



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> A61K 7/13, C09B 29/08 C07C 311/38	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 94/04123 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 3. März 1994 (03.03.94)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP93/01734 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. Juli 1993 (06.07.93)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 42 27 403.6 19. August 1992 (19.08.92) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-64274 Darmstadt (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 10 D, CH-3182 Ueberstorf (CH).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> HAIR DYES		
<b>(54) Bezeichnung:</b> HAARFÄRBEMITTEL		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention concerns 4-[4'-(bis(β-hydroxyethyl)amino)-phenylazo]-benzene sulphonic acid amides and hair-dyeing agents containing such compounds. The hair dyes proposed have a high resistance to acids and make it possible to produce a wide range of natural and fashion shades.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue 4-[4'-(Bis-(β-hydroxyethyl)amino)-phenylazo]-benzolsulfonsäureamide sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zum Färben von Haaren. Die erfindungsgemässen Haarfärbemittel besitzen eine gute Säurebeständigkeit und ermöglichen eine breite Palette von natürlichen und modischen Farbnuancen.</p>		

10/11

10/11

10/11

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## B e s c h r e i b u n g

### Haarfärbemittel

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von Haaren mit einem Gehalt an einem 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid.

Für das Färben von Haaren gewinnen, neben den Oxidationshaarfarbstoffen, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander gebildet werden, in zunehmenden Maße direktziehende Haarfarbstoffe an Bedeutung. Direktziehende Farbstoffe bieten den Vorteil, daß sie ohne Zusatz von Oxidationsmitteln (beispielsweise Wasserstoffperoxid) zur Anwendung kommen und deshalb das Haar während des Färbevorganges wesentlich weniger geschädigt wird.

Gute Haarfärbemittel müssen eine Vielzahl von Anforderungen erfüllen. So müssen sie die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden und gleichmäßig auf das Haar aufziehen, ohne die Kopfhaut zu stark anzufärben. Die erzeugten Haarfärbungen müssen weiterhin eine ausreichende Stabilität gegen Licht, Wärme, Schweiß, Haarreinigungsmittel und die bei der Dauerverformung der Haare verwendeten Chemikalien aufweisen sowie gegen die Einwirkung von sauren Mitteln und verdünnten Säuren stabil sein. Schließlich sollen diese Mittel in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Da eine gleichmäßige Haarfärbung vom Haaransatz bis in die Haarspitzen in der Regel mit Farbstoffen, die zu einer einzigen Verbindungsklasse gehören, nicht möglich ist, werden üblicherweise Kombinationen von Farb-

stoffen aus mehreren verschiedenen Verbindungsklassen - beispielsweise Kombinationen von Amino-, Diamino- oder Hydroxyaminonitrobenzolderivaten mit Azo- und Anthrachinonfarbstoffen - verwendet.

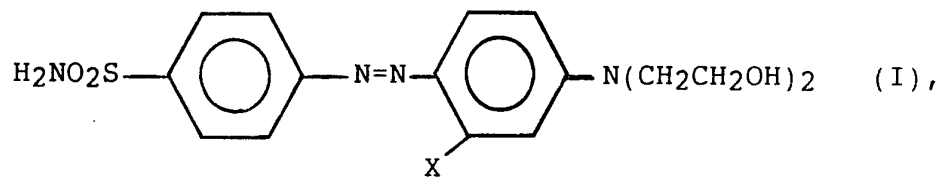
Der bisher am häufigsten verwendete Azofarbstoff ist das 4'-Amino-4-[bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-azobenzol (DISPERSE BLACK 9). Ebenfalls ist es aus der DE-OS 35 34 885 bekannt, das 4'-Amino-2-methyl-4-[bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-azobenzol als Haarfarbstoff einzusetzen.

Obwohl das 4'-Amino-4-[bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-azobenzol häufig in Haarfärbemitteln eingesetzt wird, ist dieser Farbstoff in anwendungstechnischer Hinsicht nicht völlig zufriedenstellend. Zum einen besteht der Verdacht, daß diese Verbindung mutagen ist, und zum anderen besitzen die mit dieser Verbindung erzielten Haarfärbungen, ebenso wie die mit den aus der DE-OS 35 34 885 bekannten Haarfärbemitteln erzielten Haarfärbungen, nur eine geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Säuren und sauren Zubereitungen, wie zum Beispiel sauren Haarspülungen und Shampoos, sauren Dauerwellmitteln und Fixierungen.

Es bestand daher die Aufgabe, Haarfärbemittel mit einem Gehalt an einem Azofarbstoff zur Verfügung zu stellen, die eine gute physiologische Verträglichkeit besitzen und deren Färbungen gegen Säuren und saure Zubereitungen, wie zum Beispiel saure Haarspülungen oder Haarreinigungsmittel, saure Dauerwellmittel und Fixiermittel, stabil sind und dadurch eine dauerhafte und über einen längeren Zeitraum gleichbleibende Färbung der Haare ermöglichen.

Es wurde nunmehr gefunden, daß durch ein Mittel zum Färben von Haaren mit einem Gehalt an einem 4-[4'-[Bis(β-hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid der Formel (I) die gestellte Aufgabe in hervorragender Weise gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zum Färben von Haaren mit einem Gehalt an für Haarfärbemittel üblichen Zusätzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens ein 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid der allgemeinen Formel (I)



wobei X Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxyrest bedeutet, enthält.

Von den erfindungsgemäßen Mitteln ist jenes bevorzugt, welches ein 4-[4'-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid der Formel (I), wobei X Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy bedeutet, enthält. Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) sollen in dem erfindungsgemäßen Mittel in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,01 bis 2 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Bei dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel handelt es sich um ein Mittel, das mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I) enthält, oder aber um ein

Mittel, das zusätzlich zu mindestens einem Farbstoff der allgemeinen Formel (I) noch einen oder mehrere weitere direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe enthält. Von diesen direkt auf das Haar aufziehenden Farbstoffen seien beispielsweise die folgenden erwähnt: aromatische Nitrofarbstoffe, wie zum Beispiel 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 4-[( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino]-2-nitroanilin, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitro-benzol, N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-Tris( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin (HC BLUE 2), 4-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-1-methylamino-2-nitrobenzol, 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-ethyl-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-dimethylamino-2-nitrobenzol, 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-nitro-4-pyrrolidino-benzol, 4-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-1-[(3-hydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 2-Amino-5-nitrophenol, 4-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-3-nitrophenol, 1-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-amino-4-nitrobenzol, 4-( $\beta$ -Ureidoethyl)-amino-nitrobenzol, 4-(2',3'-Dihydroxypropyl)-amino-3-nitrotrifluormethylbenzol, 1,4-Bis-[( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-4-N-ethyl-2-nitrobenzol, 4-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-amino-3-nitrotoluol, 2,5-Bis-[( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-nitrobenzol, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-Amino-4-(2',3'-dihydroxypropyl)amino-2-nitro-5-chlorbenzol, 1-Amino-2-nitro-4-[bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-benzol; Triphenylmethanfarbstoffe, wie zum Beispiel Basic Violet 1 (C.I. 42 535), Basic Violet 14 (C.I. 42 510), Basic Violet 2 (C.I. 42 520); Azofarbstoffe, wie beispielsweise Acid Brown 4 (C.I. 14 805); Anthrachinonfarbstoffe, wie zum Beispiel 1-[( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-anthrachinon (DISPERSE BLUE 3; C.I. 61 505), DISPERSE BLUE 23 (C.I. 61 545),

1,4-Diamino-anthrachinon (DISPERSE VIOLET 1; C.I. 61 100), 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon (C.I. 64 500), wobei die Farbstoffe dieser Klassen je nach Art ihrer Substituenten sauren, nichtionogenen oder basischen Charakter haben können. Weitere geeignete, direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe sind beispielsweise in dem Buch von J. C. Johnson, "Hair Dyes", Noyes Data Corp., Park-Ridge (USA) (1973), Seiten 3-91 und 113-139 (ISBN: 0-8155-0477-2) beschrieben.

Der Gesamtgehalt an Haarfarbstoffen soll vorzugsweise 0,01 bis 8,0 Gewichtsprozent betragen.

Die Zubereitungsform des hier beschriebenen Haarfärbemittels, welches häufig auch als Tönungsmittel bezeichnet wird, kann beispielsweise die einer Lösung, insbesondere einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, sein. Bevorzugte Zubereitungsformen sind weiterhin die einer Creme, eines Geles, einer Emulsion oder die eines Schaumes, wobei sie auch im Gemisch mit einem Treibgas oder mittels einer Pumpe versprüht werden können.

Der pH-Wert dieses Färbemittels liegt im Bereich von 3 bis 12, insbesondere bei pH 8 bis 11,5, wobei die Einstellung des gewünschten alkalischen pH-Wertes hauptsächlich mit Ammoniak erfolgt, jedoch auch mit organischen Aminen wie beispielsweise Monoethanolamin oder Triethanolamin vorgenommen werden kann.

Die Verwendung des hier beschriebenen Haarfärbemittels erfolgt üblicherweise durch Aufbringen einer für die Haarfärbung ausreichenden Menge des Mittels auf die Haare, mit denen es 5 bis 30 Minuten lang in Berührung bleibt.

Anschließend wird mit Wasser, gegebenenfalls noch mit einer wäßrigen Lösung einer schwachen organischen Säure, gespült und sodann getrocknet.

Als schwache organische Säure können beispielsweise Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure und ähnliche Verwendung finden.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel kann in Form eines Haarfärbemittels mit zusätzlicher Haarfestigung vorliegen, das mindestens ein in der Kosmetik üblicherweise verwendetes Polymerisat oder natürliches Polymer enthält. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.

Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten Polymerisaten seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure beziehungsweise Polymethacrylsäure, basische Polymerisate der Ester der Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure mit Aminoalkoholen beziehungsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinyl lactame sowie Copolymerisate aus diesen Verbindungen wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat und dergleichen erwähnt.

Auch natürliche Polymere, wie zum Beispiel Chitosan (entacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, können für den genannten Zweck eingesetzt werden.

Die Polymerisate und natürlichen Polymere sind in dem zuvor beschriebenen Haarfärbemittel in der für solche Mittel üblichen Menge von 1 bis 5 Gewichtsprozent enthalten. Der pH-Wert des Mittels liegt im Bereich



von etwa 6,0 bis 9,0. Die Anwendung dieses Haarfärbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

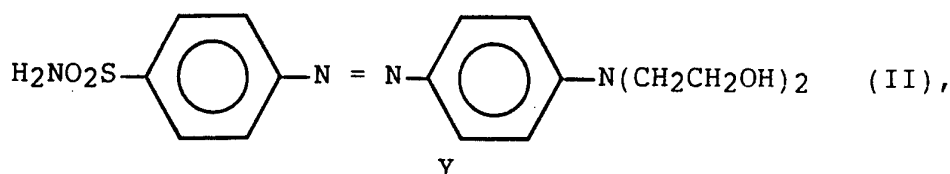
Selbstverständlich kann das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel gegebenenfalls weitere, für Haarfärbemittel übliche Zusätze, wie zum Beispiel Konservierungsstoffe und Parfümöle, Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain, enthalten. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Die in den hier beschriebenen Haarfärbemitteln enthaltenen Verbindungen der Formel (I) sind toxikologisch und dermatologisch unbedenklich und ermöglichen Haar-

färbungen mit einer hervorragenden Stabilität gegenüber Säuren und sauren Zubereitungen.

Hinsichtlich der färberischen Möglichkeiten bieten diese Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, die sich von natürlichen Farbtönen bis hin zu hochmodischen, leuchtenden Nuancen erstreckt.

Gegenstand dieser Anmeldung sind weiterhin die neuen 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxy-ethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamide der Formel (II)



wobei Y Fluor, Chlor, Brom, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxyrest darstellt.

Unter den Verbindungen der Formel (II) sind insbesondere zu nennen:

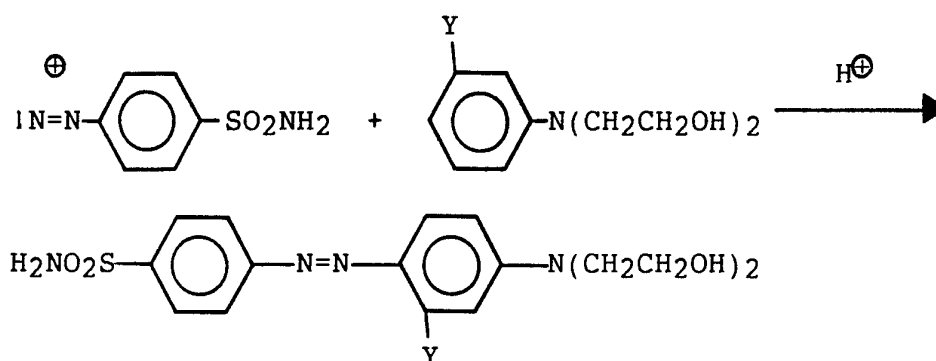
4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-2'-methoxy-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid,

4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-2'-fluor-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid,

4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-2'-chlor-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid,

4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-2'-ethyl-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid.

Diese neuen Verbindungen der Formel (II) lassen sich ebenso wie die Verbindungen der Formel (I) durch ein einstufiges Verfahren gemäß der folgenden Reaktionsgleichung herstellen (Y = F, Cl, Br, C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxy):



Das Herstellungsverfahren wird im einzelnen wie folgt durchgeführt:

Eine wäßrige Lösung des Diazoniumsalzes des 4-Aminobenzolsulfonsäureamides wird unter Kühlung zu einer äquimolaren Menge des N,N-(β-Hydroxyethyl)-anilins getropft. Sodann wird die Reaktionsmischung 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Ammoniak neutralisiert.

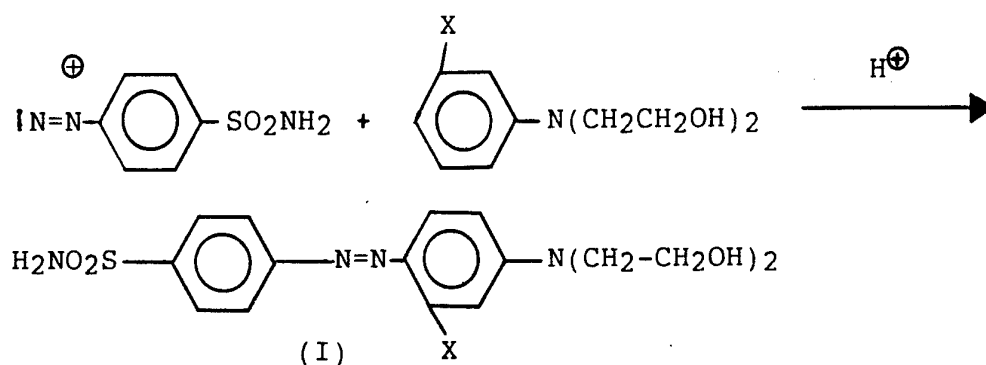
Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Zur Herstellung der Hydrochloride werden die Verbindungen der Formel (II) in Ethanol gelöst und mit einer 3-molaren Salzsäure versetzt. Anschließend werden die Hydrochloride unter Verwendung von Diethylether aus der Reaktionsmischung ausgefällt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen der Gegenstand der vorliegenden Erfindung näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

## Herstellungsbeispiele

**Beispiel 1 bis 4:** Herstellung von 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamiden der Formel (I)



6,9 g (0,04 mol) 4-Amino-benzolsulfonsäureamid werden in einer Mischung aus 20 g Wasser, 60 g zerstoßenem Eis und 6,8 ml konzentrierter Salzsäure mit 3,0 g (0,044 mol) Natriumnitrit bei 0 Grad Celsius diazotiert. Die erhaltene Lösung des Diazoniumsalzes wird filtriert und das Filtrat wird innerhalb von einer Stunde unter Rühren tropfenweise zu einer gekühlten Lösung von 0,04 mol des entsprechenden in 3-Stellung substituierten N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-anilins in 32 ml Wasser und 6,8 ml konzentrierter Salzsäure gegeben.

Anschließend wird die Reaktionsmischung 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und sodann mit Ammoniak neutralisiert (pH = 7,5). Die ausgefallene Azoverbindung wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Zur Herstellung der Hydrochloride werden die Benzol-sulfonsäureamide der Formel (I) in Ethanol gelöst und mit 3-molarer HCl versetzt. Die Hydrochloride werden sodann mit Diethylether ausgefällt.

Es werden die folgenden Reaktionsprodukte erhalten:

**Beispiel 1:** 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-2'-ethyl-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid

Ausbeute: 13,6 g ( 87 % der Theorie)  
Schmelzpunkt: 196 bis 197 °C (rotes, kristallines Pulver)

CHN-Analyse: (C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S)  
(MG = 392,48) % C % H % N

berechnet: 55,09 6,16 14,28

gefunden: 54,86 6,04 14,03

**Beispiel 2:** 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-2'-methoxy-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid-Hydrochlorid

Ausbeute: 6,0 g (35 % der Theorie)  
Schmelzpunkt: 86 bis 89 °C unter Zersetzung (dunkelbraunes Pulver)

CHNCl-Analyse: (C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S x HCl)  
(MG = 430,91) % C % H % N % Cl

berechnet: 47,38 5,38 13,00 8,23

gefunden: 46,58 5,45 11,85 6,72

**Beispiel 3:** 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-  
2'-fluor-phenylazo]-benzolsulfon-  
säureamid

Ausbeute: 8,8 g (53 % der Theorie)  
Schmelzpunkt: 173 bis 175 °C (oranges Pulver)

CHNS-Analyse: (C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>FN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S)  
(MG = 418,87) % C % H % N % S

berechnet: 50,25 5,01 14,65 8,38

gefunden: 49,27 5,13 13,81 8,10

**Beispiel 4:** 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-  
2'-chlor-phenylazo]-benzolsulfon-  
säureamid-Hydrochlorid

Ausbeute: 10,8 g (68 % der Theorie)  
Schmelzpunkt: 181 bis 183 °C unter Zersetzung  
(dunkelrotes Pulver)

CHNCl-Analyse: (C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S x HCl)  
(MG = 398,86) % C % H % N % Cl

berechnet: 44,15 4,63 12,87 16,29

gefunden: 44,25 4,40 12,94 13,38

**Beispiel 5:** 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-  
phenylazo]-benzolsulfonsäureamid-  
Hemihydrat

Ausbeute: 9,7 g (65 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 181 bis 183 °C (orange Blättchen)

CHNS-Analyse: (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S x 1/2H<sub>2</sub>O)  
 (MG = 373,43) % C % H % N % S

berechnet: 51,46 5,67 15,00 8,59

gefunden: 51,53 5,56 14,71 8,59

**Beispiel 6:** 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid-Hydrochlorid

Schmelzpunkt: 185 bis 186 °C unter Zersetzung  
 (rotes Pulver)

CHNCl-Analyse: (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S x HCl)  
 (MG = 400,88) % C % H % N % Cl % S

berechnet: 47,94 5,28 13,98 8,84 8,00

gefunden: 47,21 5,17 13,39 9,06 7,81

**Beispiel 7:** 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)-amino]-2'-methyl-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid-Hydrochlorid

Ausbeute: 12,4 g (75 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 95 bis 98 °C unter Zersetzung  
 (braunes Pulver)

CHNCl-Analyse: (C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S x HCl)				
(MG = 414,91)	% C	% H	% N	% Cl
berechnet:	49,21	5,59	13,50	8,54
gefunden:	48,30	5,65	12,75	7,84

**Beispiele für Haarfärbemittel:****Beispiel 8: Haarfärbelösung**

0,3 g	4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)-amino]-phenyl-azo]-benzolsulfonsäureamid der allgemeinen Formel (I)
2,0 g	Laurylalkoholdiglykolethersulfat-Natrium-salz (28-prozentige wäßrige Lösung)
2,0 g	Ammoniak (25-prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Isopropanol
<u>85,7 g</u>	Wasser
100,0 g	

Gebleichtes Humanhaar wird 20 Minuten lang bei Raumtemperatur mit der vorstehenden Haarfärbelösung behandelt. Danach wird das Haar mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar ist wie in nachfolgender Tabelle 1 angegeben gefärbt.



Tabelle 1: Haarfärbungen

Verwendetes 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid der Formel (I)	Haarfarbe
4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-2'-fluor-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid	orange
4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-2'-chlor-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid-Hydrochlorid	orange
4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-2'-ethyl-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid	orange
4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-2'-methoxy-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid	rotorange
4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-2'-methyl-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid	hellrot

**Beispiel 9:** Haarfärbecreme

0,04 g	4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-phenyl-azo]-benzolsulfonsäureamid-Hemihydrat
0,30 g	N <sup>1</sup> ,N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -Tris-( $\beta$ -hydroxyethyl)-2-nitro-p-phenylendiamin
0,03 g	1-Nitro-4-[(2-ureidoethyl)amino]-benzol
0,02 g	Disperse Blue 3 (C.I. 61 505)
0,02 g	Disperse Violet 1 (C.I. 61 100)
0,02 g	4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitroanilin
7,00 g	Cetylalkohol
2,00 g	Laurylalkohol-diglykoethersulfat-Natrium-salz (28-prozentige wäßrige Lösung)
0,20 g	Ammoniak (25-prozentige wäßrige Lösung)
0,10 g	p-Hydroxybenzoesäuremethylester
<u>90,27 g</u>	Wasser
100,00 g	

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden auf weiße menschliche Haare aufgetragen und nach einer Einwirkungszeit von 20 Minuten mit Wasser ausgespült.

Anschließend wird das Haar getrocknet. Das so behandelte Haar besitzt einen natürlichen Branton.

**Beispiel 10:** Haarfärbelösung

0,05 g	4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-2'-chlor-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid-Hydrochlorid
0,05 g	1,4-Diaminoanthrachinon
0,10 g	N <sup>1</sup> ,N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -Tris-( $\beta$ -hydroxyethyl)-2-nitro-p-phenylendiamin
0,50 g	Hydroxyethylcellulose
5,00 g	Laurylalkohol-diglykoethersulfat-Natrium-salz (28-prozentige wäßrige Lösung)

10,00 g	Ammoniak (25-prozentige wäßrige Lösung)
10,00 g	Isopropanol
<u>74,30 g</u>	Wasser
100,00 g	

Gebleichtes menschliches Naturhaar wird 20 Minuten lang bei Raumtemperatur mit der vorstehenden Haarfärbelösung behandelt. Sodann werden die Haare mit Wasser gespült und mit einem Haarshampoo gewaschen. Nach dem Trocknen besitzen die Haare eine blond-aschfarbene Färbung.

**Beispiel 11:** Vergleichsversuche zur Säurebeständigkeit

Zum Vergleich der Säurestabilität der erfindungsgemäßen 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamide mit aus dem Stand der Technik bekannten 4'-Amino-4-[bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-azobenzolen wurden Naturhaarsträhnen in der in Beispiel 8 beschriebenen Weise gefärbt, wobei folgende Haarfärbemittel verwendet wurden:

- (i) ein Mittel gemäß Beispiel 8, in dem die erfindungsgemäßen 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamide durch die gleiche Menge an 4'-Amino-4-[bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-azobenzol ersetzt wurden,
- (ii) ein Mittel gemäß Beispiel 8 (Verbindung gemäß Tabelle 2 mit X=H; R=SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>),
- (iii) ein Mittel gemäß Beispiel 8 (Verbindung gemäß Tabelle 2 mit X=CH<sub>3</sub>; R=SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>),
- (iv) ein Mittel gemäß Beispiel 8 (Verbindung gemäß Tabelle 2 mit X=OCH<sub>3</sub>; R=SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>),

- (v) ein Mittel gemäß Beispiel 8 (Verbindung gemäß Tabelle 2 mit  $X=F$ ;  $R=SO_2NH_2$ ),
- (vi) ein Mittel gemäß Beispiel 8 (Verbindung gemäß Tabelle 2 mit  $X=Cl$ ;  $R=SO_2NH_2$ ),
- (vii) ein Mittel gemäß Beispiel 8 (Verbindung gemäß Tabelle 2 mit  $X=C_2H_5$ ;  $R=SO_2NH_2$ )

Anschließend wurden die so gefärbten Haarsträhnen mit 1n-Salzsäure eine Minute lang behandelt, sodann mit einem sauer eingestellten ( $pH=5,5$ ) Shampoo gewaschen und getrocknet.

Die Lab-Farbwerte der erhaltenen gefärbten Haarsträhnen wurden mit einem Minolta-Farbmeßgerät, Typ CR-200 bestimmt. Die ermittelten Lab-Farbwerte sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2: Farbmeßwerte der Waschversuche mit 1n-Salzsäure

R	X	unbehandelt	1n-Salzsäure
(i) NH <sub>2</sub>	H	L 58,8 a 41,7 b 77,3	37,5 6,0 38,1
(ii) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	L 58,1 a 38,1 b 67,1	63,4 38,4 74,0
(iii) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	L 53,2 a 54,0 b 61,6	56,4 54,8 64,4
(iv) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	L 54,5 a 52,3 b 61,2	58,4 51,3 65,4
(v) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	F	L 64,6 a 37,0 b 78,6	66,0 34,9 80,8
(vi) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Cl	L 53,2 a 49,6 b 62,1	58,0 48,4 69,4
(vii) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	L 63,5 a 30,8 b 56,2	66,1 36,8 51,7

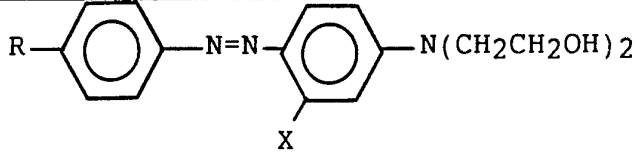
Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Farbmeßwerte der mit dem erfindungsgemäßen Mittel (ii-vii) behandelten Haarsträhnen durch Behandlung mit Säuren in wesentlich geringerem Maße herabgesetzt werden als dies bei mit der bekannten Verbindung (i) behandelten Haarsträhnen der Fall ist.

Die im Vergleich zum Stand der Technik wesentlich verbesserte Säurestabilität des erfindungsgemäßen Mittels wird noch deutlicher, wenn die Gesamtfarbänderung  $\Delta Y$  nach Anderson (vgl. US-PS 5 000 755) gemäß der folgenden Formel berechnet wird:

$$\Delta Y = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

Die ermittelten Werte für die Gesamtfarbänderung  $\Delta Y$  sind in Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3: Gesamtfarbänderung  $\Delta Y$ 

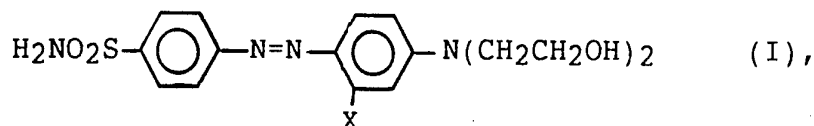
		
R	X	1n-Salzsäure
(i) NH <sub>2</sub>	H	57,1
(ii) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	8,7
(iii) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	4,3
(iv) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	5,8
(v) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	F	3,3
(vi) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Cl	8,8
(vii) SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,9

Die mit dem erfindungsgemäßen Mittel (ii-vii) behandelten Haarsträhnen zeigen bei der Einwirkung von 1n-Salzsäure eine wesentliche geringere Gesamtfarbänderung ( $\Delta Y$ ) als die mit dem bekannten Mittel (i) behandelten Haarsträhnen.

Alle Prozentangaben stellen, soweit nicht anders vermerkt, Gewichtsprozent dar.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zum Färben von Haaren mit einem Gehalt an für Haarfärbemittel üblichen Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäuramid der allgemeinen Formel (I)



wobei X Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxyrest bedeutet, enthält.

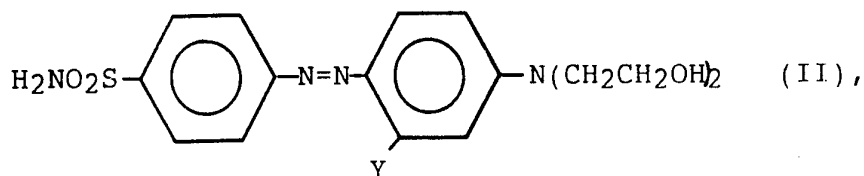
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäuramid ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (I), wobei X Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy bedeutet.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäuramid der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent enthalten ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 3 bis 12 aufweist.



5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Geles, einer Emulsion oder eines Schaumes vorliegt.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen oder mehrere direkt auf das Haar aufziehende Farbstoffe enthält.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der zusätzlich enthaltene direkt auf das Haar aufziehende Farbstoff ausgewählt ist aus 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 4-[( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino]-2-nitroanilin, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitro-benzol, N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-Tris( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-1-methylamino-2-nitro-benzol, 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-ethyl-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-dimethylamino-2-nitrobenzol, 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-nitro-4-pyrrolidinobenzol, 4-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-1-[(3-hydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 2-Amino-5-nitrophenol, 4-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-3-nitrophenol, 1-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-amino-4-nitrobenzol, 4-( $\beta$ -Ureidoethyl)-amino-nitrobenzol, 4-(2',3'-Dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluormethylbenzol, 1,4-Bis-[( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-4-N-ethyl-2-nitrobenzol, 4-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-amino-3-nitrotoluol, 2,5-Bis-[( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-nitrobenzol, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-

amino-4,6-dinitrophenol, 1-Amino-4-(2',3'-di-hydroxypropyl)amino-2-nitro-5-chlorbenzol, 1-Amino-2-nitro-4-[bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino]-benzol, Basic Violet 1 (C.I. 42 535), Basic Violet 14 (C.I. 42 510), Basic Violet 2 (C.I. 42 520), Acid Brown 4 (C.I. 14 805), 1-[( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-anthrachinon, Disperse Blue 23 (C.I. 61 545), 1,4-Diamino-anthrachinon, 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines Haarfärbemittels mit zusätzlicher Haarfestigung vorliegt und mindestens ein in der Kosmetik üblicherweise verwendetes Polymerisat oder natürliches Polymer enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat oder das natürliche Polymer ausgewählt ist aus Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure sowie basischen Polymerisaten der Ester der Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure mit Aminoalkoholen, deren Salzen oder Quaternisierungsprodukten, Polyacrylnitril, Polyvinylactamen oder Copolymerisaten aus diesen Verbindungen, Chitosan und Chitosanderivaten.
10. 4-[4'-[Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino]-phenylazo]-benzolsulfonsäureamide der Formel (II)



wobei Y Fluor, Chlor, Brom, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxyrest darstellt.

11. 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)amino]-2'-methoxyphenylazo]-benzolsulfonsäureamid.
12. 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)amino]-2'-fluor-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid.
13. 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)amino]-2'-chlor-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid.
14. 4-[4'-[Bis-(β-hydroxyethyl)amino]-2'-ethyl-phenylazo]-benzolsulfonsäureamid.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01734

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl.5 A61K7/13; C09B29/08; C07C311/38

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)

Int.Cl.5 A61K; C09B; C07C

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 58, No. 1, 7 January 1963, Columbus, Ohio, US; abstract no. 1561e, SANIELEVICI ET ALL 'dyes for synthetic fibers. azoic disperse dyes with sulfonamide groups' see abstract & REV. CHIM. No. 13, 1962, BUCHAREST page 411 ---	1,2
Y	GB, A, 2 165 257 (L'OREAL) 9 April 1986 cited in the application see the whole document ---	1,2
A	GB, A, 1 166 906 (FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 15 October 1969 see the whole document ----	1,10

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 document 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

5 October 1993 (05.10.93)

Date of mailing of the international search report

12 October 1993 (12.10.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301734  
SA 76572

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2165257	09-04-86	LU-A- 85564	11-06-86
		AT-B- 395942	26-04-93
		AU-B- 595485	05-04-90
		AU-A- 4813085	10-04-86
		BE-A- 903350	01-04-86
		CA-A- 1257585	18-07-89
		CH-A- 666181	15-07-88
		DE-A, C 3534885	10-04-86
		FR-A, B 2570946	04-04-86
		JP-C- 1623091	25-10-91
		JP-B- 2044807	05-10-90
		JP-A- 61087617	06-05-86
		NL-A- 8502539	01-05-86
US-A- 4886517	12-12-89		
-----			
GB-A-1166906	15-10-69	BE-A- 701117	10-01-68
		FR-A- 1530908	
		NL-A- 6709213	09-01-68
-----			

<b>I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassefizierungssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassefizierung und der IPC		
Int.Kl. 5 A61K7/13;                      C09B29/08;                      C07C311/38		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassefizierungssystem	Klassefizierungssymbole	
Int.Kl. 5	A61K ;                      C09B ;                      C07C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 58, no. 1, 7. Januar 1963, Columbus, Ohio, US; abstract no. 1561e, SANIELEVICI ET ALL 'dyes for synthetic fibers. azoic disperse dyes with sulfonamide groups' siehe Zusammenfassung & REV. CHIM. Nr. 13, 1962, BUCHAREST Seite 411	1,2
Y	GB,A,2 165 257 (L'OREAL) 9. April 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1,2
	-/--	
<p><sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
05. OKTOBER 1993	12.10.93.	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	COUCKUYT P.J.R.	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB,A,1 166 906 (FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 15. Oktober 1969 siehe das ganze Dokument -----	1,10

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301734  
 SA 76572

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2165257	09-04-86	LU-A- 85564	11-06-86
		AT-B- 395942	26-04-93
		AU-B- 595485	05-04-90
		AU-A- 4813085	10-04-86
		BE-A- 903350	01-04-86
		CA-A- 1257585	18-07-89
		CH-A- 666181	15-07-88
		DE-A, C 3534885	10-04-86
		FR-A, B 2570946	04-04-86
		JP-C- 1623091	25-10-91
		JP-B- 2044807	05-10-90
		JP-A- 61087617	06-05-86
		NL-A- 8502539	01-05-86
		US-A- 4886517	12-12-89
GB-A-1166906	15-10-69	BE-A- 701117	10-01-68
		FR-A- 1530908	
		NL-A- 6709213	09-01-68

EPO FORM P0473