалкилендиаминов отвечают общей формуле III

RU 2103989 C1

RU 2103989 C1

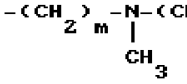


в которой Z_1 и Z_2, одинаковые или разные, гидроксильные группы или группа NHR_3, где R_3 водород или низший алкильный радикал;

R_{11} и R_{12}, одинаковые или разные, либо водород, либо галоген, либо алкильные группы;

R_{10} водород, алкильная, гидроксиалкильная или аминоалкильная группа, аминоостаток которой может быть замещен;

Y радикал, выбираемый из группы, включающей следующие радикалы: $-(CH_2)_n-$; $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-$; $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m-$;



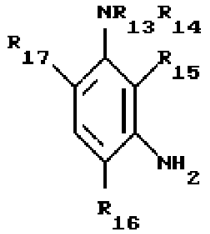
где n 0 8, целое число;

m 0 4, целое число,

причем это основание может находиться в форме солей присоединения кислот.

9. Композиция по п.8, отличающаяся тем, что бис-фенилалкилендиамины выбраны из группы, включающей N,N'-бис-(β-гидроксиэтил)-N,N'-бис-(4'-амино фенил-1,3-диамино-2-пропанол)- N,N'-бис-(β-гидросиэтил)-N, N'-бис-(4-аминофенил)-этилендиамин; N, N'-бис-(β -гидроксиэтил)-N,N'-бис-(4'-аминофенил)-тетр аметилендиамин; N, N'-бис-(4'-аминофенил)-тетраметилендиамин; N,N'-бис-(4'-метиламинофенил)-тетраметилен диамин; N,N'-бис-(этил)-N,N'-бис-(4'-амино-3'-метилфе нил)-этилендиамин.

10. Композиция по пп.1 9, отличающаяся тем, что м-фенилендиамин выбран из соединений общей формулы IV



в которой R_{13} и R_{14} независимо друг от друга водород, C_1 C_4-алкильная группа, C_1 - C_4-гидроксиалкильная группа;

R_{15} водород, алкильная или алкоксильная группа с C_1 C_4;

R_{16} водород, или C_1 C_4-алкильная группа, или C_1 C_4 гидроксиалкильная группа;

R_{17} водород или C_1 C_4 -алкильная группа, C_1 C_4-гидроксиалкильная группа, C_1 - C_4-алкоксильная группа, C_1 C_4-гидроксиалкоксильная группа, C_2 C_4-полигидроксиалкоксильная группа, галоген, C_1 C_4-карбоксиалкоксильная группа, 2', 4'-диаминофеноксиалкоксильная группа с 1 4 атомами углерода, аминоалкоксильная группа с 1 4 атомами углерода, при условии, что если R_{17} C_1 C_4 -карбоксиалкоксильная группа или 2',4'-диаминофеноксиалкоксильная группа с 1 4 атомами углерода, тогда R_{13} R_{16} водород.

11. Композиция по п.10, отличающаяся тем, что м-фенилендиамины выбраны из группы, включающей 1,3-диаминобензол, 1-метокси-2,4-диаминобензол, 1-(2-гидроксиэтилокси)-2,4-диаминобензол, 1-этокси-2,4-диаминобензол, 1-метил-2,6-диаминобензол, 1-амино-3-((N, N-бис-(2-гидроксиэтил)амино)бензол, 1- β-гидроксиэтил-2,4-диаминобензол, 1-метокси-2-амино-4-β -гидроксиэтиламинобензол, 1,3-диамино-4- β-аминоэтилоксибензол, 1-(2-гидроксиэтилокси)-2-амино-4-метиламино бензол, 2,4-диаминофеноксиуксусную кислоту, 4,6-бис-(2-гидроксиэтилокси)-1,3-диаминобенз ол, 2,4-диамино-5-метилфенетол, 2,4-диамино-5-(β-гидроксиэтилокси)толуол, 2,4-диметокси-1,3-диаминобензол.

12. Композиция по любому из пп.1 11, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере одно производное бензимидазола, отвечающее формуле I, по меньшей мере один п-фенилендиамин, по меньшей мере м-фенилендиамин и при необходимости так называемое двойное основание из ряда бис-фенилалкилендиаминов.

13. Композиция по любому из пп.1 12, отличающаяся тем, что она содержит также агенты сочетания, отличные от м-фенилендиамина и производных бензимидазола формулы I и выбранные из группы, включающей м-дифенолы, м-аминофенолы, м-ациламинофенолы, м-урендофенолы, м-карбалкоксиаминофенолы, гидроксинафтолы, агенты сочетания с активной метиленовой группой, выбираемые среди β-кетопроизводных, пиразолонов; индольные агенты сочетания.

14. Композиция по п.13, отличающаяся тем, что агенты сочетания, отличные от м-фенилендиамина или производных бензимидазолов формулы I, выбраны из группы, включающей м-аминофенол, 1,3-дигидроксибензол, 1,3-дигидрокси-4-хлор-бензол, нафтол, 6-гидроксибензоморфолин, 1-метил-2-гидрокси-4-аминобензол, 1-метил-2-гидрокси-4-(2-гидроксиэтил)аминоб ензол, 1,3-дигидрокси-2-метил-бензол, 1-гидрокси-3,4-метилендиоксибензол, 1-(β-гидроксиэтиламино)-3,4-метилен-диокси бензол, 2-бром-4,5-метилендиоксифенол, 2-амино-5 ацетамидофенол, 2,6-диамино-пиридин, 6-гидроксииндол, 7-гидроксииндол, 7-аминоиндол.

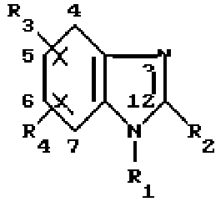
15. Композиция по пп.1 14 для кератиновых волокон, в особенности человеческих волос, готовая к употреблению, отличающаяся тем, что она содержит, кроме того, окислитель в количествах, достаточных для проявления окраски на уровне обрабатываемых волокон.

16. Способ окраски кератиновых волокон и в особенности человеческих волос, при котором на эти волокна наносят по меньшей

RU 2103989 C1

RU 2103989 C1

мере одно производное бензимидазола общей формулы I



в которой R_1 водород или C_1 C_4-алкильный радикал;

R_2 водород или C_1 C_4-алкильный или фенильный радикал;

R_3 гидроксильный радикал, аминорадикал или метоксирадикал;

R_4 водород, гидроксильный радикал, или метоксирадикал, или C_1 C_4-алкильный радикал,

при условии, что когда R_3 NH_2, то он занимает положение 4, когда R_3 находится в положении 4, то R_4 находится в положении 7, когда R_3 находится в положении 5, тогда R_4 занимает положение 6,

отличающийся тем, что производное бензимидазола общей формулы I наносят в сочетании с по меньшей мере одним предшественником окисляющегося красителя пара- и/или ортотипа с по меньшей мере одним м-фенилендиамином, причем каждое из этих соединений находится в соответствующей для окраски среде и по меньшей мере один окислитель в количествах, достаточных для проявления окраски на волокне.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что на эти волокна наносят композицию по пп.1 15 и перед, во время или после нанесения на волокна наносят композицию, содержащую окислитель, способный проявлять окраску при контакте с обрабатываемыми волокнами.

RU 2103989 C1

RU 2103989 C1

Таблица1

Виды композиций	Состав		
	1	2	3
Красящая композиция (А):			
4-гидроксибензимидазол НВ	0,0047	1,08	0,3
п-фенилендиамин. 2HCl	0,0382	0,01	3,1
2,6-диметокси-м-фенилендиамин. 2HCl	0,0063		
4,6-ди-/β-гидроксиэтилокси/-м-фенилендиамин. 2HCl		1,806	
1-амино-3-/β-гидроксиэтиламино/-6-метоксибензол.			0,423
п-толуолдиамин. 2HCl		0,92	
основа окраски (I)	X	X	X
вода до	100	100	100
Окисляющая композиция (Б):			
20 объемн. раствор перекиси водорода			
фосфорная кислота до pH=3	100	100	100
Полученные оттенки: на натуральных седеющих волосах с 90% седых	Слегка бежевый	Интенсив-но голубой	Корич-невый

Таблица2

Виды композиций	Состав	
	4	5
Красящая композиция (А):		1,08
4-гидроксибензимидазол НВ	0,005	0,01
п-фенилендиамин. 2HCl	0,038	0,92
2,4-диаминофеноксиэтанол	0,006	1,46
основа для окраски II	X	X
вода до общего веса	100	100
Окисляющая композиция (Б):		
20 объемн. раствор перекиси водорода		
фосфорная кислота (pH=3)	100	100
Полученные оттенки:	Светлый блондин	Черный

RU 2103989 C1

RU 2103989 C1