


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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : A61K 7/13	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/ 06531 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Juli 1989 (27.07.89)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP88/01177 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Dezember 1988 (19.12.88) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 38 01 606.0 (32) Prioritätsdatum: 21. Januar 1988 (21.01.88) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GOLDWELL GMBH CHEMISCHE FABRIK H.E. DOTTER [DE/DE]; Zerninstraße 10-18, D-6100 Darmstadt-Eberstadt (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : TENNIGKEIT, Jürgen [DE/DE]; Felsbergstraße 51, D-6104 Seeheim 2 (DE). LORENZ, Herbert [DE/DE]; Ober Ramstädter Straße 22, D-6101 Groß-Biebräu (DE). SEGAWA, Hirosugu [JP/JP]; 2-7-9, Nihonbashi, Minami-ku, Osaka (JP).		(74) Anwälte: HELBER, F., G. usw.; Gießer Weg 47, D-6144 Zwingenberg (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: AGENT AND PROCESS FOR OXIDATIVE DYEING, IN PARTICULAR FOR REDYEING LIVING HAIR (54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUM OXIDATIVEN FÄRBEN, INSBESONDERE ZUM NACHFÄRBEN VON LEBENDEN HAAREN (57) Abstract <p>An agent for oxidative dyeing of human or animal hair is prepared immediately before application by mixing a basic dye in cream, gel or powder form containing at least one oxidative dyestuff with an oxidizing agent and adjusting the pH to a value in the range from 8.0 to 10.5. The freshly prepared agent contains a microencapsulated acidic compound in a quantity which shifts the pH of the dyeing agent into the weakly alkaline ($\text{pH} \leq 8$), neutral or acid range. The encapsulating material for the acidic compound is either soluble in the alkaline dye or its resistance can at least be weakened. The wall thickness of the microcapsules is chosen so that within 10 to 60 minutes the wall is dissolved or weakened sufficiently to release the acidic compound into the dyeing agent either directly or during the exertion of an additional mechanical stress. The invention also concerns the use of the agent to redye hair.</p> (57) Zusammenfassung <p>Mittel für die oxidative Färbung von menschlichen oder tierischen Haaren, welches unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen einer, wenigstens einen Oxidationsfarbstoff enthaltenden creme-, gel- oder pulverförmigen Farbgrundlage und eines Oxidationsmittels hergestellt und auf einen pH-Wert im Bereich von 8.0 bis 10.5 eingestellt ist. Das Mittel enthält in frisch aufbereitetem Zustand eine mikroverkapselte sauer reagierende Verbindung in einer Menge, welche den pH-Wert des Färbemittels in den schwach alkalischen ($\text{pH} \leq 8$), neutralen oder sauren Bereich verschiebt. Das Verkapselungsmaterial für die sauer reagierende Verbindung ist im alkalischen Färbemittel löslich oder zumindest in seinen Festigkeitseigenschaften im Sinne einer Schwächung veränderbar, wobei die Wandstärke der Mikrokapseln so eingestellt ist, daß sie innerhalb einer Zeitdauer zwischen 10 und 60 min. so weit gelöst oder geschwächt sind, daß die sauer reagierende Verbindung alleine oder bei Ausübung einer zusätzlichen mechanischen Beanspruchung in das Färbemittel auszutreten vermag. Darüber hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung des Mittels zum Nachfärben von gefärbtem Haar.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Mittel und Verfahren zum oxidativen Färben, insbesondere zum Nachfärben von lebenden Haaren.

- Die Erfindung betrifft ein Mittel für die oxidative Färbung von menschlichen oder tierischen Haaren, welches unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen einer, wenigstens einen Oxidationsfarbstoff enthaltenden creme-, gel- oder pulverförmigen Farbgrundlage und eines Oxidationsmittels hergestellt und auf einen pH-Wert im Bereich von 8.0 bis 10.5 eingestellt ist, sowie ein Verfahren zum Nachfärben von gefärbtem Haar, bei welchem aus einer wenigstens einen Oxidationsfarbstoff enthaltenden, creme-, gel- oder pulverförmigen Farbgrundlage und einem Oxidationsmittel ein in gebrauchsfertigem Zustand einen pH-Wert im Bereich zwischen 8.0 bis 10.5 aufweisendes Haar-Färbemittel aufbereitet wird, welches dann auf den Nachwuchs der nachzufärbenden Haare aufgetragen und dort für eine vorgegebene Zeitdauer zur Einwirkung gebracht und anschließend in die bereits gefärbten Haarlängen und -spitzen durchgekämmt und dort eine weitere vorgegebene Zeitdauer zur Einwirkung gebracht und schließlich ausgewaschen wird.
- Für die dauerhafte Färbung von menschlichen Haaren werden alkalische wenigstens einen Oxidationsfarbstoff enthaltende Farbgrundlagen in Creme-, Gel- bzw. Pulverform verwendet, die unmittelbar vor der Anwendung mit einem sauren Oxidationsmittel, z.B. Wasserstoffperoxid bzw. einer Wasserstoffperoxid enthaltenden Emulsion zum gebrauchsfertigen, auf das zu färbende Haar aufzutragenden Haar-Färbemittel vermischt werden. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Das gebrauchsfertige Präparat liegt dabei deutlich im alkalischen Bereich, wodurch die Oberflächen der zu färbenden Haare in einer für das Eindringen der Oxidationsfarbstoffe vorteilhaften Weise aufgeschlossen werden. Andererseits beeinflussen alkalische Präparate die Haare auch, so daß es - insbesondere bei wiederholten Einwirkungen, z.B. bei mehrfachem Nachfärben - zu Schädigungen

des Haares kommen kann. Solche Nachfärbungen sind aber erforderlich, um beispielsweise den ungefärbten Haarnachwuchs farblich an die bereits gefärbten Haarlängen anzugleichen, wobei dann in der Regel auch die früher gefärbten Haarlängen farblich aufgefrischt werden müssen, wenn
5 sie im Laufe der Zeit durch äußere Einwirkungen, z.B. Sonnenbestrahlung, häufiges Waschen u.dgl., gegenüber der ursprünglichen Farbe aufgehellt sind.

10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Haarfärbemittel sowie ein Verfahren zur Aufbereitung und anschließenden Auftragung des Mittels auf das zu behandelnde Haar anzugeben, welche - auch bei mehrfacher Nachfärbung - nicht zu den geschilderten Haar-Schädigungen führen.

15 Das erfindungsgemäß zur Lösung dieser Aufgabe vorgesehene, aus einer crem-, gel- oder pulverförmigen wenigstens einen Oxidationsfarbstoff enthaltenden Farbgrundlage und einem Oxidationsmittel aufbereitete Haar-Färbemittel ist dadurch
20 gekennzeichnet, daß es in frisch aufbereitetem Zustand eine mikroverkapselte, sauer reagierende Verbindung in einer Menge enthält, welche den pH-Wert des Haar-Färbemittels in den neutralen, schwach alkalischen ($\text{pH} \leq 8$) oder schwach sauren Bereich verschiebt, und daß das Verkapselungs-
25 material für die sauer reagierende Verbindung im alkalischen Färbemittel löslich oder zumindest in seinen Festigkeitseigenschaften im Sinne einer Schwächung veränderbar ist, wobei die Wandstärke der Mikrokapseln so eingestellt ist, daß sie innerhalb einer Zeitdauer zwischen 10 und 60
30 min. so weit gelöst oder geschwächt sind, daß die sauer reagierende Verbindung alleine oder bei Ausübung einer zusätzlichen mechanischen Beanspruchung in das Färbemittel auszutreten vermag.

35 Die sauer reagierende Verbindung ist beispielsweise ein carboxylgruppenhaltiges Acrylharz (Rohagit S), oder es ist eine Säure wie Zitronensäure, Weinsäure oder Apfelsäure,

welche bei Vermischung mit dem alkalischen Färbemittel zusätzlich zu der pH-Wert-Verschiebung einen Farbumschlag auslöst oder einen Indikatorstoff enthält, der einen solchen Farbumschlag auslöst.

5

Von Vorteil ist auch die Verwendung bzw. die Mitverwendung von Ascorbinsäure als sauer reagierende Verbindung, weil sie neben der - im Vergleich zu den vorgenannten sauer reagierenden Verbindungen zeitlich verzögerten -
10 Verschiebung des pH-Werts des Färbemittels im Sinne einer Neutralisation oder Säuerung zusätzlich auch reduzierend auf das im aufbereiteten Haar-Färbemittel als Oxidationsmittel enthaltene Wasserstoffperoxid wirkt. Bei der reduzierenden Reaktion (Redox-Wirkung) entsteht
15 exotherm Wärme, welche zu einer Beschleunigung des Färbevorgangs führt. Die Zugabe der verkapselten Ascorbinsäure bewirkt also zeitlich verzögert eine Verschiebung des pH-Wertes, eine Reduzierung des H_2O_2 -Gehalts, eine Erwärmung der Farbmasse und damit eine
20 Verkürzung der Einwirkzeit.

Beim Nachfärben von gefärbtem Haar wird in bekannter Weise so verfahren, daß aus einer wenigstens einen Oxidationsfarbstoff enthaltenden creme-, gel- oder pulverförmige
25 Farbgrundlage und einem Oxidationsmittel ein in gebrauchsfertigem Zustand einen pH-Wert im Bereich zwischen 8.0 bis 10.5 aufweisendes Haar-Färbemittel aufbereitet wird, welches dann auf den Nachwuchs der nachzufärbenden Haare aufgetragen und dort für eine vorgegebene Zeitdauer zur
30 Einwirkung gebracht und anschließend in die bereits gefärbten Haarlängen und -spitzen durchgekämmt und dort eine weitere vorgegebene Zeitdauer zur Einwirkung gebracht und schließlich ausgewaschen wird, wobei in erfindungsgemäßer Weiterbildung bei der Aufbereitung des Färbemittels eine
35 sauer reagierende Verbindung in mikroverkapselter Form in solcher Menge zugesetzt wird, daß der pH-Wert des Färbemittels bei Vermischung mit dieser sauer reagierenden Ver-

- bindung gerade in den schwach alkalischen ($\text{pH} \leq 8$), neutralen bzw. leicht sauren Bereich verschoben wird, wobei die Wandstärke der im alkalischen Färbemittel löslichen oder in ihren Festigkeitseigenschaften im Sinne einer Schwächung
- 5 veränderbaren Mikrokapseln so gewählt ist, daß die in den Mikrokapseln enthaltene sauer reagierende Verbindung innerhalb einer Zeitdauer zwischen 10 und 60 min. in das Färbemittel austritt. Das Durchkämmen des Färbemittels in die
- 10 Haarlängen und -spitzen unterstützt dabei die Zerstörung von noch nicht vollständig gelösten oder der geschwächten Mikrokapseln sowie den Übertritt und die innige Vermischung der sauer reagierenden Verbindung in das bzw. mit dem Färbemittel.
- 15 Bei Verwendung des oben erwähnten carboxylgruppenhaltigen Acrylharzes als sauer reagierende Verbindung wird der Austritt in das bis dahin alkalische Färbemittel auch durch einen Farbumschlag angezeigt, welcher signalisiert, daß das bisher nur auf dem Nachwuchs aufgetragene Färbemittel
- 20 im pH-Wert verringert ist und in die mittleren Haarlängen und die -spitzen gekämmt werden kann, um nunmehr in diesem Bereich in der bezüglich des pH-Wertes verringerten und somit keine weiteren Schädigungen auslösenden Form die Farbe aufzufrischen.
- 25 Die Aufbereitung des Haar-Färbemittels kann dabei so erfolgen, daß die Farbgrundlage, das Oxidationsmittel und die mikroverkapselte sauer-reagierende Verbindung aus vor der Aufbereitung des gebrauchsfertigen Färbemittels voneinander
- 30 getrennt gehaltenen Vorratsmengen zusammengemischt werden.
- Alternativ kann jedoch das Oxidationsmittel und die mikroverkapselte sauer reagierende Verbindung auch im erforderlichen Mengenverhältnis vorgemischt mit der Farbgrundlage
- 35 vermischt werden. Die Vormischung der sauer reagierenden mikroverkapselten Verbindung mit dem Oxidationsmittel ist möglich, weil das saure Oxidationsmittel das Material der

Mikrokapseln nicht angreift, so daß diese Vormischung also bereits beim Hersteller erfolgen und so in jedem Falle gewährleistet werden kann, daß das korrekte Mengenverhältnis von Oxidationsmittel und sauer reagierender Verbindung eingestellt wird. Anstelle einer der erwähnten sauer reagierenden Verbindung können auch zwei oder mehr sauer reagierende mikroverkapselte Verbindung verwendet werden, wobei diese Verbindungen dann entweder - sofern sie nicht miteinander reagieren - im gewählten Mengenverhältnis gemischt und dann gemeinsam oder auch getrennt mikroverkapselt sind.

Zur näheren Beschreibung der Erfindung seien die folgenden Beispiele angeführt:

BEISPIEL 1

40 ml Färbepaste der unten angegebenen Rezeptur für die Farbe "Mittelblond" wurden mit 40 ml einer 6 %igen H_2O_2 -Emulsion der ebenfalls unten angegebenen Rezeptur, die 7,5 % Citronensäure mikroverkapselt in Fumarsäure enthält, vermischt, woraus ein Haarfärbemittel mit einem pH-Wert von 9.5 resultierte. Das Mittel wurde auf den Nachwuchs eines bereits gefärbten, ca. 50 % ergrauten Haares aufgetragen und zur Einwirkung gebracht.

15 Minuten nach Beendigung des Auftragens hatten sich die Fumarsäure-Kapseln gelöst und der pH-Wert des Haarfärbemittels von 9.5 auf 7.0 verändert. Nach diesen 15 Minuten wird die jetzt neutral bis schwach sauer reagierende Farbmasse in die Haarlängen und Spitzen gekämmt.

Die Farbmasse wurde hier 10 - 15 Minuten einwirken lassen und anschließend ausschampooiert.

Als Ergebnis wurde ein gleichmäßiger Mittelblond-Farbton erhalten.

Das graue Haar am Ansatz war vollständig abgedeckt, Mittelstück und Spitzen der Haare wirkten gepflegt, was sich durch Glanz und weichen Griff bemerkbar machte.

7

Beispiel 1

Rezeptur Färbepaste Mittelblond

	Cetylstearylalkohol	10,00 g
	Kokosfettsäuremonoäthanolamid	2,00 g
5	Stearinsäuremonoäthanolamid	2,00 g
	Stearinsäurediäthanolamid	1,00 g
	p-Toluylendiaminsulfat	0,50 g
	Resorcin	0,10 g
	4-Chlorresorcin	0,10 g
10	m-Aminophenol	0,02 g
	Monoäthanolamin	7,00 g
	Ammoniumchlorid	0,50 g
	Parfüm	0,30 g
	Enth. Wasser	auf 100,00 g
15		

Rezeptur H₂O₂-Emulsion

	Hydroxyäthylcellulose	0,50 g
	o-Phosphorsäure 85 %	0,19 g
20	Wasserstoffperoxid 50 %, stabilisiert	12,00 g
	In Fumarsäure mikroverkapselte	
	Citronensäure	7,5 g
	Enth. Wasser	auf 100,00 g

BEISPIEL 2

- 40 ml Färbepaste der unten angegebenen Rezeptur für die Farbe "Mittelblond" wurden mit 40 ml einer 6 %igen H_2O_2 -Emulsion der ebenfalls unten angegebenen Rezeptur, die 17,5 % carboxylgruppenhaltiges Acrylharz (Rohagit S env) mikroverkapselt in Celluloseacetatphthalat enthält, vermischt, woraus ein
- 5 Haarfärbemittel mit einem pH-Wert von 9.5 resultierte. Das Mittel wurde auf den Nachwuchs eines bereits gefärbten, ca. 50 % ergrauten Haares aufgetragen und zur Einwirkung gebracht.
- 15 Minuten nach Beendigung des Auftragens hatten sich die
- 10 Celluloseacetatphthalat-Kapseln gelöst und der pH-Wert des Haarfärbemittels von 9.5 auf 7.0 verändert, was auch optisch durch eine Dunkelfärbung der Farbmasse angezeigt wurde. Nach diesen 15 Minuten wird die jetzt neutral bis schwach sauer reagierende Farbmasse in die Haarlängen und Spitzen gekämmt.
- 15 Die Farbmasse wurde hier 10 - 15 Minuten einwirken lassen und anschließend ausschampooiert.
- Als Ergebnis wurde ein gleichmäßiger Mittelblond-Farbtönen erhalten.
- 20 Das graue Haar am Ansatz war vollständig abgedeckt, Mittelstück und Spitzen der Haare wirkten gepflegt, was sich durch Glanz und weichen Griff bemerkbar machte.

9

Beispiel 2

Rezeptur Färbepaste Mittelblond

	Cetylstearylalkohol	10,00 g
5	Kokosfettsäuremonoäthanolamid	2,00 g
	Stearinsäuremonoäthanolamid	2,00 g
	Stearinsäurediäthanolamid	1,00 g
	p-Toluyldiaminsulfat	0,50 g
	Resorcin	0,10 g
10	4-Chlorresorcin	0,10 g
	m-Aminophenol	0,02 g
	Monoäthanolamin	7,00 g
	Ammoniumchlorid	0,50 g
	Parfüm	0,30 g
15	Enth. Wasser	auf 100,00 g

Rezeptur H₂O₂-Emulsion

20	Hydroxyäthylcellulose	0,50 g
	o-Phosphorsäure 85 %	0,19 g
	Wasserstoffperoxid 50 %, stabilisiert	12,00 g
	In Celluloseacetatphthalat mikroverkapseltes carboxylgruppenhaltiges Acrylharz (Rohagit S)	17,50 g
25	Enth. Wasser	auf 100,00 g

*Ac***BEISPIEL 3**

40 ml Färbepaste der unten angegebenen Rezeptur für die Farbe "Haselnußblond" wurden mit 40 ml einer 6 %igen H_2O_2 -Emulsion der ebenfalls unten angegebenen Rezeptur, die 7,5 % Citronensäure mikroverkapselt in Fumarsäure enthält, vermischt, woraus ein Haarfärbemittel mit einem pH-Wert von 9.5 resultierte. Das
5 Mittel wurde auf den Nachwuchs eines bereits gefärbten, ca. 30 % ergrauten Haares aufgetragen und zur Einwirkung gebracht.

15 Minuten nach Beendigung des Auftragens hatten sich die Fumarsäure-Kapseln gelöst und der pH-Wert des Haarfärbemittels von 9.5 auf 7.0 verändert. Nach
10 diesen 15 Minuten wird die jetzt neutral bis schwach sauer reagierende Farbmasse in die Haarlängen und Spitzen gekämmt.

Die Farbmasse wurde hier 10 - 15 Minuten einwirken lassen und anschließend
15 ausschampooiert.

Als Ergebnis wurde ein gleichmäßiger Haselnußblond-Farbton erhalten.

Das graue Haar am Ansatz war vollständig abgedeckt, Mittelstück und Spitzen der
20 Haare wirkten gepflegt, was sich durch Glanz und weichen Griff bemerkbar machte.

Beispiel 3

Rezeptur Färbepaste Haselnußblond

	Cetylstearylalkohol	10,00 g
5	Kokosfettsäuremonoäthanolamid	2,00 g
	Stearinsäuremonoäthanolamid	2,00 g
	Stearinsäurediäthanolamid	1,00 g
	p-Toluyldiaminsulfat	0,45 g
	Resorcin	0,10 g
10	m-Aminophenol	0,05 g
	4-Nitro-2-aminophenol	0,05 g
	p-Aminophenol	0,30 g
	p-Amino-o-kresol	0,05 g
	2-Methylresorcin	0,10 g
15	Ammoniak 25 %	7,50 g
	Natriumsulfit	1,00 g
	Äthylendiamintetraessigsäure	0,60 g
	Ammoniumchlorid	0,50 g
	Parfüm	0,30 g
20	Enth. Wasser	auf 100,00 g

Rezeptur H₂O₂-Emulsion

	Hydroxyäthylcellulose	0,50 g
25	o-Phosphorsäure 85 %	0,19 g
	Wasserstoffperoxid 50 %, stabilisiert	12,00 g
	In Fumarsäure mikroverkapselte	
	Citronensäure	7,5 g
	Enth. Wasser	auf 100,00 g

12

BEISPIEL 4

40 ml Färbepaste der unten angegebenen Rezeptur für die Farbe "Haselnußblond" wurden mit 40 ml einer 6 %igen H_2O_2 -Emulsion der ebenfalls unten angegebenen Rezeptur, die 17,5 % carboxylgruppenhaltiges Acrylharz (Rohagit S env) mikroverkapselt in Celluloseacetatphthalat enthält, vermischt, woraus ein
5 Haarfärbemittel mit einem pH-Wert von 9.5 resultierte. Das Mittel wurde auf den Nachwuchs eines bereits gefärbten, ca. 30 % ergrauten Haares aufgetragen und zur Einwirkung gebracht.

15 Minuten nach Beendigung des Auftragens hatten sich die
10 Celluloseacetatphthalat-Kapseln gelöst und der pH-Wert des Haarfärbemittels von 9.5 auf 7.0 verändert, was auch optisch durch eine Dunkelfärbung der Farbmasse angezeigt wurde. Nach diesen 15 Minuten wird die jetzt neutral bis schwach sauer reagierende Farbmasse in die Haarlängen und Spitzen gekämmt.

15 Die Farbmasse wurde hier 10 - 15 Minuten einwirken lassen und anschließend ausschampoont.

Als Ergebnis wurde ein gleichmäßiger Haselnußblond-Farbton erhalten.

20 Das graue Haar am Ansatz war vollständig abgedeckt, Mittelstück und Spitzen der Haare wirkten gepflegt, was sich durch Glanz und weichen Griff bemerkbar machte.

Beispiel 4

Rezeptur Färbepaste Haselnußblond

	Cetylstearylalkohol	10,00 g
	Kokosfettsäuremonoäthanolamid	2,00 g
5	Stearinsäuremonoäthanolamid	2,00 g
	Stearinsäurediäthanolamid	1,00 g
	p-Toluylendiaminsulfat	0,45 g
	Resorcin	0,10 g
	m-Aminophenol	0,05 g
10	4-Nitro-2-aminophenol	0,05 g
	p-Aminophenol	0,30 g
	p-Amino-o-kresol	0,05 g
	2-Methylresorcin	0,10 g
	Ammoniak 25 %	7,50 g
15	Natriumsulfit	1,00 g
	Äthylendiamintetraessigsäure	0,60 g
	Ammoniumchlorid	0,50 g
	Parfüm	0,30 g
	Enth. Wasser	auf 100,00 g

20

Rezeptur H₂O₂-Emulsion

	Hydroxyäthylcellulose	0,50 g
	o-Phosphorsäure 85 %	0,19 g
25	Wasserstoffperoxid 50 %, stabilisiert	12,00 g
	In Celluloseacetatphthalat mikroverkapseltes carboxylgruppenhaltiges Acrylharz (Rohagit S)	17,50 g
	Enth. Wasser	auf 100,00 g

BEISPIEL 5

20 g Färbepulver der unten angegebenen Rezeptur für die Farbe "Dunkelblond" wurden mit 40 ml einer 6 %igen H₂O₂-Emulsion der ebenfalls unten angegebenen Rezeptur, die 7,5 % Citronensäure mikroverkapselt in Fumarsäure enthält, vermischt, woraus ein Haarfärbemittel mit einem pH-Wert von 9.5 resultierte. Das
5 Mittel wurde auf den Nachwuchs eines bereits gefärbten, ca. 30 % ergrauten Haares aufgetragen und zur Einwirkung gebracht.

15 Minuten nach Beendigung des Auftrags hatten sich die Fumarsäure-Kapseln gelöst und der pH-Wert des Haarfärbemittels von 9.5 auf 7.0 verändert, was auch
10 optisch durch eine Dunkelfärbung der Farbmasse angezeigt wurde. Nach diesen 15 Minuten wird die jetzt neutral bis schwach sauer reagierende Farbmasse in die Haarlängen und Spitzen gekämmt.

Die Farbmasse wurde hier 10 - 15 Minuten einwirken lassen und anschließend
15 ausschampoont.

Als Ergebnis wurde ein gleichmäßiger Dunkelblond-Farbton erhalten.

Das graue Haar am Ansatz war vollständig abgedeckt, Mittelstück und Spitzen der
20 Haare wirkten gepflegt, was sich durch Glanz und weichen Griff bemerkbar machte.

Beispiel 5

Rezeptur Färbepulver Dunkelblond

	Hydroxy-Äthylcellulose	2,00 g
5	Natriummetasilikat	6,00 g
	Siliciumdioxid (Aerosil)	90,10 g
	Äthylendiamintetraessigsäure	0,60 g
	Ammoniumchlorid	0,50 g
	p-Toluylendiaminsulfat in Gelatine mikroverkapselt	0,50 g
10	Resorcin	0,20 g
	m-Aminophenol in Gelatine mikroverkapselt	<u>0,10 g</u>
		100,00 g

Rezeptur H₂O₂-Emulsion

15	Hydroxyäthylcellulose	0,50 g
	o-Phosphorsäure 85 %	0,19 g
	Wasserstoffperoxid 50 %, stabilisiert	12,00 g
	In Fumarsäure mikroverkapselte	
20	Citronensäure	7,50 g
	Enth. Wasser	auf 100,00 g

16

BEISPIEL 6

20 g Färbepulver der unten angegebenen Rezeptur für die Farbe "Dunkelblond" wurden mit 40 ml Wasser vermischt, woraus durch die sofortige Auflösung der Gelatine-Kapseln ein Haarfärbemittel mit einem pH-Wert von 9.5 resultierte. Das Mittel wurde auf den Nachwuchs eines bereits gefärbten, ca. 30 % ergrauten Haares aufgetragen und zur Einwirkung gebracht.

15 Minuten nach Beendigung des Auftragens hatten sich die Fumarsäure-Kapseln gelöst und der pH-Wert des Haarfärbemittels von 9.5 auf 7.0 verändert, was auch optisch durch eine Dunkelfärbung der Farbmasse angezeigt wurde. Nach diesen 15 Minuten wird die jetzt neutral bis schwach sauer reagierende Farbmasse in die Haarlängen und Spitzen gekämmt.

Die Farbmasse wurde hier 10 - 15 Minuten einwirken lassen und anschließend ausschampooiert.

Als Ergebnis wurde ein gleichmäßiger Dunkelblond-Farbton erhalten.

Das graue Haar am Ansatz war vollständig abgedeckt, Mittelstück und Spitzen der Haare wirkten gepflegt, was sich durch Glanz und weichen Griff bemerkbar machte.

Beispiel 6

Rezeptur Färbepulver Dunkelblond

5	Hydroxyäthylcellulose	2,00 g
	Natriummetasilikat	6,00 g
	Siliciumdioxid (Aerosil)	72,60 g
	Äthylendiamintetraessigsäure	0,60 g
	Ammoniumchlorid	0,50 g
10	Resorcin	0,20 g
	p-Toluyldiaminsulfat in Gelatine mikroverkapselt	0,50 g
	m-Aminophenol in Gelatine mikroverkapselt	0,10 g
	Harnstoffperoxid in Gelatine mikroverkapselt	10,00 g
15	Citronensäure in Fumarsäure mikroverkapselt	<u>7,50 g</u>
		100,00 g

18

BEISPIEL 7

40 ml Färbepaste der unten angegebenen Rezeptur für die Farbe "Mittelblond" wurden mit 40 ml einer 6 %igen H_2O_2 -Emulsion der ebenfalls unten angegebenen Rezeptur vermischt, woraus ein Haarfärbemittel mit einem pH-Wert von 9.5 resultierte. Dazu wurden 3,2 g einer mikroverkapselten Citronensäure, deren

5 Wandmaterial aus Copolymerisaten von Acryl- und Methacrylsäureestern wie z.B. Eudragit L30D und Eudragit RS30D bestand, beigemischt. Das Gewichtsverhältnis Wandmaterial/Kernmaterial wurde mit 30 zu 70 gewählt. Das Mittel wurde auf den Nachwuchs eines bereits gefärbten, ca. 50 % ergrauten Haares aufgetragen und zur

Einwirkung gebracht.

10

15 Minuten nach Beendigung des Auftragens wurde die gesamte Farbmasse in die Haarlängen und Spitzen gekämmt. Durch die mechanische Reibung des Kämmens wurden die in der Farbmasse weich gewordenen Kapselwandungen zerstört und der pH-Wert des Haarfärbemittels durch die austretende Citronensäure von pH 9.5 auf

15 pH 6.8 verändert.

Die Farbmasse wurde hier 15 Minuten einwirken lassen und anschließend ausschampooiert.

20 Als Ergebnis wurde ein gleichmäßiger Mittelblond-Farbton erhalten.

Das graue Haar am Ansatz war vollständig abgedeckt, Mittelstück und Spitzen der Haare wirkten gepflegt, was sich durch Glanz und weichen Griff bemerkbar machte.

Beispiel 7

Rezeptur Färbepaste Mittelblond

	Cetylstearylalkohol	10,00 g
	Kokosfettsäuremonoäthanolamid	2,00 g
5	Stearinsäuremonoäthanolamid	2,00 g
	Stearinsäurediäthanolamid	1,00 g
	p-Toluyldiaminsulfat	0,50 g
	Resorcin	0,10 g
	4-Chlorresorcin	0,10 g
10	m-Aminophenol	0,02 g
	Monoäthanolamin	7,00 g
	Ammoniumchlorid	0,50 g
	Parfüm	0,30 g
15	Enth. Wasser	auf 100,00 g

Rezeptur H₂O₂-Emulsion

	Hydroxyäthylcellulose	0,50 g
20	o-Phosphorsäure 85 %	0,19 g
	Wasserstoffperoxid 50 %, stabilisiert	12,00 g
	Enth. Wasser	auf 100,00 g

BEISPIEL 8

40 ml Färbepaste der unten angegebenen Rezeptur für die Farbe "Mittelblond" wurden mit 40 ml einer 6 %igen H_2O_2 -Emulsion der ebenfalls unten angegebenen Rezeptur vermischt, woraus ein Haarfärbemittel mit einem pH-Wert von 9.5 resultierte. Dazu wurden 3,2 g einer mikroverkapselten Ascorbinsäure, deren

5 Wandmaterial aus Copolymerisaten von Acryl- und Methacrylsäureestern wie z.B. Eudragit L30D und Eudragit RS30D bestand beigemischt. Der Anteil des Wandmaterials betrug dabei 30 Gew. %. Das Mittel wurde auf den Nachwuchs eines bereits gefärbten, ca. 50 % ergrauten Haares aufgetragen und zur Einwirkung gebracht.

10

15 Minuten nach Beendigung des Auftrags wurde die gesamte Farbmasse in die Haarlängen und Spitzen gekämmt. Durch die mechanische Reibung des Kämmens wurden die in der Farbmasse weich gewordenen Kapselwandungen zerstört. Der pH-Wert des Haarfärbemittels änderte sich durch die austretende Ascorbinsäure von

15 pH 9.5 auf pH 7.1, die Temperatur der Farbmasse stieg von 25° C auf 38° C und der H_2O_2 -Gehalt der Farbmasse fiel von 2,92 % auf 1,50 %.

Die Farbmasse wurde hier 8 Minuten einwirken lassen und anschließend ausschampoont.

20

Als Ergebnis wurde ein gleichmäßiger Mittelblond-Farbtönen erhalten.

Das graue Haar am Ansatz war vollständig abgedeckt, Mittelstück und Spitzen der Haare wirkten gepflegt, was sich durch Glanz und weichen Griff bemerkbar

25 machte.

Beispiel 8

Rezeptur Färbepaste Mittelblond

	Cetylstearylalkohol	10,00 g
	Kokosfettsäuremonoäthanolamid	2,00 g
5	Stearinsäuremonoäthanolamid	2,00 g
	Stearinsäurediäthanolamid	1,00 g
	p-Toluylendiaminsulfat	0,50 g
	Resorcin	0,10 g
	4-Chlorresorcin	0,10 g
10	m-Aminophenol	0,02 g
	Monoäthanolamin	7,00 g
	Ammoniumchlorid	0,50 g
	Parfüm	0,30 g
	Enth. Wasser	auf 100,00 g
15		

Rezeptur H₂O₂-Emulsion

	Hydroxyäthylcellulose	0,50 g
20	o-Phosphorsäure 85 %	0,19 g
	Wasserstoffperoxid 50 %, stabilisiert	12,00 g
	Enth. Wasser	auf 100,00 g

P a t e n t a n s p r ü c h e

=====

1. Mittel für die oxidative Färbung von menschlichen oder tierischen Haaren, welches unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen einer, wenigstens einen Oxidationsfarbstoff enthaltenden creme-, gel- oder pulverförmigen Farbgrundlage und eines Oxidationsmittels hergestellt und auf einen pH-Wert im Bereich von 8.0 bis 10.5 eingestellt ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Mittel in frisch aufbereitetem Zustand eine mikroverkapselte sauer reagierende Verbindung in einer Menge enthält, welche den pH-Wert des Färbemittels in den schwach alkalischen ($\text{pH} \leq 8$), neutralen oder saueren Bereich verschiebt, und daß das Verkapselungsmaterial für die sauer reagierende Verbindung im alkalischen Färbemittel löslich oder zumindest in seinen Festigkeitseigenschaften im Sinne einer Schwächung veränderbar ist, wobei die Wandstärke der Mikrokapseln so eingestellt ist, daß sie innerhalb einer Zeitdauer zwischen 10 und 60 min. soweit gelöst oder geschwächt sind, daß die sauer reagierende Verbindung alleine oder bei Ausübung einer zusätzlichen mechanischen Beanspruchung in das Färbemittel auszutreten vermag.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauer reagierende Verbindung eine organische Säure ist.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Säure wenigstens eine Säure aus der Zitronensäure, Weinsäure und Apfelsäure enthaltenden Gruppe ist.
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauer reagierende Verbindung ein carboxylhaltiges Acrylharz (Rohagit S) ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Verbindung zumindest einen Anteil von Ascorbinsäure enthält.

5 6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der mikroverkapselten sauer reagierenden Verbindung ein bei Vermischung mit dem alkalischen Färbemittel einen Farbumschlag auslösender Indikatorstoff enthalten ist.

10 7. Verfahren zum Nachfärben von gefärbtem Haar, bei welchem aus einer wenigstens einen Oxidationsfarbstoff enthaltenden creme-, gel- oder pulverförmigen Farbgrundlage und einem Oxidationsmittel ein in gebrauchsfertigem Zustand einen pH-
15 Wert im Bereich zwischen 8,0 bis 10,5 aufweisendes Haar-Färbemittel aufbereitet wird, welches dann auf den Nachwuchs der nachzufärbenden Haare aufgetragen und dort für eine vorgegebene Zeitdauer zur Einwirkung gebracht und anschließend in die bereits gefärbten Haarlängen und -spitzen durchgekämmt und dort eine weitere vorgegebene Zeit-
20 dauer zur Einwirkung gebracht und schließlich ausgewaschen wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Aufbereitung des Färbemittels eine sauer reagierende Verbindung in mikroverkapselter Form in solcher Menge zugesetzt wird, daß der pH-
25 Wert des Färbemittels bei Vermischung mit der sauer reagierenden Verbindung gerade in den schwach alkalischen ($\text{pH} \leq 8$), neutralen bzw. saueren Bereich verschoben wird, wobei die Wandstärke der im alkalischen Färbemittel löslichen oder in ihren Festigkeitseigenschaften im Sinne einer
30 Schwächung veränderbaren Mikro kapseln so gewählt ist, daß die in den Mikro kapseln enthaltene sauer reagierende Verbindung innerhalb einer Zeitdauer zwischen 10 und 60 min. in das Färbemittel austritt und die Verringerung des pH-Werts bewirkt.

35 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens einen Oxidationsfarbstoff enthaltende Farb-

grundlage, das Oxidationsmittel und die mikroverkapselte sauer reagierende Verbindung aus vor der Aufbereitung des gebrauchsfertigen Färbemittels voneinander getrennt gehaltenen Vorratsmengen zusammengemischt werden.

5

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel und die mikroverkapselte sauer reagierende Verbindung im erforderlichen Mengenverhältnis vorge-mischt mit der Farbgrundlage vermischt werden.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 88/01177

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.4	A 61 K 7/13	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl.4	A 61 K 7/13	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	DE,A,1617826 (HANS SCHWARZKOPF GMBH) 30 March 1972 see the whole document ---	1
A	DE,A,2005074 (FA . L'OREAL) 18 February 1971 see the whole document ---	1
P,A	EP,A2,0274701 (BEIERSDORF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 July 1988. see the whole document ---	1
A	DE,A1,2349050 (WELLA AG) 24 April 1975 see example 1-2,claims ---	7
A	DE,A1, 2913755 (FA L'OREAL) 11 October 1979 see the whole document ---	7
A	DE, A1, 2939304 (WELLA AG) 16 April 1981 see the whole document -----	7
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
10 March 1989 (10.03.89)		28 March 1989 (28.03.89)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

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

PCT/EP88/01177

SA

25850

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 (EPO) file on 12/01/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 1617826	30/03/72	NL-A- 6706171	13/11/67
		CH-A- 484674	31/01/70
		BE-A- 697867	03/11/67

DE-A- 2005074	18/02/71	FR-A- 2033286	04/12/70
		LU-A- 57893	04/08/70
		CH-A- 511027	15/08/71
		GB-A- 1295038	01/11/72
		BE-A- 744923	27/07/70
		CA-A- 974452	16/09/75

EP-A2- 0274701	20/07/88	JP-A- 63174918	19/07/88
		DE-A- 3701098	28/07/88

DE-A1- 2349050	24/04/75	NL-A- 7412236	02/04/75
		FR-A-B- 2245338	25/04/75
		US-A- 3975515	17/08/76
		AT-A 336797	25/05/77
		GB-A- 1476239	10/06/77
		CH-A- 604706	15/09/78
		JP-A- 50076237	21/06/75

DE-A1- 2913755	11/10/79	GB-A-B- 2018302	17/10/79
		BE-A- 875342	05/10/79
		FR-A-B- 2421607	02/11/79
		JP-A- 55006571	18/01/80
		CA-A- 1142856	15/03/83
		US-A- 4425132	10/01/84
		CH-A- 642255	13/04/84

DE-A1- 2939304	16/04/81	EP-A-B- 0026474	08/04/81
		WO-A- 81/00811	02/04/81
		US-A- 4620850	04/11/86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 88/01177**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 A 61 K 7/13																	
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; margin-right: 100px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div>																	
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole																
Int. Cl. 4 <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">A 61 K 7/13</div>																	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸																	
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 1617826 (HANS SCHWARZKOPF GMBH) 30 März 1972, siehe Dokument insgesamt --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2005074 (FA. L'OREAL) 18 Februar 1971, siehe Dokument insgesamt --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">P,A</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0274701 (BEIERSDORF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 Juli 1988, siehe Dokument insgesamt --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A1, 2349050 (WELLA AG) 24 April 1975, siehe Beispiele 1,2 und Patentansprüche --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">7</td> </tr> </tbody> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	A	DE, A, 1617826 (HANS SCHWARZKOPF GMBH) 30 März 1972, siehe Dokument insgesamt --	1	A	DE, A, 2005074 (FA. L'OREAL) 18 Februar 1971, siehe Dokument insgesamt --	1	P,A	EP, A2, 0274701 (BEIERSDORF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 Juli 1988, siehe Dokument insgesamt --	1	A	DE, A1, 2349050 (WELLA AG) 24 April 1975, siehe Beispiele 1,2 und Patentansprüche --	7
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³															
A	DE, A, 1617826 (HANS SCHWARZKOPF GMBH) 30 März 1972, siehe Dokument insgesamt --	1															
A	DE, A, 2005074 (FA. L'OREAL) 18 Februar 1971, siehe Dokument insgesamt --	1															
P,A	EP, A2, 0274701 (BEIERSDORF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 Juli 1988, siehe Dokument insgesamt --	1															
A	DE, A1, 2349050 (WELLA AG) 24 April 1975, siehe Beispiele 1,2 und Patentansprüche --	7															
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</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> </div> <div style="width: 45%;"> <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 naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>																	
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. März 1989 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">28. 03. 89</div> </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> P.C.G. VAN DER PUTTEN </div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. März 1989	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">28. 03. 89</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> P.C.G. VAN DER PUTTEN </div>											
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. März 1989	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">28. 03. 89</div>																
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> P.C.G. VAN DER PUTTEN </div>																

III.EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr
A	DE, A1, 2913755 (FA L'OREAL) 11 Oktober 1979. siehe Dokument insgesamt --	7
A	DE, A1, 2939304 (WELLA AG) 16 April 1981, siehe Dokument insgesamt -- -----	7

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

PCT/EP 88/01177

SA 25850

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/01/89

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 1617826	30/03/72	NL-A- 6706171 CH-A- 484674 BE-A- 697867	13/11/67 31/01/70 03/11/67
DE-A- 2005074	18/02/71	FR-A- 2033286 LU-A- 57893 CH-A- 511027 GB-A- 1295038 BE-A- 744923 CA-A- 974452	04/12/70 04/08/70 15/08/71 01/11/72 27/07/70 16/09/75
EP-A2- 0274701	20/07/88	JP-A- 63174918 DE-A- 3701098	19/07/88 28/07/88
DE-A1- 2349050	24/04/75	NL-A- 7412236 FR-A-B- 2245338 US-A- 3975515 AT-A- 336797 GB-A- 1476239 CH-A- 604706 JP-A- 50076237	02/04/75 25/04/75 17/08/76 25/05/77 10/06/77 15/09/78 21/06/75
DE-A1- 2913755	11/10/79	GB-A-B- 2018302 BE-A- 875342 FR-A-B- 2421607 JP-A- 55006571 CA-A- 1142856 US-A- 4425132 CH-A- 642255	17/10/79 05/10/79 02/11/79 18/01/80 15/03/83 10/01/84 13/04/84
DE-A1- 2939304	16/04/81	EP-A-B- 0026474 WO-A- 81/00811 US-A- 4620850	08/04/81 02/04/81 04/11/86

EPO FORM P0073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82