

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juni 2019 (27.06.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/120535 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61Q 5/10 (2006.01) A61K 8/41 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/084021

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. Dezember 2017 (21.12.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: **LABORATOIRE BIOSMETHIQUE KOS-
METIK GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Göllichstr. 1-7,
75179 Pforzheim (DE).

(72) Erfinder: **BALZER, Wolfgang**; Göllichstr. 1-5,
75179 Pforzheim (DE). **AUGENSTEIN, Gunther**;
Göllichstr. 1-5, 75179 Pforzheim (DE). **ADER,
Christian**; Göllichstr. 1-5, 75179 Pforzheim (DE).

(74) Anwalt: **HIRSCH, Uwe Thomas**; STERNGASSE 149,
64347 GRIESSHEIM (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) **Title:** COMPOSITION FOR DYEING KERATIN FIBERS CONTAINING A COMBINATION OF A P-PHENYLENE DERI-
VATIVE AND 2,7-NAPHTHALENEDIOL AND USE THEREOF FOR REDUCING A YELLOW TINGE IN A HAIRSTYLE

(54) **Bezeichnung:** MITTEL ZUM FÄRBen VON KERATINFASERN ENTHALTEND EINE KOMBINATION AUS EINEM
P-PHENYLENDERIVAT UND 2,7-NAPHTHALINDIOL SOWIE DESSEN VERWENDUNG ZUR REDUZIERUNG DES
GELBSTICHS IN EINER FRISUR

(57) **Abstract:** The present invention relates to a composition for dyeing keratin fibers, for example human hair, with oxidative hair
dyes. The composition contains as oxidative dyes a combination of a p-phenylenediamine derivative as the developer substance and
2,7-naphthalenediol as the coupler substance in a suitable base. An oxidizing agent such as hydrogen peroxide is used as an additional
component for developing the dye. The invention relates to a use of the composition for grey coloration, with a long-lasting reduction
of a yellow tinge in a hairstyle of grey, previously dark hair.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von Keratinfasern beispielsweise menschlichen
Haaren mit oxidativen Haarfarben. Das Mittel enthält als oxidative Farbstoffe eine Kombination aus einem p-Phenylendiamin-Derivat
als Entwicklersubstanz und 2,7-Naphthalindiol als Kupplersubstanz in einer geeigneten Base. Als zusätzliche Komponente für die Ent-
wicklung der Farbe wird ein geeignetes Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid verwendet. Die Erfindung betrifft eine Verwendung
des Mittels zur Graufärbung unter nachhaltiger Reduzierung des Gelbstichs in einer Frisur aus ergrauten, ehemals dunklen Haaren.

WO 2019/120535 A1

Titel

Mittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend eine Kombination aus einem p-Phenylenderivat und 2,7-Naphthalendiol sowie dessen Verwendung zur Reduzierung des Gelbstichs in einer Frisur

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, welche eine Kombination aus einem oder mehreren p-Phenylenderivaten als Entwicklersubstanzen und 2,7-Naphthalenediol als Kupplersubstanz enthalten. Neben menschlichen Haaren können auch tierische Haare, insbesondere Wolle oder Pelze, Federn, Nägel oder künstliche Keratinfasern gefärbt werden, wobei die vorliegende Erfindung insbesondere auf die Färbung von Kopfhaaren am Menschen gerichtet ist. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere auch die Verwendung des genannten Mittels zum Graufärben von menschlichem Kopfhaar, insbesondere von menschlichem Haar mit geringer Eigenpigmentkonzentration zur nachhaltigen Reduktion des Gelbstiches in einer Frisur die solche Haare enthält.

Hintergrund der Erfindung

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol, 2-Methoxymethyl-1,4-p-Phenylendiamin, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methylresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol und 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol zu nennen sind.

Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, die Haare mit nicht-oxidativen, direktziehende Farbstoffe enthaltenden Färbemitteln (häufig als Tönungsmittel bezeichnet) zu färben. Diese im folgenden Direktzieher genannten Farbstoffe besitzen nicht die Beständigkeit der oxidativ ins Haar eingebrachten Färbungen. Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt auch darin, dass solche Direktzieher ersatzlos entfallen können.

An Farbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, sind neben der Stabilität der Haarfärbungen über einen bestimmten Zeitraum zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen sollen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Reibeechtheit und Stabilität gegenüber anderen mechanischen Beanspruchungen und den üblichen Haarbehandlungen, insbesondere Schamponieren sowie eine ausreichende Beständigkeit gegenüber Hautabsonderungen wie z.B. Schweißabsonderungen aufweisen.

Ein besonderes Problem stellt bei der Nuancierung von Farbtönen die Herstellung natürlicher Grautöne dar, die zunehmend insbesondere zur Kaschierung eines Gelbstiches in der Frisur benötigt werden, welcher häufig bei natürlich ergrauten Haaren mit geringer Eigenpigmentkonzentration auftritt. Zur Erzielung natürlich wirkender grauer Nuancen ist es notwendig eine Vielzahl unterschiedlicher Oxidationsfarbstoffe oder Direktzieher zu kombinieren, die gemeinsam eine Nuancierung aus blauer, gelber oder roter Farben erfordert.

Auf dem Markt befindliche Produkte, die dieses Problem lösen sollen und die genannten Oxidationsfarbstoffe oder Direktzieher verwenden, liefern

zwar nach der Färbung gleichmäßige, natürliche Grautöne, zeigen in Hinblick auf die Haltbarkeit aber gravierende Schwächen. Insbesondere zeigt sich in der Regel nach ca. 14 Tagen durch die Einwirkung von Licht, insbesondere UV-Licht oder durch das regelmäßige Schamponieren eine unerwünschte Veränderung der Nuancierung, da einzelne Farbkomponenten abgebaut oder ausgewaschen werden.

Es wurde nunmehr überraschend gefunden, dass bei der Verwendung von einer oxidativen Kombination von einem p-Phenylendiamin-derivat und 2,7-Naphthalenediol die gewünschte Haltbarkeit bei der Erzielung natürlicher Grautöne sowie die Farbstabilität in besonders hohem Maße gewährleistet werden.

Die Verwendung von 2,7-Naphthalenediol als Kupplersubstanz, allerdings immer nur als Teil einer Mischung mit mehreren anderen Kupplern, ist zwar in der Literatur beschrieben, allerdings ohne Hinweis auf die Verbesserungen bei der Haltbarkeit und Farbstabilität von Grautönen.

Zum Beispiel wird in der EP 1 707 242 die Verwendung von 2,7-Dihydroxynaphthalin zusammen mit mindestens einem weiteren Kuppler erwähnt, allerdings nur in Bezug auf die Haltbarkeit von intensiven Farben ohne überhaupt Grautöne zu erwähnen oder in den Beispielen aufzuführen.

Die vorliegende Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel von Wolle, Pelzen, Federn oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine Kombination aus mindestens einem p-Phenylendiamin-derivat als Entwickler und 2,7-Naphthalenediol als Kuppler enthält. Des Weiteren richtet sich die gegenwärtige Erfindung auf

eine Verwendung dieses Mittels zur Erzielung einer lange haltbaren Graufärbung von Haaren, insbesondere von bereits pigmentarmen, also ergrauten Haaren. Dabei wird die Gelbstichigkeit, die oft in Frisuren mit solchen Haaren auftritt, besonders nachhaltig kaschiert.

Das gebrauchsfertige Mittel zur oxidativen Färbung wird üblicherweise erst kurz vor der Anwendung zubereitet, zumindest was die Vermischung von Farbstoffkomponente und Oxidationsmittel angeht. Gegebenenfalls können auch andere Komponenten dann beigemischt werden, insbesondere wenn der Verwender entscheiden können soll, ob oder in welcher Dosierung sie verwendet werden sollen, wie z.B. für Rheologie beeinflussende Mittel. Natürlich macht dies eine zusätzliche Verpackung nötig. Alternativ können solche anderen Komponenten, aber auch in der Farbstoffkomponente oder in dem Oxidationsmittel enthalten sein, allerdings wären sie dann nicht mehr optional. Es hat sich als praktisch und daher üblich erwiesen die Farbstoffkomponente und das Oxidationsmittel, sowie weitere Komponenten gesondert verpackt dem Verbraucher oder Anwender zur Verfügung zu stellen.

Als Entwicklersubstanzen in der Farbstoffkomponente für das Färbemittel kommen dabei vorzugsweise 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxyethyl-benzol oder N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin in Betracht, wobei die Verbindungen in Form ihrer freien Basen oder Salze eingesetzt werden können.

Die Gesamtmenge an Entwickler- bzw. Kupplersubstanzen kann dabei in der erfindungsgemäßen Farbstoffkomponente etwa jeweils 0,05 bis 2 Gewichtsprozent der Farbstoffkomponente, insbesondere etwa 0,2 bis 1 Gewichtsprozent der Farbstoffkomponente betragen.

Darüber hinaus können in der Farbstoffkomponente des Färbemittels, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykol-säure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform der erfindungsgemäßen Farbstoffkomponente des Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Paste, eine Creme, ein Pulver, ein Granulat, ein Gel, eine Emulsion, eine Dispersion, ein mit Luft erzeugter Schaum oder eine Aerosolzubereitung sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Dispersionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäure-alkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen

verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent der Farbstoffkomponente, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent der Farbstoffkomponente und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent der Farbstoffkomponente.

Geeignete Trägermaterialien für die Pulver- oder Granulat-Anwendungen sind pulvrige, mikrokristalline Substanzen die die Farbstoffe in einen physikalischen Zustand versetzen, der es erlaubt, das Verfahren zum Coaten der Pellets mit geeigneten Verkapselungsmaterialien durchzuführen. Geeignete Trägermaterialien sind insbesondere Gummi Arabicum, Dextrose, Polyvinylpyrrolidon, Oligosaccharide, mikrokristalline Cellulose-Derivate, wie zum Beispiel Hydroxypropylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethyl-cellulose, Hydroxypropylcellulose, Nonoxynol-Hydroxyethyl-cellulose und Cetyl-Hydroxyethylcellulose oder physikalisch beziehungsweise chemisch modifizierte Stärken oder Stärkederivate, wie zum Beispiel Stärkeester (beispielsweise acetylierte Stärken), Stärkeether (beispielsweise hydroxyalkylierte Stärken), Dialdehydstärken, Dicarboxylstärken, Distärkephosphate, Hydroxyalkylstärkephosphate oder Hydroxyalkylstärken, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 C-Atome enthalten. Geeignet sind auch quervernetzte Stärkeether, wie zum Beispiel solche mit den INCI-Bezeichnungen Dimethylimidazolidone Rice beziehungsweise Corn Starch oder hydrophob modifizierte Stärken (beispielsweise solche mit der INCI-Bezeichnung Aluminium Starch Octensuccinate). Die Stärke kann sowohl thermisch als auch hydrolytisch oder enzymatisch modifiziert worden sein, wobei die Ausgangsstärke aus den bekannten Quellen, beispielsweise Mais, Kartoffeln, Süßkartoffeln, Erbsen, Bananen, Hafer, Weizen, Gerste, Reis, Sago, Tapioca, Pfeilwurz,

Amarant, Kanna, Sorghum, usw., gewonnen werden kann. Besonders bevorzugte Stärkederivate sind nichtionische Stärkederivate, insbesondere mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, Acetanhydrid oder Butylketendimer, und insbesondere Propylenoxid, modifizierte nichtionische Stärkederivate. Weitere geeignete Trägermaterialien sind synthetisches Calciumsilicat, Kieselgur, Siliziumdioxid oder andere freifließende, nicht zusammenbackende Pulver.

Geeignete Verkapselungsmaterialien für die Pulver oder Granulate sind wasserlösliche oder wasserdispergierbare, filmbildende Substanzen, die in der Lage sind, aus Lösungen oder Dispersionen, sich durch Sprühtrocknung derart auf den Pulvern einheitliche Filme abzuscheiden, dass von einer Ummantelung (Coating) gesprochen werden kann. Geeignete Verkapselungsmaterialien sind Gummi Arabicum, Cellulose-Derivate (beispielsweise Methylcellulosen), Polyethylen-Dispersionen, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkohole, Polycarbonate, Polyvinylpyrrolidon, Polyester und Polyamide oder natürliche Filmbildner wie zum Beispiel Chitosan, Schellack, Oligosaccharide oder auch chinesisches Balsamharz (Kolophonium).

Eine Entstaubung der pulverförmigen Zusammensetzungen kann auch durch eine aus Ölen und Wachsen, beispielsweise einer organisch lipophilen Verbindung aus der Gruppe der pflanzlichen und/oder tierischen Fette, Öle und Wachse, der Paraffinkohlenwasserstoffe, der höheren Alkohole und Ether, der aliphatischen und aromatischen Ester sowie der Silikonöle, bestehenden hydrophoben Basis erreicht werden.

Ebenso ist es möglich Suspensionen auszubilden, welche zusätzlich mindestens einen anorganischen oder organischen Verdicker mit

lipophilem Charakter, der mit der lipophilen Verbindung ein Oleogel bzw. Lipogel ausbildet, enthalten können.

Als organisch lipophile Verbindungen eignen sich insbesondere Pflanzenöle wie zum Beispiel Jojobaöl; Vaseline; flüssige Paraffine, beispielsweise Paraffinum Perliquidum und Paraffinum Subliquidum; Siliconöle; flüssige, langkettige, hydrophobe Fettsäureester, beispielsweise Octylpalmitat, Isocetylpalmitat, Isopropylpalmitat und Octylstearat; wachsförmige, langkettige, hydrophobe Fettsäureester und/oder synthetische Wachtersatzstoffe, beispielsweise natürliches oder synthetisches Bienenwachs (zum Beispiel Lipowachs 6138G[®] der Firma Lipo Chemicals), C18- bis C36-Fettsäuren (zum Beispiel Synchrowachs AW1C[®] der Firma Croda Chemicals Ltd.), C-10 bis C36-Fettsäuretriglyceride, wie zum Beispiel Octansäure/Dodecansäure-Triglycerid, hydrierte Kokosfettsäureglyceride (zum Beispiel Softisan 100[®] der Firma Hüls AG), Glyceryltribehenat (beispielsweise Synchrowachs HRC[®] der Firma Croda Chemicals Ltd.), Fettsäureestergemische (beispielsweise Cutina BW[®] der Firma Henkel KGaA), sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung von Jojobaöl, Fettsäureestern, Paraffinöl, Kombinationen aus Fettsäureestern und Paraffinöl sowie Kombinationen aus Fettsäureestern und/oder Paraffinöl mit Vaseline.

Die lipophilen Verbindungen werden, bezogen auf die Gesamtmenge der Farbkomponente, in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 3 bis 65 Gewichtsprozent, und insbesondere von 20 bis 50 Gewichtsprozent, eingesetzt.

Als lipophile anorganische oder organische Verdicker sind insbesondere Alkalicarboxylate, Erdalkalicarboxylate oder Aluminiumcarboxylate,

beispielsweise Natriumpalmitat, Aluminium/Magnesiumhydroxystearat oder Magnesiumstearat, Aluminiummonostearat, Aluminiummonodistearat und/oder Aluminiumtristearat; Copolymerisate von Alkenen, wie zum Beispiel Ethylen/Propylen-Copolymere; vernetzte organische Polymere und lipophilisierte Schichtsilikate, wie zum Beispiel Benzyl-dimethylstearylammmonium-Hectorit (beispielsweise Bentone 28 der Fa. Rheox), sowie Gemische dieser lipophilen Verdicker zu nennen, wobei Alkalistearate, Erdalkalistearate, Aluminiumstearate und Aluminium/Magnesiumhydroxystearat, und insbesondere Magnesiumstearate und Aluminiumstearate, bevorzugt sind.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren.

Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Färbemittel gegebenenfalls weiterhin mindestens eine Quelle für ein Alkalisierungsmittel, vorzugsweise eine Quelle für Ammoniak oder Ammoniumionen, enthalten. Als weitere Alkalisierungsmittel können bekannte Verbindungen, beispielsweise Alkanolamide wie zum Beispiel Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin, Tripropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1, 3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris(Hydroxymethyl)aminomethan oder 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol verwendet werden. Besonders bevorzugte Alkalisierungsmittel sind solche Mittel, welche eine Quelle für Ammoniumionen aufweisen, wobei jede Quelle für Ammoniumionen geeignet ist. Bevorzugte Quellen für Ammoniumionen sind Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Ammoniumacetat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbamat, Ammoniumhydroxid, Percarbonatsalze, Ammoniak und deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind hierbei

Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniak und deren Mischungen. Die Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung können etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5 Gewichtsprozent, und insbesondere etwa 1 bis etwa 3 Gewichtsprozent eines Alkalisierungsmittels, vorzugsweise Ammoniumionen, enthalten.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht.

Gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten die gebrauchsfertigen Färbemittel etwa 0,1 bis etwa 12 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, und insbesondere etwa 1 bis etwa 4 Gewichtsprozent des Oxidationsmittels.

Für die Anwendung mit Oxidationsmitteln vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit dem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im Allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf. Das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel kann dabei 5:1 bis 1:3, vorzugsweise jedoch 1:1 bis 1:2 betragen. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels ist vorzugsweise gleich 4 bis 11 und stellt sich beim Vermischen des Färbemittels mit dem Oxidationsmittel ein. Gegebenenfalls kann der pH-Wert durch Zusatz von geeigneten Säuren oder Basen eingestellt werden.

Man lässt das Gemisch bei 15 bis 50 °C etwa 3 bis 60 Minuten lang, vorzugsweise 30 bis 45 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluss an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und falls erforderlich mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel, welches eine Kombination aus einem p-Phenylendiamin-derivat und 2,7-Naphthalenediol enthält, erfüllt die gestellten Anforderungen an die Erzielung natürlicher Grautöne, insbesondere in Bezug auf die Haltbarkeit bzw. Farbstabilität in besonders hohem Maße.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von den erfindungsgemäßen Färbemitteln bei der Herstellung lange haltbarer, natürlicher Grautöne zur Kaschierung eines Gelbstiches in einer Frisur. Solche Gelbstiche treten üblicherweise bei ergrautem Haar auf, das nur noch wenig eigene Pigmente enthält, insbesondere wenn die Eigenpigmentfarbe ursprünglich im dunkel blond bis schwarzem Bereich war. Natürlich kann solches Haar in jeder üblichen Nuance gefärbt werden, enthält dann aber wieder eine hohe Pigmentkonzentration, wobei sich wenig eigenes Pigment mit viel künstlichem Farbstoffpigmenten paart. Darauf zielen die Ansprüche der gegenwärtigen Verwendung jedoch nicht ab.

Die gegenwärtige Verwendung ist daher gerichtet auf die Graufärbung von ergrautem, leicht gelbstichigem Haar, dessen natürliche dunkle Haarfarbe im Bereich von dunkelblond bis schwarz lag und in dem der Anteil weisser, d.h. substantiell nicht-pigmentierter Haare größer als 10%, vorzugsweise größer als 50% und oft über 85% ist, jedoch 100% nicht erreicht. Der Grauanteil der Haare kann durch den Fachmann, den geschulten-Friseur, optisch analysiert oder im Labor mit Hilfe von Bildanalysesystemen bestimmt werden. Dabei wird die Anzahl der nicht mehr pigmentierten Haare in Bezug zu allen Haaren gesetzt und in Prozent angegeben. Eine dunkle Haarfarbe der natürlichen Haare kann durch den Fachmann, den geschulten-Friseur, optisch bestimmt werden oder im Labor mit Hilfe der Euronorm EN ISO 11664-4 „Colorimetry -- Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour space“ definiert werden. Solche Haare haben typischerweise Lab-Werte die in den folgenden Bereichen liegen: L kleiner als 30, a zwischen 0 und 5 und b zwischen 0 und 7.

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprocente dar.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiele 1 bis 5: Haarfärbelösung

x g	p-Phenylendiamin-derivat
0,44 g	2,7-Naphthalenediol
10,0 g	Kaliumoleat (8%ige wässrige Lösung)

4,25 g	Monoethanolamin (100%ig)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Haarfärbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Farbergebnisse aus Färbelösung

Beispiel	p-Phenylenderivat	Konz. (x)	Farbergebnis
1	1,4-Diamino-benzol	0,295 g	grau (leicht violett)
2	1,4-Diamino-2-methyl-benzol Sulfate	0,600 g	stahlgrau
3	1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol	0,415 g	grau (leicht rötlich)
4	1,4-Diamino-2-hydroxyethyl-benzol	0,683 g	grau (leicht rötlich)
5	N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin Sulfate	0,852 g	grau (leicht türkis)

Beispiele 6 bis 8: Farbstabilitäten

Erfindungsgemäßes Produkt (EP)

0,600 g	p-Phenylendiamin-derivat
0,44 g	2,7-Naphthalenediol
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22%ige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Haarfärbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6-prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 20 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet.

Zum Vergleich werden drei Marktprodukte aus der Reihe IGORA ABSOLUTES SILVERWHITE, der Firma Henkel aus Düsseldorf, Deutschland laut Gebrauchsanweisung ebenfalls auf Haaren ausgefärbt:

Marktprodukt 1 (MP1): Grey Lilac

Farbstoffe laut INCI sind als Entwickler: 1,4-Diamino-2-methyl-benzol Sulfate, N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin Sulfate, und als Kuppler: Resorcinol, 4-Chlorresorcinol, 2-Methylresorcinol, m-Aminophenol, 4-Amino-2-hydroxytoluene

Marktprodukt 2 (MP2): Dove Grey

Farbstoffe laut INCI sind als Entwickler: 1,4-Diamino-2-methyl-benzol Sulfate, N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin Sulfate, und als Kuppler: Resorcinol, m-Aminophenol, 2,7-Naphthalenediol

Marktprodukt 3 (MP3): Slate Grey

Farbstoffe laut INCI sind als Entwickler: 1,4-Diamino-2-methyl-benzol Sulfate, N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin Sulfate, und als Kuppler: Resorcinol, m-Aminophenol, 2,7-Naphthalenediol.

Überprüfung der Lichtstabilität

Von den mit den vier Produkten (EP, MP1, MP2, MP3) behandelten Strähnen (Yak-Haar) wurden die Lab-Meßwerte bestimmt. Anschließend wurden die Strähnen für eine Zeitdauer von drei Tagen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dieser Zeit wurden erneut die Lab-Werte gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Überprüfung der Waschstabilität

Von den mit den vier Produkten (EP, MP1, MP2, MP3) behandelten Strähnen (gebleichte, blonde Naturhaare) wurden die Lab-Meßwerte bestimmt. Anschließend wurden die Strähnen für eine Zeitdauer von 24 h in eine 20 prozentige Shampoolösung gegeben. Anschließend wurden die Strähnen mit Wasser ausgespült und getrocknet. Danach wurden erneut die Lab-Werte gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Überprüfung der Tragestabilität am Modell

An einem Modell (Ausgangshaarfarbe mittelblond, Grauanteil 80-90 %) wurde im Halbseitentest die erfindungsgemäße Rezeptur gegen die Rezeptur MP 3 verglichen. Nach der Anwendung laut Gebrauchsanweisung wurde jeweils an 10 Stellen die Lab-Werte gemessen und ein Mittelwert gebildet. Nach 14 Tagen wurden die Werte erneut gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 2: Farbstabilität nach Lichteinwirkung

Produkt	Ausgangswerte			Werte nach Behandlung			ΔL	Δa	Δb	ΔE
	L	a	b	L	a	b				
EP	33,86	0,06	0,77	35,38	1,90	2,52	1,52	1,84	1,75	2,96
MP1	39,72	1,33	-4,10	44,37	0,92	0,24	4,65	-0,41	4,34	6,37
MP2	41,60	-1,60	-2,66	42,57	-1,08	3,09	0,97	0,52	5,75	5,85
MP3	30,65	1,30	-2,15	27,09	0,70	1,10	-3,56	-0,60	3,25	4,86

Das Ergebnis zeigt, dass die erfindungsgemäße Rezeptur (EP) eine wesentlich geringere Gesamtfarbabweichung (ΔE) und somit eine bessere Stabilität gegenüber Lichteinwirkung besitzt.

Tabelle 3: Farbstabilität nach Shampooinwirkung

Produkt	Ausgangswerte			Werte nach Behandlung			ΔL	Δa	Δb	ΔE
	L	a	b	L	a	b				

Produkt	L	a	b	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
EP	23,17	4,36	-2,82	23,74	4,86	-3,74	0,57	0,50	-0,92	1,19
MP1	35,64	1,25	-0,66	42,42	1,16	0,23	3,78	-0,09	0,89	6,84
MP2	39,00	1,56	2,25	43,66	2,82	2,39	4,66	1,26	0,15	4,83
MP3	2,775	2,07	1,35	36,66	2,41	3,91	4,35	0,08	0,51	4,38

Das Ergebnis zeigt, dass die erfindungsgemäße Rezeptur (EP) eine wesentlich geringere Gesamtfarbabweichung (ΔE) und somit eine bessere Stabilität gegenüber Shampooeinwirkung besitzt.

Tabelle 4: Farbstabilität am Modell

	Ausgangswerte			Werte nach Behandlung						
Produkt	L	a	b	L	a	b	L	a	b	E
EP	46,36	3,02	6,23	46,15	3,78	9,76	-0,21	0,76	3,53	3,61
MP3	60,57	3,00	7,34	52,63	2,89	8,34	-7,94	-0,10	1,00	8,00

Friseur-technische Bewertung der Erfindung

Zur Friseur-technischen Bewertung werden 2 Modelle jeweils mit erfinderischer Graufärbung und einem Marktprodukt behandelt. Die dabei übliche halbseitige Behandlung war nicht möglich, da der Unterschied des Resultates so signifikant und leicht erkennbar war, dass geeignete Modelle dafür nicht zur Verfügung standen, bis eine Vergleichsfärbung in einem reduzierten Teilbereich auf dem Kopf für das Marktprodukt (in diesem Fall das oben erwähnte MP3) angeboten wurde. Die daraus

resultierenden Ergebnisse sind also keine klassischen Halb-Kopf Vergleiche, sondern Vergleiche zwischen einer Ganz-Kopf Behandlung mit dem erfinderischen Färbemittel, aber unter Aussparung einer Teilfläche auf dem Kopf und der Behandlung mit MP3 in dieser Teilfläche.

Die Friseur technische Beurteilung erfolgte jeweils durch 3 erfahrene Friseure mit über 10 jähriger Erfahrung in Färbearbeiten mit Test Modellen und den üblichen Beurteilungstechniken von Haarfarbergebnissen.

Haarzustand vor der Färbung

Modell H: Naturton des Haares 5/0, Mittelbraun, Weißanteil an der Kontur 100%, am Oberkopf 50% und am Hinterkopf 30%. Haarlänge bis 30 cm. Ausschnitt für MP3 Vergleichsfärbung am Hinterkopf. Eine sehr starke und deutlich erkennbare Gelbstichigkeit der Haare wurde durch alle Friseure bestätigt und war besonders im Weißanteil der Haare auffällig.

Modell Z: Naturton des Haares 4/0, Mittelbraun, Weißanteil an der Kontur 100%, am Oberkopf 25% und am Hinterkopf 20%. Haarlänge bis 25 cm. Ausschnitt für MP3 Vergleichsfärbung auch am Hinterkopf. Eine starke und klar erkennbare Gelbstichigkeit der Haare wurde durch alle Friseure bestätigt, besonders im Weißanteils der Haare, was durch den im Vergleich mit Modell H geringeren Weißanteil weniger auffällig wirkte.

Färbemittel Anwendung

Zur erfindungsgemäßen Färbung wird die unter EP genannte Haarfarbcreme wie unten angegeben zubereitet und verwendet, während zum Vergleich die Haarfarbcreme aus dem Marktprodukt MP3 zubereitet gemäß Gebrauchsanleitung verwendet wird.

Zur Zubereitung des verwendungsbereiten Färbemittels wird die EP Creme im Verhältnis 1 zu 4 mit einer 1,9%igen Peroxyd Lösung verdünnt und gemischt. Das resultierende Färbemittel wird mit einem Pinsel auf dem Haar aufgebracht und 20 Minuten einwirken gelassen, danach mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet.

Bewertung und Ergebnisse:

Die Bewertung folgt dem deutschen Schulnotenprinzip, mit 1 als sehr gut, 2 als gut, 3 als befriedigend, 4 als ausreichend, 5 als mangelhaft und 6 als ungenügend. Die Bewertung durch die Friseure bezieht sich auf die Qualität des Färbeergebnisses einschließlich der empfundenen Reduktion oder Elimination eines vor Färbung klar hervortretenden Gelbstiches.

Bewertung der erfindungsgemäßen Färbung bei Modell H

Friseur	Vor der Färbung	Tag der Färbung	Nach 7 Tagen	Nach 14 Tagen	Nach 21 Tagen	Nach 28 Tagen
Frau L.	4,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5
Herr B.	4,5	2,5	2,5	2,5	3,0	3,0
Herr H.	4,3	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5
Durchschnitt	4,5	2,1	2,1	2,3	2,5	2,7

Bewertung der Vergleichsfärbung bei Modell H

	Vor der Färbung	Tag der Färbung	Nach 7 Tagen	Nach 14 Tagen	Nach 21 Tagen	Nach 28 Tagen
Frau AL.	4,0	3,5	3,5	3,5	4,0	4,0
Herr BB.	4,5	3,5	3,5	4,0	4,0	4,0
Herr SH.	4,3	3,0	3,5	4,0	4,0	4,0
Durchschnitt	4,3	3,3	3,5	3,8	4,0	4,0

Erkennbarkeit des Gelbstiches bei Modell H

Mittel	1 „nicht erkennbar“	2 „schwer erkennbar“	3 „leicht erkennbar“	4 „stark sichtbar“	5 „unübersehbar“
erfindungsgemäßen Färbung	-	SH, BB, AL.	-	-	-
Vergleichsfärbung	-	-	SH, BB, AL	-	-

Bewertung der erfindungsgemäßen Färbung bei Modell Z

Friseur	Vor der Färbung	Tag der Färbung	Nach 7 Tagen	Nach 14 Tagen	Nach 21 Tagen	Nach 28 Tagen
Frau L.	3,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5
Herr B.	4,0	2,5	2,5	2,5	3,0	3,0
Herr H.	4,5	1,5	2,0	2,5	2,5	3,0
Durchschnitt	4,0	2,0	2,2	2,3	2,5	2,8

Bewertung der Vergleichsfärbung bei Modell Z

	Vor der Färbung	Tag der Färbung	Nach 7 Tagen	Nach 14 Tagen	Nach 21 Tagen	Nach 28 Tagen
Frau AL.	3,5	3,5	3,5	4,0	4,0	4,5
Herr BB.	4,0	3,0	3,0	3,5	4,0	4,0
Herr SH.	4,5	2,5	3,0	3,5	4,0	4,0
Durchschnitt	4,0	3,0	3,2	3,7	4,0	4,2

Erkennbarkeit des Gelbstiches bei Modell Z

Mittel	1 „nicht erkennbar“	2 „schwer erkennbar“	3 „leicht erkennbar“	4 „stark sichtbar“	5 „unübersehbar“
erfindungsgemäßen Färbung	-	SH, BB, AL.	-	-	-
Vergleichsfärbung	-	BB, AL.	SH	-	-

Aus diesen stichprobenartigen Ergebnissen ist klar erkennbar, dass sich sowohl die Qualität der erfindungsgemäßen Färbung als auch deren Haltbarkeit erheblich verbessert hat. Des Weiteren ist erkennbar, dass ein Gelbstich fast eliminiert wird und durch die Qualität der Färbung auch nach 4 Wochen nicht so stark wieder auftaucht.

Ansprüche

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Kombination aus einem p-Phenylendiamin-derivat und 2,7-Naphthalenediol als alleinigen Kuppler oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das p-Phenylendiamin-derivat ausgewählt ist aus 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxyethyl-benzol oder N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, oder Gemischen daraus.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das p-Phenylendiamin-derivat und das 2,7-Naphthalenediol jeweils in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 2 Gewichtsprozent im gebrauchsfertigen Mittel enthalten ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das p-Phenylendiamin-derivat und das 2,7-Naphthalenediol jeweils in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 1 Gewichtsprozent im gebrauchsfertigen Mittel enthalten ist.
5. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Erzielung einer Graufärbung von menschlichen Haaren, deren natürliche Farbe dunkelblond bis schwarz ist und deren Anteil weißer Haare mehr als 10% beträgt.

6. Verwendung nach Anspruch 5 wobei die Haare vor der Graufärbung noch nie gefärbt waren und daher nur Eigenpigmente des Verwenders enthalten.

7. Verwendung nach Anspruch 6 wobei die Haare vor der Graufärbung einen Gelbstich besitzen, der nach der Färbung nicht mehr erkennbar ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2017/084021**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****A61Q 5/10**(2006.01)i; **A61K 8/34**(2006.01)i; **A61K 8/41**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61Q; A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Schwarzkopf & Henkel. "Permanent Hair Colourant" 01 November 2017 (2017-11-01), abstract No. Database accession no. 5246447, Retrieved from: GNPD [online] MINTEL XP002783696 product description; ingredients	1-7
A	Procter & Gamble. "Hair Colourant Cream" 01 April 2017 (2017-04-01), abstract No. Database accession no. 4775463, Retrieved from: GNPD [online] MINTEL XP002783697 product description; ingredients	1-7
A	L'Oréal. "Grey Chic" 01 May 2000 (2000-05-01), abstract No. Database accession no. 25981, Retrieved from: GNPD [online] MINTEL XP002783698 product description; ingredients; figures	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 August 2018

Date of mailing of the international search report

11 September 2018

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Grillenberger, Sonja

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2017/084021**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Delly Kosmetic. "Anti-Yellowing Kit Treatment" 01 February 2012 (2012-02-01), abstract No. Database accession no. 1738539, Retrieved from: GNPD [online] MINTEL XP002783699 product description; ingredients	1-7
A	WO 2015181244 A1 (OREAL [FR]) 03 December 2015 (2015-12-03) claim 20 page 2, line 8 page 18, lines 15-17 pages 26-27 page 32; example A2	1-7
A	EP 1671619 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 21 June 2006 (2006-06-21) claims 1, 5, 8 paragraph [0011] examples 1, 6, 11, 16	1-7
A	EP 1707242 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 04 October 2006 (2006-10-04) claims page 2, paragraphs 6; 8 page 34; examples 16-25 page 37	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2017/084021

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2015181244	A1	03 December 2015	EP	3148648	A1	05 April 2017
				FR	3021532	A1	04 December 2015
				US	2018092822	A1	05 April 2018
				WO	2015181244	A1	03 December 2015
EP	1671619	A1	21 June 2006	NONE			
EP	1707242	A1	04 October 2006	AT	527027	T	15 October 2011
				DE	102005014686	A1	12 October 2006
				EP	1707242	A1	04 October 2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A61Q5/10 A61K8/34 A61K8/41 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61Q A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 1. November 2017 (2017-11-01), Schwarzkopf & Henkel: "Permanent Hair Colourant", XP002783696, Database accession no. 5246447 product description; ingredients -----	1-7
A	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 1. April 2017 (2017-04-01), Procter & Gamble: "Hair Colourant Cream", XP002783697, Database accession no. 4775463 product description; ingredients ----- -/--	1-7
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. August 2018		11/09/2018
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Grillenberger, Sonja

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 1. Mai 2000 (2000-05-01), L'Oréal: "Grey Chic", XP002783698, Database accession no. 25981 product description; ingredients; figures -----	1-7
A	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 1. Februar 2012 (2012-02-01), Delly Kosmetic: "Anti-Yellowing Kit Treatment", XP002783699, Database accession no. 1738539 product description; ingredients -----	1-7
A	WO 2015/181244 A1 (OREAL [FR]) 3. Dezember 2015 (2015-12-03) Anspruch 20 Seite 2, Zeile 8 Seite 18, Zeilen 15-17 Seiten 26-27 Seite 32; Beispiel A2 -----	1-7
A	EP 1 671 619 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 21. Juni 2006 (2006-06-21) Ansprüche 1,5,8 Absatz [0011] Beispiele 1,6,11,16 -----	1-7
A	EP 1 707 242 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4. Oktober 2006 (2006-10-04) Ansprüche Seite 2, Absatz 6;8 Seite 34; Beispiele 16-25 Seite 37 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/084021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2015181244	A1	03-12-2015	EP	3148648 A1	05-04-2017
			FR	3021532 A1	04-12-2015
			US	2018092822 A1	05-04-2018
			WO	2015181244 A1	03-12-2015

EP 1671619	A1	21-06-2006	KEINE		

EP 1707242	A1	04-10-2006	AT	527027 T	15-10-2011
			DE	102005014686 A1	12-10-2006
			EP	1707242 A1	04-10-2006
