

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/42932 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02280 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Mai 1997 (05.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 19 071.1 13. Mai 1996 (13.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HURSCHMANN, Brigitta [DE/DE]; Fichtenstrasse 39, D-42855 Remscheid (DE). HOLLENBERG, Detlef [DE/DE]; Fliederweg 31, D-40699 Erkrath (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: AGENT AND PROCESS FOR DYEING AND TINTING KERATINOUS FIBRES (54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUM FÄRBen UND TÖNEN KERATINISCHER FASERN (57) Abstract The affinity to fibres of colorants for keratinous fibres, especially human hair, with direct-dyeing substances can be markedly improved if a combination of active agents consisting of an amino polycarboxylic acid or its salt with a physiologically tolerable cation and isoascorbic acid or its salt with a physiologically tolerable cation is added to them. In addition, the gloss of the dyed hair is visibly improved. (57) Zusammenfassung Färbemittel für keratinische Fasern, insbesondere menschliche Haare, mit direktziehenden Farbstoffen können hinsichtlich ihres Aufziehvermögens deutlich verbessert werden, wenn man ihnen eine Wirkstoffkombination, bestehend aus einer Aminopolycarbonsäure oder deren Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation und Isoascorbinsäure oder deren Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation, hinzufügt. Weiterhin wird der Glanz des gefärbten Haares sichtbar verbessert.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

"Mittel und Verfahren zum Färben und Tönen keratinischer Fasern"

Die Erfindung betrifft Mittel zum Färben und Tönen keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, mit einem speziellen Wirkstoffkomplex.

Zubereitungen zum Tönen und Färben von Haaren sind ein wichtiger Typ von kosmetischen Mitteln. Sie können dazu dienen, die natürliche Haarfarbe gemäß den Wünschen der entsprechenden Person leicht oder stärker zu nuancieren, eine gänzlich andere Haarfarbe zu erzielen oder unerwünschte Haartöne, wie beispielsweise Grautöne, zu überdecken. Übliche Haarfärbemittel werden, je nach gewünschter Farbe bzw. Dauerhaftigkeit der Färbung, entweder auf Basis von Oxidationsfarbstoffen oder auf Basis von direktziehenden Farbstoffen formuliert. Häufig werden auch Kombinationen von Oxidationsfarbstoffen und direktziehenden Farbstoffen zur Erzielung spezieller Nuancen eingesetzt.

Färbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen führen zu brillanten und dauerhaften Farbtönen. Sie bedingen allerdings den Einsatz starker Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid-Lösungen. Dies führt häufig zu Schädigungen des zu färbenden Haares, denen mit entsprechenden Pflegeprodukten entgegengewirkt werden muß. Außerdem können Kontakte der Haut mit diesen Färbemitteln bei sehr empfindlichen Personen zu unerwünschten Reaktionen führen.

Färbemittel auf Basis direktziehender Farbstoffe kommen ohne Oxidationsmittel aus und können besser bei pH-Werten in der Gegend des Neutralpunktes formuliert werden. Ein wesentlicher Nachteil der Färbemittel auf Basis direktziehender Farbstoffe ist aber die geringe Waschechtheit der gefärbten Haare. Entsprechend können insbesondere das Aufziehvermögen der Farbstoffmoleküle auf das Haar

sowie weiterhin der Glanz der gefärbten Haare in vielen Fällen nicht voll befriedigen.

Es besteht daher weiterhin das Bedürfnis nach Färbemitteln auf Basis direktziehender Farbstoffe, die sich durch ein verbessertes Aufziehvermögen der Farbstoffmoleküle auf das Haar und/oder einen verbesserten Glanz des gefärbten Haares auszeichnen.

Es wurde nun gefunden, daß mit einer Wirkstoffkombination aus Isoascorbinsäure und speziellen Aminocarbonsäuren den genannten Nachteilen in überraschend hohem Maße abgeholfen und insbesondere das Aufziehvermögen der Farbstoffmoleküle und der Glanz der Haare signifikant verbessert werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind somit Mittel zum Färben oder Tönen keratinischer Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es neben einem direktziehenden Farbstoff eine Wirkstoffkombination, bestehend aus

- einer Aminopolycarbonsäure oder deren Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation und
- Isoascorbinsäure oder deren Salz mit einem physiologisch verträglichem Kation enthält.

Unter keratinischen Fasern sind erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Färbemittel in erster Linie zum Färben von keratinischen Fasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten nichts entgegen.

Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination besteht aus zwei zwingenden Bestandteilen

Der erste Bestandteil ist eine Aminopolycarbonsäure. Unter Aminopolycarbonsäure ist eine Verbindung zu verstehen, die mindestens eine, gegebenenfalls substituierte, Aminogruppe und mindestens 2 Carbonsäuregruppen aufweist. Als besonders geeignet haben sich solche Aminopolycarbonsäuren erwiesen, die zur Ausbildung von Chelatkomplexen befähigt sind.

Bevorzugte erfindungsgemäß eingesetzte Aminopolycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminopentaessigsäure und N-Hydroxyethylethylendiaminotriessigsäure. Unter diesen Verbindungen ist die Ethylendiamintetraessigsäure besonders bevorzugt.

Die Aminopolycarbonsäuren können den erfindungsgemäßen Mitteln als freie Säuren zugegeben werden. Es ist aber auch möglich, die Aminopolycarbonsäuren in Form von Salzen mit physiologisch verträglichen Kationen zuzugeben. Solche Kationen sind beispielsweise Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Ammonium- sowie Mono-, Di- und Trialkanolammoniumionen. Alkalimetallionen, insbesondere Natriumionen, sind bevorzugte Ionen.

Als hervorragend geeignete Komponente der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination hat sich das Di- und insbesondere das Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure erwiesen.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Aminopolycarbonsäure oder ihr Salz bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 0,05 bis 0,5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Als zweite zwingende Komponente enthält die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination Isoascorbinsäure oder deren Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Isoascorbinsäure bevorzugt in einer Menge von 0,01 - 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 0,05 bis 0,5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeigten besonders gute Ergebnisse, wenn die Mengenverhältnisse (= Massenverhältnisse) von Aminopolycarbonsäure und Isoascorbinsäure zwischen 2:1 und 1:2 betrugen.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens einen direktziehenden Farbstoff. Dieser wird üblicherweise aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole ausgewählt. Entsprechende Verbindungen sind beispielsweise die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol 9 R bekannten Verbindungen sowie 4-Amino-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, (N-2,3-Dihydroxypropyl-2-nitro-4-trifluormethyl)aminobenzol und 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid.

Unter direktziehenden Farbstoffen werden erfindungsgemäß auch Naturfarbstoffe, wie beispielsweise Henna rot, Henna schwarz, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzer Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel verstanden.

Die direktziehenden Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von jeweils 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten, enthalten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff, gegebenenfalls mit Hilfe spezieller Enzyme, untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminohydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-4-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Entwickler- und Kupplerkomponenten, die für die Ausbildung der Färbungen keine Oxidationsmittel außer Luftsauerstoff benötigen.

Die Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Colipa-Liste, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege und Waschmittel, Frankfurt, Bezug genommen.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die durch die erfindungsgemäßen Mittel erhaltenen Effekte konnten noch gesteigert werden, wenn diese Mittel neben den beiden zwingenden Komponenten der Wirkstoffkombination weiterhin eine Carbonsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthielt.

Prinzipiell können, soweit es die Konsistenz der gewünschten Formulierung zuläßt, sowohl gesättigte als auch ein- oder mehrfach ungesättigte, lineare oder verzweigte Carbonsäure eingesetzt werden. Als besonders effektiv haben sich aber die gesättigten Carbonsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen erwiesen. Myristinsäure, Palmitinsäure und insbesondere Laurinsäure sind daher besonders bevorzugte weitere Komponenten der erfindungsgemäßen Mittel.

Eine weitere Komponente, die sich vorteilhaft auf die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel auswirkt, sind oligomere und polymere Polyole. Bevorzugte Verbindungen sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polyglycerine. Polyethylenglykole sind unter diesen Polyolen besonders bevorzugt. Diese Polyole haben bevorzugt mit Molmasse von 500 bis 3000 Dalton; Molmassen zwischen 1000 und 2000 Dalton, insbesondere um etwa 1500 Dalton, sind besonders bevorzugt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet

sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,

- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen-glykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C8-C22-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isosteearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $\text{-COO}^{(-)}$ - oder $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylamino-propyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈₋₁₈-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH - oder $\text{-SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholyti-

sche Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈₋₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoni-

umchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid[®]S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex[®] vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat[®]100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die Tenside liegen in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 1 - 10, insbesondere etwa 6 - 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, vor, wenn es sich bei dem erfindungsgemäßen Mittel um ein Färbeshampoo handelt. Bei Färbelotionen oder Färbegelen sind dagegen Mengen von 1 - 5, insbesondere 2 - 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Me-

thyl-methacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,

- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephalline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümole, Dimethylisobutyl und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenäure, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,

- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Gegenstand der Anmeldung ist auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zum Färben und Tönen von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Wenngleich es möglich ist, die erfindungsgemäßen Mittel so zu formulieren, daß sie auf dem Haar verbleiben können, so ist es doch bevorzugt solche Mittel einzusetzen, die wieder aus dem Haar ausgespült werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Färben und Tönen von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, bei dem man ein erfindungsgemäßes Mittel auf das Haar aufbringt, dort für eine Zeitdauer von etwa 1 Minute bis 1 Stunde beläßt und anschließend abspült.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

Ausführungsbeispiele

Alle Mengenangaben in den Beispielen sind Gewichtsteile.

1. Färbelotion

C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol	3,00
Emulgade [®] 1000 NI ¹	2,00
Laurinsäure	3,00
Texapon [®] N 70 ²	3,00
Dehyton [®] K ³	3,00
Paridol [®] M ⁴	0,20
Paridol [®] P ⁵	0,20
Isoascorbinsäure	0,10
Trilon [®] B ⁶	0,25
2-Amino-2-methylpropanol	0,70
HC Blue 2 ⁷	0,70
Violet 1,4 D ⁸	0,30
HC Yellow 2 ⁹	0,40
Duftstoffe	0,30
Wasser dest.	ad 100

¹ nichtionogenes Cetylstearylalkohol-Emulgator-Gemisch (INCI-Bezeichnung: Cetearyl Alcohol (and) Cetareth-20) (HENKEL)

² Natriumlaurylethersulfat (ca. 72 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

³ Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel
 $R-CONH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ (ca. 30 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Cocamidopropyl Betaine) (HENKEL)

⁴ 4-Hydroxybenzoesäuremethylester (INCI-Bezeichnung: Methylparaben) (NAARDEN)

- ⁵ 4-Hydroxybenzoesäurepropylester (INCI-Bezeichnung: Propylparaben) (NAARDEN)
- ⁶ Ethylendiamintetraessigsäure-tetra-Natrium-Salz (40 % Aktivsubstanz in Wasser, INCI-Bezeichnung: Tetrasodium-EDTA) (BASF)
- ⁷ N,N,N'-Tris(2-hydroxyethyl)-2-nitro-1,4-phenylendiamin (GRAFOX)
- ⁸ N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-2-nitro-1,4-phenylendiamin (GRAFOX)
- ⁹ 1(2-Hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol (GRAFOX)

Die Färbelotion hatte einen pH-Wert von 7.

2. Färbelotion

C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol	3,00
Emulgade [®] 1000 NI	2,00
Laurinsäure	3,00
Texapon [®] N 70	3,00
Dehyton [®] K	3,00
Lutrol [®] E 1500 ¹⁰	1,00
Paridol [®] M	0,20
Paridol [®] P	0,20
Isoascorbinsäure	0,10
Trilon [®] B	0,25
2-Amino-2-methylpropanol	0,70
HC Blue 2	1,50
HC Red 3 ¹¹	0,10
Rodol 9 R ¹²	0,10
HC Yellow 2	0,15
Diethylenglykolmonoethylether	3,00
Duftstoffe	0,30
Wasser dest.	ad 100

¹⁰ Polyethylenglykol (INCI-Bezeichnung: PEG 32) (BASF)

¹¹ N(2-Hydroxyethyl)-2-nitro-1,4-phenylendiamin (GRAFOX)

¹² 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol (LOWENSTEIN)

Die Färbelotion hatte einen pH-Wert von 7.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zum Färben oder Tönen keratinischer Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es neben einem direktziehenden Farbstoff eine Wirkstoffkombination, bestehend aus
 - einer Aminopolycarbonsäure oder deren Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation und
 - Isoascorbinsäure oder deren Salz mit einem physiologisch verträglichen Kationenthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminopolycarbonsäure ausgewählt ist aus Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminopentaessigsäure und N-Hydroxyethylethylendiaminotriessigsäure.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminopolycarbonsäure Ethylendiamintetraessigsäure ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Salz um ein Alkali-, Erdalkali-, Aluminium-, Ammonium- oder Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalz handelt.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um das Di- oder Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure handelt.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminopolycarbonsäure oder ihr Salz in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Isoascorbinsäure in einer Menge von 0,01 - 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin eine Carbonsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine gesättigte Carbonsäure mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen handelt.
10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Laurinsäure handelt.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol oder ein Polyglycerin mit einer Molmasse von 500 bis 3000 Dalton enthält.
12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 1000 und 2000 Dalton enthält.
13. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Färben und Tönen von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.
14. Verfahren zum Färben und Tönen von keratischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 auf das Haar aufbringt, dort für eine Zeitdauer von etwa 1 Minute bis 1 Stunde beläßt und anschließend abspült.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 97/02280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

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)

IPC 6 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 practical, 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.
A	EP 0 545 257 A (BRISTOL-MYERS SQUIBB) 9 June 1993 see claims 1,3,4 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 18, 29 April 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 241753g, Y. OGITA ET AL: "Hair dye compositions containing coloring-delaying agents" XP002037637 see abstract & JP 08 012 539 A (DAIICHI SEIYAKU) 16 January 1996 ---	1
A	US 5 042 988 A (J. S. ANDERSON) 27 August 1991 see column 8, line 1 - line 16; claim 1 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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

13 August 1997

Date of mailing of the international search report

27.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 545257 A	09-06-93	AT 138556 T	15-06-96
		AU 659238 B	11-05-95
		AU 2858992 A	27-05-93
		BR 9204544 A	01-06-93
		CA 2082542 A	27-05-93
		CN 1072590 A	02-06-93
		DE 69211102 D	04-07-96
		DE 69211102 T	30-01-97
		HK 196496 A	01-11-96
		JP 5194162 A	03-08-93
		US 5540738 A	30-07-96
US 5042988 A	27-08-91	AT 141496 T	15-09-96
		AU 641560 B	23-09-93
		AU 8688291 A	07-05-92
		CA 2044210 A	01-05-92
		DE 69121525 D	26-09-96
		DE 69121525 T	03-04-97
		EP 0487205 A	27-05-92
		ES 2093080 T	16-12-96
		JP 4264017 A	18-09-92
		US 5171889 A	15-12-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktzeichen
PCT/EP 97/02280

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 545 257 A (BRISTOL-MYERS SQUIBB) 9.Juni 1993 siehe Ansprüche 1,3,4 ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 18, 29.April 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 241753g, Y. OGITA ET AL: "Hair dye compositions containing coloring-delaying agents" XP002037637 siehe Zusammenfassung & JP 08 012 539 A (DAIICHI SEIYAKU) 16.Januar 1996 --- -/-	1



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 älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13.August 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27.08.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Voyiazoglou, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02280

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 042 988 A (J. S. ANDERSON) 27.August 1991 siehe Spalte 8, Zeile 1 - Zeile 16; Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 545257 A	09-06-93	AT 138556 T	15-06-96
		AU 659238 B	11-05-95
		AU 2858992 A	27-05-93
		BR 9204544 A	01-06-93
		CA 2082542 A	27-05-93
		CN 1072590 A	02-06-93
		DE 69211102 D	04-07-96
		DE 69211102 T	30-01-97
		HK 196496 A	01-11-96
		JP 5194162 A	03-08-93
		US 5540738 A	30-07-96

US 5042988 A	27-08-91	AT 141496 T	15-09-96
		AU 641560 B	23-09-93
		AU 8688291 A	07-05-92
		CA 2044210 A	01-05-92
		DE 69121525 D	26-09-96
		DE 69121525 T	03-04-97
		EP 0487205 A	27-05-92
		ES 2093080 T	16-12-96
		JP 4264017 A	18-09-92
		US 5171889 A	15-12-92
