

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 842959 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21)	Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application	842959
(51)	Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification (IPC ⁴) A61K 7/13	
(22)	Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date	25.07.1984
(23)	Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date	25.07.1984
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public	29.01.1985
(43)	Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date	12.06.2019
(32) (33) (31)	Etu oikeus - Prioritet - Priority	
	28.07.1983 FR 8312458	12.07.1984 FR 8411069

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Secta-Laboratoires de Cosmetologie Yves, 62 Avenue d'Iena, Pariisi France, TOWN UNKNOWN, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Manier, Francis, TOWN UNKNOWN, RANSKA, (FR)

2 •Lutz, Dominique, TOWN UNKNOWN, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä ja koostumuksia hiuksien turkiskarvojen värjäämiseksi.

Förfarande och kompositioner för färgning av hår.

Menetelmä hiusten ja turkiskarvojen värjäämiseksi

Keksintö koskee parannettua menetelmää epidermistä alkupe-
rää olevan aineksen kuten karvojen ja hiusten värjäämiseksi;
se koskee erityisesti luonnosta saatavien värien tai väri-
uutteiden käyttämisestä. Keksintö koskee samaten joitakin eri-
koisseoksia tämän värjäysmenetelmän suorittamista varten.

Keratiinia sisältävän aineksen, erikoisesti hiusten tai tur-
kisten värjääminen on ollut tunnettua jo antiikin ajoista
lähtien; se on tapahtunut aikojen kuluessa hyvin erilaisin
keinoin, kuten käyttämällä värillisiä metallisuoloja tai
kasvivärejä kuten hennaa, joita egyptiläiset käyttivät jo
kolmannesta dynastiasta lähtien, aina nykyään käytettäviin
synteettisiin väreihin saakka, jotka ovat suurimmaksi osaksi
amiinirakenteisia.

Aikaisemman tekniikan runsaudesta huolimatta on vielä ole-
massa probleema, kuinka saada aikaan hyvä väri, joka on
stabiili, ei-toksinen eikä aiheuta allergisia reaktioita
sekä karvojen kuten turkisten värjäyksessä että - ennen
kaikkea - elävien hiusten tai hiuslisäkkeiden värjäyksessä.
On nimittäin osoittautunut, että aikaisempien reseptien
käyttäminen on sekä hankalaa että usein pitkän ajan vaati-
vaa ja johtaa usein hiusten epätasaiseen ja huonosti kestä-
vään värjäykseen. Mitä tulee synteettisiin väriaineisiin,
jotka perustuvat tavallisesti aromaattisiin amiineihin,
niiden vaarallisuutta tarveydelle ei vielä nykyään tunne-
ta. Tiedetään nimittäin, että näiden värien hapettaminen
in situ vetyperoksidin avulla ja ammoniakkin lisääminen an-
tavat vastenmielisen hajun ja voivat aikaansaada allergisia
reaktioita.

Kaikista näistä syistä on nykyisin pyrkimyksenä palata ta-
kaisiin luonnosta saataviin väriuutteisiin, jotka eivät ole

vaarallisia, kiinnittämällä ne uudella tavoin, niin että saadaan stabiili, halutun vivahteen omaava väri ilman monimutkaista ja pitkää käsittelyä. Hiljattain on ehdotettu esimerkiksi ranskalaisessa patentissa 2 500 748 luonnosta saatavien värien käyttämisestä, joko uutettujen tai syntetisoitujen, jotka on sekoitettu kasveja kuivattamalla saatuihin tai muihin jauheisiin samoin kuin kiinteisiin ohennusaineisiin. Nämä seokset, jotka ovat jauheiden muodossa, liuotetaan veden käyttöhetkellä ja muodostetaan tahnaa, jonka viskositeetti on välillä 13-27 poisea käyttöhetkellä. Tässä menetelmässä vaaditaan mekaanisten laitteiden käyttämisestä levitettävän tahnan valmistamiseksi, mikä merkitsee kampaamoissa rasittavaa käsityötä. Lisäksi on tämän tekniikan mukaan tahnojen oltava useissa tapauksissa reaktioltaan emäksisiä, pH-alueella 9-9,8, jonka aiheuttamat haitat sekä keratiiniainekselle että päänahalle ovat tiedossa. Tämä aikaisemman tekniikan käyttäminen vaatii lisäksi suuria määriä värejä tai väriuutteita, mutta antaa tulokseksi loppujen lopuksi vain melko vähäisen hiusvärin muuttumisen; täten saadut värit ovat lisäksi vain vähän kestäviä.

Kyseessä oleva keksintö tarjoaa tunnettuun tekniikkaan huomattavan parannuksen, sillä sen ansiosta saadaan kiinnittymään lujasti yhtä tai useampaa luonnosta peräisin olevaa väriainetta keratiiniainekseen, erikoisesti hiuksiin tai karvoihin paljon lyhyemmässä ajassa kuin tähän asti on tarvittu käytettäessä värjäykseen luonnosta saatavia värejä tai väriuutteita. Keksinnön lisäetuna on se, että paljon pienemmät määrät väriaineita kuin aikaisemmin ovat riittäviä saamaan aikaan halutun voimakkaita vivahteita. Voidaan saada haluttu kestävä väri lähes samassa ajassa kuin mitä synteettisillä väreillä värjättäessä; siihen kuluva aika voi olla noin 40-50 min, siis paljon lyhyempi aika kuin aikaisemman tekniikan mukaisesti luonnon uutteita käytettäessä, mikä vaatii jopa 2 h silloin, kun kyseessä ovat voimakkaat sävyt. Keksintö tarjoaa parannuksen myös siinä

suhteessa, että käytettävässä seoksessa pH voi olla, ja tulee olla yleensä alle 7, tai korkeintaan 8.

Keksinnön mukainen uusi menetelmä käsittää kaksi vaihetta: ensimmäisessä käsitellään ja pestään karvat tai hiukset erikoisella vesiliuoksella, jossa on kahden tyyppisiä erilaisia pinta-aktiivisia aineita ja ainakin yhtä metallisuolaa, liuoksen pH ei ylitä arvoa 7; toisessa vaiheessa, varsinaisessa värjäyksessä, levitetään näin pestyille hiuksille valitun värin tai värien vesiliuosta tai -dispersiota, jossa on kahden laatua olevia pinta-aktiivisia aineita, joista ainakin toinen on ei-ioninen yhdiste, yhtä tai useampaa alhaisen molekyylipainon omaavaa alkoholia ja yhtä tai useampaa rasvahappoa tai näiden happojen johdannaisia.

Väriaineiden liuos tai dispersio sisältää mieluummin sakeuttavia aineita värin paikoillaan pysymisen helpottamiseksi.

Keksinnön mukaan pidetään ensimmäistä pesu- ja käsittelyliuosta kontaktissa karvojen tai hiusten kanssa 3-20 minuutin ajan karvojen tai hiusten laadusta ja erikoisesti niiden rasvaisuusasteesta riippuen.

Koska näiden kahden vaiheen välissä ei tarvita minkäänlaista käsittelyä, paitsi lämpimällä vedellä tapahtuva huuhtelu, väriliuos tai -dispersio levitetään 3-30 minuutin sisällä siten, että koko käsittely kahdessa vaiheessa kestää keskimäärin 10-60 minuuttia ja useimmiten 40-50 minuuttia. Värjäystä seuraa samoin huuhtelu haalealla vedellä.

Tämän selostuksen jatkon helpottamiseksi merkitään menetelmän toteutuksessa käytettävien seostan eri aineita seuraavalla tavalla.

A- Esikäsitellyssä käytettävässä liuoksessa eli lotionissa:

T_1 - ei-ioninen pinta-aktiivinen aine, joka kuuluu alkyyliryli-polyalkoksyylieettereihin;

T_2 - ei-ioninen pinta-aktiivinen aine, joka kuuluu eri luokkaan kuin T_1 ;

M - suola tai kompleksi, jossa on metallikationi;

R - veteen liukeneva orgaaninen happo.

B- Värjäysliuoksessa tai -suspensiossa, eli varsinaisessa värissä:

T_3 - ei-ioninen pinta-aktiivinen aine, tyyppiä alkyyliryli-polyalkoksyylieetteri, joka voi olla samaa tai erilaista kuin T_1 ;

T_4 - anioninen tai ei-ioninen pinta-aktiivinen yhdiste, erilainen kuin T_3 ;

P - alhaisen molekyylipainon omaava alkoholi tai polyoli, joka on johdettu alkoholista C_2 tai C_3 ;

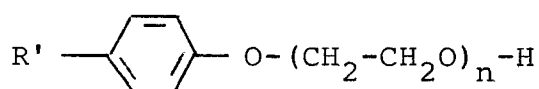
G - rasvahappo tai tällaisen hapon saippua;

E - mahdollisesti jotakin sakeuttavaa ainetta;

C - luonnosta saatava väriaine, joka voi olla puhtaassa muodossa tai uutteen muodossa tai sitä sisältävän kasvin osia.

Edellä oleva määrittelee keksinnön mukaisen menetelmän periaatteen ja seokset. Seuraavassa ovat yksityiskohtaisemmat selonteot jokaisesta ilmoitetusta aineosasta.

T_1 voi käsittää yhden tai useampia ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita, jotka ovat alkyyliryli-polyalkoksyyliryli- ja erikoisesti -polyetoksyyliryliyhdisteitä. Sopivia ovat erityisesti yhdisteet, jotka ovat tyyppiä



jossa

R' on suora tai haarautunut C_1 - C_{20} -alkyyli ja mieluummin C_4 - C_{12} , n on ainakin 5 ja mieluummin 6-15. Näiden aineiden kokonaiskonsentraatio vesilotionissa on yleensä 20-80 g/l ja mieluummin 40-60 g/l.

T_2 esittää yhtä tai useampia pinta-aktiivisia yhdisteitä, jotka ovat samaten ei-ionisia, mutta luonteeltaan erilaisia kuin T_1 ; ne voivat olla hiusten hoidossa tavanmukaisesti käytettäviä vaahtoavia aineita, pesuaineita tai kostuttavia aineita. Näitä ovat esimerkiksi kasvi- tai eläinalkuperää olevista C_8 - C_{20} -rasvahapoista johdetut alkyyliamidit; sopivia ovat aivan erikoisesti vastaavat alkanoliamidit, jotka on johdettu erityisesti mono-, di- tai trietanoliamiineista tai propanoliamiineista; T_2 -aineita voivat olla myös polyetoksyyli-sorbitaanin (anhydro-1,4-d.sorbitolin) rasvahappo-esterit; kyseessä ovat etupäässä esterit, joiden rasvahappo on C_8 - C_{20} ja etoksiryhmien lukumäärä on välillä 4-20.

Muita T_2 -aineita ovat di- ja trialkoholin rasvahappoesterit, esimerkiksi C_8 - C_{20} -happojen ja glykolin tai glyserolin esterit; polyalkoksyloidut rasva-alkoholit, erikoisesti primäärinen alkoholi C_{12} - C_{15} tai sekundäärinen alkoholi C_{11} - C_{15} , joissa on 2-15 etyleenioksidiryhmää molekyyliä kohti; alkoksyloidut rasvahapot, erikoisesti hapot C_6 - C_{12} , joissa on oksietyloitu ketju, jossa 4-20 happiatomia. Muista T_2 -yhdisteistä voidaan mainita polyetyleeniglykolin esterit rasvahappojen kanssa, etyleenioksidin kondensaatiotuotteet rasva-amiinien tai rasvahappojen kanssa, samoin kuin etyleenioksidin kopolymeerit polyoksi-propyleenin kanssa.

Käytetyn pinta-aktiivisen aineen T_2 vaahtoamis- tai kostutuskyvyn luonteesta riippuen on tämän yhdisteen tai näiden yhdisteiden pitoisuuden oltava lotionissa välillä 5-30 g/l ja mieluummin 8-20 g/litra.

M, joka merkitsee käytettyä metallisuolaa tai metallisuoloja, on johdettu ei-toksisista metalleista, jotka ovat

tavallisesti kaksi- tai kolmiarvoisia. Erikoisen hyvin soveltuvat metallit, jotka kuuluvat alkuaineiden jaksollisen järjestelmän II-V ryhmiin. Alumiinia pidetään parhaana, koska sillä on useita ei-toksisia suoloja ja komplekseja. Näiden suolojen anionit valitaan samaten niistä, joissa ei ole minkäänlaista myrkyllisyyttä; voidaan käyttää siis asetaatteja, asetoboraatteja, asetotartraatteja, sulfaatteja, booriformiaatteja, booritanno-tartraatteja, kloorialkoholaatteja, kloorihydroksi-boraatteja, laktaatteja, glysinaatteja, dihydroksi-asetaatteja, propionaatteja, butyraatteja, alkaani-polysulfonaatteja, metionaatteja, β -naftoli-disulfonaatteja. Tällaiset alumiinisuolat tai -kompleksit ovat erikoisen käyttökelpoisia; voidaan esimerkiksi käyttää allantoiinin ja alumiinin suoloja, alifaattisten aminohappojen Al- ja Mg-sekasuoloja, alumiini- ja titaanikloridin sekakomplekseja tai alumiini- ja piikloridin sekakomplekseja, sekä alumiini- ja alkalimetalli-seka-sulfaatteja tai -laktaatteja.

Mukana olevien metallisuolojen kokonaiskonsentraatio on etupäässä välillä 0,05-0,5 metalliatomia litraa kohti lotionia, tai mieluummin välillä 0,1-0,3. Tämän liuoksen tai suspension pH:n tulee olla välillä 2,5-9 ja mieluummin välillä 3-8.

Lopullinen pH- sillä hetkellä kun seosta A levitetään, ei saa ylittää arvoa 7 ja se on mieluummin välillä 3-6. Tämän vuoksi lisätään vesiliuokseen tai -suspensioon, joka sisältää aineosat T_1 , T_2 ja M, riittävä määrä orgaanista happoa R siten, että pH saadaan säädettyä sopivaan arvoon. Orgaaninen happo R, joka on vesiliukoista, voi olla suoraketjuinen tai haarautunut, mono- tai polyhappo, jossa on mahdollisesti yksi tai useampia alkoholi- tai/ja amiiniryhmiä. Voidaan luonnollisesti käyttää useampia tällaisia happoja yhdessä. Esimerkkinä, joka ei ole rajoittava, voidaan mainita muurahais-, etikka-, propioni-, sitruuna-, maito-, viini-, maleiini-, aminoetikka-, aspartiini-, glutamiini-happo yms.

Edellä olevasta havaitaan, että keksinnön mukainen seos A, jota käytetään karvojen ja hiusten esikäsitteilyyn ennen värjäystä, eroaa suuresti tavallisesti käytetyistä liuoksista, erikoisesti mitä tulee turkiksiin. Tutkimusten aikana, jotka ovat johtaneet kyseessä olevaan keksintöön, on havaittu, että luonnosta peräisin olevan väriaineen kiinnittämiseksi lujasti ja tasaisesti keratiinimateriaaliin on vapautettava sen pinta ei ainoastaan rasvaisista aineista vaan myös erilaisista muista aineista, erikoisesti proteiineista, jotka häiritsevät värin kiinnittymistä. Tähän tulokseen päästään odottamattomalla tavalla silloin kun rasvoja poistavan pinta-aktiivisen aineen, erikoisesti T_1 :n kanssa, joka on määriteltä edellä, on jotakin toista pinta-aktiivista ainetta, joka on myös ei-ionista, mutta T_2 :ssa on erilaisia kemiallisia ryhmiä kuin T_1 :ssä. Päin vastoin kuin useimmat rasvoja poistavat tunnetut liuokset, jotka ovat selvästi emäksisiä kuten on laita klassisten saippuoiden, ei keksinnön mukaisen seoksen A pH ole yli 7 ja se on mieluummin hieman hapan, mikä saadaan aikaan lisäämällä orgaanista vesiliukoista happoa R. Toinen eroavaisuus on siinä, että mukana on metallisuolaa M, mikä tekee keratiinimateriaalin pinnan vastaanottavaiseksi luonnon väriaineille.

Keksinnön mukainen erikoisseos A, joka sisältää edellä selostettuja aineita, $T_1 + T_2 + M + R$, on todella uusi yhdistelmä, joka parantaa huomattavasti hiusten ja karvojen värjäämistä.

Seoksen B aineosat

Ensimmäinen pinta-aktiivinen aine T_3 on samaa tyyppiä kuin edellä selostettu pinta-aktiivinen aine T_1 : se voi olla sama yhdiste tai jokin muu, joka kuuluu samaan alkyylialkyylipolyalkoksyylieettereiden luokkaan. Sen konsentraatio värjäysnesteessä on tavallisesti 15-60 g/l tai edullisemmin 30-50 g/l.

T_4 voi olla ei-ioninen tai anioninen pinta-aktiivinen aine; sen mukana olo vaikka ei olekaan pakollinen, voi olla suu-

reksi hyödyksi ja se voi vaikuttaa käsiteltyyn keratiinimateriaaliin yhdellä tai useammalla tavalla kuten pesuun tai rasvoittamiseen, se voi helpottaa kampaamista, saada hiukset pöyheämmiksi, pehmentää jne. Kun T_4 on ei-ioninen, se voidaan valita erilaisista edellä T_2 :n yhteydessä selostetuista pinta-aktiivisista aineista. Mutta koska se voi olla myös anioninen, on mahdollista käyttää yhtä tai useampaa seuraavista aineista: alkyyli-sulfaattit, alkyyli-sulfonaatit, alkyyliaryyli-sulfonaatit, rasva-amiinien sulfaattit ja/tai sulfonaatit, aminoasyylihapot, esimerkiksi sarkosiini, eläin- tai kasvisöljyt, jotka sisältävät sulfaatti- tai sulfoniryhmiä, rasva-alkoholin esteröimistuotteet, etoksyloidut rasva-alkoholit tai alkyyli-aryyli-etoksyloidut tai sulfonoidut alkoholit. Tämä luettelo ei ole annettu muuta kuin ei-rajoittavana; lisäksi voidaan useita pinta-aktiivisia aineita käyttää yhdessä. Niiden konsentraatio on tavallisesti suuruusluokkaa 5-30 g/l.

P, joka merkitsee alkoholia, on yksi keksinnön mukaisen värjäykseen käytetyn seoksen aineosista, Kun tämä alkoholi ei sisällä kuin yhden -OH-ryhmän, sen molekyyllipainon on oltava pieni, toisin sanoen sen tulee olla C_1 - C_5 ja tarkemmin sanoen etanoli, propanoli-1, propanoli-2 tai jokin butanoleista -1, -2 tai -3. Kuitenkin soveltuvat myös polyalkoholit, erikoisesti polyetyleeniglykoli, polypropyleeniglykoli, glyseroli jne. Useita alkoholeja voidaan käyttää yhdessä, mutta näiden aineosien P yhteisen konsentraation tulee olla noin 10-50 g/l, mieluummin 15-35 g/l.

Edellä on esitetty G:llä väriseoksen erästä aineosaa, nimittäin yhtä tai useampaa rasvahappoa tai näiden happojen alkalisia saippuoita. Eräs keksinnön erikoisuuksista on siinä, että värin kiinnittyminen paranee rasvahappojen ketjujen mukanaolosta, eli C_8 - C_{22} - ja erikoisesti C_{12} - C_{18} -karboksyylihappojen mukanaolosta. Erilaiset tavalliset rasvahapot soveltuvat hyvin, erikoisesti lauriini-, myris-

tiini-, palmitiini-, steariini-, maapähkinä-, öljy-, linoli-, linoleeni-, risinolihapo jne. Niitä voidaan siis käyttää yhdessä tai useammassa tavanmukaisessa muodossa, eli luonnollisten glyseridien muodossa kuten rasvoina tai öljyinä, kuten esimerkiksi copra, erilaiset palmuöljyt, kakaovoi, manteliöljy, oliiviöljy, maapähkinäöljy, rapsi-, maissi-, seesami-, auringonkukka- ja soiijaöljy, rusinan siemenöljy, pähkinäöljy ym. Vastaavia natrium-, kalium-, ammonium-, amiini- tai alkanoliamiinisaippuonia voidaan myös käyttää, mutta sellaisissa suhteissa, että seoksen pH on alle 8,5.

Rasva-aineiden G kokonaiskonsentraatio väriaineliuoksessa on tavallisesti noin 5-40 g/litra, parhaana pidetyt rajat ovat 15-30 g/litra.

Värjäyksessä käytettävän liuoksen tai suspension B parhaana pidetty pH on 6-8.

E tarkoittaa erilaisia apuaineita, joita voidaan edullisesti sisällyttää värjäysliuokseen antamaan sille sopiva kiinteytys ja viskositeetti. Näitä apuaineita E kutsutaan tavallisesti sakeuttaviksi aineiksi. Ne ovat tekniikasta tunnettuja, ja niistä mainittakoon joitakin ei-rajoittavina esimerkkeinä. Karboksivinyylipolymeerit, savet, esimerkiksi bentoniitit, montmorillonitit. Selluloosan johdannaiset, erikoisesti karboksimeetyyliselluloosat, metyyliiselluloosat, hydroksietyyli- tai hydroksi-propyyliiselluloosat. Polysakkaridit, esimerkiksi agar-agar, karrageenit, alginaatit, dekstraanit, ksantaanit, caroube- tai guarkumit, arabikumit, adragantekumi. Tärkkelys ja sen johdannaiset.

Yhtä tai useampaa näistä sakeuttavista aineista E voidaan käyttää siten, että väriliuos tai -suspensio saa sopivan viskositeetin. Kun kyseessä on päässä kasvavien hiusten käsittely, ovat sopivimmat viskositeetit välillä 500-2500 cp ja edullisemmin välillä 800-1500 cp (Brookfield-viskosimetri, osa 3, 60 kierr./min). On huomattava, että eri-

koista etua saadaan käyttämällä sellaisia sakeuttavia aineita, jotka antavat liuokselle pseudoplastisen käyttäytymisen. Liuoksen tiksotrooppisten ominaisuuksien ansiosta voidaan värjäystä tehtäessä saada sen viskositeetti alentumaan voimakkaasti levittämistä varten ainoastaan yksinkertaisen sekoittamisen avulla; nesteen voimakas viskositeetti palautuu heti kun käsittely lakkaa ja seos pysyy silloin itsestään hyvin hiuksissa. Tällaisten pseudoplastisten seosten viskositeetti on 4000-8000 cp nopeudella 6 kierr./min ja 500-2500 cp nopeudella 60 kierr./min. (Brookfield viskosimetri, osa n:o 3).

C Tärkein aineosa, eli haluttu väri tai värit, liuotetaan tai dispergoidaan selostettuun seokseen B siten, että saadaan halutun vahvuuden omaava väri. Keksintö koskee käytännöllisesti katsoen kaikkia luonnon väriaineita, joita voidaan ottaa puhtaan aineen muodossa, eristettynä jostakin kasvista kasvista saadun raakauutteen muodossa tai jauheen tai tahnan muodossa, joka on muodostettu kasvin osia hajottamalla, joissa on runsaasti jotakin väriainetta; täten voidaan dispergoida seokseen B jauhetta, joka on tehty juurista, lehdistä tai puuaineksesta kuten värimatara, henna tai punainen santeli. Väriaineen C konsentraatio on luonnollisesti hyvin vaihteleva väriaineen luonteesta, halutusta värin voimakkuudesta ja käsiteltyjen hiusten tai karvojen värin imukyvyistä riippuen; tämä suure on siis hyvin vaihteleva. Tavanmukaisessa käytössä kuitenkin ovat konsentraatiot useimmiten 0,2-200 g/l ja kaikkein useimmin 1-50 g/l.

Seuraava taulukko ilmoittaa tärkeimpien luonnon väriaineiden nimet, jotka soveltuvat keksinnön toteutukseen. Tässä taulukossa ovat viralliset nimitykset Color Index'in mukaan, vastaavien kasvien tavalliset käytetyt nimet samoin kuin näistä kasveista saatujen itse väriaineiden nimet.

Luonnosta saatavien väriaineiden taulukko

Väri-indeksi	Tärkeimmät tavallisesti käytetyt nimet	Pääasialliset väriaineet
KELTAINEN:		
naturel 1	Värjärin kamomilla, saksalainen kamomilla, roomalainen kamomilla, (kukkalatvoja)	Apigeniini
naturel 2	Reseda (koko kasvi)	Luteoliini
naturel 6/19	Saframi (kukkien luoteteja)	Krosiini, krosetiini
naturel 8	Bois d'Arc (puuainesta)	Moriini
naturel 9	Väritammi (kuorta ja puuainesta)	Kversitriini
naturel 10	Sophora Japonica (kukkanuppuja)	Rutiini, Kverse-tiini
naturel 11	Värjärin silkkiäispuu (puuainesta)	Makluriini
naturel 13	Värjärin aropaatsama (marjoja)	Kamferoli
naturel 14	Korpipaatsama (kuorta)	Emodiini
naturel 23	Kiinan rabarberi (juuri)	Krysofanoli
naturel 27	Calendula officinalis (kehäkukka) (kukkia)	Rubiksantiini
naturel 28	Kesu (kuivattuja kukkia)	Buteiini
naturel 3	Curcuma (juuri)	Kurkkumiini
RUSKEA:		
naturel 1	Sumakki, runkopuu, keltainen (kuorta ja puuainesta)	Fisetiini
naturel 3	Akasia catechu, kateku, Arec-pähkinä	Katekiini ja katekiinitanniinit
naturel 7	Pähkinä (hedelmän uloin osa)	Jugloni
ORANSSI:		
naturel 4	Orleana (ydintä)	Biksiini
naturel 6	Henna (lehtiä)	Lawsoni

Väri-indeksi	Tärkeimmät tavallisesti käytetyt nimet	Pääasialliset väriaineet
SININEN:		
naturel 1	Indigo	Indigo
naturel 3	Commeline	Awobaniini
PUNAINEN:		
naturel 8	Värimatara (juurta)	Alitsariini, purpuriini, purpura-ksantiini
naturel 9		
naturel 10		
naturel 11 ja		
naturel 12		
naturel 18	Morinda (juurta)	Morindadioli
naturel 19		Morindoni
naturel 20	Alkanna (juurta)	Alkaniini
naturel 22	Punainen santeli (puuainesta)	Santaliinit, santarubinit
naturel 24	Pernambuko, Sappani, Brasilian kastanja, punainen puu (puuainesta)	Brasiliini, Brazileiini
naturel 28	Jäkälälaji, auringonkukka, litmus (jäkälä käsitellään ammoniakilla)	Lecanorihapon johdannainen
naturel 31	Rottinkipalmun pihka (hedelmä uutetta)	Drakorodiini, Drakorubiini
MUSTA:		
naturel 1	Kampetšepuu, sininen puu	Hematoksyliini, Hemateiini

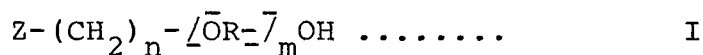
Keksinnön erikoisen toteutusmuodon mukaan vaikeissa tapauksissa, erikoisesti silloin kun on värjättävä hyvin tummaa tukkaa, jossa on harmaita hiuksia siellä täällä, on saatu kuitenkin oikein hyviä tuloksia lisäämällä yhtä tai useampaa hapettavaa yhdistettä esikäsitelyliuokseen A.

Tässä suoritusmuodossa lisätään liuokseen A yhdisteitä, joilla on hapettava ominaisuus happamassa väliaineessa, erikoisesti pH-alueella 3-7; lisäksi on väriliuoksen tai -suspension sisällettävä yhdistettä, jossa on yksi tai useampia eetteriryhmiä ja ainakin yksi alkoholiryhmä.

Hapettavat yhdisteet, jotka lisätään esikäsitteilyliuokseen, voivat olla luonteeltaan erilaisia, joko epäorgaanisia tai orgaanisia. Ne voivat olla alkalikationien suoloja tai persuoloja kuten perkloraatteja, perboraatteja, persulfaatteja, permanganaatteja, kloraatteja, bromaatteja tai peroksiedeja kuten vetyperoksidia tai natriumperoksidia, tai orgaanisia peroksiedeja kuten esimerkiksi ureaperoksidia, bentsyyliperoksidia tai sukkinyyliperoksidia.

Hapettavan aineen konsentraatio on välillä 2-30 g/l ja etupäässä välillä 5-15 g/l.

Yhdisteet, joissa on yksi tai useampia eetteriryhmiä ja ainakin yksi vapaa alkoholiryhmä, vastaavat yleistä kaavaa:



jossa Z on vetyatomi, alkyyli C_1-C_4 , OH tai $R'-OOC-$, jossa R' on alkyyli C_1-C_{18} , hydroksialkyyli tai glyseryyli, n on 1-18 ja m on 1-80, kun taas R merkitsee polyalkyleeniä, joka voi olla haarautunut, erikoisesti $-CH_2CH_2-$ tai $-CH(CH_3)-CH_2-$.

Eräs tällainen alkoholi-eetterimuoto voi olla seuraava kaavan mukainen:



jossa R^1 on mono- tai polyalkoholijäännös tai rasvahapon ja polyolin esteri. R^1 voi olla myös mono- tai polyalkoho-

lijäännös C_3-C_{18} , esimerkiksi butyyli-, pentyyli-, heksyyli-, kapriini-, lauriini-, dekyyli-, myristiini-, palmitiini-, steariini-, setyyli-, isosteariini-, oleiinalkoholi, butaanidioli, propaanidioli, heksaanidioli, glyseroli jne.; se voi olla myös glyseryyliesteri, kuten esimerkiksi kapraatti, kaprylaatti, lauraatti, myristaatti, oleaatti, kokoaatti, stearaatti, isostearaatti jne.

R^2 on polyalkoholi- tai polyalkyleeniglykolijäännös kuten esimerkiksi polyetyleeniglykoli tai/ja polypropyleeniglykoli, joissa alkyleeniglykoliryhmien lukumäärä on tavallisesti välillä 3-80 ja erikoisesti välillä 5-50.

Kaavan I tai II mukaisten yhdisteiden konsentraatio on tavallisesti välillä 5-200 g/l ja etupäässä välillä 10-100 g/l.

Seuraavassa on joitakin ei-rajoittavia esimerkkejä keksinnön valaisemiseksi.

Esimerkit 1-5

Seokset A hiusten tai karvojen esikäsittelyä varten

Esimerkki 1

T_1 - 4,5 paino-osaa nonyylifenolia, joka on kondensoitu 6 moolin kanssa etyleenioksidia;

T_2 - 0,5 osaa polyoksietylenei-stearaattia, joka sisältää 40 mol etyleenioksidia + 1,2 osaa kopraöljyn dietanoliamidia;

M - 3,53 osaa aluminiumlaktaattia;

R - riittävä määrä etikkahappoa, jotta liuoksen pH saadaan arvoon 3,5; 90,27 osaa deionoitua vettä.

Esimerkki 2

T_1 - 3 osaa oktyylifenolia, joka on kondensoitu 6 mol kanssa $(CH_2)_2O$ + 2 osaa nonyylifenolia, joka on kondensoitu 12 mol kanssa $(CH_2)_2O$;

T_2 - 1 osa polyoksietyleeniglykolin stearaattia, jossa on 40 mol etyleenioksidia;

M - 5,16 osaa kaliumaluminiumkaksoisulfaattia;
 R - sitruunahappoa sellaisessa määrässä deionoitua vettä,
 että kokonaismäärä on 100 osaa : pH on 3.

Esimerkki 3

T_1 - 5,2 osaa nonyyylifenolia, joka on kondensoitu 10 mol
 kanssa etyleenioksidia;
 T_2 - 0,8 osaa polyoksietylenei-stearaattia, jossa on 20 mol
 etyleenioksidia;
 M - 2,28 osaa aluminiumhydroksikloridia 50-prosenttisena
 vesiliuksena, suhde Al/Cl on noin 2;
 R - viinihappoa, jotta pH olisi 4 100 osassa liuosta, joka
 on tehty deionoidun veden kanssa.

Esimerkki 4

T_1 - 5 osaa oktyylifenolia, jossa on 11 mol etyleenioksidia;
 T_2 - 0,4 osaa polyoksietylenei-stearaattia, jossa on $30(\text{CH}_2)_2\text{O}$
 + 0,4 osaa kopra-monoetanoliamidia, joka on kondensoitu 10
 mol kanssa $(\text{CH}_2)_2\text{O}$:ta;
 M - 1,2 osaa kiteistä aluminiumhydroksikloridia + 0,57 osaa
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 R - sitruunahappoa pH:n säätämiseksi arvoon 4, deionoitua
 vettä, riittävä määrä 100 osaan liuosta.

Esimerkki 5

T_1 - 3 osaa nonyyylifenoli, jossa on 10 mol $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ + 2,5
 osaa nonyyylifenolia, jossa on 12 mol $(\text{CH}_2)_2\text{O}$;
 T_2 - 0,8 osaa kopraöljyn di-etanoliamidia;
 M - 3,3 osaa sinkkiasetaattia;
 R - maitohappoa pH-arvoa 3,5 varten deionoitua vettä 100
 osaan seosta.

Esimerkit 6-10

Seokset B, jotka ovat väriaineen kantajana

Näissä esimerkeissä on aineosien määrät ilmoitettu paino-
 prosenteissa deionoidun veden kanssa muodostetusta liuok-
 sesta.

Esimerkki 6

T_3 - 3,2 nonyyylifenolia, jossa on 6 mol etyleenioksidia ja 0,8 sorbitaani-mono-oleaattia;

T_4 - 0,6 dodekyylibentseeni-sulfonaattia;

P - 1,7 isopropanolia;

G - 2,0 steariinihappoa;

E - 1,0 bentoniittia; 0,26 NaOH:ta.

Bentoniitti kostutetaan ensiksi isopropanolilla, sen jälkeen se lisätään pieneen vesimäärään, johon lisätään sitten natriumhydroksidia. Toisessa astiassa sekoitetaan eri pinta-aktiiviset aineet jäännösveden ja steariinihapon kanssa, sen jälkeen lisätään kaikki bentoniitin sisältävään fraktioon.

Esimerkki 7

T_3 - 3,5 nonyyylifenolia, jossa on 10 mol etyleenioksidia;

T_4 - 0,9 lauriinialkoholia, joka on kondensoitu 23 mol kanssa $(CH_2)_2O$ + 0,7 polyoksietyleenistearaattia, jossa on 40 mol $(CH_2)_2O$;

P - 1,5 isopropanolia;

G - 1,7 linolihappoa;

E - 1,5 natriumalginaattia, jolla on suuri viskositeetti.

Tässä valmistustavassa sekoitetaan ensiksi alginaatti isopropanolin kanssa, sitten se lisätään vesifraktioon sekoittaen. Toisessa astiassa sekoitetaan keskenään pinta-aktiiviset aineet ja väriaineet veden ja linolihapon kanssa ja saatu seos yhdistetään alginaattiliuokseen. Brookfield-viskosimetrin avulla saadaan, osa 3, 2500 cp 6 kierr./min ja 850 cp 60 kierr./min.

Esimerkki 8

T_3 - 0,8 oktyylifenolia, jossa $6(CH_2)_2O$ + 3,0 nonyyylifenolia, jossa $10(CH_2)_2O$;

T_4 - 0,7 kopra-dietanoliamidia, jossa on 10 mol etyleenioksidia + 1,0 trietanoliamiinin lauryylisulfaattia;

- P - 2,5 isopropanolia;
 G - 0,5 öljyhappoa + 2,5 oliiviöljyä;
 E - 1,0 karboksimeyyliiselluloosaa, suuri viskositeetti,
 0,75 trietanoliamiinia;

Karboksimeyyliiselluloosan tiksotrooppinen vaikutus saadaan aikaan samanlaisella tavalla kuin on käytetty natriumalgi-naatin kanssa edellisessä esimerkissä. Saadulla väriliuoksella on viskositeetti 4000 cp 6 kierr./min ja 840 cp 60 kierr./min.

Esimerkki 9

- T₃ - 3,0 nonyyliifenoli, jossa 12(CH₂)₂O;
 T₄ - 0,8 setyylialkoholia, jossa 20(CH₂)₂O;
 P - 2,0 isopropanolia;
 G - 2,2 natriumoleaattia;
 E - 1,0 ksantaanikumia (KELTROL R, KELCO-yhtiöltä)

Tämän värin valmistuksen aikana ensiksi ksantaanikumi kostutetaan isopropanolilla ja saatu seos lisätään veteen, joka sisältää muut ainekset. Viskositeetti on 5600 cp 6 kierr./min ja 550 cp 60 kierr./min.

Esimerkit 10-17

Värjääminen

Esimerkki 10

Vaalean kastanjanruskeille hiuksille levitetään seosta A n:o 1 hieroen kevyesti, jotta tuote levittyisi hyvin.

5 min kuluttua hiukset huuhdotaan haalealla vedellä. Sen jälkeen levitetään seosta B n:o 6, johon on lisätty 8 ml värimatara-uutetta dispergoituna propyleeniglykoliin.

30 min kuluttua hiukset huuhdotaan haalealla vedellä ja kuivataan sitten. Niissä on tällöin kaunis, kiiltävä kuparin sävyinen mahonginruskea väri.

Tämä odotusaika värjäyksessä voidaan viettää joko hiukset paljaina tai hiukset peitettyinä, jotta välttyttäisiin kylmän tunteelta veden haihtuessa.

Esimerkki 11

Esimerkki 10:n menettelytavan mukaisesti käytetään peräkkäin seosta A n:o 2 ja seosta B n:o 7.

Tähän jälkimmäiseen lisätään 5 ml curcuma-utteen vesi-alkoholiliuosta.

Vaalean kastanjanruskeat hiukset ovat tulleet loistavan kulanvaaleiksi.

Esimerkki 12

Kastanjanruskeille hiuksille, joita on ennakolta käsitelty seoksella A n:o 4 pannaan seosta B n:o 8, johon on liuotettu 0,2 g lawsonia. Kuivuttua ovat hiukset kauniin mahonginruskeat.

Esimerkit 13-17

Näissä esimerkeissä käytetään edellä sivuilla (11-12) selostettujen väriaineiden utteiden keksinnön mukaisia erikoisvalmisteita.

Nämä utteet lisätään suoraan vastaavaan seokseen B, kuten esitetään taulukossa sivulla (20).

Esimerkki 18

Kyseessä ovat ruskeat hiukset, joissa on siellä täällä harmaita hiuksia.

Valmistetaan esimerkin 4 mukaan kaksi annosta esikäsitteilyliuosta. Toiseen niistä lisätään 1,2 osaa natriumpersulfaattia.

Toisaalla valmistetaan kaksi annosta värjäysliuosta esimerkiksi 9 mukaisesti. Toiseen niistä lisätään 5 osaa polyeetteriä, jota on saatu 1 moolin myristiinialkoholia $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\cdot\text{OH}$ reaktiosta 5 moolin kanssa propyleenioksidia ja 5 moolin kanssa etyleenioksidia. Kumpaankin näistä kahdesta väri-liuoksesta pannaan seosta, joka sisältää 0,5 g Kampetšepuu-utetta ja 1,5 g punaisen puun uutetta.

Ruskeiden hiusten toiseen puoliskoon, jossa on siellä täällä harmaita hiuksia, levitetään esimerkissä 1 selostetulla tavalla edellä olevia valmisteita, jotka eivät sisällä lisäaineita; toiseen puoliskoon levitetään valmisteita, jotka sisältävät näitä lisäaineita.

Ensimmäisessä tapauksessa saadaan voimakas kahvinruskea väri. Ruskeiden ja harmaiden hiusten ero on selvästi vähemmän näkyvä kuin ennen värjäämistä, mutta se ei ole täysin hävinnyt.

Toisessa tapauksessa saadaan samaten voimakas kahvinruskea väri, mutta harmaita hiuksia ei ole enää näkyvissä.

TAULUKKO

	Esimerkki 13	Esimerkki 14	Esimerkki 15	Esimerkki 16	Esimerkki 17
Seos A	n:o 3	n:o 5	n:o 2	1	1
Seos B	n:o 9	n:o 8	n:o 6	7	7
Väriaineiden uutteet	Kampetsépuu: 0,4 g	Kampetsépuu: 0,5 g	Punainen santeli:0,8 g Kiinan rapar- beri:1 g	Bois d'Arc: 1 g Pähkinä: 0,5 g	Kampetsépuu: 0,6 g
Alkuperäiset hiukset	Tumma kastan- janruskea + harmaita hiuk- sia	Vaalea	Vaalea	Kirkkaan kas- tanjanruskea	Kirkkaan vaalea
Saadut väri- sävyt	Kiiltävän si- nertävän musta	Ruskea- kastanjan- ruskea	Kupariin vi- vahtava kul- lanhohteinen kastanjanrus- kea	Kullanhohtei- nen tumma kastanjanrus- kea	Sinertävän musta

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hiusten ja karvojen värjäämiseksi luonnon väriaineilla käyttämällä vesiliuosta tai -dispersiota, joka sisältää pinta-aktiivista ainetta, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan kahdessa peräkkäisessä vaiheessa, joista ensimmäisessä käsitellään hiuksia tai karvoja liuoksella, jossa on ainakin kahta pinta-aktiivista yhdistettä, ei-ionista ja kemialliselta luonteeltaan erilaista, ja yhtä tai useampaa metallisuolaa tai -kompleksia, ilman väriainetta, kun taas toisessa vaiheessa levitetään hiuksille tai karvoille liuosta tai dispersiota, joka sisältää luonnon väriainetta tai väriaineita, ainakin yhtä ei-ionista pinta-aktiivista ainetta, yhtä tai useampaa ei-ionista tai/ja anionista pinta-aktiivista ainetta, yhtä alkoholia ja yhtä rasva-ainetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen vaiheen käsittely suoritetaan väliaineessa, jonka pH ei ole yli 7 ja on mieluummin 3-6, kun taas toisessa vaiheessa käytetyn nesteen pH on alle 8,5, mieluummin välillä 6-8.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toisessa vaiheessa käytetty liuos tai dispersio sisältää sakeuttavaa ainetta niin, että sen viskositeetti mitattuna Brookfield-viskosimetrillä (osa n:o 3) on noin 500-2500 cp nopeudella 60 kierr./min ja mieluummin välillä 800-1500 cp.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetty yksi tai useammat sakeuttavat aineet tekevät liuoksen tai dispersion tiksotrooppiseksi ja antavat sille parhaana pidetyn viskositeetin 4000-8000 cp nopeudella 6 kierr./min Brookfield-viskosimetrillä (osa n:o 3).

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen vaiheen käsittely suoritetaan noin 3-30 min kuluessa ja toisen vaiheen käsittely 10-60 min kuluessa.

6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen vaihe suoritetaan liuoksella, jossa ei ole väriainetta ja johon lisätään etukäteen hapettavaa yhdistettä, kun taas väriliuos tai -dispersio, jota käytetään toisessa vaihessa, sisältää yhdisteen, jossa on yksi tai useampia eetteriryhmiä ja ainakin yksi alkoholiryhmä.

7. Seos, jota käytetään jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukaisen menetelmän ensimmäisen vaiheen toteuttamisessa, ja joka on kostuttavan aineen tai pesuaineen vesiliuosta, t u n n e t t u siitä, että se sisältää samalla kertaa: yhtä tai useampaa pinta-aktiivista yhdistettä (T_1), jotka ovat alkyyliryhmiä-polyalkoksyloituja yhdisteitä, ainakin yhtä muuta ei-ionista pinta-aktiivista yhdistettä T_2 , jossa ei ole aryyli-ryhmiä, ei-toksista metallisuolaa tai -kompleksia M, erikoisesti alkuaineiden jaksottaisen järjestelmän II-V ryhmien metallien, sekä riittävän määrän orgaanista happoa R, jotta seoksen pH ei ole yli 7, ja on mieluiten välillä 3-6.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää litraa kohti: 20-80 g T_1 :tä. polyetoksyloitua alkyylifenolia $R'-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$, jossa R' on alkyyli C_1-C_{20} ja $n = 5-15$; 5-30 g pinta-aktiivista, ei-ionista, ei-fenolilyhdistettä T_2 ; 0,05-0,5 metalliatomia, etupäässä Al, jotka ovat ei-toksisen suolan M muodossa, ja riittävän määrän orgaanista happoa R, erikoisesti alifaattista happoa C_2-C_6 , jolla voidaan säätää seoksen pH arvoon 3-6.

9. Seos, jonka avulla voidaan suorittaa patenttivaatimusten 1-6 mukaisen menetelmän toinen vaihe, ja joka sisältää luonnosta saatavan väriaineen vesiliuosta tai -dispersiota ja ainakin yhtä pinta-aktiivista ainetta, t u n n e t t u siitä, että se sisältää samalla kertaa: yhtä tai useampaa pinta-aktiivista alkyyliryölyli-polyalkoksyryliyhdistettä T_3 : ainakin yhtä muuta pinta-aktiivista yhdistettä T_4 , joka on ei-ioninen, ei-aryyliryömiä sisältävä, tai anioninen; alkoholia P C_1-C_5 , tai glykoli- tai glyseroli-polyalkoholia; rasva-ainetta G, erikoisesti rasvahappoa C_8-C_{22} , tällaisen hapon esteriiä tai saippuaa, ja mieluummin myös sakeuttavaa ainetta E, joka on epäorgaanista tai orgaanista, erikoisesti savea, selluloosan johdannaista, polysakkaridia, kumia tai tärkkelystä, ja seoksen pH on 6-8.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen seos, joka sisältää litraa kohti 1-200 g väriainetta, t u n n e t t u siitä, että se sisältää samanaikaisesti litraa kohti: 15-60 g polyetoksyloitua alkyylifenolia $R'-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$, jossa R' on alkyyli C_1-C_{20} ja $n = 5-15$; 0-30 g ei-ionista, ei-aryyliryömiä sisältävää tai anionista pinta-aktiivista yhdistettä T_4 , erityisesti sulfaattia tai sulfonaattia; 10-50 g alkoholia P, C_1-C_5 , tai glykoli- tai glyseroli-polyolia; 5-40 g rasva-ainetta G, joka on rasvahappoa C_8-C_{22} , tällaisen hapon esteriiä tai saippuaa; samoin kuin riittävän määrän sellaista sakeuttavaa ainetta, että seoksen viskositeetti on 500-2500 cp viskosimetrin Brookfield mukaan nopeudella 60 kierr./min (osa n:o 3).

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sakeuttava aine on ainetta, joka antaa seokselle tiksotrooppiset ominaisuudet, erikoisesti bentoniittia, Na-alginaattia, karboksimeyyliiselluloosaa, tai ksantaanikumia siinä määrin, että seoksen viskositeetin arvo on 4000-8000 cp nopeudella 6 kierr./min (Brookfield viskosimetri, osa n:o 3).

12. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää hapettavaa yhdistettä
2-30 g/litra.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 9-11 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että se sisältää yhdistettä, jossa on yksi
tai useampia eetteriryhmiä ja ainakin yksi alkoholiryhmä,
5-200 g/litra.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR H 2483226 (A61K7/13)

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
 eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP _____

WO _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

CHEMICAL ABSTRACTS VOL. 55
(1976) ABSTRACT NO 37085M

Ritna Kasanen

Allekirjoitus