



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00817390.7

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196463C

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00817390.7

[30] 优先权

[32] 1999.12.20 [33] DE [31] 19961910.7

[32] 2000.11.29 [33] DE [31] 10059292.9

[86] 国际申请 PCT/EP2000/012807 2000.12.15

[87] 国际公布 WO2001/045655 德 2001.6.28

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.19

[71] 专利权人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 埃里克·舒尔策祖维施

德特勒夫·霍伦贝格

迈克尔·德雷贾

审查员 焦 健

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 丁香兰 丁业平

权利要求书 4 页 说明书 42 页

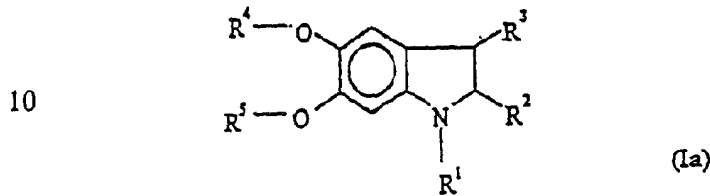
[54] 发明名称 用于角蛋白纤维的固体染色剂

[57] 摘要

本发明涉及染色角蛋白纤维的成形体，其包括在化妆品上可接受的载体上的至少一种吲哚和/或二氢吲哚衍生物作为染料前体。本发明的成形体可改善储存稳定性、溶解快并产生强烈染色。

1. 用于角蛋白纤维染色的固体成形体，该成形体是在化妆品上可接受的载体上含有0.05-10重量%的至少一种式(Ia)的二氢吡啶衍生物和/或至少一种式(Ib)的吡啶衍生物作为染料前体，和

含有至少一种基于纤维素的崩解助剂作为促溶剂，所述促溶剂的量相对于成形体全体为0.5-50重量%，



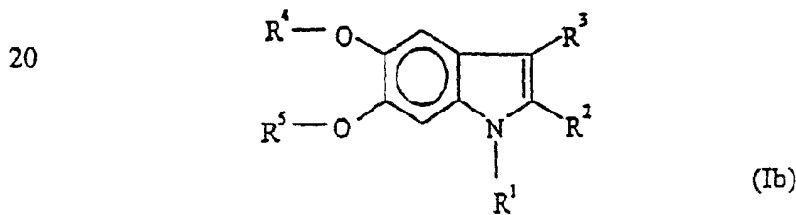
其中各基团相互独立地是：

R^1 表示氢、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -羟基烷基，

15 R^2 表示氢或-COOH基团或COOH与生理上相容的阳离子的盐，

R^3 表示氢或 C_1-C_4 -烷基，

R^4 和 R^5 相互独立地表示氢、 C_1-C_4 -烷基或基团-CO- R^6 ，其中 R^6 表示 C_1-C_4 -烷基，



其中各基团相互独立地是：

25 R^1 表示氢、 C_1-C_4 -烷基或 C_1-C_4 -羟基烷基，

R^2 表示氢或-COOH基团或COOH与生理上相容的阳离子的盐，

R^3 表示氢或 C_1-C_4 -烷基，

R^4 和 R^5 相互独立地表示氢、 C_1-C_4 -烷基或基团-CO- R^6 ，其中 R^6 表示 C_1-C_4 -烷基。

30

2. 权利要求1的成形体，其进一步包括至少一种碱化试剂。

3. 权利要求1的成形体，其中染料前体进一步包括至少一种显色剂组分。

5

4. 权利要求1的成形体，其进一步包括至少一种氧化剂。

5. 权利要求1的成形体，其中成形体至少部分是通过将成形体中存在的一种或多种单一组分压制而形成的，以及其中至少一种单一组分或整个成形体被涂覆了涂层。

10

6. 权利要求1的成形体，其中成形体含有增稠剂。

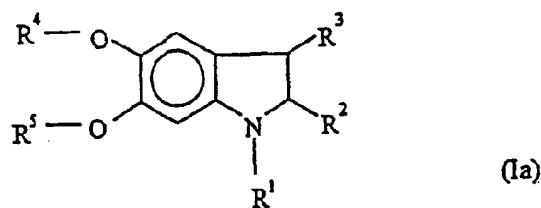
7. 权利要求1的成形体，其中成形体通过初级包装而被包封。

15

8. 一种制备染色角蛋白纤维用的组合物的方法，包括将至少一种权利要求1的成形体加入含水的组合物中。

9. 权利要求8的方法，其中染料前体包括至少一种式(Ia)的二氢吲哚衍生物或其生理上相容的盐：

20



25

其中各基团相互独立地是：

R¹ 表示氢、C₁-C₄-烷基或C₁-C₄-羟基烷基，

R² 表示氢或-COOH基团或COOH与生理上相容的阳离子的盐，

R³ 表示氢或C₁-C₄-烷基，

30

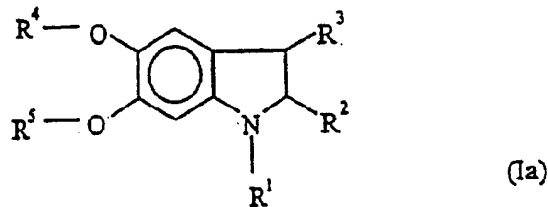
R⁴ 和 R⁵ 相互独立地表示氢、C₁-C₄-烷基或基团-CO-R⁶，其中 R⁶

表示 C₁-C₄-烷基。

10. 一种染色角蛋白纤维的方法，包括：

- 5 a) 在含水的组合物中将至少一种权利要求 1 的一种成形体崩解或溶解、或将其崩解并溶解，从而形成着色组合物；
- b) 将着色组合物涂抹在角蛋白纤维上并保持一段作用时间；和
- c) 在作用时间之后冲洗角蛋白纤维。

10 11. 权利要求 10 的方法，其中染料前体包括至少一种式(Ia)的二氢吲哚衍生物或其生理上相容的盐：



15

其中各基团相互独立地是：

R¹ 表示氢、C₁-C₄-烷基或C₁-C₄-羟基烷基，

R² 表示氢或-COOH基团或COOH与生理上相容的阳离子的盐，

R³ 表示氢或C₁-C₄-烷基，

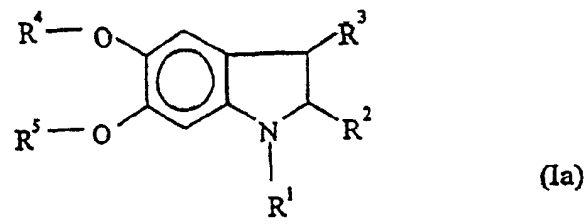
20 R⁴ 和 R⁵ 相互独立地表示氢、C₁-C₄-烷基或基团-CO-R⁶，其中 R⁶ 表示 C₁-C₄-烷基。

12. 一种制作权利要求 1 的成形体的方法，包括：

- 25 a) 形成含有染料前体的混合物；和
- b) 压制该混合物而形成成形体的一部分或整个成形体。

13. 权利要求 12 的方法，其中染料前体包括至少一种式(Ia)的二氢吲哚衍生物或其生理上相容的盐：

30



其中各基团相互独立地是：

- 5 R¹ 表示氢、C₁-C₄-烷基或C₁-C₄-羟基烷基，
 R² 表示氢或-COOH基团或COOH与生理上相容的阳离子的盐，
 R³ 表示氢或C₁-C₄-烷基，
 R⁴ 和 R⁵ 相互独立地表示氢、C₁-C₄-烷基或基团-CO-R⁶，其中 R⁶
表示 C₁-C₄-烷基。

10

用于角蛋白纤维的固体染色剂

5 本发明涉及使角蛋白纤维染色的成形体，其包括至少一种吲哚衍生物和/或二氢吲哚衍生物，还涉及该组合物制备染发剂的用途以及使用该成形体染色角蛋白纤维的方法。

10 如今人类的头发可以各种不同的方式采用美发剂进行处理。这些包括使用香波清洗头发，通过漂洗和疗养的保养和再生以及采用染发剂、调色剂、卷发剂和定型剂使头发漂白、染色和定型。这里改变头发的颜色或使之产生细微变化的制剂是非常重要的。

15 对于临时染色通常使用包括直接染料作为染色组份的染色剂或调色剂。在这种情况下是染料分子直接涂在头发上并无需显色的氧化过程。属于这种染料的例如是由古代就已知可用于身体和头发染色的指甲花。通常这种染色与氧化染色相比对香波更敏感，因此非常快地出现多种所不希望的色泽改变甚至是完全可见的“脱色”。

20 对于持久的、具有相应的不褪色性能的强染色使用氧化染色剂。这种染色剂通常包括氧化染料前体、所谓的显色剂组分和成色剂组分。显色剂组分在氧化剂或大气氧的影响下或者在通过一种或多种成色剂组分的偶合下产生真正的颜色。氧化剂的特征在于突出的长时间保持色彩的性能。对于自然形成的颜色，通常必须使用由大量氧化染料前体组成的混合物；在许多情况下也使用直接染料染色。

25 最后，近年来一种新的方法得到非常大的重视。在这种方法中，将天然染发剂黑素涂抹在头发上；然后氧化过程中该染发剂在头发上产生类似天然的色彩。采用5,6-二羟基二氢吲哚作为染料前体的这种方法描述在EP-B1-530 229中。在使用含5,6-二羟基二氢吲哚的染发剂，

特别是多次使用时，可以使头发花白的人重新具有天然的发色。这里使用大气氧作为唯一的氧化剂进行染色，因此不必求助于其它的氧化剂。头发呈天然的淡金黄色至棕色的人可以使用二氢吲哚作为唯一的染料前体。与此相反，在头发呈天然红色和特别是深色至黑色的人使用时，通常只有通过与其它染料组分(特别是氧化染料前体)一起使用才能获得令人满意的效果。

通常染发剂以含水乳液或染发胶的形式配制，适当的仅在使用前与氧化剂混合。但是鉴于其配方的储存稳定性、计量和简单操作，该方法仍然需要改进。

因此，本发明的任务是使制剂在其储存稳定性、染色性能、计量和其溶解行为方面最佳化。

现已令人惊奇地发现，当相应的染色剂以固体片形体配制时，使用吲哚衍生物和/或二氢吲哚衍生物可使获得的颜色在其强度和染色的牢度方面得到明显改善。

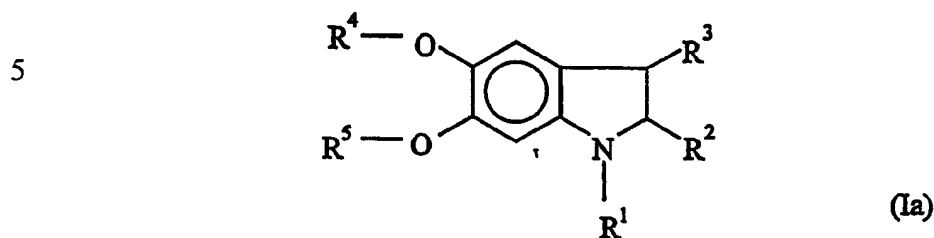
因此，本发明的第一方面是用于提供了角蛋白染色的成形体，其在化妆品可接受的载体中包括至少一种吲哚衍生物和/或二氢吲哚衍生物。

可以理解的是，根据本发明角蛋白纤维是毛皮、羊毛、羽毛以及特别是人类头发。虽然本发明的成形体主要适用于染色角蛋白纤维，但是原则上与在其它范围中使用并不对立。

吲哚衍生物和/或二氢吲哚衍生物

本发明的成形体优选包括具有至少一个羟基或氨基(优选作为六元环上的取代基)的吲哚衍生物和/或二氢吲哚衍生物。这些基团可以携带其它取代基，例如羟基的醚化或酯化形式或氨基的烷基化形式。

根据本发明特别适合的是式(Ia)的5,6-二羟基二氢吲哚, 以及该化合物与有机或无机酸形成的生理上相容的盐,



其中, 各基团相互独立地是:

- 10 R^1 表示氢、 C_1 - C_4 -烷基或 C_1 - C_4 -羟基烷基,
 R^2 表示氢或-COOH基团, 其中-COOH基团也可以是与生理上相容的阳离子形成的盐的形式,
 R^3 表示氢或 C_1 - C_4 -烷基,
 R^4 表示氢、 C_1 - C_4 -烷基或基团-CO- R^6 , 其中 R^6 表示 C_1 - C_4 -烷基,
 15 和
 R^5 表示 R^4 提及的基团之一。

特别优选的二氢吲哚衍生物是 5,6-二羟基二氢吲哚、N-甲基-5,6-二羟基二氢吲哚、N-乙基-5,6-二羟基二氢吲哚、N-丙基-5,6-二羟基二氢吲哚、N-丁基-5,6-二羟基二氢吲哚、5,6-二乙酰氧基二氢吲哚、5,6-二羟基二氢吲哚-2-羧酸以及 6-羟基二氢吲哚、6-氨基二氢吲哚和 4-氨基二氢吲哚。

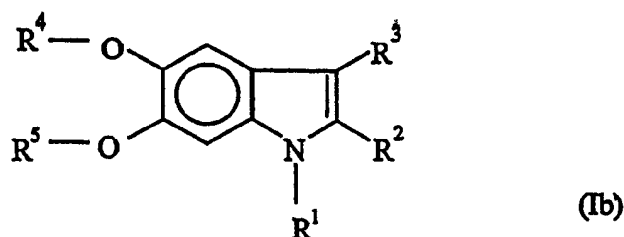
20

在这些基团中特别优选的是 N-甲基-5,6-二羟基二氢吲哚、N-乙基-5,6-二羟基二氢吲哚、N-丙基-5,6-二羟基二氢吲哚、N-丁基-5,6-二羟基二氢吲哚, 以及特别是 5,6-二羟基二氢吲哚。

25

此外, 特别适合的是式(Ib)的5,6-二羟基吲哚以及该化合物与有机或无机酸形成的生理上相容的盐,

30



5 其中，各基团相互独立地是：

R^1 表示氢、 C_1 - C_4 -烷基或 C_1 - C_4 -羟基烷基，

R^2 表示氢或-COOH基团，其中-COOH基团也可以是与生理上相容的阳离子形成的盐，

R^3 表示氢或 C_1 - C_4 -烷基，

10 R^4 表示氢、 C_1 - C_4 -烷基或基团-CO- R^6 ，其中 R^6 表示 C_1 - C_4 -烷基，
和

R^5 表示 R^4 提及的基团之一。

特别优选的吲哚衍生物是 5,6-二羟吲哚、N-甲基-5,6-二羟吲哚、
15 N-乙基-5,6-二羟吲哚、N-丙基-5,6-二羟吲哚、N-丁基-5,6-二羟吲哚、
5,6-二羟基吲哚-2-羧酸、5,6-二乙酰氧基吲哚、6-羟基吲哚、6-氨基吲
哚和 4-氨基吲哚。

20 这些基团中优选的是 N-甲基-5,6-二羟吲哚、N-乙基-5,6-二羟吲
哚、N-丙基-5,6-二羟吲哚、N-丁基-5,6-二羟吲哚，以及特别是 5,6-二
羟吲哚。

25 在本发明的染色剂中，吲哚衍生物和二氢吲哚衍生物可以其游离
碱形式和其与无机酸或有机酸形成的生理相容盐的形式使用，例如其
盐酸盐、硫酸盐和氢溴酸盐。

吲哚衍生物和二氢吲哚衍生物的含量通常是0.05至10重量%，优
选是0.2至5重量%。

30 碱化试剂

本发明的成形体可以不包括任何碱化试剂进行制剂。然而通常证明该成形体包含碱化试剂时是有利的。

原则上对本发明适合的碱化试剂无任何限定。适合的碱化试剂例如是铵盐、碳酸盐、氨基酸、碱金属或碱土金属的氢氧化物和有机胺。

在本发明优选的实施方案中使用固体碱化试剂。

在本发明另一实施方案中，优选使用具有突出的水溶性的碱化试剂。本发明的化合物具有好的水溶性是指在15°C下至少5克溶解在100毫升水中。特别优选在15°C下在100毫升水中的溶解度大于7.5克的化合物。

此外，已经证明碱化试剂是特别优选的，在其加入本发明的成形体之后仅在成形体的外面产生非常小的分压。

在本发明优选的实施方案中，使用具有至少一个氨基和羧基或磺基的氨基酸或低聚肽作为碱化试剂，其2.5%水溶液的pH值大于9.0。

在该实施方案中，氨基酸是特别优选的，特别是 α -氨基酸和 ω -氨基酸。在 α -氨基酸中赖氨酸和精氨酸又是特别优选的。

氨基酸优选以游离形式加入本发明的成形体中。然而在一系列的情况下同样可以使用盐形式的氨基酸。那么优选的盐是该化合物与氢卤酸的盐，特别是盐酸盐和氢溴酸盐。

此外，可以使用低聚肽和蛋白质水解产物形式的氨基酸，只要确保其中包含本发明使用的氨基酸的需求量。相应地参见DE-A 22 15 303公开的相关内容。

最优化的碱化试剂是精氨酸，特别地以游离形式使用，但也可以作为盐酸盐使用，因为除其碱性性能外还可以明显提高染料的渗透能力。

- 5 在本发明的成形体中，以组合物的总量计，优选包括0.5至20重量%，特别是5至15重量%的碱化试剂。

氧化剂

10 虽然本发明的成形体在无需添加氧化剂时也可以使头发染色，但是根据本发明优选加入氧化剂。虽然原则上对氧化剂的选择无任何限制，但是根据本发明优选使用过氧化氢的加成产物，特别是在脲、蜜胺或硼酸钠上的加成产物。使用过脲是特别优选的。

15 此外，可以借助于酶进行氧化反应，其中酶不但用于产生过氧化化合物而且用于增强少量存在的氧化剂的作用。

20 因此，酶(第一类酶：氧化还原酶)将来自适合的显色剂组分(还原剂)的电子传送给大气氧。这里优选氧化酶，例如酪氨酸酶和漆酶，还优选葡糖氧化酶、尿酸酶或丙酮酸氧化酶。此外，还提及这样一种作用，其中少量(例如 1%和 1%以下，基于组合物总量计算)过氧化氢的效果被过氧化酶提高了。

25 此外，通过在该成形体中加入一定的金属离子可以促进和增强染色的形成。这样的金属离子例如是 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 。特别适合的是 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 。原则上金属离子可以任意生理上相容的盐形式使用。优选的盐是乙酸盐、硫酸盐、卤化物、乳酸盐和酒石酸盐。通过使用这些金属盐不但可以加速颜色的形成而且可以有针对性地使染色发生细微变化。但是实践已经证明使用配合物形式的金属离子或沉积在沸石上的金属离子以增强着色力。

30

染料前体

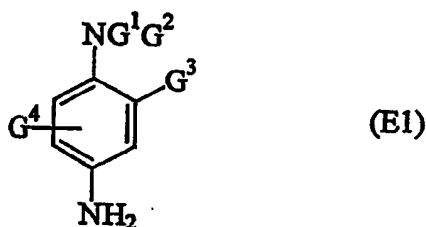
除吲哚衍生物和/或二氢吲哚衍生物外，本发明的成形体包括其它的染料前体，原则上对其无任何限制。

5

因此，在本发明优选的实施方案中，成形体包括至少一种显色剂组分。

本发明优选使用对苯二胺衍生物或其生理上相容的盐作为显色剂。特别优选式(E1)的对苯二胺衍生物：

10



15

其中

-G¹ 表示氢原子，C₁-C₄-烷基，C₁-C₄-一羟基烷基，C₂-C₄-多羟基烷基，(C₁-C₄)-烷氧基-(C₁-C₄)-烷基，4'-氨基苯基或被含氮基团、苯基或4'-氨基苯基取代的C₁-C₄-烷基；

20

-G² 表示氢原子，C₁-C₄-烷基，C₁-C₄-一羟基烷基，C₂-C₄-多羟基烷基，(C₁-C₄)-烷氧基-(C₁-C₄)-烷基或被含氮基团取代的C₁-C₄-烷基；

-G³ 表示氢原子，卤原子如氯原子、溴原子、碘原子或氟原子，C₁-C₄-烷基，C₁-C₄-一羟基烷基，C₁-C₄-羟基烷氧基，C₁-C₄-乙酰氨基烷氧基，C₁-C₄-甲磺酰氨基烷氧基或C₁-C₄-氨基甲酰氨基烷氧基；

25

-G⁴ 表示氢原子、卤原子或C₁-C₄-烷基或

-当G³和G⁴相互处于邻位时，它们一起构成桥连的 α,ω -亚烷二氧基，例如亚乙二氧基。

在本发明化合物中作为取代基提及的C₁-C₄-烷基的实例是甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基，乙基和甲基是优选的烷基。本发明优选

30

的 C₁-C₄-烷氧基例如是甲氧基或乙氧基。此外，羟基甲基、2-羟基乙基、3-羟基丙基或 4-羟基丁基是 C₁-C₄-羟基烷基的优选的实例。2-羟基乙基是特别优选的。根据本发明卤原子的实例是 F-、Cl-或 Br-原子，Cl-原子是最优选的。本发明所使用的其它术语可以由这里给出的定义推导出。式(II)含氮基团的实例特别是氨基、C₁-C₄-一烷基氨基、C₁-C₄-二烷基氨基、C₁-C₄-三烷基铵基团、C₁-C₄-一羟基烷基氨基、咪唑啉鎓盐和铵。

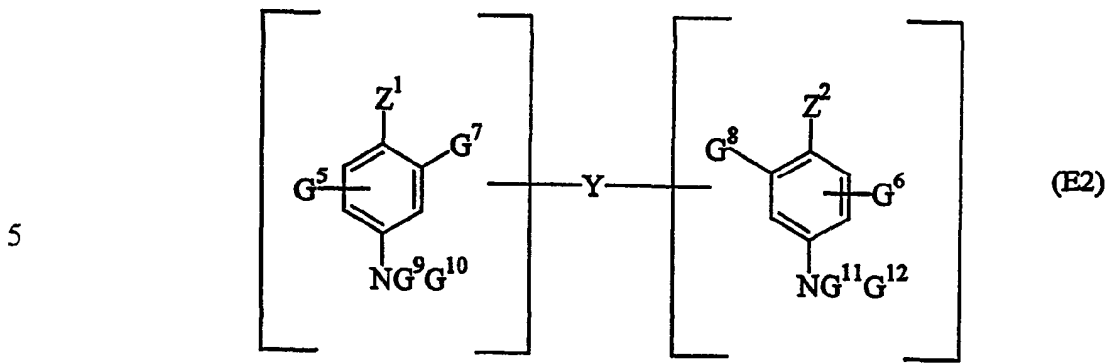
特别优选的式(E1)对苯二胺选自：对苯二胺、对甲苯二胺、2-氯-对苯二胺、2,3-二甲基-对苯二胺、2,6-二甲基-对苯二胺、2,6-二乙基-对苯二胺、2,5-二甲基-对苯二胺、N,N-二甲基-对苯二胺、N,N-二乙基-对苯二胺、N,N-二丙基-对苯二胺、4-氨基-3-甲基-(N,N-二乙基)-苯胺、N,N-双-(β-羟基乙基)-对苯二胺、4-N,N-双-(β-羟基乙基)氨基-2-甲苯胺、4-N,N-双-(β-羟基乙基)氨基-2-氯苯胺、2-(β-羟基乙基)-对苯二胺、2-氟-对苯二胺、2-异丙基-对苯二胺、N-(β-羟基丙基)-对苯二胺、2-羟基甲基-对苯二胺、N,N-二甲基-3-甲基-对苯二胺、N,N-(乙基, β-羟基乙基)-对苯二胺、N,N-(β, γ-二羟基丙基)-对苯二胺、N-(4'-氨基苯基)-对苯二胺、N-苯基-对苯二胺、2-(β-羟基乙氧基)-对苯二胺、2-(β-乙酰氨基乙氧基)-对苯二胺、N-(β-甲氧基乙基)-对苯二胺和 5,8-二氨基苯并-1,4-二噁烷及其生理上相容的盐。

本发明最优选的式(E1)对苯二胺衍生物是对苯二胺、对甲苯二胺、2-(β-羟基乙基)-对苯二胺和 N,N-双-(β-羟基乙基)-对苯二胺。

此外，根据本发明优选使用包括至少二个被氨基和/或羟基取代的芳族核的化合物作为显色剂组分。

在本发明的染色组合物中使用的二核显色剂组分特别地是下式(E2)的化合物及其生理上相容的盐：

30



其中

10 -Z¹ 和 Z² 相互独立地表示羟基或 NH₂，其可以被 C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-羟基烷基和/或桥键 Y 取代，或者表示桥接的环系的一部分，

-桥键 Y 表示具有 1 至 14 个碳原子的亚烷基，例如直链或支链亚烷基链或亚烷基环，其可以被一个或多个含氮基团和/或一个或多个杂原子如氧原子、硫原子或氮原子中断或封端并且可以被一个或多个羟基或 C₁-C₈-烷氧基取代，或者直接表示键，

15 -G⁵ 和 G⁶ 相互独立地表示氢原子或卤原子、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-一羟基烷基、C₂-C₄-多羟基烷基、C₁-C₄-氨基烷基或与桥键 Y 直接键合的键，

-G⁷、G⁸、G⁹、G¹⁰、G¹¹ 和 G¹² 相互独立地表示氢原子、直接与桥键 Y 键合的键或 C₁-C₄-烷基，，

20 条件是，

- 式(E2)的化合物中每分子只包括一个桥键 Y 和
- 式(E2)化合物包括至少一个至少有一个氢原子的氨基。

根据本发明在式(E2)中使用的取代基的定义类似于上述陈述。

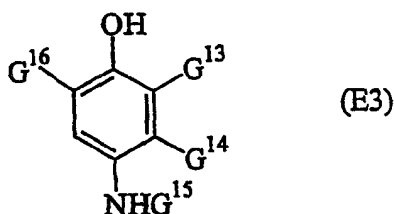
25 优选的式(E2)两核显色剂组分特别是：N,N'-双-(β-羟基乙基)-N,N'-双-(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基-丙-2-醇、N,N'-双-(β-羟基乙基)-N,N'-双-(4'-氨基苯基)-乙二胺、N,N'-双-(4-氨基苯基)-四亚甲基二胺、N,N'-双-(β-羟基乙基)-N,N'-双-(4-氨基苯基)-四亚甲基二胺、N,N'-双-(4-甲氨基苯基)-四亚甲基二胺、N,N'-二-(乙基)-N,N'-双-(4'-氨基-3'-甲基苯基)-乙二胺、双-(2-羟基-5-氨基苯基)-甲烷、1,4-双-(4'-氨基苯基)-二氮杂环庚烷、N,N'双-(2-羟基-5-氨基苯基)-哌嗪、N-(4'-氨基苯基)-对苯二胺和 1,10-双(2',5'-二氨基苯基)-1,4,7,10-四氧杂癸烷及其生理上

30

可接受的盐。

5 最优选的式(E2)两核显色剂组分是：N,N'-双-(β-羟基乙基)-N,N'-
双-(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基-丙-2-醇、双-(2-羟基-5-氨基苯基)-甲烷、
N,N'-双-(4'-氨基苯基)-二氮杂环庚烷和 1,10-双(2',5'-二氨基苯基)-
1,4,7,10-四氧杂癸烷以及其生理上可接受的盐。

此外，根据本发明优选使用对氨基苯酚衍生物或其生理上可接受的
10 的盐之一作为显色剂组分。特别优选式(E3)的对氨基苯酚衍生物：



15 其中：

- G¹³ 表示氢原子、卤原子、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-一羟基烷基、
(C₁-C₄)-烷氧基-(C₁-C₄)-烷基、C₁-C₄-氨基烷基、羟基-(C₁-C₄)-烷基氨基、
C₁-C₄-羟基烷氧基、C₁-C₄-羟基烷基-(C₁-C₄)-氨基烷基或(二-C₁-C₄-烷基
氨基)-(C₁-C₄)-烷基，和

20 - G¹⁴ 表示氢原子或卤原子、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-一羟基烷基、
C₂-C₄-多羟基烷基、(C₁-C₄)-烷氧基-(C₁-C₄)-烷基、C₁-C₄-氨基烷基或
C₁-C₄-氰基烷基，

- G¹⁵ 表示氢、C₁-C₄-烷基、C₁-C₄-一羟基烷基、C₂-C₄-多羟基
烷基、苯基或苄基，和

25 - G¹⁶ 表示氢原子或卤原子。

根据本发明，在式(E3)中使用的取代基的定义类似于上述陈述。

30 优选的式(E3)的对氨基苯酚特别是对氨基苯酚、N-甲基-对氨基苯
酚、4-氨基-3-甲基-苯酚、4-氨基-3-氟苯酚、2-羟基甲基氨基-4-氨基-

5 苯酚、4-氨基-3-羟基甲基苯酚、4-氨基-2-(2-羟基乙氧基)-苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟基甲基苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基-苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚、4-氨基-2-(β -羟基乙基-氨基甲基)-苯酚、4-氨基-2-氟苯酚、4-氨基-2-氯苯酚、2,6-二氯-4-氨基苯酚、4-氨基-2-((二乙基氨基)甲基)苯酚及其生理上可接受的盐。

对优选的式(E3)化合物是对氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚和4-氨基-2-((二乙基氨基)甲基)苯酚。

10 此外显色剂组分可以选自邻氨基苯酚和其衍生物，例如2-氨基-4-甲基苯酚或2-氨基-4-氯苯酚。

15 另外，显色剂组分也可以选自杂环族的显色剂组分，例如吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡唑衍生物、吡唑-嘧啶衍生物和其生理上可接受的盐。

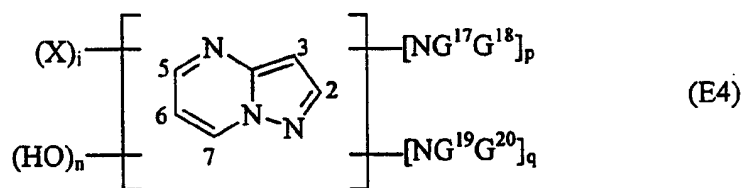
20 优选的吡啶衍生物特别是在专利 GB1 026 978 和 GB1 153 196 中描述的化合物，例如2,5-二氨基吡啶、2-(4-甲氧基苯基)氨基-3-氨基-吡啶、2,3-二氨基-6-甲氧基-吡啶、2-(β -甲氧基乙基)氨基-3-氨基-6-甲氧基-吡啶和3,4-二氨基-吡啶。

25 优选的嘧啶衍生物特别是在德国专利 DE 2 359 399、日本公开说明书 JP 02019576 A2 或在公开申请 WO 96/15765 中描述的化合物，例如2,4,5,6-四氨基嘧啶、4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶、2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶、2-二甲基氨基-4,5,6-三氨基嘧啶、2,4-二羟基-5,6-二氨基嘧啶和2,5,6-三氨基嘧啶。

30 优选的吡唑衍生物特别是在专利 DE 3 843 892、DE 4 133 957 和专利申请 WO 94/08969、WO94/08970、EP-740931 和 DE 195 43 988 中描述的化合物，例如4,5-二氨基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(β -羟

基乙基)吡唑、3,4-二氨基吡唑、4,5-二氨基-1-(4'-氯苄基)吡唑、4,5-二氨基-1,3-二甲基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-苄基吡唑、4,5-二氨基-1-甲基-3-苄基吡唑、4-氨基-1,3-二甲基-5-胍基吡唑、1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(β -羟基乙基)-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-(4'-甲氧基苄基)-吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟基甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑、4-氨基-5-(2-氨基乙基)氨基-1,3-二甲基吡唑、3,4,5-三氨基吡唑、1-甲基-3,4,5-三氨基吡唑、3,5-二氨基-1-甲基-4-甲基氨基吡唑和 3,5-二氨基-4-(β -羟基乙基)氨基-1-甲基吡唑。

优选的吡唑-嘧啶衍生物特别是下式(E4)的吡唑并[1,5-a]-嘧啶和，如果存在互变异构平衡时，其互变异构体形式：



其中：

- G^{17} 、 G^{18} 、 G^{19} 和 G^{20} 相互独立地表示氢原子， C_1 - C_4 -烷基，芳基， C_1 - C_4 -羟基烷基， C_2 - C_4 -多羟基烷基， $(C_1$ - C_4)-烷氧基- $(C_1$ - C_4)-烷基，可选择地被乙酰基-酰脲基或磺酰基保护的 C_1 - C_4 -氨基烷基， $(C_1$ - C_4)-烷基氨基- $(C_1$ - C_4)-烷基，二- $[(C_1$ - C_4)-烷基]- $(C_1$ - C_4)-氨基烷基，所述二烷基基团可选择地构成 5 或 6 元碳环或杂环， C_1 - C_4 -羟基烷基或二- $(C_1$ - C_4)-[羟基烷基]- $(C_1$ - C_4)-氨基烷基，

- X 基团相互独立地表示氢原子、 C_1 - C_4 -烷基、芳基、 C_1 - C_4 -羟基烷基、 C_2 - C_4 -多羟基烷基、 C_1 - C_4 -氨基烷基、 $(C_1$ - C_4)-烷基氨基- $(C_1$ - C_4)-烷基、二- $[(C_1$ - C_4)-烷基]- $(C_1$ - C_4)-氨基烷基，所述二烷基基团可选择地构成 5 或 6 元碳环或杂环， C_1 - C_4 -羟基烷基或二- $(C_1$ - C_4 -羟基烷基)-氨

基烷基、氨基、 C_1 - C_4 -烷基或二- $(C_1$ - C_4 -羟基烷基)-氨基烷基、卤素原子、羧酸基或磺酸基，

- 5
- i 表示值 0、1、2 或 3，
 - p 表示值 0 或 1，
 - q 表示值 0 或 1，和
 - n 表示值 0 或 1，

前提条件是，

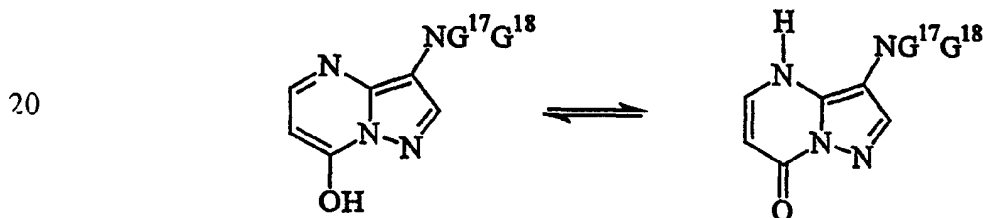
- 10
- $p+q$ 的总和不等于 0，
 - 当 $p+q$ 等于 2 时，n 是 0，和基团 $NG^{17}G^{18}$ 和 $NG^{19}G^{20}$ 位于(2, 3); (5, 6); (6, 7); (3, 5)或(3, 7)位。

- 当 $p+q$ 等于 1 时，n 是 1，和基团 $NG^{17}G^{18}$ (或 $NG^{19}G^{20}$)和基团 OH 位于(2, 3); (5, 6); (6, 7); (3, 5)或(3, 7)位。

根据本发明在式(E4)中使用的取代基的定义类似于上述陈述。

15

当上述式(E4)的吡唑并[1,5-a]-嘧啶具有位于环体系的 2、5 或 7 位上的羟基时，存在例如下列反应流程表示的互变异构平衡：



特别地需提及的上述式(E4)的吡唑并[1,5-a]-嘧啶是：

- 25
- 吡唑并[1,5-a]-嘧啶-3,7-二胺；
 - 2,5-二甲基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-3,7-二胺；
 - 吡唑并[1,5-a]-嘧啶-3,5-二胺；
 - 2,7-二甲基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-3,5-二胺；
 - 3-氨基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-7-醇；
 - 3-氨基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-5-醇；
 - 30
 - 2-(3-氨基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-7-基氨基)-乙醇；

- 2-(7-氨基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-3-基氨基)-乙醇;
 - 2-[(3-氨基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-7-基)-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇;
 - 5 醇;
 - 2-[(7-氨基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-3-基)-(2-羟基-乙基)-氨基]-乙醇;
 - 醇;
 - 5,6-二甲基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-3,7-二胺;
 - 2,6-二甲基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-3,7-二胺;
 - 2,5,N7,N7-四甲基吡唑并[1,5-a]-嘧啶-3,7-二胺;
- 以及其生理上可接受的盐和, 如果存在互变异构平衡时, 其互变异构体。

10

上述式(E4)的吡唑并[1,5-a]-嘧啶可以如公开文献中所述从氨基吡唑或从胍出发通过环化反应来制备。

15

此外, 本发明的成形体可以包括至少原子成色剂组分。该成色剂组分可以与至少一种显色剂组分组合使用, 也可以单独使用。

20

所用的成色剂组分一般是间苯二胺衍生物、萘酚、间苯二酚和间苯二酚衍生物、吡唑啉酮和间氨基苯酚衍生物。特别适合的成色剂组分是1-萘酚、1,5-、2,7-和1,7-二羟基萘、5-氨基-2-甲基苯酚、间氨基苯酚、间苯二酚、间苯二酚单甲醚、间苯二胺、1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮、2,4-二氯-3-氨基苯酚、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、2-氯代间苯二酚、4-氯代间苯二酚、2-氯-6-甲基-3-氨基苯酚、2-氨基-3-羟基吡啶、2-甲基间苯二酚、5-甲基间苯二酚和2-甲基-4-氯-5-氨基苯酚。

25

本发明优选的成色剂组分是:

30

-间氨基苯酚和其衍生物, 例如5-氨基-2-甲基苯酚、3-氨基-2-氯-6-甲基苯酚、2-羟基-4-氨基苯氧基乙醇、2,6-二甲基-3-氨基苯酚、3-三氟乙酰氨基-2-氯-6-甲基苯酚、5-氨基-4-氯-2-甲基苯酚、5-氨基-4-甲氧基-2-甲基苯酚、5-(2'-羟基乙基)-氨基-2-甲基苯酚、3-(二乙基氨基)-

- 苯酚、N-环戊基-3-氨基苯酚、1,3-二羟基-5-(甲基氨基)苯、3-(乙基氨基)-4-甲基苯酚和2,4-二氯-3-氨基苯酚，
- 邻氨基苯酚和其衍生物，
- 间二氨基苯和其衍生物，例如2,4-二氨基苯氧基乙醇、1,3-双-(2,4-二氨基苯氧基)-丙烷、1-甲氧基-2-氨基-4-(2'-羟基乙氨基)苯、1,3-双-(2,4-二氨基苯基)-丙烷、2,6-双-(2-羟基乙氨基)-1-甲基苯和1-氨基-3-双-(2'-羟基乙基)-氨基苯，
- 邻二氨基苯和其衍生物，例如3,4-二氨基苯甲酸和2,3-二氨基-1-甲基苯，
- 10 -二-或三羟基苯衍生物，例如间苯二酚、间苯二酚一甲基醚、2-甲基间苯二酚、5-甲基间苯二酚、2,5-二甲基间苯二酚、2-氯间苯二酚、4-氯间苯二酚、连苯三酚和1,2,4-三羟基苯等，
- 吡啶衍生物，例如2,6-二羟基吡啶、2-氨基-3-羟基吡啶、2-氨基-5-氯-3-羟基吡啶、3-氨基-2-甲氨基-6-甲氧基吡啶、2,6-二羟基-3,4-二甲基吡啶、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、2,6-二氨基吡啶、2,3-二氨基-6-甲氧基吡啶和3,5-二氨基-2,6-二甲氧基吡啶，
- 15 -萘衍生物，例如1-萘酚、2-甲基-1-萘酚、2-羟基甲基-1-萘酚、2-羟基乙基-1-萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、1,8-二羟基萘、2,7-二羟基萘和2,3-二羟基萘，
- 20 -吗啉衍生物，例如6-羟基苯并吗啉和6-氨基苯并吗啉，
- 喹啉衍生物，例如6-甲基-1,2,3,4-四氢喹啉，
- 吡唑衍生物，例如1-苯基-3-甲基吡唑-5-酮，
- 吲哚衍生物，例如4-羟基吲哚、6-羟基吲哚和7-羟基吲哚。
- 嘧啶衍生物，例如4,6-二氨基嘧啶、4-氨基-2,6-二羟基嘧啶、2,4-二氨基-6-羟基嘧啶、2,4,6-三羟基嘧啶、2-氨基-4-甲基嘧啶、2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶和4,6-二羟基-2-甲基嘧啶，或
- 25 -亚甲二氧基苯衍生物，例如1-羟基-3,4-亚甲二氧基苯、1-氨基-3,4-亚甲二氧基苯和1-(2-羟基乙基)-氨基-3,4-亚甲二氧基苯。
- 30 特别优选的成色剂组分是1-萘酚、1,5-、2,7-和1,7-二羟基萘、3-

氨基苯酚、5-氨基-2-甲基苯酚、2-氨基-3-羟基吡啶、间苯二酚、4-氯间苯二酚、2-氯-6-甲基-3-氨基苯酚、2-甲基间苯二酚、5-甲基间苯二酚、2,5-二甲基间苯二酚和2,6-二羟基-3,4-二甲基吡啶。

5 氧化染料前体或直接染料不必分别是单一的化合物。更确切的，由于生产单个染料的方法的结果本发明的毛发染色剂中可存在小量的其他组分，只要这些其他组分对染色结果不起负作用，或因其他原因而不一定必须被排除，例如有毒性。

10 就本发明的毛发染色剂和染色配方中适合使用的染料而言，也请参考Ch.Zviak 的著作，头发护理科学(The Science of Hair Care),第7章(第248-250页; 直接染料)和第8章 (第264-267页; 氧化染料前体)，刊登在“皮肤学”(“Dermatology”)系列丛书第7卷(编辑.: Ch. Culnan 和 H. Maibach) , Verlag Marcel Dekker Inc., New York,Basle,1986, 并参考“欧洲化妆品原料目录”(“Europaeische Inventar der Kosmetik Rohstoffe”),
15 由 Europaeischen Gemeinschaft 出版，Bundesverband Deutcher Industrie-und Handelsunternehmen fuer Arzneimittel, Reformwaren und Koerperpflegemittel e.V.(德国药品、保健品和身体防护用品工商企业联合会),Mannheim 供应光盘。

20 在本发明的组合物中氧化染料前体的含量优选是0.01至20重量%，更优选是0.5至5重量%，在每种情况下以组合物的总量计算。

25 本发明的成形体除了染料前体外，还含有以便进一步改变色调的直接染料。这些通常选自硝基苯二胺、硝基氨基苯酚、偶氮染料、葱醌或靛酚的染料。优选的直接染料是已有国际通用名称或商品名的已知化合物：HC黄2、HC黄4、HC黄5、HC黄6、碱性黄57、HC橙1、分散橙3、HC红1、HC红3、HC红13、HC红BN、碱性红76、HC兰2、HC兰12、分散兰3、碱性兰7、碱性兰26、碱性兰99、HC紫1、分散紫1、
30 分散紫4、碱性紫2、碱性紫14、酸性紫43、分散黑9、酸性黑52、碱

性棕16和碱性棕17, 以及1,4-双-(β -羟乙基)-氨基-2-硝基苯、3-硝基-4-(β -羟乙基)-氨基苯酚、4-氨基-2-硝基二苯胺-2'-羧酸、6-硝基-1, 2, 3, 4-四氢喹啉、2-羟基-1,4-萘醌、羟乙基-2-硝基甲苯胺、苦氨酸、2-氨基-6-氯-4-硝基苯酚、4-乙氨基-3-硝基苯甲酸和2-氯-6-乙氨基-1-羟基-4-硝基苯。根据此实施方案本发明组合物含直接染料

5 的量优选0.01-20wt %，基于总染色剂的量计算。

此外, 本发明的染色剂也可含天然染料, 诸如散沫花红、散沫花中灰、散沫花黑、春黄菊花、檀香木、黑茶、黑桉木皮、鼠尾草、苏木、茜草根、儿茶、雪松和紫草根。

10

促溶剂

在本发明优选的实施方案中, 本发明的成形体包括促溶剂。术语促溶剂在这里包括产生气体的组分、预制并包封的气体、崩解助剂以及它们的混合物。

15

在本发明的实施方案中, 使用产生气体的组分作为促溶剂。这些组分在与水接触时相互反应, 就地形成在片形体中产生压力的气体, 该压力使片形体崩解为更小的颗粒。这种体系的实例是适合的酸和碱的特定组合。优选 pK_a 值是1.0至6.9的一元、二元或三元酸。优选的酸是柠檬酸、苹果酸、马来酸、丙二酸、衣康酸、酒石酸、草酸、戊二酸、谷氨酸、乳酸、富马酸、乙醇酸以及其混合物。特别优选的是柠檬酸, 最优选的是使用颗粒状的柠檬酸, 其中颗粒的直径小于1000微米, 特别是小于700微米, 最优选是小于400微米。其它适合的酸是分子量是2000至200 000的丙烯酸、马来酸、甲基丙烯酸或衣康酸的均聚物或共聚物。特别优选的是丙烯酸的均聚物以及丙烯酸与马来酸的共聚物。本发明优选的碱是碱金属硅酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐以及它们的混合物。偏硅酸盐、碳酸氢盐和碳酸盐是特别优选的, 最优选碳酸氢盐。特别优选的是颗粒直径小于1000微米, 特别是小于700, 最优选是小于400微米的颗粒状碳酸氢盐。上述碱的钠或钾盐是特别优选

20

25

30

的。这些产生气体的组分在本发明染色成形体中的含量优选是至少10重量%，特别是至少20重量%。

5 在本发明另一实施方案中，预制或包封气体，这样在成形体开始溶解时，开始出现气体并进一步加速溶解。适合的气体的实例是空气、二氧化碳、N₂O、氧气和/或其它无毒、不燃烧的气体。

10 在本发明的第三即特别优选的实施方案中在成形体中加入崩解助剂(所谓的成形体崩解助剂)作为促溶剂以缩短崩解时间。术语成形体崩解助剂或崩解加速剂根据Roempp(第9版，第6卷，第4440页)和Voigt《制药技术手册》(Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie)(第6版，1987，第182至184页)应理解为有助于成形体在水或胃液中快速崩解或使药物释放成可吸收形式的辅助剂。

15 由于这些物质在水进入时增大它们的体积(溶胀)的作用，它们被称作崩解助剂。溶胀的崩解助剂例如是合成聚合物如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或天然聚合物或改性的天然产物如纤维素和淀粉及其衍生物、藻酸盐或酪蛋白衍生物。

20 在本发明的范围中崩解助剂优选是纤维素基的崩解助剂，所以优选的成形体包括以成形体的总量计含量是0.5至50重量%，优选3至30重量%的这种纤维素基崩解助剂。纯的纤维素具有经验组成式(C₆H₁₀O₅)_n和表示纤维素二糖的β-1,4-聚缩醛，在这方面它由二个分子葡萄糖组成。因此合适的纤维素由约500至5000葡萄糖单元组成，所以其平均摩尔量是50,000至500,000。在本发明中可使用的纤维素崩解助剂是通过聚合物类似物反应由纤维素获得的纤维素衍生物。因此，这些化学改性的纤维素包括例如由酯化或醚化反应获得的，其中羟基-氢原子被取代的产物。同样其中羟基被不经氧原子键合的官能团代替的纤维素也可以作为纤维素衍生物使用。这类纤维素衍生物例如是碱金属纤维素、羧基甲基纤维素(CMC)、纤维素酯和纤维素醚以及

25

30

氨基纤维素。上述纤维素衍生物优选不作为单一的崩解助剂使用，而是以与纤维素的混合物使用。在该混合物中纤维素衍生物的含量优选低于 50 重量%，特别优选低于 20 重量%，以纤维素基崩解助剂计。特别优选使用纯的无纤维素衍生物的纤维素作为崩解助剂。

5

作为崩解助剂使用的纤维素优选不以细分散的形式使用，而是在与待压制的预混合物混合之前加工成更粗的形式，例如造粒或压实。这样的崩解助剂的颗粒尺寸大部分高于 200 微米，优选至少 90 重量%在 300 至 1600 微米之间，特别是至少 90 重量%的颗粒尺寸在 400 至 1200 微米之间。本发明的崩解助剂例如在商业上可以由 Rettenmaier 以商品名 Arbocel®获得。优选的崩解助剂例如是 Arbocel® TF-30-HG。

10

可以使用微晶纤维素作为纤维素基崩解助剂或者这种组成的组分。微晶纤维素是通过纤维素在这样的条件下部分水解获得的，即该条件仅使纤维素的无定形部分(纤维素总量的约 30%)受损伤并完全溶解，而结晶部分(约 70%)未受到损坏。通过水解产生的微细纤维素的随后离解形成微晶纤维素，其初始颗粒尺寸是约 5 微米，优选复合成平均颗粒尺寸是 200 微米的颗粒。适合的微晶纤维素例如在商业上可以商品名 Avicel®获得。

15

20

根据本发明，成形体的加速溶解也可以通过成形体的其他组分的预造粒来实现。

其它组分

25

除了上述成分外，本发明的成形体也可含这类制剂中所有已知的活性物质、添加剂和助剂。在许多情况中，成形体至少含一种表面活性剂，这里阴离子和两性离子的、两性的、非离子的和阳离子表面活性剂在原则上都是适合的。但在许多情况中，发现从阴离子、两性离子或非离子表面活性剂中选择表面活性剂是有利的。

适合于本发明制剂的阴离子表面活性剂是适合用于人体上的任何阴离子表面活性物质。这类物质的特征是有水溶性的阴离子基团，诸如羧酸根、磺酸根、硫酸根或磷酸根基团，和一个含约 10-22 个碳原子的亲油烷基。另外，在分子中也可存在乙二醇或聚乙二醇醚基、酯、醚和酰胺基团以及羟基。下面是适合的阴离子表面活性剂，分别是钠、钾和铵盐形式和在烷醇基中含 2 或 3 个碳原子的一、二和三烷醇铵盐形式：

- 含 10-22 个碳原子的直链脂肪酸(皂)，
 - 式 $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ (其中 R 是含 10-22 个碳原子的直链烷基，X=0 或 1-16)的醚羧酸，
 - 酰基中含 10-18 个碳原子的酰基肌氨酸化合物，
 - 酰基中含 10-18 个碳原子的酰基牛磺酸化合物，
 - 酰基中含 10-18 个碳原子的酰基羟乙磺酸盐化合物，
 - 烷基中含 8-18 个碳原子的磺基琥珀酸的单-和二烷基酯，和烷基中含 8-18 个碳原子和含 1-6 个氧乙基的磺基琥珀酸单烷基聚氧乙基酯，
 - 含 12-18 个碳原子的直链烷磺酸盐，
 - 含 12-18 个碳原子的直链 α -烯烴磺酸盐，
 - 含 12-18 个碳原子的脂肪酸的 α -磺基脂肪酸甲酯，
 - 式 $R-O-(CH_2-CH_2O)_xSO_3H$ (其中 R 最好是含 10-18 个碳原子的直链烷基；X=0 或 1-12)的烷基硫酸盐和烷基聚乙二醇醚硫酸盐，
 - 根据 DE-A-37 25 030 的表面活性羟基磺酸盐混合物，
 - 根据 DE-A-37 23 354 的硫酸化羟烷基聚乙烯和/或羟基亚烷基丙二醇醚，
 - 根据 DE-A-39 26 344 的含 12-24 个碳原子和 1-6 个双键的不饱和脂肪酸的磺酸盐，
 - 2-15 个左右环氧乙烷和/或环氧丙烷分子与含 8-22 个碳原子的脂肪醇的加成产物的酒石酸和柠檬酸的酯。
- 优选的阴离子表面活性剂是烷基中含 10-18 个碳原子和分子中最

多含 12 个乙二醇醚基的烷基硫酸盐、烷基聚乙二醇醚硫酸盐和醚羧酸，特别是饱和的、更特别是不饱和的 C_{8-22} 羧酸(诸如油酸、硬脂酸、异硬脂酸和棕榈酸)的盐。

5 非离子表面活性剂含有，例如多元醇基，聚亚烷基二醇醚基或多元醇基和聚乙二醇醚基的组合作为亲水基团。这样的化合物的实例是：

- 2-30 摩尔环氧乙烷和/或 0-5 摩尔环氧丙烷在含 8-22 个碳原子的直链脂肪醇、含 12-22 个碳原子的脂肪酸和在烷基上含 8-15 个碳原子的烷基苯酚上的加成产物，

10

- 1-30 摩尔的环氧乙烷与甘油的加成产物的 C_{12-22} 脂肪酸单酯和二酯，

- C_{8-22} 烷基单-和低聚糖苷和它们的乙氧基化同类物，

- 5-60 摩尔环氧乙烷与蓖麻油和氢化蓖麻油的加成产物，

15

优选的非离子表面活性剂是通式 $R^1O-(Z)_x$ 表示的烷基多苷。这些化合物例如以商品名 Plantacare®由 Henkel 获得，并且其特征是具有下列参数。

20

烷基 R^1 包括 6 至 22 个碳原子并是直链的或支链的。优选是直链的伯烷基在 2 位上甲基支化的脂族基团。这样的烷基例如是 1-辛基、1-癸基、1-月桂基、1-肉豆蔻基、1-鲸蜡基和硬脂酰基。特别优选的是 1-辛基、1-癸基、1-月桂基、1-肉豆蔻基。在使用“氧代醇”作为原料时，主要生成在烷基链中具有奇数碳原子的化合物。

25

根据本发明可使用的烷基多苷例如只包括一定的烷基 R^1 。通常这些化合物是从天然脂肪和油或矿物油出发制备的。在这种情况下存在作为烷基 R 的相应于起始化合物或相应于这些化合物的各自加工的混合物。

30

特别优选的是这些烷基多苷，其中 R^1

- 基本上由 C₈-C₁₀-烷基组成,
- 基本上由 C₁₂-C₁₄-烷基组成,
- 基本上由 C₈-C₁₆-烷基组成或
- 基本上由 C₁₂-C₁₆-烷基组成。

5

作为糖组分 Z 可以使用任意的单糖或低聚糖。通常使用具有 5 或 6 个碳原子的糖和相应的低聚糖。这样的糖例如是葡萄糖、果糖、半乳糖、阿糖、核糖、木糖、来苏糖、阿洛糖、阿卓糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖、塔罗糖和蔗糖。优选的糖组分是葡萄糖、果糖、半乳糖、阿糖和蔗糖；葡萄糖是特别优选的。

10

本发明使用的烷基多苷在片断中包括 1.1 至 5 糖单元。x-值是 1.1 至 1.6 的烷基多苷是优选的。最优选的是其中 x 是 1.1 至 1.4 的烷基多苷。

15

烷基糖苷除其表面活性剂作用外同样也起改善香料组分在头发上的固定作用。对于这种情况，希望在头发处理之后香精油在头发上充分发挥作用，本领域专业人员优选动用这类物质作为本发明制剂的其它成分。本发明特别优选的烷基葡糖苷是市售产品 Plantacare® 1200G。

20

根据本发明也可以使用提及的烷基多苷的烷氧基化同系物。这些同系物每一烷基糖苷单元平均包括最多达 10 环氧乙烷和/或环氧丙烷单元。

25

此外，特别地使用两性离子表面活性剂作为辅助表面活性剂。两性离子表面活性剂是那些分子中含至少一个季铵基和至少一个-COO⁻或-SO₃⁻基团的表面活性剂。特别适合的两性离子表面活性剂是所谓的甜菜碱型表面活性剂，诸如 N-烷基-N,N-二甲基甘氨酸铵，例如椰油烷基二甲基甘氨酸铵，N-酰基氨基丙基-N,N-二甲基甘氨酸铵，例如椰油酰基氨基丙基二甲基甘氨酸铵，2-烷基-3-羧甲基-3-羟乙基咪唑啉以

30

及椰子酰基氨基乙基羟乙基羧甲基甘氨酸盐，在各种情况下，烷基和酰基含 8-18 个碳原子。一个优选的两性离子表面活性剂是以 Cocamidopropyl Betaine 的 INCI 名而知名的脂肪酸酰胺衍生物。

5 同样两性表面活性剂也特别适合于作为辅助表面活性剂。两性表面活性剂是那些分子中除 C₈₋₁₈ 烷基或酰基外还含有至少一个游离氨基和至少一个-COOH 或-SO₃H 基并能形成内盐的表面活性化合物。适合的两性表面活性剂的实例是在烷基中分别含 8-18 个左右碳原子的 N-烷基甘氨酸、N-烷基丙酸、N-烷基氨基丁酸、N-烷基亚氨基二丙酸、
10 N-羟乙基-N-烷基酰氨基丙基甘氨酸、N-烷基牛磺酸、N-烷基肌氨酸、2-烷基氨基丙酸和烷基氨基乙酸。特别优选的两性表面活性剂是 N-椰油烷基氨基丙酸盐、椰油酰基氨基乙基氨基丙酸盐和 C₁₂₋₁₈ 酰基肌氨酸。

15 根据本发明特别地使用季铵化合物、季铵酯(esterquat)和酰氨基胺这类化合物作为阳离子表面活性剂。

优选的季铵化合物是卤化铵类，特别是其氯化物和溴化物，诸如烷基三甲基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵和三烷基甲基氯化铵，例如
20 十六烷基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、月桂基二甲基氯化铵、月桂基二甲基苄基氯化铵和三鲸蜡基甲基氯化铵，以及以 INCI 名称为 Quaternium-27 和 Quaternium-83 的咪唑鎓盐化合物。上述表面活性剂的长烷基链优选具有 10 至 18 个碳原子。

25 季铵酯化合物是已知的不但包括至少一个酯官能团而且包括至少一个季铵基团作为结构元素的物质。优选的季铵酯化合物是脂肪酸与三乙醇胺的季铵化的酯盐、脂肪酸与二乙醇烷基胺的季铵化的酯盐，和脂肪酸与 1,2-二羟丙基二烷基胺的季铵化的酯盐。这样的产品例如以商名 Stepantex®、Dehyquart®和 Armocare®大量销售。这样的季铵酯
30 化合物的实例是产品 Armocare® VGH-70(N,N-双(2-棕榈酰氧基乙基)二

甲基氯化铵)以及 Dehyquart[®] F-75 和 Dehyquart[®] AU-35。

5 烷基酰氨基胺通常是通过天然或合成的脂肪酸和脂肪酸片断与二烷基氨基胺的酰胺化制备的。这类物质中特别适合本发明的化合物是在商业上以商品名 Tego Amid[®]S 18 得到的硬脂酰氨基丙基二甲基胺。

本发明使用的其它阳离子表面活性剂是季铵化的蛋白质水解产物。

10 按本发明适合使用的还有阳离子硅油，诸如市场供应产品 Q2-7224(生产厂商：Dow Corning, 一种稳定的三甲基甲硅烷基 amodimethicone), Dow Corning 929 Emulsion (含羟氨基改性的聚硅氧烷，也称作 Amodimethicone), SM-2059 (生产厂商：General Electric), SLM-55067 (生产厂商：Wacker) 和 Abil[®]-Quat 3270 和 3272 (生产厂
15 商：Th. Goldschmidt; 二季化聚二甲基硅氧烷, Quaternium-80)。

适合于用作阳离子表面活性剂的季铵糖衍生物的实例是市场供应的产品 Glucquat[®] 100 (INCI 名词汇编：Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride)。

20

用作表面活性剂的含烷基的化合物可以是单一的化合物。但一般优选这些化合物是从天然植物或动物原料生产的，所以得到的是根据特定的原料而有不同烷基链长的混合物。

25

代表环氧乙烷和/或环氧丙烷与脂肪醇的加成产物的表面活性剂或这些加成产物的衍生物可以是具有“正常”同系物分布的产物或具有窄同系物分布的产物。具有“正常”同系物分布的产物是用碱金属、碱金属氢氧化物或碱金属醇盐作为催化剂在脂肪醇和环氧烷烃的反应中得到的同系物混合物。对比之下，窄同系物分布是当例如用水滑石
30 (Hydrotalcite)、醚羧酸的碱土金属盐、碱土金属的氧化物、氢氧化物

或醇盐作为催化剂得到的。使用具有窄同系物分布的产物是有利的。

此外，本发明的成形体优选还包括选自阳离子表面活性剂、阳离子聚合物、烷基酰氨基胺、芳香油、植物油和合成油的调理活性物质。
5 关于阳离子表面活性剂参阅上述实例。

调理活性物质优选是阳离子聚合物。其通常是包括季胺化氮原子(例如以铵基团的形式)的聚合物。

10 优选的阳离子聚合物例如是

-季铵化纤维素衍生物,例如在商业上以商品名 Celquat®和 Polymer JR®获得的。化合物 Celquat®H 100、Celquat®L 200 和 Polymer JR®400 是优选的季铵化纤维素衍生物。

15 -聚合的二甲基二烯丙基铵盐和其与丙烯酸的共聚物以及丙烯酸和甲基丙烯酸的酯和酰胺。在商业上可以商品名 Merquat® 100(聚(二甲基二烯丙基氯化铵))、Merquat 550®(二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺-共聚物)和 Merquat®280(二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酸-共聚物)获得的产品是这种阳离子聚合物的实例。

20 -乙烯吡咯烷酮与丙烯酸和甲基丙烯酸的二烷基氨基酯的季铵化衍生物的共聚物,例如用二乙基硫酸酯季铵化的乙烯吡咯烷酮-甲基丙烯酸二甲基氨基酯共聚物。这样的化合物在商业上可以商品名 Gafquat® 734 和 Gafquat® 755 获得。

25 -乙烯吡咯烷酮-氯化 N-甲基咪唑啉鎓共聚物,例如其以商品名 Luviquat®供给。

-季铵化聚乙烯醇

30 以及下述商品名的聚合物:

- 5 -Polyquaternium 2,
 -Polyquaternium 17,
 -Polyquaternium 18, 和
 -Polyquaternium 27, 在聚合物主链中具有季铵化氮原子的聚合
物。

特别优选是四组最初提及的阳离子聚合物, 最优选的是 Polyquaternium -2、Polyquaternium-10 和 Polyquaternium-22。

- 10 此外适合作为调理活性物质的是硅油, 特别是二烷基-和烷基芳
基硅氧烷, 例如二甲基聚硅氧烷和甲基苯基聚硅氧烷, 以及其烷氧基
化和季铵化类似物。这种聚硅氧烷的实例是由 Dow Corning 以商品名
DC 190、DC 200、DC 344、DC 345 和 DC 1401 销售的产品, 以及市
15 场供应产品 Q2-7224(生产厂商: Dow Corning, 一种稳定的三甲基甲硅
烷基 amodimethicone)、Dow Corning® 929 乳液(含羟氨基改性的聚硅
氧烷, 也称作 Amodimethicone)、SM-2059 (生产厂商: General Electric)、
SLM-55067 (生产厂商: Wacker) 和 Abil®-Quat 3270 和 3272 (生产厂
商: Th. Goldschmidt; 二季铵化聚二甲基硅氧烷, Quaternium-80)。

- 20 同样可以使用石蜡油、合成制备的低聚烯烃以及植物油如大豆
油、向日葵籽油、橙油、扁桃油、麦芽油和核桃仁油。

同样适合的头发调理化合物是磷脂, 例如大豆卵磷脂、鸡蛋卵磷
脂和脑磷脂。

25

此外, 本发明使用的制剂优选包括至少一种油组分。

- 30 本发明适合的油组分原则上是所有不溶于水的油和脂肪以及其与
固体石蜡和蜡的混合物。根据本发明在 20℃下在水中的溶解度低于 0.1
重量%的这些物质被定义为不溶于水的。

优选的油组分是植物油。这类油的实例是向日葵籽油、橄榄油、大豆油、菜籽油、扁桃油、霍霍巴油、橙油、麦芽油、核桃仁油和可可油的液体部分。

5

同样其他的甘油三酯如牛油脂的液体部分以及合成甘油三酯油也是适合。

10 根据本发明其它特别优选作为油组分的化合物是液体石蜡油和合成烃以及总共具有 12 至 36 个碳原子，特别 12 至 24 个碳原子的二正烷基醚，例如二正辛醚、二正癸醚、二正壬醚、二正十一碳烷基醚、二正十二碳烷基醚、正己基正辛醚、正辛基正癸醚、正癸基正十一碳烷基醚、正十一烷基正十二碳烷基醚和正己基正十一碳烷基醚以及二叔丁醚、二异戊醚、二-3-乙基癸醚、叔丁基正辛醚、异戊基正辛醚和
15 2-甲基-戊基正辛醚。作为市售产品获得的化合物 1,3-二-(2-乙基己基)-环己烷(Cetiol[®]S)和二正辛醚(Cetiol[®]OE)是优选的。

20 本发明还可使用的油组分是脂肪酸酯和脂肪醇酯。优选是脂肪酸与具有 3 至 24 个碳原子的醇的单酯。这类物质是具有 6 至 24 个碳原子的脂肪酸的酯化产物，这些酸例如己酸、辛酸、2-乙基己酸、正亮氨酸、月桂酸、异十三烷酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、反油酸、岩芹酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、花生酸、顺 9-二十碳烯酸、山嵛酸和芥酸以及其工业混合物，例如在天然脂肪和油的加压裂解时，在来自不饱和脂肪酸的 Roelen 的羰基合成法或二
25 聚反应时醛与醇的氧化反应时产生的混合物，所述的醇例如是异丙醇、己醇、辛醇、2-乙基己醇、癸醇、月桂醇、异十三烷醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、棕榈油醇、十八烷醇、异十八烷醇、油醇、反油醇、岩芹醇、亚油醇、亚麻醇、9, 11, 13-十八烯醇、花生醇、顺-9-二十烯醇、山嵛醇、芥醇和巴西烯醇以及它们的工业混合物，其例如是在基
30 于脂肪和油的工业甲酯或来自 Roelen 羰基合成法的醛的高压氢化时以

及在不饱和脂肪醇的二聚反应时作为单体馏份产生的。本发明特别适合于肉豆蔻酸异丙酯、异壬酸-C16-18 烷基酯(Cetiol® SN)、硬脂酸-2-乙基己酯(Cetiol® 868)、油酸十六烷基酯、甘油三辛酸酯、椰油脂肪醇癸酸酯/辛酸酯和硬脂酸正丁基酯。

5

此外，本发明可使用的油组分还可以是二羧酸酯例如己二酸二正丁酯、己二酸二-(2-乙基己基)酯、琥珀酸二-(2-乙基己基)酯和 acelaat 二异十三烷基酯，以及二元醇酯如二油酸乙二醇酯、二异十三酸乙二醇酯、二(2-乙基己酸)丙二醇酯、二异硬脂酸丙二醇酯、二壬酸丙二醇酯、二异硬脂酸丁二醇酯和二辛酸新戊二醇酯，混合酯如二乙酰甘油一硬脂酸酯也是可以的。

10

最后也可以使用具有 8 至 22 个碳原子的脂肪醇作为本发明的活性油组分。脂肪醇可以是饱和的或不饱和的，直链或支链的。在本发明中可使用的例如是癸醇、辛醇、辛烯醇、十二烷醇、癸烯醇、辛二烯醇、十二碳二烯醇、癸二烯醇、油醇、顺式二十二碳烯醇、蓖麻醇、十八烷醇、异十八烷醇、鲸蜡醇、月桂醇、肉豆蔻醇、花生醇、辛醇、癸醇、亚油醇、亚麻醇和山嵛醇，以及它们的 Gueret 醇，其中这些列举是举例的和非限制性的。然而脂肪醇优选来源于天然脂肪酸，其中通常是从通过还原反应从分离脂肪酸的酯开始的。本发明同样可以使用天然存在的甘油三酯如牛油酯、棕榈油、花生油、菜籽油、棉籽油、豆油、向日葵籽油和亚麻油的酯，或通过还原或由与相应醇进行酯交换产生的脂肪酸酯获得的脂肪醇馏份以及不同脂肪醇的混合物。

15

20

在本发明的成形体中，油组分的含量优选是 0.05 至 10 重量%，特别是 0.1 至 2 重量%。

25

在本发明优选的实施方案中，在成形体溶解在水中时形成一种凝胶。对此，可以在成形体中加入增稠剂，诸如琼脂、瓜耳胶、藻酸盐、黄原胶、阿拉伯胶、刺梧桐树胶、角豆粉、亚麻子胶、葡聚糖、纤维

30

素衍生物，例如甲基纤维素、羟烷基纤维素和羧甲基纤维素、淀粉和其衍生物，诸如直链淀粉、支链淀粉和糊精、粘土膨润土、硅酸盐，例如以商品名 Optigel®(Sued-Chemie)或 Laponite®(Solvay)销售硅酸盐，或全合成水胶体，诸如聚乙烯醇。特别优选的增稠剂是黄原胶、藻酸盐以及高度取代的羧甲基纤维素。

5

其它的活性物质、助剂和添加剂是，例如，

- 两性离子和两性聚合物，诸如丙烯酰胺/甲基丙烯酸甲酯/叔丁基乙基甲基丙烯酸酯共聚物，和辛基丙烯酸酯/甲基丙烯酸甲酯/叔丁基乙基甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸(2-羟丙基)酯共聚物，
- 阴离子聚合物，诸如聚丙烯酸、交联聚丙烯酸、乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸酯共聚物、乙酸乙烯酯/马来酸丁酯/丙烯酸异冰片酯共聚物、甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物，和丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物，
- 结构剂，诸如马来酸和乳酸，
- 蛋白质水解产物，特别是弹性蛋白、胶原蛋白、角蛋白、乳蛋白、大豆蛋白和小麦蛋白的水解产物、它们与脂肪酸的缩合产物和季铵化蛋白质的水解产物，
- 芳香油，二甲基异山梨糖醇酐和环糊精，
- 溶剂和增溶剂，诸如乙二醇、丙二醇、甘油和二甘醇，
- 改善纤维结构的活性物质，特别是单-、二-和寡糖，例如葡萄糖、半乳糖、果糖、果糖(Fruchtzucker)和乳糖，
- 季铵化胺，例如甲基-1-烷基酰氨基乙基-2-烷基咪唑啉鎓-硫酸二甲酯，
- 消泡剂，如硅氧烷，
- 用于制剂着色的染料，
- 去头屑活性成分，诸如 Piroctone Olamine 、 Zinc Omadine 和 Climbazol,
- 防晒剂，特别是衍生的二苯酮、肉桂酸衍生物和三嗪类，
- 调节 pH 值的物质，例如常规酸，特别是食用酸，和碱，

30

- 活性物质, 诸如尿囊素、吡咯烷酮羧酸及其盐和红没药醇,
- 维生素, 原维生素和维生素前体, 特别是维生素 A、B₃、B₅、B₆、C、E、F 和 H,
- 植物提取物, 例如来自下述物质的提取物: 绿茶、栎树皮、荨麻、金缕梅、啤酒花、母菊、牛蒡根、木贼、Weissdorn、椴花、扁桃、芦荟、Vera、松针、七叶树、檀香木、欧洲刺柏、椰子、芒果、杏树、柠檬、小麦、猕猴桃、甜瓜、橙子、葡萄、鼠尾草、迷迭香、桦树、锦葵、草地碎米荠、百里香、欧蓍草、百里香、滇荆芥、芒柄花、款冬、蜀葵、分生组织、人参和姜根,
- 胆固醇,
- 基础剂, 诸如糖酯、多元醇酯或多元醇烷基醚,
- 脂肪和蜡, 诸如鲸蜡、蜂蜡、褐煤蜡和石蜡,
- 脂肪酸烷醇酰胺,
- 配位剂, 诸如 EDTA、NTA、β-丙氨酸二乙酸和膦酸,
- 溶胀和渗透剂, 诸如甘油、丙二醇单乙醚、碳酸盐、碳酸氢盐、胍、脲以及一、二和三磷酸盐,
- 遮光剂, 例如胶乳、苯乙烯/PVP-和苯乙烯/丙烯酰胺共聚物
- 珠光剂, 诸如单-和二硬脂酸乙二醇酯以及 PEG-3 二硬脂酸酯,
- 颜料,
- 用于氧化剂的稳定剂
- 抗氧化剂。

关于其它选择性组分以及这些组分的使用量具体参阅本领域专业技术人员公知的手册, 例如 Kh.Schrader, 《化妆品基础和配方》(Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika), 第 2 版, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989。

本发明优选的是, 将单个活性组分在其加入成形体之前单独包封; 这样例如活性特别高的组分或香料以包封的形式被使用是理想的。

成形体的几何形状

5 本发 明的成形体可以具有任何几何形式，例如凹形、凸形、双凹形、双凸形、立方体、四边形、正菱形、圆柱形、球形、圆扇形、圆盘形、四面体、十二面体、八面体、圆锥形、棱锥体、椭圆体、五-、六-和八角棱形以及斜方六面体。同样完全不规则基面如箭头形或动物形状、杆状、云状等也是切实可行的。块状、棒状或条状结构，立方体、长方体和相应的具有相同侧面的三维结构以及特别是圆柱体状的具有环状或椭圆形截面的形状是本发明优选的。圆柱体状的形状包
10 括片形体至密实的长径比超过 1 的圆柱形块的外在形状。如果基本的成形体具有角和棱，那么优选使他们成圆形。另外作为外观上的区别，具有成圆形的角和成斜面的(被去掉棱角的)的棱的实施方式是优选的。

15 在第一优选的实施方案中，形成的一份一份的压制品是相互独立的单元，它们相应于染色剂和/或氧化剂的预定剂量。同样可以形成这样的压制品，即每个压制品由多个这样的质量单位结合而成，其中特别地通过预定的断裂位置容易地分离成一份一份的小单元。分成份的压制品的适合形状是圆柱或长方体状的片形体，其直径/高度比优选是
20 约 0.5:2 至 2:0.5。特别适合于制备这种压制品的设备是商业上通用的液压机、偏心压制机或转动压制机。

25 本发明成形体的优选三维空间结构具有长方形的基面，其中该成形体的高度小于长方形基础较短的边。在这种形状中成圆形的角是优选的。

另一可以制备的优选成形体具有带有交替厚长段和薄短段的板状或棒状结构，因而在预定的薄短段构成的断裂部位使该“条”断裂为一个
30 个小段并一份份使用。“条状”成形体的原理也可在其它几何形状中实现，例如只在它们的一个边上互相联结的垂直三角体。

在第二优选实施方案中，不同的组分不仅可以压制成均相片形体，而且在压片时也可以获得具有二层或多层，即至少二层的成形体。在这种连接方式中各层可以具有不同的溶解速度。这可给成形体提供好的应用性能。如果例如成形体含有相互起负作用的组分，则一个组分可以并入较快溶解的层，而另一组分可以掺入溶解更慢的层，这样在溶解过程期间这些组分不能相互反应。

本发明特别优选的是，片形体由至少三层组成，即包括染料制剂和碱化试剂的第一层(A)，惰性分离层的第二层(B)和含氧化剂制剂的第三层(C)。

因此，该成形体的层状结构不仅可以是堆积状，其中在外层还没有完全溶解时，成形体角上的内层已经进行溶解。优选的堆积顺序是(A)、(B)、(C)。在堆叠形状的布置中，堆积轴可以按要求布置成片形体的轴。在圆柱体状的片形体中，堆积轴例如也可以平行或垂直于圆柱体的高度。

根据另一实施方式，优选的是内层完全被外层包封，以阻止内层的组分过早溶解。优选的是成形体层(A)被层(B)完全包封，并又被层(C)包封。同样还优选成形体的层(C)完全被层(B)包封，并再次完全被层(A)包封。

类似的作用可由欲压制的组合物的单个组分或整个成形体的涂覆来获得。对此例如可以通过用水溶液或乳液喷洒欲涂覆的物体，或者经热熔融涂覆法来获得涂层。

在压制之后，成形体具有高的稳定性。圆柱状成形体的断裂强度可以通过测定的径向断裂应力的确定。径向断裂应力可以按照下式确定：

$$\sigma = 2P / \pi Dt$$

其中 σ 表示径向断裂应力(DFS), 单位 Pa; P 是产生施加在成形体上的导致成形体断裂的压力的力, N; D 是成形体的直径, 单位米; t 是成形体的高度。

5

本发明的成形体的密度优选是 0.3 克/立方厘米至 2.0 克/立方厘米, 特别是 0.5 克/立方厘米至 1.1 克/立方厘米。

10

在第三优选的实施方案中, 本发明的成形体通过本身已知的压片过程制备的具有凹槽的成形体, 用术语“基本成形体”描述。优选地首先制备基本成形体, 并在进一步加工步骤中, 将其它压制部分引入该基本成形体之上或引入其中。随后将所获得的产品称为“槽形成形体”或“槽形片形体”。

15

本发明的基本成形体原则上包括所有可行的三维空间结构。特别优选上述已提及的空间结构。槽的结构是自由选择的, 其中本发明至少一个槽的成形体优选是凹形、凸形、立方体、四边形、正菱形、圆柱形、球形、圆扇形、圆盘形、四面体、十二面体、八面体、圆锥形、棱锥体、椭圆体、五-、六-和八角棱形以及斜方六面体形式。同样完全不规则槽形如箭头形或动物形状、杆状、云状等也是切实可行的。在基本成形体中具有成圆形的角和棱或具有成圆形的角和成斜面的棱的槽形是优选的。

20

与整个成形体相比, 槽的大小根据所希望的成形体的用途确定。根据在第二压制部分中是否包括少量或大量活性物质可以改变槽的大小。不受用途的影响, 优选成形体中基本成形体与槽填充量的重量比是 1:1 至 100:1, 优选是 2: 1 至 80: 1, 特别优选是 3: 1 至 50: 1, 最优选是 4: 1 至 30: 1。

25

30

类似的陈述也适合于在成形体的整个表面上构成基本成形体和槽

填充的表面部分。这里优选成形体压制用于填充构成物的槽的表面积是被填充的基本成形体的总表面积的 1 至 25%，优选 2 至 20%，特别优选 3 至 15% 和最优选 4 至 10%。

5 例如如果整个成形体的尺寸是 20×20×40 毫米，因此总表面积是 40 平方厘米，那么优选填充槽的表面积是 0.4 至 10 平方厘米，优选是 0.8 至 8 平方厘米，特别优选是 1.2 至 6 平方厘米，最优选是 1.6 至 4 平方厘米。

10 填充槽和基本成形体在外观上优选具有不同的颜色。除外观上的差异外，槽形片形体一方面由于不同区域的不同溶解度另一方面由于活性成分在成形体的不同区域分开放置而具有应用上的优点。

15 其中压制的填充槽比基本成形体更缓慢地溶解的成形体是本发明优选的。通过加入一定的组分，一方面可以有目的地改变填充槽的溶解度，另一方面一定成分从填充槽中释放有利于染色过程。优选至少按比例位于填充槽中的成分例如是下面描述的调节活性成分、油组分、维生素和植物活性成分。

20 压片

25 本发明成形体的制备方法如下进行：首先干混各组分，它们可全部或部分预造粒，随后采用常规方法成形，特别是压制成片形体。为了制备本发明的成形体，将该预混料在二个冲头之间的锻模中压实以获得坚固的密实体。以下简称为压片的该过程被划分为 4 部分：计量、

30 首先，将预混料放入锻模中，其中填充量和制备的成形体的重量和形状由下冲头的位置和模具的形状决定。在高的成形体产量下，保持不变的计量是优选通过预混料的体积计量来实现。在后续的压片过程中，上冲头接触预混料，并进一步朝着下冲头下沉。在这种压实中，

预混料的颗粒进一步相互挤压，其中冲头之间填料内部的孔隙体积连续下降。从上冲头达到一定位置(并因此给预混料一定压力)起开始塑性变形，其中颗粒汇合在一起并形成成形体。根据预混料的物理性能，部分预混料颗粒被压碎，并且在更高的压力下出现预混料的熔结。在升高的压制速度下，也就是在高的产量下，弹性变形相一直在不断减少，这样形成的成形体具有或大或小的空腔。在压片的最后步骤中，通过下冲头从锻模中挤出即可得到的成形体，通过随后的输送装置运输。此时，仅最后确定成形体的重量，因为由于物理过程(伸长、结晶学作用、冷却等)也改变压制品其形状和大小。

10

压片在商业上惯用的工艺一般配备一对或二对冲头的压片机中进行。在后一种情况下，不仅使用上冲头产生压力，而且在上冲头朝下压时，下冲头在压制过程中也朝着上冲头移动。在生产量低时，优选使用偏心压片机，有一个或多个冲头固定在偏心盘上，而偏心盘安装在具有一定转速的转轴上。该压制冲头的移动与常规四冲程发动机的工作方式具有可比性。压制可以借助于一个上冲头和一个下冲头进行，但也可将多个冲头固定在偏心盘上，其中锻模钻孔的数目可以相应增加。偏心压制机的产量可以根据型号从每小时几百片至最多 3000 片之间变化。

20

产量大时选择转动压片机，其中多个锻模环绕固定在所谓的锻模台上。锻模的数目根据结构在 6 和 55 之间变化，其中也可以在商业上获得较大的锻模。锻模台上的每个锻模均配备上冲头和下冲头，其中再次仅通过上冲头或下冲头有效地产生压制压力，也可以通过这二种冲头产生压力。锻模台和冲头绕着共用的垂直的转轴移动，其中在转动期间借助于轨道状凸轮槽冲头被引到填充、压实、塑性变形和起模的位置。在要求冲头抬起和下沉的地方(填充、密实、起模)，通过附加的下压元件、下拉导轨和取模导轨支承凸轮槽。阴模的填充通过固定布置的输送设备即所谓的与预混料的储备容器连接的“给料闸”进行。预混料上的压制压力经上冲头和下冲头的独特的压制路径来单

30

独调节，其中冲头端头在可调节压辊上滚过产生压力。

5 为了提高产量，转动压制机可以配备二个给料闸，其中为了制备一个片形体可以进行半循环。为了制备二或更多层成形体，连续布置多个给料闸，而在进一步填充之前不进行轻微压制的第一层的操作。通过合适的压制导向装置以这种方式制备具有洋葱壳状结构的包壳片形体和镶嵌片形体，其中在镶嵌片形体的情况下核和核层的上面没有被遮盖，因此仍是可见的。同样转动压片机配备单一或多个刀具，这样例如具有 50 转的外圆和具有 35 转的内圆同时用于压制。先进的转动
10 压片机的产量总计超过每小时百万成形体。

在采用转动压制机上，证明有利的是，在尽可能小的片形体的重量波动下进行压片。通过这种方式也可以降低片形体的硬度波动。小的重量波动可以下述方式获得：

- 15
- 使用具有低厚度误差的塑料填料
 - 低的转子转数
 - 大的给料闸
 - 给料闸的挡板的转数与转子的转数协调一致
 - 给料闸具有恒定的粉末高度

20

 - 给料闸和粉末接受器的分开

为了避免冲头粘连，可使用现有技术中所有已知的防粘涂层。特别有利的是塑料涂层、塑料填料或塑料冲头。转动的冲头证明是有利的，其中尽可能地上冲头和下冲头是可转动的。在转动的冲头下一般可无需塑料填料。这里冲头的表面应该是电抛光的。

25

此外，已经表明长的压制时间是有利的。压制时间可以通过压力轨、多个压力辊或低的转子转数来调节。因为片形体的硬度波动是由压力的波动造成的，所以应该使用限制压力的系统。这里可以在动力轨道中使用弹性冲头、气动补偿器或弹性元件。同样压力辊也可以弹性地运行。
30

本发明中适合的压片机例如是从下列公司中获得的：Apparateban Holzwarth GbR，Asperg,Wilhelm Fette GmbH，Schwarzenbek,Fann Instruments Company，Houston,Texas(USA)，HoferGmbH，Weil，Horn & Noack Pharmatechnik GmbH，Worms,IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen,KILIAN,Koln,KOMAGE,Kell am See,KORSCH Pressen AG,Berlin 以及 Romaco GmbH,Worms。其它供应商例如是 Dr.Herbert Pete,Wien(AT),Mapag Maschinenbau AG,Bern(CH),BWI Manesty,Liverpool(GB),I.Holand Ltd.,Nottingham(GB),Courtoy N.V.,Halle(BE/LU)以及 Mediopharm Kamnik(SI)。特别适合的例如是 LAEIS,D 的液压双轴压力机 HPF630。压片工具例如是从下列公司获得的：Adams Tablettierwerkzeuge,Dresden,Wilhelm Fett GmbH,Schwarzenbek,Klaus Hammer,Solingen,Herber% Sohne GmbH,Hamburg,Hofer GmbH，Weil，Horn & Noack Pharmatechnik GmbH，Worms,Ritter Pharmatechnik GmbH,Hamburg,Romaco,GmbH,Worms 和 Notter Werkzeugbau,Tamm。其它的供应商例如是 Senss AG,Reinach(CH) 和 Medicopharm,Kamnik(SI)。

20 制备成形体的方法不局限于仅将颗粒状预混料压制成形体。而且，可以如下拓宽该方法，即以本身已知的方式通过将二种或多种预混料压制一种预混料在另一预混料之上的多层成形体。轻轻地预压制首先填充的预混料，以便获得光滑的与成形体底部平行的上表面，在填充第二预混料之后最终压制获得即可使用的成形体。在三层或多层成形体的情况下，在成形体的最后一种预混料加入之后的最后压制之前，在每次供给预混料之后进一步进行预压制。

30 槽中的粒状组分的压制可以类似于在压片机中制备基本成形体来进行。优选的方法是，首先制备具有槽的基本成形体，然后填充，随后再压制。这可以通过从第一压片机中取出基本成形体，填充，并输

送到进行最终压制的第二压片机中来完成。另外最终压制也可以通过在位于输送带的成形体上滚动的压力辊进行。但是也可以使用具有不同冲头组的转动压片机，这样第一冲头组在成形体中压制出凹槽，第二冲头组在填充之后通过后压制形成平的成形体表面。

5

包装

本发明制备的成形体可以-如上所述-完全或部分具有涂层。本发明优选的方法是其中后处理应用于在成形体表面，在填充的槽中涂覆涂层，或者在于在整个成形体上涂覆涂层。

10

本发明的成形体在制备之后可以包装，其中证明使用一定的包装体系是有利的，因为该包装体系一方面提高成分的存储稳定性，另一方面适当地可以明显改善槽填充的长期粘性。在本发明的范围中，术语“包装体系”通常以成形体的初级包装为特征，也就是说其内侧直接与成形体表面接触的包装。在任选的二次包装时无任何要求，因此

15

可以使用所有的常规材料和体系。

本发明优选仅具有低透湿率的包装体系。以这种方式，甚至例如在成形体中使用吸湿性组分时也可以在长时间内保持本发明成形体的染色能力。特别优选地是，当包装体系在 23℃下和在 85%的相对平衡湿度下存储时其透湿率是 0.1 克/平方米/天至小于 20 克/平方米/天。上述温度和湿度条件是在 DIN-Norm 53122 中提及的试验条件，该条件下允许有最小误差(23+1℃，85+2%相对湿度)。给定的包装体系和材料的透湿率可以按照其它标准方法测定，例如在 ASTM-Standard E-96-53T(《测量片状材料的水蒸气渗透性的方法》(Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form))和 TAPPI Standard T464 m-45(《片状材料在高温和高湿度下水蒸气的渗透性》(Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature and Humidity))。因此，常用方法的测量原理以储存在适当气氛下的容器中的无水氯化钙

25

30

料封闭的容器的上表面积(渗透面)上的氯化钙的重量增加和暴露时间按照下式计算透湿率:

$$FDDR = 24 - 10000/A \cdot x/y [g/m^2/24h]$$

5 其中 A 是待测试材料的面积, 平方厘米; x 是氯化钙的重量增长, 克; y 是暴露时间, 小时。

在本发明中, 在 23°C 下测量透湿率时, 相对平衡湿度(通常也称作相对空气湿度)是 85%。空气对水蒸气的吸收能力随温度升高至最高含量, 被称为饱和含量, 并以克/立方米表示。所以例如 17°C 的 1
10 立方米的空气被 14.4 克水蒸气饱和, 而在 11°C 的温度下用 10 克水蒸气便饱和了。相对空气湿度是实际存在的水蒸气含量与当时温度相应的饱和量的百分比。例如 17°C 的空气包括 12 克/立方米的水蒸气, 那么相对空气湿度(RH) = (12/14.4) · 100 = 83%。如果将该空气冷却, 那么在所谓的露点(在实施例
15 中: 14°C)下达到饱和(100%相对空气湿度), 也就是说在进一步冷却下, 形成雾状的水气(露水)。为了定量地测量湿度可以使用湿度计和干湿球温度计。

在 23°C 下 85% 的相对平衡湿度例如在实验室中借助于湿度控制仪并根据仪器的类型可以精确地调节至 ±2% 相对空气湿度。同样在
20 给定温度下恒定并良好固定的相对空气湿度下, 在密闭系统中可以形成某种盐的过饱和溶液, 这是由水、饱和溶液和基体的分压之间的平衡产生的。

由成形体和包装体系组成的复合体当然也可以进行二次包装例如
25 卡纸包装材料或浅容器中进行包装, 这里对二次包装无其它要求。因此二次包装是可能的, 但不是必需的。

根据本发明的实施方案, 包装体系包括一个或多个成形体。因此
30 本发明优选的是, 形成的成形体包括染色剂的一个应用单元, 并将该成形体单独包装, 或者包装在一个包装单元中的成形体的数目总计包

括一个应用单元。这些原则当然也可以扩展，因此在一个包装单元中可以包括三个、四个、五个或更多个的成形体。当然在包装中的二个或多个成形体可以具有不同的组成。以这种方式可以使一定的组分在空间上相互分离，以避免例如稳定性问题。

5

本发明复合体的包装体系可以由不同的材料组成，并具有随意的外部形状。出于经济上的原因以及为了更便利地加工，优选的包装体系是其中包装材料具有低的重量，易于加工、成本以及经济上能接受。

10

在本发明第一优选的复合体中，包装体系由单层或层压纸和/或聚合物膜制成的袋或包组成。因此成形体进行不分选的填充，也就是说作为松散的填料填充在由上述材料制成的袋子中。但是出于美学上的原因以及为了增加二次包装中复合体的分选，优选将单个成形体或将成形体分成多组填充在袋或包中。然后该包装体系选择性地再次

15 优选分选地在再包装于外包装之中，该再包装更强调以紧密的方式供给成形体。

优选作为包装体系的由单层或层压纸和/或聚合物膜制成的袋或包可以不同的方式和方法形成，例如无粘结剂接合的吹胀的袋子或具有粘结剂接缝的袋子，后者是通过加热(热熔融)的粘合剂或粘合带闭合的。单层袋或包的材料是已知的纸(如果需要可以是浸渍的)以及塑料箔(如果需要其可以是共挤出的)。在本发明的范围中作为包装体系使用的聚合物膜例如描述在 Hans Dominghaus 的《塑料及其性能》(Die Kunststoffe und ihr Eigenschaften)第 3 版，VDI Verlag, Duesseldorf, 1988,

20 第 193 页。这里所示的插图 111 提供了所述材料的水蒸气渗透性的性质。

25

30

虽然除上述膜和纸外也可以使用纸板形式的涂蜡纸作为成形体的包装体系，但在本发明的范围中优选包装体系不包括由涂蜡纸制成的

30 纸板。

对任选的二次包装无任何要求，所以这里可以使用所有的常规材料和体系。

5 其中包装体系打开后可再密闭的实施方式同样是优选的。例如已经证明使用由玻璃、塑料或金属制成的可再封闭的管作为包装体系是实用的。以这种方式可以使染发剂产品的计量最佳化，因此例如可以指导使用者，规定的头发长度单位总是使用一个成形体。具有微孔的包装体系也是本发明优选的。

10

本发明的第二方面提供了上述成形体用于制备染色角蛋白纤维的制剂的用途。

15 本发明的第三方面是角蛋白纤维的染色方法，其中将一个或多个成形体溶解在水中，将获得的配制品涂覆在纤维上，并在作用时间之后再冲洗。

20 虽然原则上优选在成形体中可以加入除溶剂外的所有染发所需的活性物质，但是本发明优选在将片形体溶解于水而获得的配制品中加入其它活性物质。例如可以指导使用者，为了进一步得到色彩上的细微差别，可以加入特定的染色组分，或为了进一步呈浅色可以加入其它氧化组分。同样本发明还优选在使用前在该配制品中直接加入在成形体中不稳定的活性物质，例如特殊的酶制品或液体保养组分。

25 因此，使用温度是 15 至 40℃，优选在头皮的使用温度下。作用时间约 5 至 45 分钟，特别是 15 至 30 分钟。如果使用不含表面活性剂的载体，那么优选随后用香波清洗这样处理的头发。

实施例

30 制备下面的染发成形体：

实施例 1: 染色片形体

Avicel® pH 102 ¹	0.70g
Optigel® SH ²	0.09g
Jaguar® HP 120 ³	0.14g
Amaze® ⁴	0.08g
5,6-二羟基二氢吡啶	0.2g
精氨酸	0.1g
Luviskol® K30 ⁵	0.05g
D+乳糖	加至总量 2g

¹ 微晶纤维素(FMC Corporation)

² 合成的层压硅酸镁(Süd Chemie)

³ 羟丙基瓜耳胶(INCI 名:Hydroxypropyl Guar)(Rhodia)

5 ⁴ 改性的淀粉(INCI 名:Corn Starch modified)(National Starch)

⁵ 聚乙烯吡咯烷酮(INCI 名:PVP)(BASF)

实施例 2: 染色片形体

Avicel® pH 102	0.70g
Optigel® SH	0.09g
Jaguar® HP 120	0.14g
Amaze®	0.08g
5,6-二羟基二氢吡啶	0.2g
精氨酸	0.2g
Luviskol® K30	0.05g
D+乳糖	加至总量 2g

10

实施例 3: 染色片形体(2 克)

Avicel® pH 102 ¹	0.30g
Arbocel® FT600-30H ⁶	0.30g
5,6-二乙酰氧基吡啶	0.2g
Keltrol® 7 ⁷	0.06g
Kelcogel® LT 100 ⁸	0.14g
Optigel® SH	0.10g
Luviskol® K30	0.06g
D+乳糖	加至总量 2g

⁶ 纤维素(Rettenmaier)

⁷ 多糖(INCI 名:Xanthan Gum)(Kelco)

⁸ 杂多糖(INCI 名:Gellan Gum)(Kelco)