

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-526737**(P2005-526737A)**

(43) 公表日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.Cl.⁷**A61K 7/13**
DO6P 3/08

F I

A61K 7/13
DO6P 3/08

テーマコード (参考)

4C083
4H057

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2003-572535 (P2003-572535)	(71) 出願人	391008825
(86) (22) 出願日	平成15年2月19日 (2003.2.19)		ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成16年10月28日 (2004.10.28)		・アウフ・アクチエン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/001648		HENKEL KOMMANDITGES
(87) 国際公開番号	W02003/074014		ELLSCHAFT AUF AKTIE
(87) 国際公開日	平成15年9月12日 (2003.9.12)		N
(31) 優先権主張番号	102 08 874.8		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ
(32) 優先日	平成14年3月1日 (2002.3.1)		ンケルシュトラッセ 67
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		40191 Dusseldorf, He
(31) 優先権主張番号	102 30 415.7		nkelsstrasse 67, Germ
(32) 優先日	平成14年7月6日 (2002.7.6)		any
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100062144
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), AU, JP, US		弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色剤

(57) 【要約】

本発明は、カップリング剤型の少なくとも1つの酸化染料前駆体を含有し、顕色剤型の酸化染料前駆体を含有しない、ケラチン繊維着色用の成形体に関する。本発明は、毛髪着色調製物の製造における該製剤の使用、および該成形体を使用するケラチン繊維の着色法、および該方法に使用されるキットにも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケラチン繊維を着色する成形体であって、該成形体が、美容的に許容されるキャリアーの他に、少なくとも1つの溶解促進剤、および二次中間体型の少なくとも1つの酸化染料前駆体を含有し、一次中間体型の酸化染料前駆体を含有しないことを特徴とする成形体。

【請求項 2】

溶解促進剤が崩壊助剤であることを特徴とする請求項1に記載の成形体。

【請求項 3】

崩壊助剤がセルロースに基づくことを特徴とする請求項2に記載の成形体。

【請求項 4】

成形体が、デンプンと少なくとも1つの糖との混合物をさらに含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の成形体。

【請求項 5】

糖が二糖であることを特徴とする請求項4に記載の成形体。

【請求項 6】

二糖が、ラクトース、マルトース、スクロース、トレハロース、ツラノース、ゲンチオビオース、メリビオースおよびセロビオースから成る群から選択されることを特徴とする請求項5に記載の成形体。

【請求項 7】

二糖が、ラクトース、マルトースおよびスクロースから成る群から選択されることを特徴とする請求項6に記載の成形体。

【請求項 8】

二糖がラクトースであることを特徴とする請求項7に記載の成形体。

【請求項 9】

使用されるデンプンおよび糖が、1：10～10：1の重量比で存在することを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の成形体。

【請求項 10】

使用されるデンプンおよび糖が、1：1～1：10の重量比で存在することを特徴とする請求項9に記載の成形体。

【請求項 11】

使用されるデンプンおよび糖が、1：4～1：8の重量比で存在することを特徴とする請求項10に記載の成形体。

【請求項 12】

成形体がアルカリ化剤を含有することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の成形体。

【請求項 13】

成形体が少なくとも1つの直接染料を含有することを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の成形体。

【請求項 14】

成形体が少なくとも1つの真珠箔顔料を含有することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の成形体。

【請求項 15】

成形体が少なくとも1つの苦味成分を含有することを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の成形体。

【請求項 16】

圧縮される組成物の各成分、または成形体全体を被覆することを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の成形体。

【請求項 17】

成形体を、一次包装に封入することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の成形体。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

成形体が、破壊硬度30～100N、より好ましくは40～80N、最も好ましくは50～60N（Europaisches Arzneibuch 1997、第3版、ISBN 3-7692-2186-9、「2.9.8. Bruchfestigkeit von Tabletten (Fracture Resistance of Tablets)」、p.143-144に従い、Schleuniger 6 D タブレット硬度試験器を使用して測定）を有することを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の成形体。

【請求項 19】

ケラチン繊維着色用の調製物の製造における、請求項1～18のいずれかに記載の成形体の使用。

【請求項 20】

(I) 請求項1～18のいずれかに記載の、1つまたはそれ以上の成形体を、媒体Mに溶解して、調製物Aを形成し；

(II) 得られた調製物Aを、酸化剤調製物Bと混合して、即用着色剤を形成し；

(III) 着色剤Fを繊維に適用し；

(IV) 所定の接触時間後に洗い流すことを特徴とするケラチン繊維の着色法。

【請求項 21】

媒体Mが、粘度500～100,000mPa.s、好ましくは3,000～70,000mPa.s、より好ましくは6,000～50,000mPa.s、最も好ましくは10,000～30,000mPa.s（ブルックフィールドRVT粘度計、4r.p.m.、スピンドルNo.4、温度20℃）を有することを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項 22】

媒体Mが、ゲルまたはw/oエマルジョンまたはo/wエマルジョンであることを特徴とする請求項20または21に記載の方法。

【請求項 23】

請求項19～22のいずれかに記載の方法に使用されるキットであって、該キットが、別々に製造した3つの成分を容器K1、K2およびK3中に含有し、容器K1は媒体Mを含有し、容器K2は請求項1～18のいずれかに記載の1つまたはそれ以上の成形体を含有し、容器K3は酸化剤調製物Bを含有することを特徴とするキット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1つの二次中間体型の酸化染料前駆体を含有し、一次中間体型の酸化染料前駆体を含有しないケラチン繊維着色用の成形体、毛髪着色調製物の製造におけるこれらの組成物の使用、これらの成形体を使用してケラチン繊維を着色する方法、およびこの方法に使用されるキットに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、ヒト毛髪は、毛髪ケア調製物を使用して種々の方法で処置されている。そのような処置は、例えば、シャンプーでの毛髪の洗浄、リンスおよびトリートメントでの毛髪の手入れおよび再生、ならびに着色および染色配合物、ウェーブ配合物およびスタイリング調製物での毛髪の漂白、着色および付形である。これらの中で、毛髪の色を変化させるかまたは濃淡をつける配合物が重要な位置を占めている。

【0003】

直接染料を着色成分として含有する着色剤または毛染め剤は、一時的着色に一般に使用されている。直接染料は、毛髪に直接的に吸収され、発色に酸化過程を必要としない染料分子に基づく。このような染料は、例えば、体および毛髪の着色に古くから使用されているヘナ染料である。対応する色は、シャンプー洗髪に対して、酸化着色剤よりかなり感受性であるので、多くの場合、好ましくない色調変化または目に見える「脱色」さえ、極めて急速に生じる。

10

20

30

40

50

【0004】

いわゆる酸化着色剤は、対応する堅牢性を有する永久的な強い着色に使用される。酸化着色剤は、酸化染料前駆体、いわゆる一次中間体および二次中間体を一般に含有する。一次中間体は、酸化剤または空中酸素の影響下に、互いに、または1つまたはそれ以上の二次中間体と結合することによって、実染料を形成する。酸化染料と直接染料の組合せを使用して、特定の色調を得る場合も多い。酸化着色剤は、優れた長時間持続性の着色効果の特徴とする。自然に見える色は、比較的多い量の酸化染料前駆体の混合物を一般に必要とし；多くの場合、濃淡には直接染料が使用される。

【0005】

最後に、最近新しい着色法に強い関心をもたれている。この方法において、天然毛髪色素メラミンの前駆体を毛髪に適用し、酸化過程の間に、「天然類似」色素を毛髪中に形成する。5,6-ジヒドロキシインドリンを色素前駆体として使用する1つのそのような方法が、EP-B1 530 229に開示されている。5,6-ジヒドロキシインドリンを含有する調製物を、特に繰り返して、適用することによって、白髪の人には自然な毛髪の色を取り戻すことができる。発色は、空中酸素を唯一の酸化剤として使用して行うことができ、従って、他の酸化剤を使用する必要がない。中程度のブロンズないし色の毛髪を元々有する人については、インドリンを単独の色素前駆体として使用しうる。これに対して、赤色、特に濃色または黒色の毛髪を元々有する人における使用については、他の色素成分、特に特定の酸化色素前駆体を付加的に使用することによってのみ満足のいく結果が得られる場合が多い。

【0006】

毛髪着色剤は、一般に水性エマルジョンまたはゲルとして配合され、それらは、場合により、適用の直前に酸化調製物と混合される。しかし、この方法は、配合物の貯蔵安定性、それらの適用性およびそれらの取扱容易性において満足のいくものではない。

【0007】

他の可能性は、毛髪着色剤を粉末またはタブレットの形態の固形物として配合することである。この種の毛髪着色剤は一般に、適用直前に、攪拌しながら水に溶解される。これによって得られる即用着色剤は一般にゲルまたはクリームであり、次に、毛髪に適用される。着色剤を固形物として配合する場合、その溶解挙動は極めて重要である。固形物は塊を形成すべきでなく、なぜならこの塊は、即用着色剤の有効性を減少させるからである。着色剤の至適流動性に加えて、特に着色剤をどのような形にせよタブレットとして配合する場合に、固形物の迅速溶解が望ましい。

【0008】

DE-A-3609962は、ヘンナおよび酸化染料前駆体に基づくタブレット形態の着色剤を開示し、該着色剤は、極めて短い接触時間後に強い黒色を生じることを記載している。しかし、毛髪着色用の本発明の成形体について、該明細書のどこにも記載されていない。

【0009】

DE-A1-19961910は、ケラチン繊維を着色する成形体を開示し、該成形体は、多相タブレットとして、少なくとも1つの染料前駆体を1つの相に含有し、酸化剤を他の相に含有する。対応する着色法において、タブレットを水に溶解させている。

【0010】

W0 01/45655は、ケラチン繊維を着色する成形体を開示し、該成形体は、一次中間体型の酸化染料前駆体として、インドールまたはインドリン誘導体を含有する。これらの成形体は、ケラチン繊維を着色する方法に使用されている。即用着色剤を製造するために、成形体を水に溶解させている。

【0011】

W0 01/45654は、少なくとも1つの合成直接染料を含有する成形体の形態の着色剤を開示している。これらの成形体は、ケラチン繊維を着色する方法に使用され、該方法において、成形体を水に溶解させて、即用着色剤を製造している。

【0012】

前記の全ての成形体に関して、特にクリームのような粘性媒体における、溶解挙動、お

10

20

30

40

50

よび適用された混合物の流動性の両方を、向上させることが必要とされている。さらに、既知の成形体における成分の安定性、特に酸化作用に対する安定性は、満足のいくものではない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

従って、本発明が指向する課題は、成形体をそれらの溶解挙動に関して改善し、および適用された混合物をその流動性に関して改善し、それと同時に、至適着色特性を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

驚くべきことに、本発明の成形体を使用することによって、得られる色がそれらの彩度および堅牢特性において明らかに向上し、成形体が明らかに減少した溶解時間を特徴とすることが見出された。

【0015】

従って、第一の態様において、本発明は、ケラチン繊維を着色する成形体であって、該成形体が、美容的に許容されるキャリアーの他に、少なくとも1つの溶解促進剤、および少なくとも1つの二次中間体型の酸化染料前駆体を含有し、一次中間体型の酸化染料前駆体を含有しない成形体に関する。

【0016】

本発明に関するケラチン繊維は、毛皮、羊毛、羽毛、特にヒトの毛髪であるものと理解される。本発明の成形体は、主にケラチン繊維を着色するのに好適であるが、原理的に他の分野における使用を妨げるものは何もない。

【0017】

二次中間体型の酸化染料前駆体としては、一般に、*m*-フェニレンジアミン誘導体、ナフトール、レゾルシノールおよびレゾルシノール誘導体、ピラゾロンおよび*m*-アミノフェノール誘導体が使用される。特に好適な二次中間体は、下記のものである：1-ナフトール、1,5-, 2,7-および1,7-ジヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2-メチルフェノール、*m*-アミノフェノール、レゾルシノール、レゾルシノールモノメチルエーテル、*m*-フェニレンジアミン、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、2,4-ジクロロ-3-アミノフェノール、1,3-ビス-(2',4'-ジアミノフェノキシ)-プロパン、2-クロロレゾルシノール、4-クロロレゾルシノール、2-クロロ-6-メチル-3-アミノフェノール、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールおよび2-メチル-4-クロロ-5-アミノフェノール。

【0018】

本発明によれば、好ましい二次中間体は、下記のものである：

- ・ *m*-アミノフェノールおよびその誘導体、例えば、5-アミノ-2-メチルフェノール、*N*-シクロペンチル-3-アミノフェノール、3-アミノ-2-クロロ-6-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-アミノフェノキシエタノール、2,6-ジメチル-3-アミノフェノール、3-トリフルオロアセチルアミノ-2-クロロ-6-メチルフェノール、5-アミノ-4-クロロ-2-メチルフェノール、5-アミノ-4-メトキシ-2-メチルフェノール、5-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノ-2-メチルフェノール、3-(ジエチルアミノ)-フェノール、*N*-シクロペンチル-3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシ-5-(メチルアミノ)-ベンゼン、3-(エチルアミノ)-4-メチルフェノールおよび2,4-ジクロロ-3-アミノフェノール；

- ・ *o*-アミノフェノールおよびその誘導体；

- ・ *m*-ジアミノベンゼンおよびその誘導体、例えば、2,4-ジアミノフェノキシエタノール、1,3-ビス-(2',4'-ジアミノフェノキシ)-プロパン、1-メトキシ-2-アミノ-4-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-ベンゼン、1,3-ビス-(2',4'-ジアミノフェニル)-プロパン、2,6-ビス-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メチルベン

10

20

30

40

50

ゼンおよび1-アミノ-3-ピス-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノベンゼン；

- ・ o-ジアミノベンゼンおよびその誘導体、例えば、3,4-ジアミノ安息香酸および2,3-ジアミノ-1-メチルベンゼン；

- ・ ジーおよびトリヒドロキシベンゼン誘導体、例えば、レゾルシノール、レゾルシノールモノメチルエーテル、2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、2,5-ジメチルレゾルシノール、2-クロロレゾルシノール、4-クロロレゾルシノール、ピロガロールおよび1,2,4-トリヒドロキシベンゼン；

- ・ ピリジン誘導体、例えば、2,6-ジヒドロキシピリジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2-アミノ-5-クロロ-3-ヒドロキシピリジン、3-アミノ-2-メチルアミノ-6-メトキシピリジン、2,6-ジヒドロキシ-3,4-ジメチルピリジン、2,6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、2,6-ジアミノピリジン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジンおよび3,5-ジアミノ-2,6-ジメトキシピリジン；

- ・ ナフタレン誘導体、例えば、1-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、2-ヒドロキシメチル-1-ナフトール、2-ヒドロキシエチル-1-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび2,3-ジヒドロキシナフタレン；

- ・ モルホリン誘導体、例えば、6-ヒドロキシベンゾモルホリンおよび6-アミノベンゾモルホリン；

- ・ キノキサリン誘導体、例えば、6-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン；

- ・ ピラゾール誘導体、例えば、1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン；

- ・ インドール誘導体、例えば、4-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドールおよび7-ヒドロキシインドール；

- ・ プリミジン誘導体、例えば、4,6-ジアミノプリミジン、4-アミノ-2,6-ジヒドロキシプリミジン、2,4-ジアミノ-6-ヒドロキシプリミジン、2,4,6-トリヒドロキシプリミジン、2-アミノ-4-メチルプリミジン、2-アミノ-4-ヒドロキシ-6-メチルプリミジンおよび4,6-ジヒドロキシ-2-メチルプリミジン；または

- ・ メチレンジオキシベンゼン誘導体、例えば、1-ヒドロキシ-3,4-メチレンジオキシベンゼン、1-アミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼンおよび1-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノ-3,4-メチレンジオキシベンゼン。

【0019】

特に好ましい態様において、本発明の成形体は、下記から選択される少なくとも1つの二次中間体型の酸化染料前駆体を含有する：1-ナフトール、1,5-、2,7-および1,7-ジヒドロキシナフタレン、3-アミノフェノール、5-アミノ-2-メチルフェノール、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、3-アミノ-2-メチルアミノ-6-メトキシピリジン、レゾルシノール、4-クロロレゾルシノール、2,4-ジアミノフェノキシエタノール、2-クロロ-6-メチル-3-アミノフェノール、2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、2,5-ジメチルレゾルシノールおよび2,6-ジヒドロキシ-3,4-ジメチルピリジン。

【0020】

本発明の成形体に使用するのに好適な二次中間体に関して、特に下記のものも参照される：Ch. Zviak著、The Science of Hair Care、第7章（p.248-250；直接染料）および第8章（p.264-267；酸化染料前駆体）、「Dermatology」シリーズ（Ch. CulnanおよびH. Maibach編）の第7巻として発行、Marcel Dekker Inc., New York/Basle, 1986；および、「Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe」、Europäische Gemeinschaft発行、Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen fuer Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel d.V., Mannheimからディスク形態で入手可能。

【0021】

本発明の成形体は、少なくとも1つの溶解促進剤を含有する。「溶解促進剤」という用語は、ガス発生成分、予備形成し封入したガス、崩壊助剤およびそれらの混合物を意味す

10

20

30

40

50

る。

【0022】

本発明の第一の態様において、ガス発生成分を溶解促進剤として使用する。そのような成分は、水と接触した際に互いに反応して、その場でガスを形成し、このガスがタブレット中に圧力を生じ、この圧力がタブレットを比較的小さい粒子に崩壊させる。そのような系の1つの例は、好適な酸と塩基との特定の組合せである。pK_a値1.0~6.9を有する一、二または三塩基酸が好ましい。好ましい酸は、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、マロン酸、イタコン酸、酒石酸、蔞酸、グルタル酸、グルタミン酸、乳酸、フマル酸、グリコール酸およびそれらの混合物である。クエン酸が特に好ましい。特に好ましい態様においては、クエン酸を、粒径1,000 μm未満、好ましくは700 μm未満、特に400 μm未満の粒子形態で使用する。他の好適な代替的酸は、分子量2,000~200,000を有するアクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸またはイタコン酸のホモポリマーまたはコポリマーである。アクリル酸のホモポリマー、およびアクリル酸とマレイン酸とのコポリマーが特に好ましい。本発明によれば、好ましい塩基は、アルカリ金属珪酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩およびそれらの混合物である。メタ珪酸塩、炭酸水素塩および炭酸塩が特に好ましく、炭酸水素塩が最も好ましい。粒径1,000 μm未満、好ましくは700 μm未満、特に400 μm未満を有する粒状炭酸水素塩が特に好ましい。前記の塩基のナトリウムまたはカリウム塩が特に好ましい。ガス発生成分は、好ましくは少なくとも10wt%、特に少なくとも20wt%の量で本発明の成形体に存在する。

10

20

【0023】

本発明の第二の態様において、ガスを予備形成するかまたは封入し、それによって、成形体が溶解し始めると共に気体発生が開始して、溶解過程を促進する。好適なガスの例は、空気、二酸化炭素、N₂O、酸素および／または他の非毒性の非可燃性ガスである。

【0024】

本発明の特に好ましい態様において、崩壊助剤、いわゆるタブレット崩壊剤を成形体に組み込んで、それらの崩壊時間を短くする。Roempp（第9版、第6巻、p.4440）およびVoigt、「Lehrbuch der Pharmazeutischen Technologie」（第6版、1987、p.182-184）によれば、タブレット崩壊剤または崩壊促進剤は、水または胃液において迅速な崩壊を促進し、吸収可能な形態の医薬の放出を促進する助剤である。

30

【0025】

それらの作用によって「崩壊剤」としても既知のこれらの物質は、水と接触した際に体積増加（膨潤）を受ける。膨潤崩壊助剤は、例えば、ポリビニルピロリドン（PVP）のような合成ポリマー、または天然ポリマー、および改質天然物質、例えば、セルロースおよびデンプンおよびそれらの誘導体、アルギン酸塩またはカゼイン誘導体である。

40

【0026】

本発明によれば、好ましい崩壊剤はセルロースに基づく崩壊剤であり、従って、好ましい成形体はセルロースに基づく崩壊剤を、全成形体に基づいて0.5~70wt%、好ましくは3~30wt%の量で含有する。純粋セルロースは、形式的実験組成(C₆H₁₀O₅)_nを有し、形式的にセロビオースのβ-1,4-ポリアセタールであり、これは、グルコース2分子から構成される。好適なセルロースは、約500~5000グルコース単位から成り、従って、平均分子量50,000~500,000を有する。本発明によれば、ポリマー類似体反応によってセルロースから得られるセルロース誘導体も、セルロースに基づく崩壊剤として使用しうる。これらの化学的改質セルロースは、例えば、ヒドロキシ水素原子が置換されたエステル化またはエーテル化反応生成物である。しかし、酸素原子が結合していない官能基によってヒドロキシ基が置換されているセルロースも、セルロース誘導体として使用しうる。セルロース誘導体の群は、例えば、アルカリ金属セルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、セルロースエステルおよびエーテルならびにアミノセルロースである。前記のセルロース誘導体は、単独で使用するのではなく、セルロースとの混合物の形態で、セルロースに基づく崩壊剤として使用するのが好ましい。このような混合物におけるセルロース誘導体含有量は、セルロースに基づく崩壊剤に対して、好ましくは50wt%未満、より好ましくは

50

20wt%未満である。1つの特に好ましい態様において、セルロース誘導体を含有しない純粋セルロースを、セルロースに基づく崩壊剤として使用する。

【0027】

本発明によれば、崩壊助剤として使用されるセルロースは、微粒子形態で使用する事ができず、タブレット成形されるプレミックスに添加し混合する前に、例えば粒状化または圧縮によって、より粗い形態に変換される。そのような崩壊助剤の粒度は、大部分が200 μm より大であり、少なくとも90wt%の粒子が、粒度300~1600 μm 、特に400~1200 μm である。本発明の崩壊助剤は、商品名Arbocel（登録商標）TF-30-HGでRettenmaierから商業的に入手可能である。好ましい崩壊助剤は、例えば、Arbocel（登録商標）TF-30-HGである。

10

【0028】

微結晶性セルロースは、好ましいセルロースに基づく崩壊助剤として、またはそのような成分の一部として使用される。この微結晶性セルロースは、セルロースの非晶性領域（全セルロース質量の約30%）のみを攻撃して完全に溶解させるが、結晶性領域（約70%）は無損傷に維持する条件下に、セルロースを部分加水分解することによって得られる。次に、加水分解によって形成された超微粒セルロースを解凝集して、一次粒度約5 μm を有し、例えば平均粒度200 μm の微粒に圧縮できる微結晶性セルロースを得る。好適な微結晶性セルロースは、例えばAvicel（登録商標）の商品名で、商業的に入手できる。

【0029】

本発明によれば、成形体の溶解促進は、成形体の他の成分の予備粒状化によっても得られる。

20

【0030】

好ましい態様において、本発明の成形体は、溶解を促進するために、より好ましくは少なくとも1つのセルロースに基づく崩壊剤に加えて、デンプンと少なくとも1つの糖との混合物を含有する。混合物におけるデンプン対糖の重量比は、好ましくは10:1~1:10、より好ましくは1:1~1:10、最も好ましくは1:4~1:8である。

【0031】

使用される二糖は、好ましくは、ラクトース、マルトース、スクロース、トレハロース、ツラノース、ゲンチオビオース、メリビオースおよびセロビオースから選択される。ラクトース、マルトースおよびスクロースが特に好ましく、ラクトースが本発明の成形体に最も好ましい。

30

【0032】

デンプン／糖混合物は、全タブレットに基づいて5~70wt%、好ましくは20~40wt%の量で成形体に存在する。

【0033】

本発明の成形体は、溶解した際に、弱酸性、中性またはアルカリ性の調製物を形成することができ、本発明の成形体は、好ましい態様において、少なくとも1つのアルカリ化剤を含有する。

【0034】

原理的に、アルカリ化剤は限定されない。好適なアルカリ化剤は、例えば、アンモニウム塩、炭酸塩、炭酸水素塩、燐酸塩、アミノ酸、アルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物および有機アミンである。

40

【0035】

本発明の好ましい態様は、固体アルカリ化剤の使用を特徴とする。

【0036】

本発明の他の好ましい態様は、水への易溶性を特徴とするアルカリ化剤の使用を特徴とする。本発明に関して、易水溶性化合物は、15℃において、水100mLに少なくともその5gが溶解する化合物である。15℃において水100mLに7.5gより大の水溶性を有する化合物が特に好ましい。

【0037】

50

本発明の好ましい態様において、その2.5%水溶液が9.0より高いpHを有すし、少なくとも1個のアミノ基およびカルボキシ基またはスルホ基を有するアミノ酸またはオリゴペプチドを、アルカリ化剤として使用する。

【0038】

この態様において、アミノカルボン酸、とりわけ α -アミノカルボン酸および ω -アミノカルボン酸が特に好ましい。 α -アミノカルボン酸の中で、リシン、とりわけアルギニンが特に好ましい。

【0039】

アミノ酸は、好ましくは遊離形態で、本発明の成形体に添加しうる。しかし、多くの場合、アミノ酸は塩の形態でも使用しうる。その場合、好ましい塩は、ハロゲン化水素酸との化合物、特に塩酸塩および臭化水素酸塩である。 10

【0040】

さらに、アミノ酸は、オリゴペプチドの形態およびタンパク質水解物の形態でも使用でき、但し、本発明に使用される必要量のアミノ酸が存在することを確実にするものとする。これに関して、DE-OS 2215303の開示が特に参照される。

【0041】

最も好ましいアルカリ化剤は、そのアルカリ特性の他に、染料の浸透性も顕著に増加させるという理由から、アルギニン（特に遊離形態であるが、塩酸塩であってもよい）である。

【0042】

アルカリ化剤は、全組成物に基づいて好ましくは0.5~20wt%、特に5~15wt%の量で本発明の成形体に存在する。 20

【0043】

本発明によれば、直接染料を成形体に組み込むことが望ましい場合がある。ニトロ染料が特に好適であることがわかった。本発明に関して、ニトロ染料は、少なくとも1個のニトロ基を含有する少なくとも1個の芳香環系を有する着色成分であるものと理解される。

【0044】

特に好ましいニトロ染料は下記のものである：HC イエロー 2、HC イエロー 4、HC イエロー 5、HC イエロー 6、HC イエロー 12、HC オレンジ 1、HC レッド 1、HC レッド 3、HC レッド 10、HC レッド 11、HC レッド 13、HC レッド BN、HC ブルー 2、HC ブルー 12、HC バイオレット 1、ならびに1,4-ジアミノ-2-ニトロベンゼン、2-アミノ-4-ニトロフェノール、1,4-ビス-(β -ヒドロキシエチル)-アミノ-2-ニトロベンゼン、3-ニトロ-4-(β -ヒドロキシエチル)-アミノフェノール、2-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノ-4,6-ジニトロフェノール、1-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノ-4-メチル-2-ニトロベンゼン、1-アミノ-4-(2'-ヒドロキシエチル)-アミノ-5-クロロ-2-ニトロベンゼン、4-アミノ-3-ニトロフェノール、1-(2'-ウレイドエチル)-アミノ-4-ニトロベンゼン、4-アミノ-2-ニトロジフェニルアミン-2'-カルボン酸、6-ニトロ-1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン、ピクラミン酸およびその塩、2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール、4-エチルアミノ-3-ニトロ安息香酸および2-クロロ-6-エチルアミノ-1-ヒドロキシ-4-ニトロベンゼン。 30 40

【0045】

ニトロ染料の他に、アゾ染料、アントラキノンおよびナフトキノンも、本発明の目的に好ましい合成直接染料である。この種の好ましい直接染料は、例えば、分散 オレンジ 3、分散 ブルー 3、分散 バイオレット 1、分散 バイオレット 4、酸 バイオレット 43、分散 ブラック 9および酸 ブラック 52ならびに2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノンである。

【0046】

本発明の他の好ましい態様において、合成直接染料は、カチオン基を含有しうる。特に好ましいのは下記のものである：

(i) カチオントリフェニルメタン染料；

(ii) 四級窒素基によって置換された芳香族系；および

(iii) 少なくとも1個の四級窒素を有する複素環を含有する直接染料。

【0047】

種類(i)の染料の例は、特に、ベーシックブルー7、ベーシックブルー26、ベーシックバイオレット2およびベーシックバイオレット14である。

【0048】

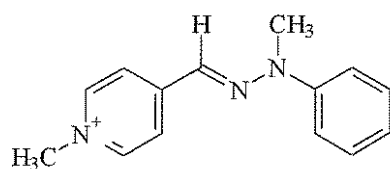
種類(ii)の染料の例は、特に、ベーシックイエロー57、ベーシックレッド76、ベーシックブルー99およびベーシックブラウン16およびベーシックブラウン17である。

【0049】

種類(iii)の染料の例は、これに関して特に参照されるEP-A2-2998908の請求項6～11に開示されている。種類(iii)の好ましいカチオン直接染料は、特に下記の化合物である：

10

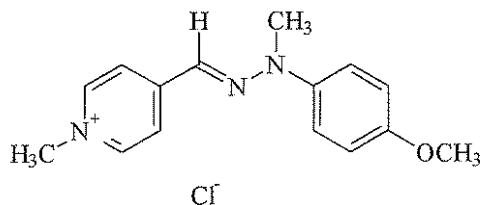
【化1】



(DZ1)



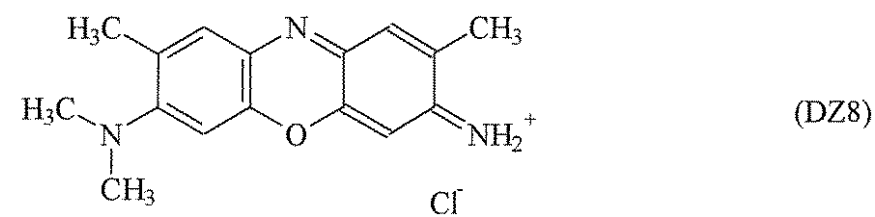
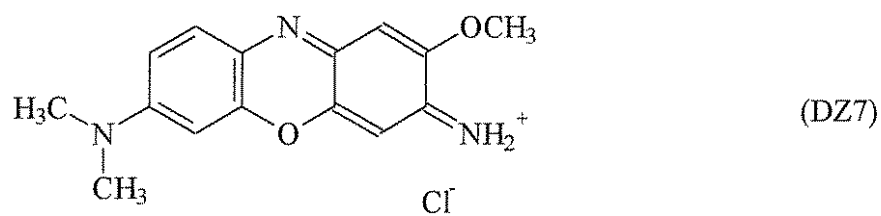
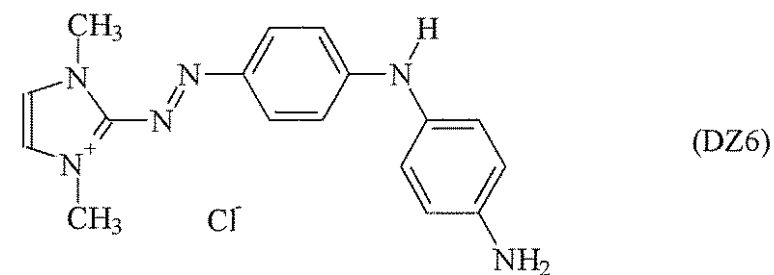
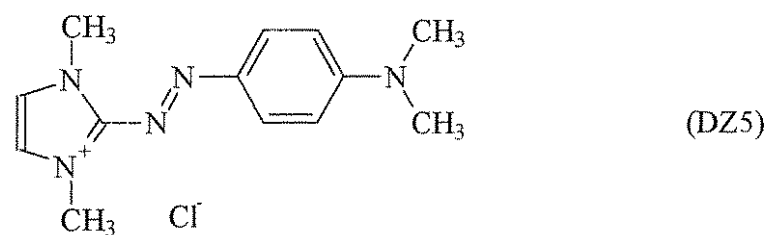
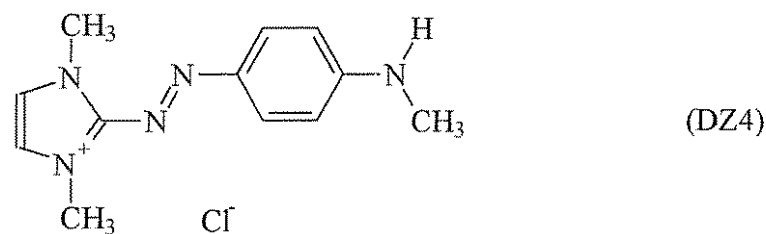
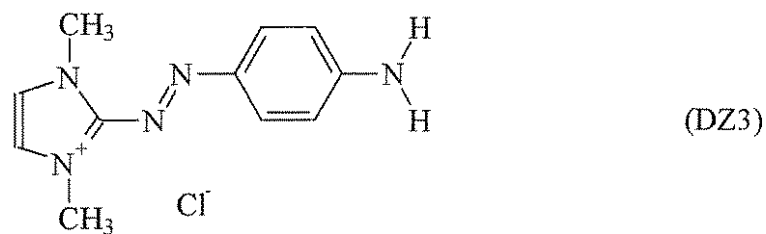
20



(DZ2)



【化 2】



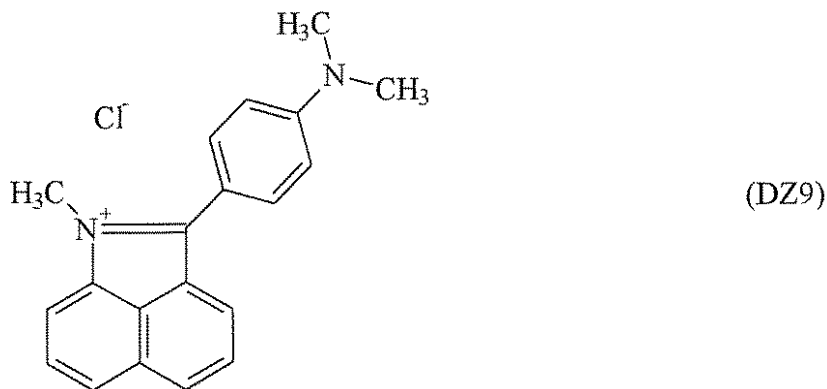
10

20

30

40

【化 3】



10

【0050】

式 (DZ1)、(DZ3) および (DZ5) の化合物は、種類 (iii) の最も好ましいカチオン直接染料である。

【0051】

本発明の調製物は、天然染料、例えば、ヘンナレッド、ヘンナニュートラル、ヘンナブラック、カモミールブロッサム、サンダルウッド、ブラックティー、ブラックアルダーバーク、セージ、ログウッド、マadderルート、カテキュー、シーダー (sedre) およびアルカネットも含有しうる。

20

【0052】

本発明の成形体は、0.01～20wt%の直接染料を含有するのが好ましい。

【0053】

特に好ましい態様において、成形体は、少なくとも1つの真珠箔顔料を含有する。一般に使用される真珠箔顔料は、天然真珠箔顔料、例えば、魚鱗箔（魚鱗からのグアニン／ヒポキサンチン混合結晶）または真珠層（粉碎マッセルシェルより）、単結晶性真珠箔顔料、例えば酸塩化ビスマス、および雲母または雲母／金属酸化物に基づく真珠箔顔料である。最後に記載した真珠箔顔料は、金属酸化物被覆物を有して提供される。真珠箔顔料を使用することによって、本発明の成形体において、光沢および任意に着色効果が得られる。しかし、本発明の成形体に使用される真珠箔顔料の着色効果は、ケラチン繊維着色の最終結果に影響を与えない。

30

【0054】

雲母および雲母／金属酸化物に基づく真珠箔顔料が本発明の目的に好ましい。雲母は、層状珪酸塩の1つである。これらの珪酸塩の最も重要な例は、白雲母、金雲母、ソーダ雲母、黒雲母、リシア雲母および真珠雲母である。金属酸化物と共に真珠箔顔料を製造するために、雲母（主に白雲母または金雲母）を金属酸化物で被覆する。好適な金属酸化物は、特にTiO₂、Cr₂O₃およびFe₂O₃である。干渉顔料および明色顔料は、対応する被覆によって、本発明の真珠箔顔料として得られる。光輝光学効果に加えて、これらの種類の真珠箔顔料は、着色効果も有する。さらに、本発明に使用しうる真珠箔顔料は、金属酸化物に基づかない着色顔料も含有しうる。

40

【0055】

使用するのが好ましい真珠箔顔料の粒度は、好ましくは1.0～100 μm、特に5.0～60.0 μmである。

【0056】

特に好ましい真珠箔顔料は、下記のものである：MerckによってColorona（登録商標）の商品名で市販されている顔料、Colorona（登録商標）red-brown（47～57wt%白雲母（K₂（AlSiO₄）₃）、43～50wt%Fe₂O₃（INCI：酸化鉄 CI 77491）、<3wt%TiO₂（INCI：二酸化チタン CI 77891））；Colorona（登録商標）Blackstar Blue（39～47wt%白雲母

50

($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$)、53～61wt% Fe_3O_4 (INCI: 酸化鉄 CI 77499)) ; Colorona (登録商標) Siena Fine (35～45wt% 白雲母 ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$)、55～65wt% Fe_2O_3 (INCI: 酸化鉄 CI 77491)) ; Colorona (登録商標) Aborigine Amber (50～62wt% 白雲母 ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$)、36～44wt% Fe_2O_3 (INCI: 酸化鉄 CI 77491)、2～6wt% TiO_2 (INCI: 二酸化チタン CI 77891)) ; Colorona (登録商標) Patagonian Purple (42～54wt% 白雲母 ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$)、26～32wt% Fe_2O_3 (INCI: 酸化鉄 CI 77491)、18～22wt% TiO_2 (INCI: 二酸化チタン CI 77891)、2～4wt% プルシアンブルー (INCI: フェロシアン化第二鉄 CI 77510)) ; Colorona (登録商標) Chameleon (40～50wt% 白雲母 ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$)、50～60wt% Fe_2O_3 (INCI: 酸化鉄 CI 77491)) ; および Silk (登録商標) Mica (>98wt% 白雲母 ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$))) 。

10

【0057】

本発明の成形体に使用するのに好適な真珠箔顔料のさらなる詳細は、Inorganic Pigments, Chemical Technology Review No.166, 1980, p.161-173 (ISBN 0-8155-0811-5) および Industrial Inorganic Pigments、第2版、Weinheim, VCH, 1988, p.211-231に記載されており、それらを特に参照しうる。

【0058】

本発明の成形体は酸化剤も含有しうる。原理的に、酸化剤の選択に制限はないが、本発明によれば、特に尿素、メラミンまたは硼酸ナトリウムへの過酸化水素の付加生成物を、酸化剤として使用するのが好都合である。ペルカルバミドの使用が特に好ましい。

【0059】

酵素を使用して酸化を行ってもよい。この場合、酵素は、コンパウンドについて酸化を生じさせること、および少量で存在する酸化剤の作用を強化することの両方に使用しうる。

20

【0060】

例えば、酵素(酵素類1: オキシドレダクターゼ)は、好適な一次中間体(還元剤)から空中酸素に電子を移動させることができる。好ましい酵素は、オキシダーゼ、例えばチロシナーゼおよびラッカーゼであるが、グルコースオキシダーゼ、ウリカーゼまたはピルビン酸オキシダーゼも使用しうる。少量(例えば、全組成物に基づいて1%およびそれ以下)の過酸化水素の作用を、ペルオキシダーゼによって強化する方法も挙げられる。

【0061】

発色は、特定の金属イオンを成形体に添加することによってさらに補助し強化しうる。そのような金属イオンの例は、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} および Al^{3+} である。 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} および Mn^{2+} が特に好適である。基本的に、金属イオンは、生理的適合性塩の形態で使用しうる。好ましい塩は、酢酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、乳酸塩および酒石酸塩である。毛髪の発色は、必要に応じてこれらの金属塩を使用することによって、促進することでき、色調に影響を与えることができる。しかし、金属イオンを錯体形態で使用するか、またはゼオライトに添加して、着色力を増加しうることもわかった。

30

【0062】

1つの特定の態様において、本発明のタブレットは酸化剤を含有しない。

40

【0063】

任意に芳香と共に、成形体、特にその球状形態を目にした際に、消費者は、本発明の着色剤から、高級食品、例えば菓子を連想することがある。この連想によって、特に子供による成形体の摂取または飲み込みを基本的に避けることができない。従って、好ましい態様において、飲み込みまたは事故による摂取を防止するために、本発明の成形体に苦味成分を含有させる。本発明によれば、好ましい苦味成分は、20℃においてその少なくとも5g/Lが水に溶解する成分である。

【0064】

成形体に任意に存在する香料成分との好ましくない相互作用、特に消費者によって認められる匂いの変化に関しては、イオン性苦味成分が非イオン型より優れていることがわか

50

った。従って、好ましくは有機カチオンおよび有機アニオンから成るイオン性苦味成分が、本発明の調製物に好ましい。

【0065】

本発明によれば、カチオンおよびアニオンの両方に芳香族基を含有する四級アンモニウム化合物が苦味成分として極めて好適である。1つのそのような化合物は、ベンジルジエチルー（（2,6-キシリルカルバモイル）-メチル）-アンモニウムベンゾエートであり、それは、例えばBitrex（登録商標）およびIndigestin（登録商標）の商品名で、商業的に入手可能である。この化合物は、安息香酸デナトリウムの名称でも既知である。

【0066】

本発明の苦味成分は、全成形体に基づいて0.0005~0.1wt%の量で本発明の成形体に存在する。0.001~0.05wt%の量が特に好ましい。

【0067】

他の成分

前記の成分に加えて、本発明の成形体は、そのような調製物用の、あらゆる既知の活性成分、添加剤および助剤も含有しうる。固体および液体の両方を他の成分として使用しうる。本発明の成形体の他の成分として液体を選択した場合、使用される量は、タブレット成形の前に流動性粉末が存在するように選択すべきである。液体付加成分は、タブレット成形工程の前に好適な手段によってタブレット成形される粉末に吹き付けるのが好ましい。本発明の成形体に液体成分を組み込む他の方法は、例えば、前もって溶剤を除去し、それによって元々は液体の成分を固体として扱うことができるようにする方法である。

【0068】

多くの場合、成形体は、少なくとも1つの界面活性剤を含有する。原理的に、陰イオン、双性イオン、両性、非イオン、陽イオン界面活性剤が好適である。多くの場合、陰イオン、双性イオンまたは非イオン界面活性剤から選択するのが好都合であることがわかった。

【0069】

本発明の調製物に好適なアニオン界面活性剤は、人体に使用するのに好適なあらゆるアニオン界面活性物質である。そのような物質は、水溶性アニオン基、例えば、カルボキシレート、スルフェート、スルホネートまたはホスフェート基、および10~22個の炭素原子を有する脂肪親和性アルキル基を特徴とする。さらに、グリコールまたはポリグリコールエーテル基、エステル、エーテルおよびアミドおよびヒドロキシル基も分子中に存在しうる。好適なアニオン界面活性剤（ナトリウム、カリウムおよびアンモニウム塩、およびアルカノール基に2~3個の炭素原子を有するモノー、ジーおよびトリアルカノールアンモニウム塩の形態）の例を下記に示す：

- ・ 10~22個の炭素原子を有する直鎖脂肪酸（石鹸）；
- ・ 式 $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ で示されるエーテルカルボン酸〔式中、Rは10~22個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり、xは0または1~16である〕；
- ・ アシル基に10~18個の炭素原子を有するアシルサルコシド；
- ・ アシル基に10~18個の炭素原子を有するアシルタウリド；
- ・ アシル基に10~18個の炭素原子を有するイセチオン酸アシル；
- ・ アルキル基に8~18個の炭素原子を有するスルホ琥珀酸モノーおよびジアルキルエステル、およびアルキル基に8~18個の炭素原子を有し、1~6個のオキシエチル基を有するスルホ琥珀酸モノアルキルポリオキシエチルエステル；
- ・ 12~18個の炭素原子を有する直鎖アルカンスルホネート；
- ・ 12~18個の炭素原子を有する直鎖 α -オレフィンスルホネート；
- ・ 12~18個の炭素原子を有する脂肪酸の α -スルホ脂肪酸メチルエステル；
- ・ 式 $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ で示されるアルキルスルフェートおよびアルキルポリグリコールエーテルスルフェート〔式中、Rは、好ましくは、10~18個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり、xは、0または1~12である〕；
- ・ DE-A-3725030による界面活性ヒドロキシスルホネートの混合物；

10

20

30

40

50

・ DE-A-3723354による硫酸化ヒドロキシアルキルポリエチレンおよび／またはヒドロキシアルキレンプロピレングリコールエーテル；

・ DE-A-3926344による、12～24個の炭素原子および1～6個の二重結合を有する不飽和脂肪酸のスルホネート；

・ 約2～15分子のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドと、8～22個の炭素原子を有する脂肪アルコールとの付加生成物の形態のアルコールと、酒石酸およびクエン酸とのエステル。

【0070】

好ましいアニオン界面活性剤は、アルキル基に10～18個の炭素原子を有し、分子中に12個までのグリコールエーテル基を有するアルキルスルフェート、アルキルポリグリコールエーテルスルフェートおよびエーテルカルボン酸、特に、飽和、および特に不飽和 $C_{8\sim 22}$ カルボン酸、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸およびパルミチン酸の塩である。 10

【0071】

ノニオン界面活性剤は、例えば、ポリオール基、ポリアルキレングリコールエーテル基、またはポリオール基とポリグリコールエーテル基との組合せを、親水基として含有する。そのような化合物の例は、下記の化合物である：

・ 2～30molエチレンオキシドおよび／または0～5molプロピレンオキシドの、8～22個の炭素原子を有する直鎖脂肪アルコール、12～22個の炭素原子を有する脂肪酸、およびアルキル基に8～15個の炭素原子を有するアルキルフェノールへの付加生成物； 20

・ 1～30molエチレンオキシドのグリセロールへの付加生成物の、 $C_{12\sim 22}$ 脂肪酸モノエステルおよびジエステル；

・ $C_{8\sim 22}$ アルキルモノーおよびオリゴグリコシドならびにそのエトキシ化同族体；

・ 5～60molエチレンオキシドの、ヒマシ油および水素化ヒマシ油への付加生成物。

【0072】

好ましいノニオン界面活性剤は、一般式 $R^1O-(Z)_x$ で示されるアルキルポリグリコシドである。これらの化合物は、HenkelからPlantacare（登録商標）の商品名で商業的に入手でき、下記のパラメーターを特徴とする。

【0073】

アルキル基 R^1 は、6～22個の炭素原子を有し、直鎖および分岐鎖の両方であってよい。 30
第一級直鎖および2-メチル分岐脂肪族基が好ましい。そのようなアルキル基は、例えば、1-オクチル、1-デシル、1-ラウリル、1-ミリスチル、1-セチルおよび1-ステアリルである。1-オクチル、1-デシル、1-ラウリルおよび1-ミリスチルが特に好ましい。いわゆる「オキシアルコール」を出発物質として使用する場合、アルキル鎖に奇数個の炭素原子を有する化合物が一般的である。

【0074】

本発明に使用するのに好適なアルキルポリグリコシドは、例えば、唯1つの特定のアルキル基 R^1 を含有しうる。しかし、そのような化合物は、天然油脂または鉱油から一般に生成される。この場合、出発化合物に対応するかまたはこれらの化合物の特定のワーキングアップに対応する混合物が、アルキル基 R^1 として存在する。 40

【0075】

特に好ましいアルキルポリグリコシドは、 R^1 が下記から成る化合物である：

- ・ 基本的に C_8 および C_{10} アルキル基；
- ・ 基本的に C_{12} および C_{14} アルキル基；
- ・ 基本的に $C_8\sim C_{16}$ アルキル基；または
- ・ 基本的に $C_{12}\sim C_{16}$ アルキル基。

【0076】

あらゆる単糖または少糖を、糖単位Zとして使用する。5または6個の炭素原子を有する糖、および対応する少糖が一般に使用される。そのような糖の例は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、アラビノース、リボース、キシロース、リキソース、アロース 50

、アルトロース、マンノース、グルコース、イドース、タロースおよびスクロースである。好ましい糖単位は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、アラビノースおよびスクロースであり、グルコースが特に好ましい。

【0077】

本発明に好適なアルキルポリグリコシドは、平均1.1~5個の単位を含有する。1.1~1.6のx値を有するアルキルポリグリコシドが好ましい。xが1.1~1.4であるアルキルグリコシドが最も好ましい。

【0078】

アルキルグリコシドは、界面活性剤として作用するのに加えて、香料成分の毛髪への付着を向上させることにも使用しうる。従って、毛髪における香油の効果へアトリートメントの持続時間より長く持続させる場合、アルキルグリコシドを本発明の調製物の他の成分として使用することが好ましい。本発明の目的に特に好ましいアルキルグリコシドは、市販製品Plantacare（登録商標）1200Gである。

10

【0079】

前記のアルキルポリグリコシドのアルコキシル化同族体も、本発明に使用しうる。これらの同族体は、アルキルグリコシド1単位につき、平均10個までのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド単位を含有しうる。

【0080】

双性イオン界面活性剤も、特に補助界面活性剤として、使用しうる。本発明に関して、双性イオン界面活性剤は、分子中に少なくとも1個の四級アンモニウム基および少なくとも1個の $-COO^{(-)}$ または $-SO_3^{(-)}$ 基を有する界面活性化合物である。特に好適な双性イオン界面活性剤は、いわゆるベタイン、例えば、アルキル基またはアシル基に8~18個の炭素原子を有する、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えばココアルキルジメチルアンモニウムグリシネート、N-アシルアミノプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシネート、例えばココアシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシネート、および2-アルキル-3-カルボキシメチル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリン、およびココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシネートである。好ましい双性イオン界面活性剤は、コカミドプロピルベタインのINCI名で既知の脂肪酸アミド誘導体である。

20

【0081】

両性界面活性剤も、特に補助界面活性剤として、好適である。両性界面活性剤は、分子中に、 $C_8 \sim 18$ アルキルまたはアシル基に加えて、少なくとも1個の遊離アミノ基および少なくとも1個の $-COOH$ または $-SO_3H$ 基を有し、分子内塩を形成しうる界面活性化合物である。好適な両性界面活性剤の例は、アルキル基に約8~18個の炭素原子を有する、N-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオン酸、N-アルキルアミノ酪酸、N-アルキルイミノジプロピオン酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピオン酸およびアルキルアミノ酢酸である。特に好ましい両性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピオネート、ココアシルアミノエチルアミノプロピオネートおよび $C_{12} \sim 18$ アシルサルコシンである。

30

40

【0082】

本発明によれば、使用されるカチオン界面活性剤は、特に、四級アンモニウム化合物、エステルquatおよびアミドアミン型のカチオン界面活性剤である。

【0083】

好ましい四級アンモニウム化合物は、アンモニウムハロゲン化物、特に塩化物および臭化物、例えば、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリドおよびトリアルキルメチルアンモニウムクロリド、例えば、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロリドおよびトリセチルメチルアンモニウムクロリドおよびク

50

ォーテルニウム-27およびクォーテルニウム-83のINCI名で知られているイミダゾリウム化合物である。前記界面活性剤の長いアルキル鎖は、10～18個の炭素原子を有するのが好ましい。

【0084】

エステルクアットは、少なくとも1個のエステル官能基および少なくとも1個の四級アンモニウム基の両方を、構造要素として含有する既知の物質である。好ましいエステルクアットは、脂肪酸とトリエタノールアミンとの四級化エステル塩、および脂肪酸と1,2-ジヒドロキシプロピルジアルキルアミンとの四級化エステル塩である。そのような製品は、例えば、Stepantex（登録商標）、Dehyquart（登録商標）およびArmocare（登録商標）の商品名で市販されている。製品Armocare（登録商標）VGH-70、N,N-ビスー（2-パルミトイルオキシエチル）-ジメチルアンモニウムクロリド、およびDehyquart（登録商標）F-75およびDehyquart（登録商標）AU-35は、そのようなエステルクアットの例である。

【0085】

アルキルアミドアミンは、天然または合成脂肪酸および脂肪酸カットを、ジアルキルアミノアミンでアミド化することによって一般に生成される。本発明の目的に特に好適なこの種類の化合物は、Tegoamid（登録商標）S 18の商品名で得られるステアラミドプロピルジメチルアミンである。

【0086】

本発明に使用するのに好適な他のカチオン界面活性剤は、四級化タンパク質水解物である。

【0087】

カチオンシリコン油も本発明に使用するのに好適であり、その例は、下記のものである：商業的に入手可能な製品Q2-7224（製造会社：Dow Corning；安定化トリメチルシリルアモジメチコーン）、Dow Corning（登録商標）929 Emulsion（アモジメチコーンとしても既知のヒドロキシルアミノ改質シリコーン含有）、SM-2095（製造会社：General Electric）、SLM-55067（製造会社：Wacker）およびAbil（登録商標）-Quat 3270および3272（製造会社：Th. Goldschmidt；ジクォータナリーポリジメチルシロキサン、クォーテルニウム-80）。

【0088】

カチオン界面活性剤として使用するのに好適な四級糖誘導体の1つの例は、商業的に入手可能な製品Glucquat（登録商標）100（INCI名：ラウリルメチルグルセス-10ヒドロキシプロピルジモニウムクロリド）である。

【0089】

界面活性剤として使用されるアルキル基含有化合物は、単独の化合物であってよい。しかし、一般に、これらの化合物は、天然植物性または動物性原料から生成され、従って、特定の原料に基づいて種々のアルキル鎖長を有する混合物が得られる。

【0090】

エチレンおよび／またはプロピレンオキシドと脂肪アルコールとの付加生成物およびこれらの付加生成物の誘導体である界面活性剤は、「標準」同族体分布を有する生成物および狭い同族体分布を有する生成物の両方であってよい。「標準」同族体分布を有する生成物は、アルカリ金属、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属アルコラートを触媒として使用した脂肪アルコールとアルキレンオキシドとの反応によって得られる同族体混合物である。これに対して、狭い同族体分布は、例えば、ハイドロタルサイト、エーテルカルボン酸のアルカリ土類金属塩、アルカリ土類金属酸化物、水酸化物またはアルコラートを触媒として使用した場合に得られる。狭い同族体分布を有する生成物の使用が好都合である。

【0091】

さらに、本発明の成形体は、カチオン界面活性剤、カチオンポリマー、アルキルアミドアミン、パラフィン油、植物油および合成油から成る群から選択される他の状態調節剤を含有することが好ましい場合がある。カチオン界面活性剤に関しては、前記が参照される

。

【0092】

好ましい状態調節剤は、カチオンポリマーを包含する。これらは一般に、四級窒素原子を、例えばアンモニウム基の形態で含有するポリマーである。

【0093】

好ましいカチオンポリマーの例は、下記のものである：

- ・ Celquat（登録商標）およびPolymer JR（登録商標）の商品名で商業的に入手可能な四級化セルロース誘導体。化合物Celquat（登録商標）H 100、Celquat（登録商標）L 200およびPolymer JR（登録商標）400は、好ましい四級化セルロース誘導体である；

- ・ 高分子ジメチルジアリルアンモニウム塩、およびそれらと、アクリル酸のエステル、ならびにアクリル酸およびメタクリル酸のエステルおよびアミドとのコポリマー。Merquat（登録商標）100（ポリ（ジメチルジアリルアンモニウムクロリド））、Merquat（登録商標）550（ジメチルジアリルアンモニウムクロリド／アクリルアミドコポリマー）、およびMerquat（登録商標）280（ジメチルジアリルアンモニウムクロリド／アクリル酸コポリマー）の商品名で商業的に入手可能な製品が、そのようなカチオンポリマーの例である；

- ・ ビニルピロリドンと、ジアルキルアミノアクリレートおよびメタクリエートの四級化誘導体とのコポリマー、例えば、ビニルピロリドンと硫酸ジエチルで四級化したジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマー。そのような化合物は、Gafquat（登録商標）734およびGafquat（登録商標）755の商品名で商業的に入手可能である；

- ・ Luviquat（登録商標）の商品名で商業的に入手可能な、ビニルピロリドン／メトイミダゾリニウムクロリドコポリマー；

- ・ 四級化ポリビニルアルコール；および

- ・ Polyquaternium 2、Polyquaternium 17、Polyquaternium 18およびPolyquaternium 27の名称で知られている、ポリマー主鎖に四級窒素原子を含有するポリマー。

【0094】

前記の初めの4つの群に属するカチオンポリマーが特に好ましく、Polyquaternium 2、Polyquaternium 10およびPolyquaternium 22が最も好ましい。

【0095】

他の好適な状態調節剤は、シリコーン油、特に、ジアルキルおよびアルキルアリアルシロキサン、例えば、ジメチルポリシロキサンおよびメチルフェニルポリシロキサン、ならびにそれらのアルコキシル化および四級化同族体である。そのようなシリコーンの例は、下記のものである：Dow Corningによって商品名DC 190、DC 200、DC 344、DC 345およびDC 1401で市販されている製品、ならびに製品Q2-7224（製造会社：Dow Corning；安定化トリメチルシリルアモジメチコーン）、Dow Corning（登録商標）929 Emulsion（アモジメチコーンとしても既知のヒドロキシルアミノ改質シリコーンを含有）、SM-2059（製造会社：General Electric）、SLM-55067（製造会社：Wacker）、およびAbil（登録商標）Quat 3270および3272（製造会社：Th. Goldschmidt；ジクォータナリーポリジメチルシロキサン、クォーテルニウム-80）。

【0096】

他の好適な状態調節剤は、パラフィン油、合成的に製造されたオリゴマーアルケンおよび植物油、例えば、ホホバ油、ヒマワリ油、オレンジ油、アーモンド油、コムギ胚芽油および桃仁油である。

【0097】

燐脂質、例えば、ダイズレシチン、卵レシチンおよびケファリンも、好適な毛髪状態調節化合物である。

【0098】

さらに、本発明に使用される調製物は、少なくとも1つの油成分を含有するのが好ましい。

【0099】

10

20

30

40

50

本発明の目的に好適な油成分は、原理的に、あらゆる水不溶性油および脂肪化合物、ならびにそれらと固形パラフィンおよびワックスとの混合物である。本発明によれば、水不溶性物質は、20℃において0.1wt%未満の物質が水に溶解する物質として定義される。

【0100】

好ましい種類の油成分は、植物油である。そのような油の例は、ヒマワリ油、オリーブ油、ダイズ油、ナタネ油、アーモンド油、ホホバ油、オレンジ油、コムギ胚芽油、桃仁油、およびココヤシ油の液体フラクションである。

【0101】

しかし、他のトリグリセリド油、例えば牛脂の液体フラクション、および合成トリグリセリド油も好適である。

10

【0102】

本発明の油成分として使用するのに特に好ましい他の種類の化合物は、液体パラフィン油および合成炭化水素、ならびに合計12~36個、特に12~24個の炭素原子を有するジ-*n*-アルキルエーテル、例えば、ジ-*n*-オクチルエーテル、ジ-*n*-デシルエーテル、ジ-*n*-ノニルエーテル、ジ-*n*-ウンデシルエーテル、ジ-*n*-ドデシルエーテル、*n*-ヘキシル-*n*-オクチルエーテル、*n*-オクチル-*n*-デシルエーテル、*n*-デシル-*n*-ウンデシルエーテル、*n*-ウンデシル-*n*-ドデシルエーテルおよび*n*-ヘキシル-*n*-ウンデシルエーテル、およびジ-*tert*-ブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-3-エチルデシルエーテル、*tert*-ブチル-*n*-オクチルエーテル、イソペンチル-*n*-オクチルエーテルおよび2-メンチルペンチル-*n*-オクチルエーテルである。市販製品（それぞれCetiol（登録商標）SおよびCetiol（登録商標）0E）として入手できる化合物1,3-ジ-（2-エチルヘキシル）-シクロヘキサンおよびジ-*n*-オクチルエーテルが好ましい。

20

【0103】

本発明に使用するのに好適な他の油成分は、脂肪酸と脂肪アルコールとのエステルである。脂肪酸と、3~24個の炭素原子を有するアルコールとのモノエステルが好ましい。この種類の物質は、6~24個の炭素原子を有する脂肪酸、例えば、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、ラウリン酸、イソトリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキン酸、ガドレイン酸、ベヘン酸およびエルカ酸、ならびにそれらの工業混合物であって、例えば、天然油脂の加圧加水分解、レーレンのオキシ合成からのアルデヒドの還元、または不飽和脂肪酸の二量化において得られる工業混合物；と

30

アルコール、例えば、イソプロピルアルコール、カプロンアルコール、カプリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、カプリンアルコール、ラウリルアルコール、イソトリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリルアルコール、ニロリルアルコール、リノレニルアルコール、エレオステアリルアルコール、アラキルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコールおよびブラシジルアルコール、ならびにそれらの工業混合物であって、例えば、油脂に基づく工業メチルエステルまたはレーレンのオキシ合成からのアルデヒドの高圧加水分解において、および不飽和脂肪アルコールの二量化におけるモノマーフラクションとして、得られる工業混合物；との

40

エステル化生成物である。

本発明によれば、イソプロピルミリステート、イソノナン酸C_{16~18}アルキルエステル（Cetiol（登録商標）SN）、ステアリン酸-2-エチルヘキシルエステル（Cetiol（登録商標）868）、オレイン酸セチル、グリセロールトリカプリレート、ココ脂肪アルコールカプレート／カプリレートおよび*n*-ブチルステアレートが特に好ましい。

【0104】

本発明に使用するのに好適な他の油成分は、ジカルボン酸エステル、例えば、ジ-*n*-ブチルアジペート、ジ-（2-エチルヘキシル）-アジペート、ジ-（2-エチルヘキシル

50

）一スクシネートおよびジイソトリデシルアセテート、ならびにジオールエステル、例えば、エチレングリコールジオレエート、エチレングリコールジイソトリデカノエート、プロピレングリコールジ（2-エチルヘキサノエート）、プロピレングリコールジイソステアレート、プロピレングリコールジペラルゴネート、ブタンジオールジイソステアレートおよびネオペンチルグリコールジカプリレート、ならびに複合エステル、例えばジアセチルグリセロールモノステアレートである。

【0105】

最後に、8~22個の炭素原子を含有する脂肪アルコールも、本発明の油成分として使用しうる。脂肪アルコールは、飽和または不飽和および直鎖または分岐鎖であってよい。本発明に使用するのに好適な脂肪アルコールの例は、デカノール、オクタノール、オクテノール、ドデセノール、デセノール、オクタジエノール、ドデカジエノール、デカジエノール、オレイルアルコール、エルシルアルコール、リシノリルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、セチルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、アラキジルアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコールおよびベヘニルアルコールならびにそれらのゲルベアルコールである（これらは例にすぎず、どのようなにも本発明を限定するものではない）。しかし、脂肪アルコールは、好ましくは天然脂肪酸に由来し、一般に、脂肪酸のエステルから還元によって得られる。本発明によれば、脂肪アルコールカットも使用でき、該脂肪アルコールカットは、天然由来トリグリセリド、例えば、牛脂、パーム油、落花生油、ナタネ油、綿実油、ダイズ油、ヒマワリ油およびアマニ油、または対応するアルコールとのエステル交換生成物から形成される脂肪酸エステルの還元によって生成され、従って、種々の脂肪アルコールの混合物である。

【0106】

油成分は、好ましくは0.05~10wt%、特に0.1~2wt%の量で本発明の成形体に使用される。

【0107】

本発明の好ましい態様において、ゲルを、水に溶解した成形体として形成する。この目的のために、下記の形態の増粘剤を成形体に添加する：寒天、グアールゴム、アルギン酸塩、キサンタンゴム、アラビアゴム、カラヤゴム、ローカストビーンゴム、アマニゴム、デキストラン、セルロース誘導体、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースおよびカルボキシメチルセルロース、デンプンフラクションおよび誘導体、例えば、アミロース、アミロペクチンおよびデキストリン、クレー、例えばベントナイト、例えばOptigel（登録商標）（Sued-Chemie）またはLaponite（登録商標）（Solvay）の商品名で市販されているシリケート、または完全合成親水コロイド、例えばポリビニルアルコール。特に好ましい増粘剤は、キサンタン、アルギン酸塩および高置換カルボキシメチルセルロースである。

【0108】

他の活性物質、助剤および添加剤は、例えば、下記のものである：

- ・ 双性イオンおよび両性ポリマー、例えば、アクリルアミドプロピル／トリメチルアンモニウムクロリド／アクリレートコポリマー、およびオクチルアクリルアミド／メチルメタクリレート／tert-ブチルアミノエチルメタクリレート／2-ヒドロキシプロピルメタクリレートコポリマー；
- ・ アニオンポリマー、例えば、ポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸、ビニルアセテート／クロトン酸コポリマー、ビニルピロリドン／ビニルアクリレートコポリマー、ビニルアセテート／ブチルマレエート／イソボルニルアクリレートコポリマー、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸コポリマー、およびアクリル酸／エチルアクリレート／N-tert-ブチルアクリルアミドターポリマー；
- ・ 構造剤、例えばマレイン酸および乳酸；
- ・ タンパク質水解物、特に、エラスチン、コラーゲン、ケラチン、乳タンパク質、ダイズタンパク質およびコムギタンパク質水解物、それらと脂肪酸との縮合生成物、および

四級化タンパク質水解物；

- ・ 香油、ジメチルイソソルビドおよびシクロデキストリン；
- ・ 溶剤および可溶化剤、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロールおよびジエチレングリコール；
- ・ 繊維構造向上剤、特に、単糖、二糖および少糖、例えば、グルコース、ガラクトース、フルクトースおよびラクトース；
- ・ 四級化アミン、例えば、メチル-1-アルキルアミドエチル-2-アルキルイミダゾリニウムメトスルフェート；
- ・ 脱泡剤、例えばシリコーン；
- ・ 調製物着色用染料；
- ・ フケ防止剤、例えば、ピロクトンオラミン、亜鉛オマジンおよびクリムバゾール；
- ・ UVフィルター、特に、誘導ベンゾフェノン、桂皮酸誘導体およびトリアジン；
- ・ pH値を調節する物質、例えば、一般的な酸、特に食品用の酸および塩基；
- ・ 活性物質、例えば、アラントイン、ピロリドンカルボン酸およびその塩、およびビサボロール；
- ・ ビタミン、プロビタミンおよびビタミン前駆体、特に、A、B₃、B₅、B₆、C、E、FおよびH群のビタミン；
- ・ 植物抽出物、例えば、緑茶、オーク樹皮、イラクサ、マンサク、ホップ、カモミール、ゴボウの根、ホースウイロー、サンザシ、ライムブロッサム、アーモンド、アロエ、松葉、トチノキ、ジャクダン、杜松、ココナツ、マンゴー、アプリコット、レモン、コムギ、キーウィ、メロン、オレンジ、グレープフルーツ、セージ、ローズマリー、樺、ゼニアオイ、タネツケバナ、クリーピングタイム、ノコギリソウ、タイム、バルサム、ハリシユモク、フキタンポポ、ハイビスカス、メリステム、チョウセンニンジンおよびショウガの根；
- ・ コレステロール；
- ・ コンシステンシー要素、例えば、糖エステル、ポリオールエステルまたはポリオールアルキルエーテル；
- ・ 脂肪および蠟、例えば、鯨蠟、蜜蠟、モンタン蠟およびパラフィン；
- ・ 脂肪酸アルカノールアミド；
- ・ 錯体生成剤、例えば、EDTA、NTA、 β -アラニンジ酢酸およびホスホン酸；
- ・ 膨潤剤および浸透剤、例えば、グリセロール、プロピレングリコール、モノエチルエーテル、カーボネート、炭酸水素塩、グアニジン、尿素、および第一級、第二級および第三級ホスフェート；
- ・ 不透明剤、例えば、ラテックス、スチレン/PVPおよびスチレン/アクリルアミドコポリマー；
- ・ 真珠光沢剤、例えば、エチレングリコールモノ-およびジステアレートおよびPEG-3-ジステアレート；
- ・ 酸化剤用安定剤；
- ・ 酸化防止剤。

10

20

30

40

【0109】

成形体の形態

本発明の成形体は、下記のようななどのような形態であってもよい：凹状、凸状、両凹状、両凸状、立方体、四角形、斜方形、円筒形、球形、円筒セグメント状、円板形、四面体、十二面体、八面体、円錐形、角錐形、楕円体、五角柱、七角柱、六角柱および菱面体。完全不規則形状、例えば、矢印および動物形、木、雲なども形成できる。本発明によれば、好ましい形は、スラブ、バー、立方体、正方形、および平面を有する対応する形、特に、円形または楕円形の断面を有する円筒形、および球形の成形体である。球形の成形体が特に好ましい。

【0110】

円筒形態は、1より大きい高さ対直径比を有するタブレット形ないし小型円筒形を包含

50

する。基本成形体が角および縁を有する場合、それらを丸くするのが好ましい。付加的な光学的別形状として、丸くした角および傾斜した（面取りした）縁が好ましい。

【0111】

球形そのものに加えて、球形態は、球／円筒形混成形も包含し、円筒形の各底面が半球体で蓋されている。この態様において、半球体は、好ましくは約4mmの半径を有し、成形体は全体で12～14mmの長さを有する。

【0112】

本発明の球形の成形体は、既知の方法で製造しうる。成形体は、本出願において特に参照されるW0-A-91/02047に詳しく開示されているように、プレミックスの押出、次に付形／成形によって製造しうる。

【0113】

従って、他の好ましい態様において、実質的に球形の成形体を、特に、押出、次に、付形／成形のための丸み付けによって製造する。

【0114】

他の態様において、分割した圧搾物を分離した個々の要素として形成し、該要素は、二次中間体型の酸化染料前駆体の所定用量に対応する。しかし、1つの圧搾物中にいくつかのそのような単位を合わせた圧搾物を形成することもでき、より小さく分割した単位は、特に所定の弱点を与えることによって、容易に壊すことができる。分割した圧搾物を、直径対高さの比率が約0.5：2～2：0.5の円筒形または四角形のタブレットとして製造するのが好都合である。商業的に入手可能な油圧プレス、偏心プレスおよび回転プレスが、この

【0115】

本発明の成形体に可能な他の形は、長方形の底面を有し、成形体の高さは、長方形の底面の小さい方の辺より小さい。丸みを付けた角は、この供給形態に好ましい。

【0116】

製造できる他の成形体は、厚く長いセグメントと薄く短いセグメントを交互に有する板状またはスラブ状構造を有し、それによって、短く薄いセグメントが存在する所定の弱化部で、各セグメントをこの「バー」から折り取り、機械に導入することができる。この「バー」原理は、他の形態、例えば、それらの縦方向面の1つでのみ互いに接合した縦に連なった三角形においても適用できる。

【0117】

本発明の成形体が、二次中間体の他に、少なくとも1つ他の成分を含有する場合、他の態様において、種々の成分を圧縮して単一タブレットを形成しないことが好都合である。この態様において、タブレット成形工程は、いくつかの層、即ち少なくとも2つの層を有する成形体を生じる。これらの種々の層は、種々の溶解速度を有しうる。これは、好ましい性能特性を有する成形体を与えうる。例えば、成形体が互いに有害な作用をする成分を含有する場合、1つの成分をより速く溶解する層に組み込み、他の成分をより遅く溶解する層に組み込み、それによって、第二成分が溶解するまでに第一成分が既に反応し終えているようにすることができる。

【0118】

成形体の種々の層は、積み重ね形態に配置することができ、その場合、内層は、外層が完全に溶解する前に、成形体の縁で溶解している。積み重ね状配置において、積み重ねの軸を、タブレットの軸に対して必要とされるように配置しうる。従って、例えば円筒形タブレットの場合、積み重ねの軸は、円筒の高さに並行かまたは垂直であってよい。

【0119】

しかし、他の好ましい態様においては、内層を、外側にさらに積み重なる層によって完全に囲んでもよく、それは、内層の成分が早期に溶解するのを防止する。種々の活性成分を含有する層が互いに取り囲んでいる成形体が好ましい。例えば、層（A）が、層（B）に完全に囲まれ、次に、層（B）が層（C）に囲まれている。他の好ましい成形体において、例えば、層（C）が層（B）に完全に囲まれ、次に、層（B）が層（A）に完全に囲まれてい

10

20

30

40

50

る。

【0120】

タブレット成形される組成物の各成分または成形体全体を被覆することによっても、同様の効果が得られる。この目的のために、被覆される成分に水溶液またはエマルジョンを吹き付けてもよく、または溶融被覆として既知の方法によって被覆してもよい。例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、セルロース、PEGステアレートおよび顔料の被覆物の使用が、本発明の目的に好適であることが見出された。

【0121】

前記のように、本発明によって製造した（くぼみ）タブレットを、完全にまたは部分的に被覆してよい。後処理が、充填されたくぼみが存在する成形体の表面に被覆物を適用するかまたは成形体全体に被覆物を適用することを含んで成る方法が、本発明の目的に好ましい。

10

【0122】

本発明の成形体は、好ましくは30~100N、より好ましくは40~80N、最も好ましくは50~60Nの破壊硬度を有する（Europaeisches Arzneibuch 1997、第3版、ISBN 3-7692-2186-9、「2.9.8. Bruchfestigkeit von Tabletten (Fracture Resistance of Tablets)」、p.143-144によって、Schleuniger 6D タブレット硬度試験器を使用して測定）。

【0123】

さらに、本発明の成形体は、既知のタブレット成形法で製造されるくぼみを有する成形体（「基本タブレット」として既知）であってよい。この態様において、基本タブレットを先ず製造し、別の工程において他の圧縮部分を基本タブレットに適用するかまたは導入する。得られる生成物は、以下に「くぼみ成形体」または「くぼみタブレット」と一般に称す。

20

【0124】

本発明によれば、基本タブレットは、原理的に、あらゆる実用的形をとりうる。前記の形が特に好ましい。くぼみの形は自由に選択でき、少なくとも1つのくぼみが、凹状、凸状、立方体、四角形、斜方形、円筒形、球形、円筒セグメント状、円板形、四面体、十二面体、八面体、円錐形、角錐形、楕円体、五角柱、七角柱、六角柱および菱面体である本発明の成形体が好ましい。くぼみは、完全に不規則な形、例えば、矢印または動物形、木、雲などであってもよい。基本タブレットに関して、丸みをつけた角および縁、または丸みを付けた角および面取りした縁を有するくぼみが好ましい。

30

【0125】

成形体全体と比較したくぼみの大きさは、成形体の用途によって決まる。くぼみの大きさは、第二圧縮部分が、比較的少ないかまたは比較的多い量の活性成分を含有するかによって変化しうる。意図する用途にかかわらず、好ましい成形体は、基本タブレット／くぼみ充填物の重量比が1:1~100:1、好ましくは2:1~80:1、より好ましくは3:1~50:1、最も好ましくは4:1~30:1であることを特徴とする。

【0126】

同様の観測が、基本タブレットおよびくぼみ充填物による成形体の全表面への比率においてもなされる。好ましい成形体において、圧入くぼみ充填物の表面は、充填された基本タブレットの全表面の1~25%、好ましくは2~20%、より好ましくは3~15%、最も好ましくは4~10%を占める。

40

【0127】

例えば、成形体は全体で20×20×40mmの寸法、従って40cm²の全表面積を有する場合、好ましいくぼみ充填物は、0.4~10cm²、好ましくは0.8~8cm²、より好ましくは1.2~6cm²、最も好ましくは1.6~4cm²の表面積を有する。

【0128】

くぼみ充填物および基本タブレットは、光学的分化のために着色するのが好ましい。この光学的分化に加えて、くぼみタブレットは、一方で、種々の領域の種々の溶解度によって、他方で、成形体の種々の領域における活性成分の分離収容によって、性能に関する長

50

所を有する。

【0129】

本発明によれば、圧入くぼみ充填物が、基本タブレットより遅く溶解する成形体が好ましい。特定成分の配合は、一方で、くぼみ充填物の溶解度を必要に応じて変化させることができ、他方で、くぼみ充填物からの特性成分の放出が着色過程における利益を生じうる。くぼみ充填剤に少なくとも部分的に存在するのが好ましい成分は、例えば、「その他の成分」の標題で記載した状態調節成分、油成分、ビタミンおよび植物性活性成分である。

【0130】

タブレット成形

本発明の好ましい態様において、各活性成分を、成形体に組み込む前に、別々に封入しうる。例えば、特に反応性成分または香料を、封入形態で使用する。 10

【0131】

本発明の成形体は、成分（完全にまたは部分的に予備粒状化されていてよい）を第一乾燥混合し、次に、得られた混合物を一般法で付形／成形、特にタブレット成形することによって製造される。本発明のタブレットを製造するために、プレミックスをダイにおいて2つのパンチの間に圧縮して、固体圧縮物を形成する。以下にタブレット成形と略して称すこの方法は、4つの段階、即ち、計量供給、圧縮（弾性変形）、塑性変形および取り出しを含んで成る。

【0132】

プレミックスを先ずダイに導入するが、充填量、従って、形成される成形体の重量および形は、下方パンチの位置およびダイの形によって決まる。高タブレット処理量においても、プレミックスの容積測定投与によって、均一投与を行うのが好ましい。タブレット成形工程を継続すると共に、上部パンチがプレミックスと接触し、下部パンチに向かって下がり続ける。この圧縮段階の間に、プレミックスの粒子はより緊密に圧縮され、パンチの間の充填物中の空隙容積が連続的に減少する。粒子が融合して成形体を形成する塑性変形段階は、上部パンチの特定の位置から（従って、プレミックスにおける特定の圧力から）開始する。プレミックスの物理的性質に依存して、その成分粒子が部分的に押しつぶされ、さらに高い圧力においてプレミックスが焼結する。タブレット成形速度が増加すると共に、即ち高処理量において、弾性変形段階がますます短くなり、それによって、形成される成形体は、幾分大きい空隙を有しうる。タブレット形成工程の最終段階において、下部パンチによって成形体をダイから押し出し、次に、コンベヤーで運ぶ。この段階において、タブレットは物理的過程（再伸び、結晶学的作用、冷却など）の結果として形および大きさがまだ変化しうる故に、成形体の重量だけが確定される。 20 30

【0133】

タブレット形成工程は、商業的に入手可能なタブレットプレスで行われ、該プレスは、原理的に、1個または2個のパンチを取り付けうる。後者の場合、圧力を加えるために上部パンチを使用するだけでなく、タブレット成形工程において上部パンチが下に向かって押している間に、下部パンチも上部パンチの方向に移動する。少ない製造量の場合、偏心タブレットプレスを使用するのが好ましく、該プレスにおいて、パンチを偏心円板に取り付け、次に、特定の速度で回転する軸に取り付ける。これらのパンチの運動は、一般的な4サイクルエンジンの操作と比較しうる。タブレット成形は、上部パンチおよび下部パンチを使用して行うことができるが、数個のパンチを1つの偏心円板に取り付けることもでき、その場合、ダイの内腔の数はそれに相応して増加する。偏心プレスの処理量は、種類によって、1時間当たり数百～多くて3000タブレットである。 40

【0134】

より多い処理量については、回転タブレットプレスを一般に使用する。回転タブレットプレスにおいて、比較的多くのダイを、いわゆるダイテーブル上に円形に配置する。ダイの数は、モデルによって、6～55個であるが、それより多いダイも商業的に入手可能である。上部および下部パンチは、ダイテーブル上の各ダイと係合し、ここでもまた、上部パンチまたは下部パンチだけでなく両方のパンチによってもタブレット形成圧力が活動的に形 50

成される。ダイテーブルおよびパンチは共通の縦軸の回りを動き、パンチは、曲線状ガイドレールによって充填位置、圧縮位置、塑性変形位置および取り出し位置に来る。パンチを、特に有意な程度に上げるかまたは下げる場所において（充填、圧縮、取り出し）、これらの曲線状ガイドレールは、付加的押し下げ部材、引き下げレールおよび取り出し路によって補助される。ダイは、プレミックスの貯蔵容器に連結された固定配置供給ユニット、いわゆる充填シューから充填される。プレミックスに適用される圧力は、上部および下部パンチの用具によって個々に調節でき、圧力は、パンチシャンクヘッドを調製可能な圧力ローラーを通して回転させることによって形成される。

【0135】

処理量を増加させるために、回転プレスに2つの充填シューを取り付けて、半円のみを通してタブレットを製造することもできる。2層または多層タブレットを製造するために、軽く圧縮した第一層を次の充填前に取り出さずに、いくつかの充填シューを1つずつ遅らせて配置する。好適な工程制御を行えば、シェルおよびブルズアイタブレット（オニオンスキンに似た構造を有する）も、この方法で製造できる。ブルズアイタブレットの場合、コアまたはコア層の上表面は覆われず、従って、見える状態に維持される。回転タブレットプレスは、1つまたは多数のパンチを取り付けることができ、それによって、例えば、50個の内腔を有する外円、および35個の内腔を有する内円を、タブレット成形に同時に使用することができる。現在の回転タブレットプレスは、1時間につき百万タブレットより多い処理量を有する。

【0136】

回転プレスをタブレット成形に使用する場合、タブレット重量の最小限の変化でタブレット成形工程を行うのが好都合であることがわかった。このようにして、タブレット硬度の変化も減少させることができる。最小限の重量変化は、下記のように達成できる：

- ・ 最小限の厚み許容度を有するプラスチックインサートの使用；
- ・ 低いローター速度；
- ・ 大きい充填シュー；
- ・ 充填シューブレードの回転速度の、ローター速度への適合；
- ・ 定粉末高さを有する充填シュー；
- ・ 粉末供給からの充填シューの分離。

【0137】

当分野で既知のあらゆる非付着性被覆物を使用して、パンチにおけるケーキングを減少しうる。プラスチック被覆物、プラスチックインサートまたはプラスチックパンチが特に好都合である。回転パンチも好都合であることがわかった；可能であれば、上部パンチおよび下部パンチを回転するように設計すべきである。回転パンチを使用する場合、プラスチックインサートは一般に必要な。その場合、パンチの表面を、電解研磨すべきである。

【0138】

長いタブレット成形時間が好都合であることもわかった。これは、圧力レール、いくつかの圧力ローラーまたは低回転速度を使用することによって達成できる。タブレット硬度の変化は、適用される圧力の変化によって生じるので、タブレット成形圧力を限定するシステムを使用すべきである。弾性パンチ、空気圧補正器またはバネ要素を、圧力路に使用しうる。圧力ローラーをバネマウントすることもできる。

【0139】

本発明の目的に好適なタブレット成形機は、例えば、下記の会社から得られる：Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg; Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek; Fann Instruments Company, Houston, Texas (USA) ; Hofer GmbH, Weil; Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms; IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen; KILIAN, Cologne; KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin; および Romaco GmbH, Worms。他の供給会社は、例えば下記の会社である：Dr. Herbert Pete, Vienna (AU) ; Mapag Maschinenbau AG, Bern (Switzerland) ; BWI Manesty, Liverpool (GB) ; I. Holand Ltd., Nottingham (GB)

10

20

30

40

50

；およびCourtoy N.V., Halle (BE/LU) およびMedicopharm, Kamnik (SI)。特に好適なタブレット成形機の1つの例は、LAEIS, D.によって製造されているモデルHPF 630液圧ダブル圧力プレスである。タブレット成形用具は、例えば、下記の会社から得られる：Adams Tablettierwerkzeuge Dresden；Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek；Klaus Hammer, Solingen；Herber & Soehne GmbH, Hamburg；Hofer GmbH, Weil；Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms；Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg；Romaco GmbH, Worms and Notter Werkzeugbau, Tammから得られる。他の供給会社は、例えば、Senss AG, Reinach (CH) およびMedicopharm, Kamnik (SI) である。

【0140】

しかし、成形体を製造する方法は、唯1つの粒状プレミックスを圧縮して成形体を形成することに限定されない。そうではなく、この方法は、互いに圧縮された2つまたはそれ以上のプレミックスを製造することによって、多層成形体を既知の方法で製造することも包含する。この場合、導入された第一プレミックスを軽度予備圧縮して、成形体の底面に平行な平滑な上表面を得、第二プレミックスを導入した後に、全体を圧縮して最終成形体を形成する。3つまたはそれ以上の層を有する成形体の場合、最後のプレミックスの添加後に成形体を最後に圧縮する前に、プレミックスの各添加後に予備圧縮を行う。

【0141】

くぼみへの粒状組成物のプレスは、タブレットプレスにおける基本タブレットの製造と同様に行ってよい。好ましい方法において、くぼみを有する基本タブレットを先ず製造し、次に充填し、次に再圧縮する。これは、第一タブレットプレスから基本タブレットを取り出し、充填し、第二タブレットプレスに運び、そこで最終圧縮することによって行うことができる。または、最終圧縮を、コンベヤーベルト上の成形体上を回転する圧力ローラーによって行うこともできる。しかし、回転タブレットプレスに種々のパンチの組を取り付けることもでき、それによって第一組のパンチが成形体に窪みをプレスし、充填した後に、再圧縮によって成形体に平坦な表面を与えることができる。

【0142】

第二の態様において、本発明は、下記を特徴とするケラチン含有繊維の着色法に関する：

- (I) 1つまたはそれ以上の成形体を、媒体Mに溶解して、調製物Aを形成し；
- (II) 得られた調製物Aを、酸化剤調製物Bと混合して、即用着色剤を形成し；
- (III) 着色剤Fを繊維に適用し；そして
- (IV) 所定の接触時間後に洗い流す。

【0143】

調製物Aおよび酸化剤調製物Bは、好ましくは約2：1～1：2、より好ましくは約1：1の重量比で混合される。

【0144】

本発明の方法において、当然、本発明の成形体を粉末または微粒で置き換えることもでき、該粉末または微粒は、美容的に許容されるキャリアの他に、少なくとも1つの溶解促進剤および少なくとも1つの二次中間体型の酸化染料前駆体を含有し、一次中間体型の酸化染料前駆体を含有しない。

【0145】

即用着色剤Fは、6～12のpHを有するのが好ましい。特に好ましい態様において、毛髪着色剤は、弱アルカリ性媒体において適用される。適用温度は、15～40℃であり、好ましくは頭皮の温度である。接触時間は一般に約5～45分間、特に15～30分間である。使用されるキャリアが界面活性剤高含有量を有さない場合、処置される毛髪をシャンプーで洗浄するのが好都合である。

【0146】

他の態様において、媒体Mは、ゲルまたはo/wまたはw/oエマルジョンであるのが好ましい。

【0147】

10

20

30

40

50

媒体Mは、粘度500～100,000mPa.s、好ましくは3,000～70,000mPa.s、より好ましくは6,000～50,000mPa.s、最も好ましくは10,000～30,000mPa.sを有する。粘度は、ブルックフィールドRVT粘度計（4r.p.m.、スピンドルNo.4）を使用して20℃の温度で測定される。しかし、前記の粘度測定用スピンドルは、表1に示すように、粘度範囲（前記の試験条件下で測定）によって選択するのが好ましい。

【表1】

スピンドルNo.	粘度範囲（mPa.s）
1	～2,500
2	>2,500～10,000
3	>10,000～25,000
4	>25,000～50,000
5	>50,000～100,000

10

【0148】

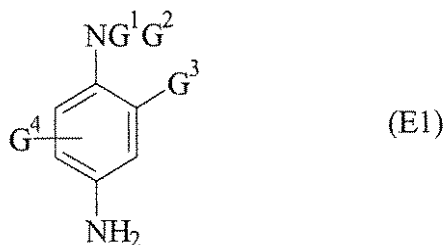
特定の態様において、媒体Mは、粘度500～50,000mPa.s、好ましくは500～25,000mPa.s、特に500～15,000mPa.sを有する。この特定の態様の粘度は、ブルックフィールドRVT粘度計（スピンドルNo.4、20r.p.m.）を使用して20℃で測定される。

【0149】

本発明の方法の好ましい態様において、媒体Mは少なくとも1つの一次中間体型の酸化染料前駆体を含有する。本発明によれば、一次中間体成分は、好ましくはp-フェニレンジアミン誘導体またはその生理的適合性塩の1つである。特に好ましいp-フェニレンジアミン誘導体は式（E1）で示される：

20

【化4】



30

[式中、

- ・ G¹は、水素原子、C₁～₄アルキル基、C₁～₄モノヒドロキシアルキル基、C₂～₄ポリヒドロキシアルキル基、(C₁～₄)－アルコキシ－(C₁～₄)－アルキル基、4'－アミノフェニル基、または窒素含有基、フェニル基または4'－アミノフェニル基で置換されたC₁～₄アルキル基を表し；

- ・ G²は、水素原子、C₁～₄アルキル基、C₁～₄モノヒドロキシアルキル基、C₂～₄ポリヒドロキシアルキル基、(C₁～₄)－アルコキシ－(C₁～₄)－アルキル基、または窒素含有基で置換されたC₁～₄アルキル基を表し；

40

- ・ G³は、水素原子、ハロゲン原子、例えば、塩素、臭素、沃素または弗素原子、C₁～₄アルキル基、C₁～₄モノヒドロキシアルキル基、C₂～₄ポリヒドロキシアルキル基、C₁～₄ヒドロキシアルコキシ基、C₁～₄アセチルアミノアルコキシ基、C₁～₄メシルアミノアルコキシ基、またはC₁～₄カルバモイルアミノアルコキシ基を表し；

- ・ G⁴は、水素原子、ハロゲン原子、またはC₁～₄アルキル基を表すか；または

- ・ G³およびG⁴が互いにオルト位置にある場合、それらが一緒になって、架橋α,ω－アルキレンジオキシ基、例えば、エチレンジオキシ基を形成してもよい］。

【0150】

本発明の化合物における置換基として記載したC₁～₄アルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルおよびブチル基である。エチルおよびメチル基が好ましいアル

50

キル基である。本発明によれば、好ましい $C_1 \sim 4$ アルコキシ基は、例えばメトキシまたはエトキシ基である。 $C_1 \sim 4$ ヒドロキシアルキル基の他の好ましい例は、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピルまたは4-ヒドロキシブチル基である。2-ヒドロキシエチル基が特に好ましい。特に好ましい $C_2 \sim 4$ ポリヒドロキシアルキル基は、1,2-ジヒドロキシエチル基である。本発明によれば、ハロゲン原子の例は、F、ClまたはBr原子である。Cl原子が最も好ましい。本発明によれば、使用されている他の用語は、ここに記載した定義から導かれる。式(E1)で示される窒素含有基の例は、特に、アミノ基、 $C_1 \sim 4$ モノアルキルアミノ基、 $C_1 \sim 4$ ジアルキルアミノ基、 $C_1 \sim 4$ トリアルキルアミノ基、 $C_1 \sim 4$ モノヒドロキシアルキルアミノ基、イミダゾリニウムおよびアンモニウムである。

10

【0151】

式(E1)で示される特に好ましいp-フェニレンジアミンは、下記から選択される：p-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-p-フェニレンジアミン、4-アミノ-3-メチル-(N,N-ジエチル)-アニリン、N,N-ビス-(β-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、4-N,N-ビス-(β-ヒドロキシエチル)-アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス-(β-ヒドロキシエチル)-アミノ-2-クロロアニリン、2-(β-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-(α,β-ジヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-フルオロ-p-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-p-フェニレンジアミン、N,N-(エチル-β-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、N-(β,γ-ジヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、2-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-p-フェニレンジアミン、2-(β-アセチルアミノエチルオキシ)-p-フェニレンジアミン、N-(β-メトキシエチル)-p-フェニレンジアミンおよび5,8-ジアミノベンゾ-1,4-ジオキサンおよびそれらの生理的適合性塩。

20

30

【0152】

本発明によれば、式(E1)で示される最も好ましいp-フェニレンジアミン誘導体は、p-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、2-(β-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-(α,β-ジヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミンおよびN,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミンである。

【0153】

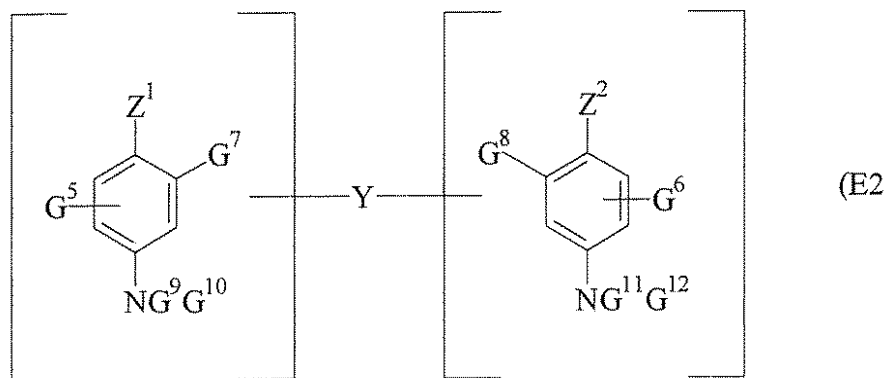
本発明の他の好ましい態様において、アミノおよび/またはヒドロキシル基によって置換された少なくとも2個の芳香核を有する化合物を、一次中間体として使用しうる。

【0154】

本発明の着色組成物に使用しうる二核一次中間体成分は、特に、式(E2)で示される特定化合物およびその生理的適合性塩を包含する：

40

【化 5】



10

[式中、

・ Z^1 および Z^2 は、互いに独立に、ヒドロキシルまたは NH_2 基を表し、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ヒドロキシアルキル基および／または架橋基 Y によって任意に置換されているか、または任意に架橋環系の一部であり；

・ 架橋基 Y は、 $\text{C}_1 \sim 14$ アルキレン基、例えば、鎖状または分岐鎖アルキレンまたはアルキレン環であり、1個またはそれ以上の窒素含有基および／または1個またはそれ以上のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄または窒素原子によって中断されているかまたはそれを末端基とし、1個またはそれ以上のヒドロキシルまたは $\text{C}_1 \sim 8$ アルコキシ基によって任意に置換されているか、または直接結合であり；

・ G^5 および G^6 は、互いに独立に、水素またはハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim 4$ モノヒドロキシアルキル基、 $\text{C}_2 \sim 4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アミノアルキル基、または架橋基 Y への直接結合を表し；

・ G^7 、 G^8 、 G^9 、 G^{10} 、 G^{11} および G^{12} は、互いに独立に、水素原子、架橋基 Y への直接結合、または $\text{C}_1 \sim 4$ アルキル基を表し；

但し、

・ 式 (E2) の化合物が、1分子につき唯1つの架橋基 Y を有し；

・ 式 (E2) の化合物が、少なくとも1個の水素原子を有する少なくとも1個のアミノ基を有するものとする]。

30

【0155】

本発明によれば、式 (E2) に使用される置換基は前記に定義した通りである。

【0156】

式 (E2) で示される好ましい二核一次中間体は、特に、下記のものである： N,N' －ビスー (β －ヒドロキシエチル)－ N,N' －ビスー (4'－アミノフェニル)－1,3－ジアミノプロパノール、 N,N' －ビスー (β －ヒドロキシエチル)－ N,N' －ビスー (4'－アミノフェニル)－エチレンジアミン、 N,N' －ビスー (4－アミノフェニル)－テトラメチレンジアミン、 N,N' －ビスー (β －ヒドロキシエチル)－ N,N' －ビスー (4'－アミノフェニル)－テトラメチレンジアミン、 N,N' －ビスー (4－メチルアミノフェニル)－テトラメチレンジアミン、 N,N' －ビスー (エチル)－ N,N' －ビスー (4'－アミノ－3'－メチルフェニル)－エチレンジアミン、ビスー (2－ヒドロキシ－5－アミノフェニル)－メタン、 N,N' －ビスー (4'－アミノフェニル)－1,4－ジアザシクロヘプタン、 N,N' －ビスー (2－ヒドロキシ－5－アミノベンジル)－ピペラジン、 N － (4'－アミノフェニル)－ p －フェニレンジアミンおよび1,10－ビスー (2',5'－ジアミノフェニル)－1,4,7,10－テトラオキサデカンならびそれらの生理的適合性塩。

40

【0157】

式 (E2) で示される最も好ましい二核一次中間体は、 N,N' －ビスー (β －ヒドロキシエチル)－ N,N' －ビスー (4'－アミノフェニル)－1,3－ジアミノプロパン－2－オール、ビスー (2－ヒドロキシ－5－アミノフェニル)－メタン、 N,N' －ビスー (4'－アミノ

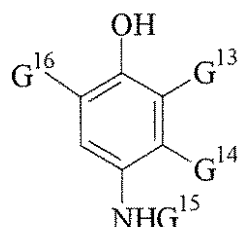
50

フェニル) -1,4-ジアザシクロヘプタンおよび1,10-ビス-(2',5'-ジアミノフェニル) -1,4,7,10-テトラオキサデカンまたはそれらの生理的適合性塩である。

【0158】

本発明の他の好ましい態様において、p-アミノフェノール誘導体またはその生理的適合性塩を、一次中間体として使用する。特に好ましいp-アミノフェノール誘導体は式(E3)で示される：

【化6】



(E3)

10

[式中、

・ G^{13} は、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 4$ アルキル基、 $C_1 \sim 4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim 4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $(C_1 \sim 4)$ -アルコキシ- $(C_1 \sim 4)$ -アルキル基、 $C_1 \sim 4$ アミノアルキル基、ヒドロキシ- $(C_1 \sim 4)$ -アルキルアミノ基、 $C_1 \sim 4$ ヒドロキシアルコキシ基、 $C_1 \sim 4$ -ヒドロキシアルキル- $(C_1 \sim 4)$ -アミノアルキル基または(ジ- $C_1 \sim 4$ -アルキルアミノ)- $(C_1 \sim 4)$ -アルキル基を表し；

・ G^{14} は、水素原子またはハロゲン原子、 $C_1 \sim 4$ アルキル基、 $C_1 \sim 4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim 4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $(C_1 \sim 4)$ -アルコキシ- $(C_1 \sim 4)$ -アルキル基、または $C_1 \sim 4$ アミノアルキル基または $C_1 \sim 4$ シアノアルキル基を表し；

・ G^{15} は、水素、 $C_1 \sim 4$ アルキル基、 $C_1 \sim 4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2 \sim 4$ ポリヒドロキシアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し；

・ G^{16} は、水素原子またはハロゲン原子を表す]。

【0159】

本発明によれば、式(E3)に使用される置換基は前記に定義した通りである。

【0160】

式(E3)で示される好ましいp-アミノフェノールは、特に下記ものである：p-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、2-ヒドロキシメチルアミノ-4-アミノフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-(β-ヒドロキシエトキシ)-フェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-(β-ヒドロキシエチルアミノメチル)-フェノール、4-アミノ-2-(α,β-ジヒドロキシエチル)-フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール、4-アミノ-2-クロロフェノール、4-アミノ-2,6-ジクロロフェノール、4-アミノ-2-(ジエチルアミノメチル)-フェノールおよびそれらの生理的適合性塩。

【0161】

式(E3)で示される最も好ましい化合物は、p-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、4-アミノ-2-(α,β-ジヒドロキシエチル)-フェノールおよび4-アミノ-2-(ジエチルアミノメチル)-フェノールである。

【0162】

さらに、一次中間体は、o-アミノフェノールおよびその誘導体、例えば、2-アミノ-4-メチルフェノール、2-アミノ-5-メチルフェノールまたは2-アミノ-4-クロロフェノールから選択しうる。

【0163】

50

一次中間体は、複素環式一次中間体、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラゾール、ピラゾールーピリミジン誘導体およびその生理的適合性塩から選択してもよい。

【0164】

好ましいピリジン誘導体は、特に、GB 1026978およびGB 1153196に開示されている化合物、例えば、2,5-ジアミノピリジン、2-(4'-メトキシフェニル)-アミノ-3-アミノピリジン、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-(β-メトキシエチル)-アミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジンおよび3,4-ジアミノピリジンである。

【0165】

好ましいピリミジン誘導体は、特に、DE 2359399、JP 02019576 A2およびW0 96/15765に開示されている化合物、例えば、2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2,5,6-トリアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4,5,6-トリアミノピリミジン、2-ジメチルアミノ-4,5,6-トリアミノピリミジン、2,4-ジヒドロキシ-5,6-ジアミノピリミジンおよび2,5,6-トリアミノピリミジンである。

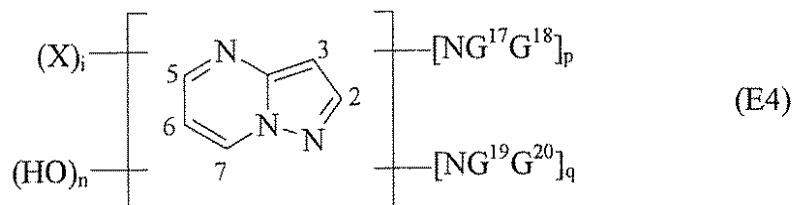
【0166】

好ましいピラゾール誘導体は、特に、DE 3843892およびDE 4133957ならびにW0 94/08969、W0 94/08970、EP 740931およびDE 19543988に開示されている化合物、例えば下記の化合物である：4,5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチル)-ピラゾール、3,4-ジアミノピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)-ピラゾール、4,5-ジアミノ-1,3-ジメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-メチル-3-フェニルピラゾール、4-アミノ-1,3-ジメチル-5-ヒドラジノピラゾール、1-ベンジル-4,5-ジアミノ-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-tert-ブチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-tert-ブチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-(4'-メトキシフェニル)-ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-ヒドロキシメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-イソプロピルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-イソプロピルピラゾール、4-アミノ-5-(β-アミノエチル)-アミノ-1,3-ジメチルピラゾール、3,4,5-トリアミノピラゾール、1-メチル-3,4,5-トリアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-1-メチル-4-メチルアミノピラゾールおよび3,5-ジアミノ-4-(β-ヒドロキシエチル)-アミノ-1-メチルピラゾール。

【0167】

好ましいピラゾールーピリミジン誘導体は、特に、下記の式(E4)で示されるピラゾールー[1,5-a]-ピリミジンの誘導体、および互変異性平衡が存在するそれらの互変異性形である：

【化7】



40

[式中、

・ G^{17} 、 G^{18} 、 G^{19} および G^{20} は、互いに独立に、水素原子、 $\text{C}_1 \sim 4$ アルキル基、アリール基、 $\text{C}_1 \sim 4$ ヒドロキシアルキル基、 $\text{C}_2 \sim 4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $(\text{C}_1 \sim 4)$ -アルコキシ- $(\text{C}_1 \sim 4)$ -アルキル基、 $\text{C}_1 \sim 4$ アミノアルキル基（アセチルウレイドまたはスルホニル基によって任意に保護されていてよい）、 $(\text{C}_1 \sim 4)$ -アルキルアミノ- $(\text{C}_1 \sim 4)$

50

ーアルキル基、ジ〔(C₁~₄)ーアルキル〕ー(C₁~₄)ーアミノアルキル基(該ジアルキル基は、5または6個の結合を有する炭素環または複素環を任意に形成する)、C₁~₄ヒドロキシアルキルまたはジー(C₁~₄)ー〔ヒドロキシアルキル〕ー(C₁~₄)ーアミノアルキル基を表し；

・ 基Xは、互いに独立に、水素原子、C₁~₄アルキル基、アリール基、C₁~₄ヒドロキシアルキル基、C₂~₄ポリヒドロキシアルキル基、C₁~₄ーアミノアルキル基、(C₁~₄)ーアルキルアミノー(C₁~₄)ーアルキル基、ジ〔(C₁~₄)ーアルキル〕ー(C₁~₄)ーアミノアルキル基(該ジアルキル基は、5または6個の結合を有する炭素環または複素環を任意に形成する)、C₁~₄ヒドロキシアルキルまたはジー(C₁~₄)ー〔ヒドロキシアルキル〕ー(C₁~₄)ーアミノアルキル基、アミノ基、C₁~₄アルキルまたはジー(C₁~₄ヒドロキシアルキル)ーアミノ基、ハロゲン原子、カルボン酸基またはスルホン酸基を表し；

10

- ・ iは、0、1、2または3の数値であり；
- ・ pは、0または1の数値であり；
- ・ qは、0または1の数値であり；
- ・ nは、0または1の数値であり；

但し、

- ・ p+qの合計は0でなく；
- ・ p+q=2の場合、nは0の数値であり、基NG¹⁷G¹⁸および基NG¹⁹G²⁰は、(2,3)；(5,6)；(6,7)；(3,5)または(3,7)の位置にあり；
- ・ p+q=1の場合、nは1の数値であり、基NG¹⁷G¹⁸(または基NG¹⁹G²⁰)および基OHは、(2,3)；(5,6)；(6,7)；(3,5)または(3,7)の位置にあるものとする。

20

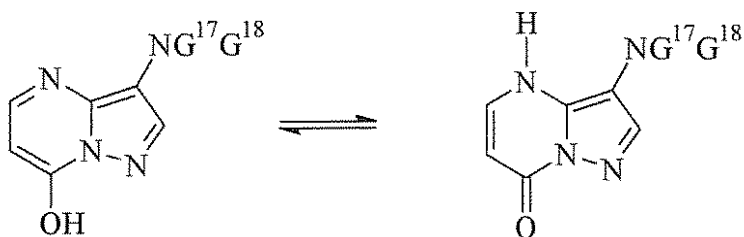
【0168】

式(E4)に使用される置換基は、前記のように定義される。

【0169】

前記の式(E4)で示されるピラゾールー[1,5-a]ーピリミジンが、環系の2,5または7の位置の1つにヒドロキシ基を有する場合、例えば下記の式に示されるような互変異性平衡が存在する：

【化8】



30

【0170】

前記の式(E4)で示されるピラゾールー[1,5-a]ーピリミジンの中で、下記のものが特に挙げられる：

40

- ・ ピラゾールー[1,5-a]ーピリミジン-3,7-ジアミン；
- ・ 2,5-ジメチルピラゾールー[1,5-a]ーピリミジン-3,7-ジアミン；
- ・ ピラゾールー[1,5-a]ーピリミジン-3,5-ジアミン；
- ・ 2,7-ジメチルピラゾールー[1,5-a]ーピリミジン-3,5-ジアミン；
- ・ 3-アミノピラゾールー[1,5-a]ーピリミジン-7-オール；
- ・ 3-アミノピラゾールー[1,5-a]ーピリミジン-5-オール；
- ・ 2-(3-アミノピラゾールー[1,5-a]ーピリミジン-7-イルアミノ)ーエタノール；
- ・ 2-(7-アミノピラゾールー[1,5-a]ーピリミジン-3-イルアミノ)ーエタノール；

50

ール；

- ・ 2- [(3-アミノピラゾール- [1,5-a] -ピリミジン-7-イルアミノ) - (2-ヒドロキシエチル) -アミノ] -エタノール；
- ・ 2- [(7-アミノピラゾール- [1,5-a] -ピリミジン-3-イル) - (2-ヒドロキシエチル) -アミノ] -エタノール；
- ・ 5,6-ジメチルピラゾール- [1,5-a] -ピリミジン-3,7-ジアミン；
- ・ 2,6-ジメチルピラゾール- [1,5-a] -ピリミジン-3,7-ジアミン；
- ・ 3-アミノ-7-ジメチルアミノ-2,5-ジメチルピラゾール- [1,5-a] -ピリミジン；

ならびにそれらの生理的適合性塩、および互変異性平衡が存在する場合にそれらの互変異性形。 10

【0171】

前記の式 (E4) で示されるピラゾール- [1,5-a] -ピリミジンは、文献に記載されているように、アミノピラゾールまたはヒドラジンから環化によって生成しうる。

【0172】

一次中間体成分の他に、媒体Mは、少なくとも1つの二次中間体成分および／または少なくとも1つの直接染料を含有しうる。この態様に使用するのが好ましい二次中間体成分または直接染料は、前記のものに対応する。対応するパラグラフの記載が適用される。

【0173】

媒体Mに使用される酸化染料前駆体または直接染料は、単一成分である必要はない。各染料を製造するのに使用した方法によって、他の成分が本発明の成形体に少量で存在してよく、但し、これらの他の成分が、着色結果に不利な影響を与えないか、または他の理由、例えば毒物学的理由により除外する必要がないものとする。 20

【0174】

酸化染料前駆体は、全媒体Mに基づいて、好ましくは0.01~20wt%、より好ましくは0.5~5wt%の量で媒体Mに存在する。

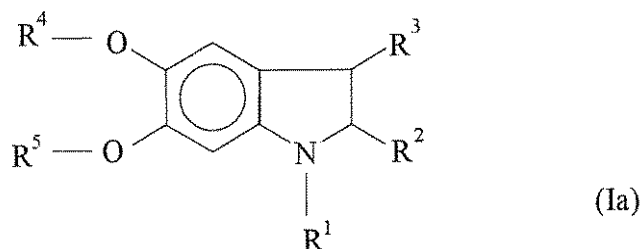
【0175】

「天然類似」染料の好ましい前駆体は、少なくとも1個のヒドロキシまたはアミノ基を、好ましくは6員環における置換基として有するインドールおよびインドリンである。これらの種類は、他の置換基を、例えばヒドロキシ基のエーテル化またはエステル化形態またはアミノ基のアルキル化形態で有してよい。 30

【0176】

「天然類似」毛髪染料の特に好適な前駆体は、式 (Ia) で示される5,6-ジヒドロキシインドリンの誘導体、およびそれらと有機または無機酸との生理的適合性塩である：

【化9】



40

[式中、互いに独立に、

- ・ R¹は、水素、C₁~₄アルキル基またはC₁~₄ヒドロキシアルキル基であり；
- ・ R²は、水素または-COOH基であり、該-COOH基は、任意に、生理的適合性カチオンとの塩として存在し；
- ・ R³は、水素またはC₁~₄アルキル基であり；
- ・ R⁴は、水素、C₁~₄アルキル基または-CO-R⁶基であり、ここでR⁶はC₁~₄アルキル基であり；

50

- ・ R^5 は、 R^4 に関して記載した基の1つである】。

【0177】

特に好ましいインドリン誘導体は、5,6-ジヒドロキシインドリン、N-メチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、N-エチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、N-プロピル-5,6-ジヒドロキシインドリン、N-ブチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、5,6-ジヒドロキシインドリン-2-カルボン酸、6-ヒドロキシインドリン、6-アミノインドリンおよび4-アミノインドリンである。

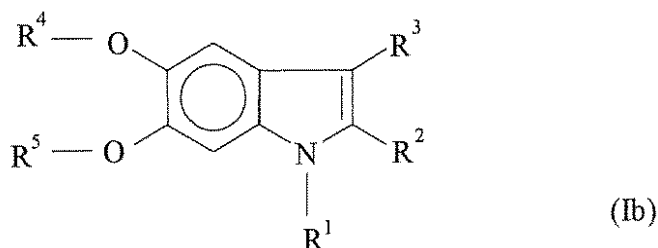
【0178】

この群の中で、特に好ましいのは、N-メチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、N-エチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、N-プロピル-5,6-ジヒドロキシインドリン、N-ブチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、特に5,6-ジヒドロキシインドリンである。 10

【0179】

「天然類似」毛髪染料の他の特に好適な前駆体は、式(Ib)で示される5,6-ジヒドロキシインドール誘導体、およびそれらと有機または有機酸との生理的適合性塩である：

【化10】



20

[式中、互いに独立に、

- ・ R^1 は、水素、 $C_1 \sim 4$ アルキル基または $C_1 \sim 4$ ヒドロキシアルキル基であり；
- ・ R^2 は、水素または $-COOH$ 基であり、該 $-COOH$ 基は、任意に、生理的適合性カチオンとの塩として存在し；
- ・ R^3 は、水素または $C_1 \sim 4$ アルキル基であり；
- ・ R^4 は、水素、 $C_1 \sim 4$ アルキル基または $-CO-R^6$ 基であり、ここで R^6 は $C_1 \sim 4$ アルキル基であり； 30
- ・ R^5 は、 R^4 に関して記載した基の1つである】。

【0180】

特に好ましいインドール誘導体は、5,6-ジヒドロキシインドール、N-メチル-5,6-ジヒドロキシインドール、N-エチル-5,6-ジヒドロキシインドール、N-プロピル-5,6-ジヒドロキシインドール、N-ブチル-5,6-ジヒドロキシインドール、5,6-ジヒドロキシインドール-2-カルボン酸、6-ヒドロキシインドール、6-アミノインドールおよび4-アミノインドールである。

【0181】

この群の中で、特に好ましいのは、N-メチル-5,6-ジヒドロキシインドール、N-エチル-5,6-ジヒドロキシインドール、N-プロピル-5,6-ジヒドロキシインドール、N-ブチル-5,6-ジヒドロキシインドール、特に5,6-ジヒドロキシインドールである。 40

【0182】

インドリンおよびインドール誘導体は両方とも、遊離塩基として、および無機または有機酸とそれらとの生理的適合性塩、例えば、塩酸塩、硫酸塩および臭化水素酸塩の形態で、本発明の方法に使用される着色剤において使用しうる。インドールまたはインドリン誘導体は、一般に0.05~10wt%、好ましくは0.2~5wt%の量でこれらの着色剤に存在する。

【0183】

インドリンまたはインドール型の染料前駆体を使用する特定の場合において、アミノ酸および／またはオリゴペプチドをアルカリ化剤として使用するのが好都合であることがわ 50

かた。

【0184】

酸化剤調製物Bは、少なくとも1つの酸化剤を含有する。一方で、酸化剤は、処置される繊維を淡色化するのに使用しうる。しかし、他方で、酸化剤は、染料前駆体から実染料を生じさせることにも使用しうる。

【0185】

原理的に、色は空中酸素によって酸化的に発生させることができる。しかし、特に、人の毛髪を着色するだけでなく淡くする場合は、化学酸化剤を使用するのが好ましい。特に好適な酸化剤は、過硫酸塩、亜塩素酸塩、特に、過酸化水素またはそれと尿素との付加生成物、メラミンまたは硼酸ナトリウムである。しかし、本発明によれば、酸化着色剤を、触媒と共に毛髪に適用することもでき、該触媒は、例えば空中酸素によって、染料前駆体の酸化を活性化する。そのような触媒は、例えば、金属イオン、沃化物、キノンまたは特定の酵素である。

10

【0186】

特定の金属イオンを成形体に添加することによって、発色をさらに補助し促進しうる。そのような金属イオンの例は、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Li^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{+} および Al^{3+} である。 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} および Mn^{2+} が特に好適である。基本的に、金属イオンは、生理的適合性塩の形態で使用しうる。好ましい塩は、酢酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、乳酸塩および酒石酸塩である。必要に応じてこれらの金属イオンを使用することによって、毛髪の色を促進することができ、色調に影響を与えることができる。しかし、金属イオンを、錯体の形態で使用するかまたはゼオライトに添加して、着色力を増加しうることもわかった。

20

【0187】

好適な酵素は、例えばペルオキシダーゼであり、該酵素は少量の過酸化水素の作用を有意に増加させることができる。本発明によれば、他の好適な酵素は、例えばラクターゼのような、空中酸素の補助によって酸化染料前駆体を直接的に酸化する酵素、またはその場で少量の過酸化水素を生成し、それによって染料前駆体の酸化を生体触媒的に活性化する酵素である。染料前駆体の酸化に特に好適な触媒は、いわゆる2電子オキシドレダクターゼとそれらに特異的な基質の組合せであり、例えば下記のものである：

- ・ ピラノースオキシダーゼ、および、例えば、D-グルコースまたはガラクトース；
- ・ グルコースオキシダーゼおよびD-グルコース；
- ・ グリセロールオキシダーゼおよびグリセロール；
- ・ ビルベートオキシダーゼおよびビルビン酸またはその塩；
- ・ アルコールオキシダーゼおよびアルコール（MeOH、EtOH）；
- ・ ラクテートオキシダーゼおよび乳酸およびその塩；
- ・ チロシナーゼオキシダーゼおよびチロシン；
- ・ ウリカーゼおよび尿酸またはその塩；
- ・ コリンオキシダーゼおよびコリン；
- ・ アミノ酸オキシダーゼおよびアミノ酸。

30

【0188】

他の任意成分およびそれらの使用量についての情報は、当業者に既知の参考文献、例えば、Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 第2版 Edition, Huethig Buch Verlag, Heidelberg, 1989に記載されている。

40

【0189】

第三の態様において、本発明は、ケラチン繊維を着色する調製物の製造における、前記成形体の使用に関する。

【0190】

第四の態様において、本発明は、本発明の方法に使用されるキットに関し、該キットは、別々に製造した3つの成分を容器K1、K2およびK3に含有し、容器K1は媒体Mを含有し、容器K2は1つまたはそれ以上の本発明の成形体を含有し、容器K3は酸化剤調製物Bを含有する

50

ことを特徴とする。

【0191】

成形体の包装

本発明の成形体は、その製造後に包装することができ、特定の包装系の使用は、一方で、それらが成分の貯蔵安定性を増加する故に、他方で、それらがくぼみ充填物の長時間の付着も増加しうる故に、特に有効であることがわかった。さらに、包装系は、機械的影響による破壊に対する成形体の保護も増加する。本発明に関する「包装系」という用語は、容器K2、即ち、その内側が成形体の表面と直接接触しているパック、における成形体の一次包装を常の特徴とする。どのような任意の二次包装も、通常 conditions を満たすべきであり、それによって、全ての既知の材料および系をこの目的に使用しうる。本発明の好ましい態様において、成形体を透明包装系に収容するか、またはこの包装系を、任意に、透明二次包装に包装する。

10

【0192】

本発明によれば、低い水蒸気透過性を有する包装系が好ましい。これによって、例えば吸湿性成分を成形体を使用した場合でさえ、本発明の成形体の着色粉末を長期間にわたって維持することができる。特に好ましい包装系は、包装系を23℃/85%相対平衡湿度で貯蔵した場合に、蒸気透過速度 $0.1\text{g}/\text{m}^2/\text{日} \sim 20\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$ 未満を有する。前記の温度および湿度条件は、DIN 53122において指定されている試験条件であり、それによれば最小偏差が許容される（ $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $85 \pm 2\%$ 相対湿度）。所定の包装系または材料の水蒸気透過速度は、他の標準法によって測定することができ、例えば、ASTM Standard E-96-53T、「Test for Measuring Water Vapor Transmission of Materials in Sheet Form」、およびTAPPI Standard T464 m-45、「Water Vapor Permeability of Sheet Materials at High Temperatures and Humidity」にも記載されている。標準法の測定原理は、対応する雰囲気中で容器に貯蔵される無水塩化カルシウムの吸水に基づき、容器は試験される材料によって上部で密閉される。水蒸気透過速度（WVTR）は、下記の式によって、試験される材料で密閉された容器の表面（透過面）、塩化カルシウムの重量増加および暴露時間から算出される：

20

【数1】

$$\text{WVTR} = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \quad [\text{g}/\text{m}^2/\text{24h}]$$

30

[式中、

Aは、試験される材料の表面積（ cm^2 ）であり；

xは、塩化カルシウムの重量増加（g）であり；

yは、暴露時間（時）である]。

【0193】

本発明のための水蒸気透過速度の測定において、「相対空気湿度」と称されることが多い相対平衡湿度は、23℃で85%である。空気の水蒸気吸収力は、特定の最大含有量、いわゆる飽和含有量に達するまで、温度と共に増加し、 g/m^3 で表される。例えば、17℃における空気 1m^3 は水蒸気14.4gで飽和され、11℃における飽和含有量水蒸気10gである。相対空気湿度は、実際に存在する水蒸気含有量と、現在の温度に対応する飽和含有量との比率（%）である。例えば、17℃における空気が水蒸気 $12\text{g}/\text{m}^3$ を含有する場合、相対空気湿度は $(12/14.4) \cdot 100 = 83\%$ である。この空気が冷却された場合、いわゆる露点（例えば14℃）において、飽和（100%相対湿度）に達し、即ち、霧（水滴）の形態の付着物がさらなる冷却を伴って形成される。湿度計および乾湿計を湿度の定量的測定に使用する。

40

【0194】

23℃で85%の相対平衡湿度は、例えば湿度調整実験室において、 $\pm 2\%$ 相対湿度の精度（使用する装置に依存）に調節できる。特定の塩の過飽和溶液も、密閉システムにおいて所定温度で、一定かつ明確な相対空気湿度を与え、これらの相対空気湿度は、水、飽和溶

50

液および沈降物の分圧間の相平衡に基づく。

【0195】

成形体および包装系の組合せは、当然、例えばボール箱またはトレーの形態の二次包装に梱包してよいが、二次包装は一般的な条件を満たす必要がある。従って、二次包装は可能であるが必要ではない。

【0196】

包装系は、本発明の態様に依存して、1個またはそれ以上の成形体を囲む。本発明の1つの好ましい態様において、成形体を、1用量または計量単位の着色剤を構成するように製造し、そして個々に包装するか、または成形体を数個の包装に充填し、該包装が一緒になって1用量または計量単位を構成してもよい。当然、この原理を広げることでもでき、本発明によれば、3個、4個、5個またはそれ以上の成形体の組合せを1つの同じ包装に入れてよい。同じ包装における2個またはそれ以上の成形体は、当然、異なる組成を有してよい。このようにして、特定成分を互いに空間的に分離して、例えば安定性の問題を回避することができる。

10

【0197】

本発明の組合せの包装系は、種々の材料からできていてよく、種々の外部形態をとりうる。しかし、経済的理由およびより容易な加工性のために、好ましい包装系は、包装材料が軽量、容易加工性、低価格かつ生態学的に安全な包装系である。

【0198】

本発明の第一の好ましい組合せにおいて、包装系は、例えば、単層または積層紙および／またはプラスチックフィルムのバッグの形態の、非寸法安定性パックから成る。成形体は、分類せずに、即ち自由に、前記材料のバッグに導入しうる。しかし、美的理由から、および二次包装における組合せを分類するために、バッグに単一タブレットを充填するか、または分類した形態のいくつかの成形体を充填する。これらの包装系は、成形体のコンパクト供給形態を強調する外パックに任意に充填してよい（この場合も分類するのが好ましい）。

20

【0199】

包装系として使用するのが好ましい単層または積層紙またはプラスチックフィルムまたは金属箔のバッグは、様々に設計でき、例えば、センターシームを有さないインフレートバッグとして、または熱（ヒートシール）で閉じたセンターシールを有するバッグとして設計しうる。単層バッグ材料は、任意に含浸してよい既知の紙、および任意に同時押出してよいプラスチックフィルムである。本発明の包装系として使用しうるプラスチックフィルムは、例えば、Hans Domininghaus 「Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften」 第3版、VDI Verlag, Duesseldorf, 1988, p.193に記載されている。この発行物の図111は、前記の材料の蒸気透過に関する基準点も記載している。

30

【0200】

前記のフィルムまたは紙の他に、厚紙品の形態のワックス被覆紙も成形体の包装系として使用しうるが、包装系はワックス被覆紙を含まないのが好ましい。

【0201】

他の態様において、成形体は、例えばブリスターの形態における、寸法安定性包装において貯蔵される。この態様において、ブリスターは、金属箔または対応するラミネートフィルムで密閉しうる。

40

【0202】

任意の二次包装は、どのような既知の材料および系でも使用しうるように、一般的な条件を満たす必要がある。

【0203】

他の態様において、包装系は再密閉可能である。例えば、ガラス、プラスチックまたは金属の再密閉可能チューブを、包装系として使用しうるということがわかった。毛髪着色製品の投与性をこのように最適化し、それによって、消費者は、例えば、髪の長さの限定された単位につき1個のタブレットを使用しうる。微小穿孔を有する包装系も、本発明の目的に

50

都合よく使用しうる。

【0204】

特に好適な態様において、容器K2を、容器K1の包装ユニットに取り付ける。例えば、容器K2を、容器K1に、例えば連結するかまたは取り付けることによって、機械的に接合しうる。2つの容器を互いに接着させてもよい。

【0205】

成形体をブリスターに収容する場合、ブリスターのシールを容器K1の壁として機能させることによって、ブリスターを容器K1の包装ユニットに取り付けるのが好ましい。従って、ブリスターまたは成形体への機械的圧力の適用によってブリスターのシールが破れた場合、成形体は、容器K1に充填された媒体Mと接触する。この取り付け法によって、使用者は、本発明の方法の過程において、媒体Mと直接接触せずに、タブレットを媒体Mに都合よく投与することができる。

10

【0206】

実施例

重さ0.4gおよび破壊硬度60～80Nを有する毛髪着色用の下記成形体を製造した。3.5kNのタブレット成形力でタブレットを製造した。

【0207】

実施例1

【表2】

2-メチルレゾルシノール	19mg
レゾルシノール	9mg
Avicel（登録商標） pH 102 ¹	240mg
Starlac（登録商標） ²	108mg
ステアリン酸マグネシウム	4mg
Colorona（登録商標） レッドブラウン ³	20mg

20

¹ 微結晶性セルロース（FMC Corporation）

² ラクトース一水化物とトウモロコシデンプンとの混合物（重量比85:15）（Meggle）

³ 被覆雲母（INCI名:マイカ、CI 77491（酸化鉄）、CI 77891（二酸化チタン））（MERC K）

30

【0208】

実施例2

【表3】

2,4-ジアミノフェノキシエタノール・2HCl	25mg
Avicel（登録商標） pH 102	240mg
Starlac（登録商標）	131mg
ステアリン酸マグネシウム	4mg

40

【0209】

実施例3

【表 4】

m-アミノフェノール	8mg
3-アミノ-6-メトキシ-2-メチルアミノ ピリジンジヒドロクロリド	2mg
レゾルシノール	31mg
Avicel（登録商標） pH 102	240mg
Starlac（登録商標）	114mg
ステアリン酸マグネシウム	4mg

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/01648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 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 7 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)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 45647 A (HENKEL KGAA (DE)) 28 June 2001 (2001-06-28) page 21, paragraph 2; claims page 29, last paragraph -page 31, paragraph 2; examples	1-23
X	WO 01 45655 A (HENKEL KGAA (DE)) 28 June 2001 (2001-06-28) cited in the application page 6, column 3-4; claims; examples page 16, paragraph 3 -page 18, paragraph 2 page 2, paragraphs 4,5	1-23
X	DE 199 61 910 A (HENKEL KGAA) 21 June 2001 (2001-06-21) cited in the application page 7, line 15-55; claims; examples page 9, line 7 -page 10, line 7	1-23
-/--		
☒ 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		Date of mailing of the international search report
27 May 2003		05/06/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: S1 651 epo.nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Miller, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/01648

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 878 098 A (ELIZABETH ARDEN S A R L) 27 September 1961 (1961-09-27) page 1, line 50-57 page 2, line 54-47 ---	1-23
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1971-09180S XP002161614 "Hair Dye Tablet" & JP 46 004280 B (TAISHO PHARM CO LTD), 1 May 1971 (1971-05-01) abstract -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/01648

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0145647	A	28-06-2001	DE 19961910 A1	21-06-2001
			DE 10059291 A1	06-06-2002
			AU 1864001 A	03-07-2001
			AU 2011301 A	03-07-2001
			AU 3012601 A	03-07-2001
			AU 3364001 A	03-07-2001
			CN 1411362 T	16-04-2003
			CN 1411363 T	16-04-2003
			CN 1411370 T	16-04-2003
			WO 0145647 A2	28-06-2001
			WO 0145653 A1	28-06-2001
			WO 0145654 A1	28-06-2001
			WO 0145655 A1	28-06-2001
			EP 1242037 A1	25-09-2002
			EP 1239815 A1	18-09-2002
			EP 1239816 A1	18-09-2002
			EP 1239838 A2	18-09-2002
			US 2002194684 A1	26-12-2002
			US 2003028978 A1	13-02-2003
			US 2003033678 A1	20-02-2003
WO 0145655	A	28-06-2001	DE 19961910 A1	21-06-2001
			DE 10059292 A1	06-06-2002
			AU 1864001 A	03-07-2001
			AU 2011301 A	03-07-2001
			AU 3012601 A	03-07-2001
			AU 3364001 A	03-07-2001
			CN 1411362 T	16-04-2003
			CN 1411363 T	16-04-2003
			CN 1411370 T	16-04-2003
			WO 0145647 A2	28-06-2001
			WO 0145653 A1	28-06-2001
			WO 0145654 A1	28-06-2001
			WO 0145655 A1	28-06-2001
			EP 1242037 A1	25-09-2002
			EP 1239815 A1	18-09-2002
			EP 1239816 A1	18-09-2002
			EP 1239838 A2	18-09-2002
			US 2002194684 A1	26-12-2002
			US 2003028978 A1	13-02-2003
			US 2003033678 A1	20-02-2003
DE 19961910	A	21-06-2001	DE 19961910 A1	21-06-2001
			AU 1864001 A	03-07-2001
			AU 2011301 A	03-07-2001
			AU 3012601 A	03-07-2001
			AU 3364001 A	03-07-2001
			CN 1411362 T	16-04-2003
			CN 1411363 T	16-04-2003
			CN 1411370 T	16-04-2003
			WO 0145647 A2	28-06-2001
			WO 0145653 A1	28-06-2001
			WO 0145654 A1	28-06-2001
			WO 0145655 A1	28-06-2001
			EP 1242037 A1	25-09-2002
			EP 1239815 A1	18-09-2002
			EP 1239816 A1	18-09-2002
			EP 1239838 A2	18-09-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01648

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19961910	A	US 2002194684 A1	26-12-2002
		US 2003028978 A1	13-02-2003
		US 2003033678 A1	20-02-2003
GB 878098	A	CH 369548 A	31-05-1963
	27-09-1961	BE 566969 A	
		DE 1117826 B	23-11-1961
JP 46004280	B	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/01648A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 01 45647 A (HENKEL KGAA (DE)) 28. Juni 2001 (2001-06-28) Seite 21, Absatz 2; Ansprüche Seite 29, letzter Absatz -Seite 31, Absatz 2; Beispiele	1-23
X	WO 01 45655 A (HENKEL KGAA (DE)) 28. Juni 2001 (2001-06-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Spalte 3-4; Ansprüche; Beispiele Seite 16, Absatz 3 -Seite 18, Absatz 2 Seite 2, Absätze 4,5	1-23
X	DE 199 61 910 A (HENKEL KGAA) 21. Juni 2001 (2001-06-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 15-55; Ansprüche; Beispiele Seite 9, Zeile 7 -Seite 10, Zeile 7	1-23
	--- -/--	

☒ 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 zehellegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2250 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miller, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/01648

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 878 098 A (ELIZABETH ARDEN S A R L) 27. September 1961 (1961-09-27) Seite 1, Zeile 50-57 Seite 2, Zeile 54-47 ----	1-23
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1971-09180S XP002161614 "Hair Dye Tablet" & JP 46 004280 B (TAISHO PHARM CO LTD), 1. Mai 1971 (1971-05-01) Zusammenfassung -----	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01648

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0145647 A	28-06-2001	DE 19961910 A1	21-06-2001
		DE 10059291 A1	06-06-2002
		AU 1864001 A	03-07-2001
		AU 2011301 A	03-07-2001
		AU 3012601 A	03-07-2001
		AU 3364001 A	03-07-2001
		CN 1411362 T	16-04-2003
		CN 1411363 T	16-04-2003
		CN 1411370 T	16-04-2003
		WO 0145647 A2	28-06-2001
		WO 0145653 A1	28-06-2001
		WO 0145654 A1	28-06-2001
		WO 0145655 A1	28-06-2001
		EP 1242037 A1	25-09-2002
		EP 1239815 A1	18-09-2002
		EP 1239816 A1	18-09-2002
		EP 1239838 A2	18-09-2002
		US 2002194684 A1	26-12-2002
		US 2003028978 A1	13-02-2003
		US 2003033678 A1	20-02-2003
WO 0145655 A	28-06-2001	DE 19961910 A1	21-06-2001
		DE 10059292 A1	06-06-2002
		AU 1864001 A	03-07-2001
		AU 2011301 A	03-07-2001
		AU 3012601 A	03-07-2001
		AU 3364001 A	03-07-2001
		CN 1411362 T	16-04-2003
		CN 1411363 T	16-04-2003
		CN 1411370 T	16-04-2003
		WO 0145647 A2	28-06-2001
		WO 0145653 A1	28-06-2001
		WO 0145654 A1	28-06-2001
		WO 0145655 A1	28-06-2001
		EP 1242037 A1	25-09-2002
		EP 1239815 A1	18-09-2002
		EP 1239816 A1	18-09-2002
		EP 1239838 A2	18-09-2002
		US 2002194684 A1	26-12-2002
		US 2003028978 A1	13-02-2003
		US 2003033678 A1	20-02-2003
DE 19961910 A	21-06-2001	DE 19961910 A1	21-06-2001
		AU 1864001 A	03-07-2001
		AU 2011301 A	03-07-2001
		AU 3012601 A	03-07-2001
		AU 3364001 A	03-07-2001
		CN 1411362 T	16-04-2003
		CN 1411363 T	16-04-2003
		CN 1411370 T	16-04-2003
		WO 0145647 A2	28-06-2001
		WO 0145653 A1	28-06-2001
		WO 0145654 A1	28-06-2001
		WO 0145655 A1	28-06-2001
		EP 1242037 A1	25-09-2002
		EP 1239815 A1	18-09-2002
		EP 1239816 A1	18-09-2002
		EP 1239838 A2	18-09-2002

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19961910	A	US 2002194684 A1	26-12-2002
		US 2003028978 A1	13-02-2003
		US 2003033678 A1	20-02-2003
GB 878098	A	CH 369548 A	31-05-1963
	27-09-1961	BE 566969 A	
		DE 1117826 B	23-11-1961
JP 46004280	B	KEINE	

フロントページの続き

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 ブリッタ・ボスマン

ドイツ連邦共和国デー 4 0 6 9 9 エルクラート、ノイエnhausシュトラセ 1 1 1 番

(72)発明者 デトレフ・ホレンベルク

ドイツ連邦共和国デー 4 0 6 9 9 エルクラート、フリーダーヴェーク 3 1 番

(72)発明者 ホルスト・ヘフケス

ドイツ連邦共和国デー 4 0 5 9 5 デュッセルドルフ、カルローシュミットーシュトラセ 1 1 3 番

(72)発明者 エリック・シュルツェ・ツアー・ヴィーシェ

ドイツ連邦共和国デー 2 0 2 5 1 ハンブルク、クレンパー・シュトラセ 7 番

F ターム(参考) 4C083 AB232 AB242 AB432 AC242 AC472 AC552 AC852 AD191 AD211 AD212

AD221 AD241 AD261 AD262 BB21 BB43 BB53 CC36 DD21 DD47

EE26 FF01 FF06 FF10

4H057 AA01 AA02 BA01 BA09 CA07 CB45 CB46 CC02 DA01 DA21