

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074014 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01648

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Februar 2003 (19.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 08 874.8 1. März 2002 (01.03.2002) DE
102 30 415.7 6. Juli 2002 (06.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOSSMANN, Britta**

[DE/DE]; Neuenhausstr. 111, 40699 Erkrath (DE).
HOLLENBERG, Detlef [DE/DE]; Fliederweg 31,
40699 Erkrath (DE). **HÖFFKES, Horst** [DE/DE];
Carlo-Schmid-Strasse 113, 40595 Düsseldorf (DE).
SCHULZE ZUR WIESCHE, Erik [DE/DE]; Kremper
Str. 7, 20251 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COLOURING AGENTS

(54) Bezeichnung: FÄRBEMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to moulding bodies for colouring keratin fibres, containing at least one oxidation dye preproduct of the coupler type and which are devoid of oxidation dye preproducts of the developer type. The invention also relates to the use of said agents in the production of hair-colouring preparations in addition to a method for colouring keratin fibres with the aid of said moulded bodies and a kit for the use in said method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper zum Färben keratinischer Fasern, die mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kupplertyp enthalten und frei sind von Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten vom Entwicklertyp, die Verwendung dieser Mittel zur Herstellung von Haarfärbzubereitungen sowie ein Verfahren zum Färben keratinischer Fasern mit diesen Formkörpern und ein Kit zur Verwendung in diesem Verfahren.



WO 03/074014 A1

„Färbemittel“

Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper zum Färben keratinischer Fasern, die mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kupplertyp enthalten und frei sind von Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten vom Entwicklertyp, die Verwendung dieser Mittel zur Herstellung von Haarfärbezubereitungen sowie ein Verfahren zum Färben keratinischer Fasern mit diesen Formkörpern und ein Kit zur Verwendung in diesem Verfahren.

Menschliches Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampoonieren in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so daß dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare „Entfärbung“ eintritt.

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte vom Typ der Entwickler bzw. Kuppler. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luft-sauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch

hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet.

Schließlich hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufbracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. Ein solches Verfahren mit 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt wurde in der EP-B1-530 229 beschrieben. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so daß auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muß. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte, erzielt werden.

Üblicherweise werden Haarfärbemittel in Form wäßriger Emulsionen oder Färbegele formuliert, die gegebenenfalls unmittelbar vor der Anwendung mit einer Oxidationsmittelzubereitung vermischt werden. Dieses Verfahren läßt aber hinsichtlich der Lagerstabilität der Formulierungen, der Dosierbarkeit und der einfachen Handhabung noch Wünsche offen.

Eine weitere Möglichkeit ist es, Haarfärbemittel als Feststoff in Pulver- oder Tablettenform zu formulieren. Unmittelbar vor der Applikation werden diese Haarfärbemittel üblicherweise in Wasser unter Rühren gelöst. Das resultierende gebrauchsfertige Färbemittel ist meist gel- oder cremeförmig und wird anschließend auf das Haar appliziert. Bei der Formulierung der Färbemittel als Feststoff ist das Lösungsverhalten entscheidend. Es darf dabei nicht zu Verklumpungen des Feststoffes

kommen, was die Wirksamkeit des gebrauchsfertigen Färbemittels beeinträchtigt. Neben den optimalen rheologischen Eigenschaften des Färbemittels ist, insbesondere bei einer Formulierung des Färbemittels in Tabletten jeglicher Gestaltungsformen, eine schnelle Auflösung des Feststoffes wünschenswert.

In der Offenlegungsschrift DE-A-36 09 962 wurde ein tablettenförmiges Färbemittel auf Basis von Henna und Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten vorgeschlagen, das bei möglichst geringer Einwirkzeit intensiv-schwarze Färbungen ermöglichen soll. Dieser Schrift ist aber keinerlei Hinweis auf die erfindungsgemäßen Färbeformkörper zu entnehmen.

In der Offenlegungsschrift DE-A1-199 61 910 werden Formkörper zur Färbung von Keratinfasern offenbart, die als mehrphasige Tablette in einer Phase mindestens ein Farbstoffvorprodukt und in einer weiteren Phase ein Oxidationsmittel zwingend enthalten. Die Tabletten werden in einem entsprechenden Färbeverfahren in Wasser gelöst.

In der Offenlegungsschrift WO 01/45655 werden Formkörper zum Färben von Keratinfasern offenbart, die Indol- oder Indolinderivate als Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte vom Entwicklertyp enthalten. Diese Formkörper werden in einem Verfahren zum Färben von Keratinfasern verwendet. Zur Herstellung des gebrauchsfertigen Färbemittels wird der Formkörper in Wasser gelöst.

In der Offenlegungsschrift WO 01/45654 werden Färbemittel in Gestalt eines Formkörpers offenbart, die mindestens einen synthetischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Diese Formkörper werden in einem Verfahren zum Färben von Keratinfasern verwendet, in welchem der Formkörper zur Herstellung des gebrauchsfertigen Färbemittels in Wasser gelöst wird.

Bei allen oben genannten Formkörpern ist sowohl das Lösungsverhalten, insbesondere in viskosen Medien wie z.B. Cremes, als auch die Rheologie der Anwendungsmischung noch verbesserungswürdig. Ferner läßt die Stabilität der Komponenten in den zum Stand

der Technik gehörenden Formkörpern, vor allem gegenüber oxidativen Einflüssen, noch Wünsche offen.

Es bestand daher die Aufgabe, die Formkörper hinsichtlich des Lösungsverhaltens und die Anwendungsmischung hinsichtlich ihrer Rheologie zu verbessern und zugleich optimale färberische Eigenschaften zu erzielen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch Einsatz der erfindungsgemäßen Formkörper die erhaltenen Färbungen hinsichtlich ihrer Intensität und Echtheitseigenschaften deutlich verbessert werden können und sich die Formkörper durch eine deutlich verringerte Auflösungszeit auszeichnen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Formkörper zur Färbung keratinischer Fasern, die neben einem kosmetisch akzeptablen Träger mindestens einen Auflösungsbeschleuniger und mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kupplertyp enthalten und frei sind von Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten vom Entwicklertyp.

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

Als **Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte vom Kupplertyp** werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,

- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Besonders bevorzugt ist in dem erfindungsgemäßen Formkörper mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kupplertyp ausgewählt aus 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin enthalten.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Formkörpern einsetzbaren Kupplerkomponenten wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Der erfindungsgemäße Formkörper enthält mindestens einen **Auflösungsbeschleuniger**. Der Begriff Auflösungsbeschleuniger umfasst dabei Gas-entwickelnde Komponenten, vorgebildete und eingeschlossene Gase, Sprengmittel sowie deren Mischungen.

In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Auflösungsbeschleuniger Gas-entwickelnde Komponenten eingesetzt. Diese Komponenten reagieren bei Kontakt mit Wasser miteinander unter in-situ Bildung von Gasen, die in der Tablette einen Druck erzeugen, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Ein Beispiel für ein derartiges System sind spezielle Kombinationen von geeigneten Säuren mit Basen. Bevorzugt sind ein-, zwei- oder dreiwertige Säuren mit einem pK_a -Wert von 1,0 bis 6,9. Bevorzugte Säuren sind Citronensäure, Äpfelsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Itaconsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure, Milchsäure, Fumarsäure, Glykolsäure sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt ist Citronensäure. Ganz besonders bevorzugt kann es sein, die Citronensäure in Teilchenform einzusetzen, wobei die Teilchen einen Durchmesser unterhalb von 1000µm, insbesondere kleiner als 700µm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 400µm, aufweisen. Weitere alternative geeignete Säuren sind die Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 200 000. Besonders bevorzugt sind Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure. Bevorzugte Basen sind erfindungsgemäß Alkalimetallsilikate, Carbonate, Hydrogencarbonate sowie deren Mischungen. Metasilicate, Hydrogencarbonate und Carbonate sind besonders bevorzugt, Hydrogencarbonate sind ganz besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind teilchenförmige Hydrogencarbonate mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 1000µm, insbesondere weniger als 700µm, ganz besonders bevorzugt weniger als 400µm. Natrium oder Kaliumsalze der oben genannten Basen sind besonders bevorzugt. Diese Gas-entwickelnden Komponenten sind in den erfindungsgemäßen Färbeformkörpern bevorzugt in einer Menge von mindestens 10 Gew.-%, insbesondere von mindestens 20 Gew.-%, enthalten.

In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gas vorgebildet oder eingeschlossen, so daß bei Einsetzen der Auflösung des Formkörpers die Gasentwicklung beginnt und die weitere Auflösung beschleunigt. Beispiele geeigneter Gase sind Luft, Kohlendioxid, N_2O , Sauerstoff und/oder weitere nicht-toxische, nicht-brennbare Gase.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Auflösungsbeschleuniger **Desintegrationshilfsmittel**, sogenannte Formkörpersprengmittel, in die Formkörper eingearbeitet, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Formkörpersprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Formkörpern in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen (Quellung). Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Formkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC),

Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht als einzige Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose kann erfindungsgemäß nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die erfindungsgemäßen Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise im Handel unter der Bezeichnung Arbocel® von der Firma Rettenmaier erhältlich. Ein bevorzugtes Desintegrationshilfsmittel ist beispielsweise Arbocel® TF-30-HG.

Als bevorzugtes Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente wird mikrokristalline Cellulose verwendet. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind. Geeignete mikrokristalline Cellulose ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Avicel® kommerziell erhältlich.

Die beschleunigte Auflösung der Formkörper kann erfindungsgemäß auch durch Vorgranulierung der weiteren Bestandteile des Formkörpers erreicht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Formkörper enthalten diese zur Auflösungsbeschleunigung, insbesondere neben mindestens einem Sprengmittel auf Cellulosebasis, ein Gemisch aus Stärke und mindestens einem Saccharid. Disaccharide sind bevorzugt verwendete Saccharide dieser Ausführungsform. Das besagte Gemisch liegt bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von Stärke und den eingesetzten Sacchariden von 10 : 1 bis 1 : 10, besonders bevorzugt von 1 : 1 bis 1 : 10, ganz besonders bevorzugt von 1 : 4 bis 1 : 8 in dem Formkörper vor.

Die verwendeten Disaccharide sind bevorzugt ausgewählt aus Lactose, Maltose, Saccharose, Trehalose, Turanose, Gentiobiose, Melibiose und Cellobiose. Besonders bevorzugt werden Lactose, Maltose und Saccharose und ganz besonders bevorzugt Lactose in den erfindungsgemäßen Formkörpern eingesetzt.

Die Stärke-Saccharid-Mischung ist in dem Formkörper in einer Menge von 5 bis 70 Gew.%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.% bezogen auf die Masse des gesamten Formkörpers, enthalten.

Obwohl die erfindungsgemäßen Formkörper bei ihrer Auflösung Anwendungszubereitungen ergeben können, die schwach sauer, neutral oder auch alkalisch eingestellt sind, enthalten die Formkörper in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens ein **Alkalisierungsmittel**.

Prinzipiell unterliegen die Alkalisierungsmittel keinerlei Einschränkungen. Geeignete Alkalisierungsmittel sind beispielsweise Ammoniumsalze, Carbonate, Hydrogencarbonate, Phosphate, Aminosäuren, Alkali- oder Erdalkalihydroxide und organische Amine.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen feste Alkalisierungsmittel zum Einsatz.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, Alkalisierungsmittel einzusetzen, die sich durch eine gute Wasserlöslichkeit auszeichnen.

Gut wasserlöslich sind erfindungsgemäß Verbindungen, von denen sich mindestens 5g in 100ml Wasser bei 15°C lösen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit einer Wasserlöslichkeit von mehr als 7,5g in 100ml Wasser bei 15°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Alkalisierungsmittel Aminosäuren oder Oligopeptide mit mindestens einer Aminogruppe und einer Carboxy- oder eine Sulfogruppe eingesetzt, deren 2,5%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von größer als 9,0 aufweist.

Im Rahmen dieser Ausführungsform sind Aminocarbonsäuren besonders bevorzugt, insbesondere α -Aminocarbonsäuren und ω -Aminocarbonsäuren. Unter den α -Aminocarbonsäuren sind wiederum Lysin und insbesondere Arginin besonders bevorzugt.

Die Aminosäuren können den erfindungsgemäßen Formkörpern bevorzugt in freier Form zugegeben werden. In einer Reihe von Fällen ist es jedoch auch möglich, die Aminosäuren in Salzform einzusetzen. Bevorzugte Salze sind dann die Verbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere die Hydrochloride und die Hydrobromide.

Weiterhin können die Aminosäuren auch in Form von Oligopeptiden und Proteinhydrolysaten eingesetzt werden, wenn sichergestellt ist, daß die erforderlichen Mengen der erfindungsgemäß eingesetzten Aminosäuren darin enthalten sind. In diesem Zusammenhang wird auf die Offenbarung der DE-OS 22 15 303 verwiesen, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

Ein ganz besonders bevorzugtes Alkalisierungsmittel ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt, da es neben seinen alkalischen Eigenschaften auch das Penetrationsvermögen der Farbstoffe deutlich erhöht.

Das Alkalisierungsmittel ist in den erfindungsgemäßen Formkörpern bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Erfindungsgemäß kann es erwünscht sein **direktziehende Farbstoffe** in die Formkörper zu integrieren. Als besonders geeignet haben sich Nitrofarbstoffe erwiesen. Erfindungsgemäß sind unter Nitrofarbstoffen die färbenden Komponenten zu verstehen, die mindestens ein aromatisches Ringsystem aufweisen, das mindestens eine Nitrogruppe trägt.

Besonders bevorzugte Nitrofarbstoffe sind HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 12, HC Violet 1 sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(β -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

Neben den Nitrofarbstoffen sind auch die Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Naphthochinone erfindungsgemäß bevorzugte synthetische direktziehende Farbstoffe. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe dieser Art sind beispielsweise Disperse Orange 3, Disperse Blue 3, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9 und Acid Black 52 sowie 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn der synthetische direktziehende Farbstoff eine kationische Gruppe trägt. Besonders bevorzugt sind

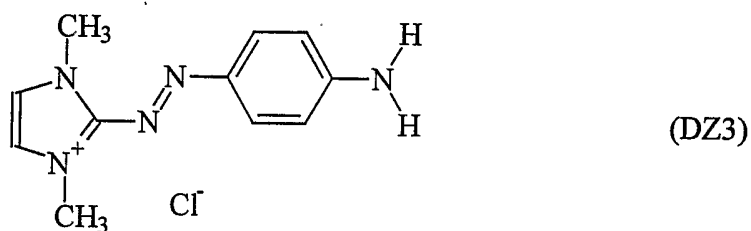
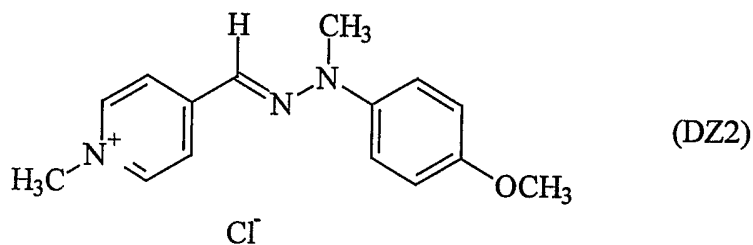
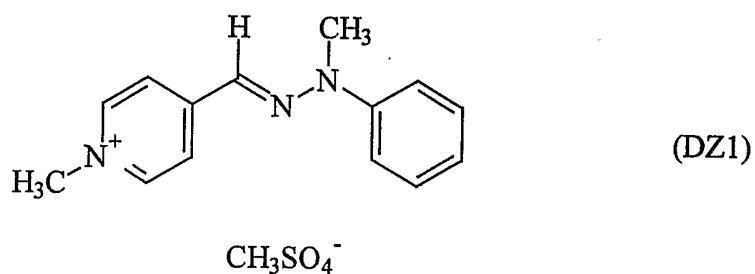
- (i) kationische Triphenylmethanfarbstoffe,
- (ii) aromatische Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, und
- (iii) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist.

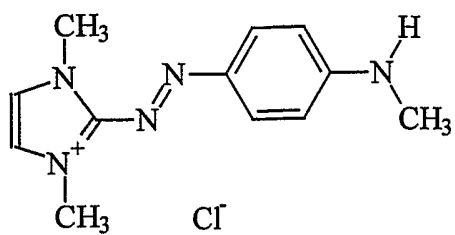
Beispiele für Farbstoffe der Klasse (i) sind insbesondere Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14.

Beispiele für Farbstoffe der Klasse (ii) sind insbesondere Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17.

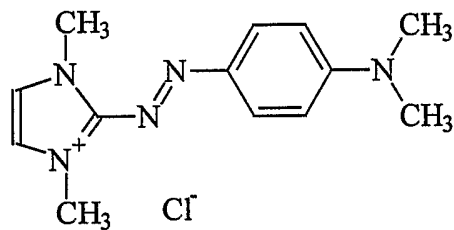
Beispiele für Farbstoffe der Klasse (iii) werden insbesondere in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 offenbart.

Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (iii) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:

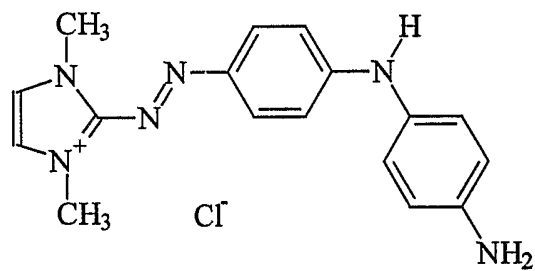




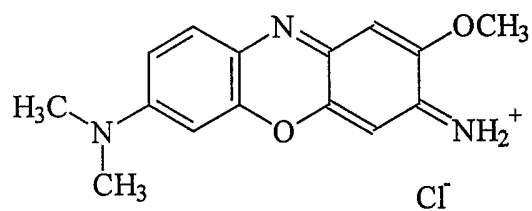
(DZ4)



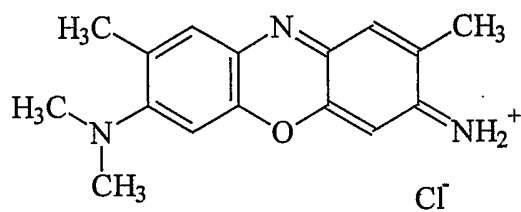
(DZ5)



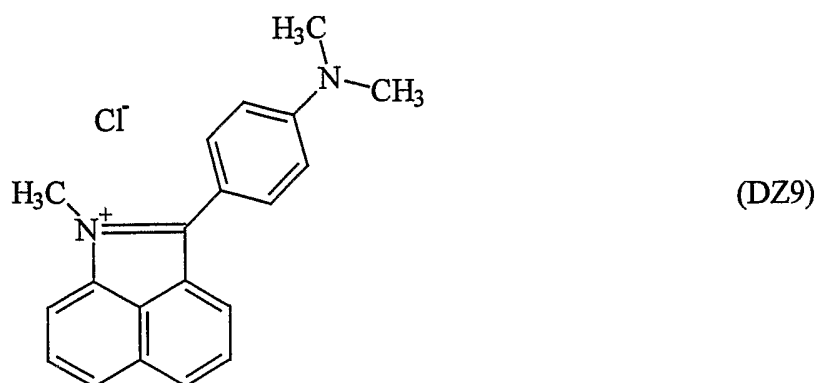
(DZ6)



(DZ7)



(DZ8)



Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5) sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (iii).

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Formkörper mindestens ein **Perlglanzpigment**. Häufig verwendete Perlglanzpigmente sind natürliche Perlglanzpigmente wie z.B. Fischsilber (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) oder Perlmutter (aus vermahlenden Muschelschalen), monokristalline Perlglanzpigmente wie z.B. Bismutoxychlorid, sowie Perlglanzpigmente auf Basis von Glimmer oder Glimmer/Metalloxid. Letztgenannte Perlglanzpigmente werden mit einem Metalloxidcoating versehen. Durch den Einsatz der Perlglanzpigmente werden Glanz und gegebenenfalls zusätzlich Farbeffekte in den erfindungsgemäßen Formkörpern erzielt. Die Farbgebung durch die in den Formkörpern verwendeten Perlglanzpigmente beeinflusst das Farbergebnis der Färbung der Keratinfasern jedoch nicht.

Perlglanzpigmente auf Glimmer-Basis und auf Glimmer/Metalloxid-Basis sind erfindungsgemäß bevorzugt. Glimmer gehören zu den Schicht-Silicaten. Die wichtigsten Vertreter dieser Silicate sind Muscovit, Phlogopit, Paragonit, Biotit, Lepidolith und Margarit. Zur Herstellung der Perlglanzpigmente in Verbindung mit Metalloxiden wird der Glimmer, überwiegend Muscovit oder Phlogopit, mit einem Metalloxid beschichtet. Geeignete Metalloxide sind u.a. TiO_2 , Cr_2O_3 und Fe_2O_3 . Durch entsprechende Beschichtung werden Interferenzpigmente sowie Farbglanzpigmente als erfindungsgemäße Perlglanzpigmente erhalten. Diese Perlglanzpigmentarten weisen neben einem glitzernden optischen Effekt zusätzlich Farbeffekte auf. Desweiteren können die erfindungsgemäß verwendbaren Perlglanzpigmente weiterhin ein Farbpigment enthalten, welches sich nicht von einem Metalloxid ableitet.

Die Korngröße der bevorzugt verwendeten Perlglanzpigmente liegt bevorzugt zwischen 1.0 und 100 μm , besonders bevorzugt zwischen 5.0 und 60.0 μm .

Besonders bevorzugte Perlglanzpigmente sind Pigmente, die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Colorona[®] vermarktet werden, wobei die Pigmente Colorona[®] red-brown (47-57 Gew.% Muscovit Mica ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$), 43-50 Gew.% Fe_2O_3 (INCI: Iron Oxides CI 77491), <3 Gew.% TiO_2 (INCI: Titanium Dioxide CI 77891), Colorona[®] Blackstar Blue (39-47 Gew.% Muscovit Mica ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$), 53-61 Gew.% Fe_3O_4 (INCI: Iron Oxides CI 77499)), Colorona[®] Siena Fine (35-45 Gew.% Muscovit Mica ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$), 55-65 Gew.% Fe_2O_3 (INCI: Iron Oxides CI 77491)), Colorona[®] Aborigine Amber (50-62 Gew.% Muscovit Mica ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$), 36-44 Gew.% Fe_3O_4 (INCI: Iron Oxides CI 77499), 2-6 Gew.% TiO_2 (INCI: Titanium Dioxide CI 77891)), Colorona[®] Patagonian Purple (42-54 Gew.% Muscovit Mica ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$), 26-32 Gew.% Fe_2O_3 (INCI: Iron Oxides CI 77491), 18-22 Gew.% TiO_2 (INCI: Titanium Dioxide CI 77891), 2-4 Gew.% Preussisch Blau (INCI: Ferric Ferrocyanide CI 77510)), Colorona[®] Chameleon (40-50 Gew.% Muscovit Mica ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$), 50-60 Gew.% Fe_2O_3 (INCI: Iron Oxides CI 77491)) und Silk[®] Mica (>98 Gew.% Muscovit Mica ($\text{KH}_2(\text{AlSiO}_4)_3$)).

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Formkörpern einsetzbaren Perlglanzpigmente wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographien Inorganic Pigments, Chemical technology review Nr. 166, 1980, Seiten 161-173 (ISBN 0-8155-0811-5) und Industrial inorganic Pigments, 2. Auflage, Weinheim, VCH, 1998, Seiten 211-231, Bezug genommen.

In dem erfindungsgemäßen Formkörper können ferner **Oxidationsmittel** enthalten sein. Obwohl die Wahl des Oxidationsmittels prinzipiell keinerlei Einschränkungen unterliegt, kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Oxidationsmittel Anlagerungsprodukte von Wasserstoffperoxid, insbesondere an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat, einzusetzen. Der Einsatz von Percarbamid ist besonders bevorzugt.

Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel.

So können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Die Ausbildung der Färbung kann ferner dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Formkörper bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} . Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden. Es hat sich aber auch als praktikabel erwiesen, die

Metallionen in Form ihrer Komplexe oder auch angelagert an Zeolithe zur Steigerung der Färbekraft zu verwenden.

In einer speziellen Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Formkörper frei von Oxidationsmitteln.

Der Verbraucher mag bei der Wahrnehmung der Formkörper, insbesondere hervorgerufen durch eine sphärische Gestalt des Formkörpers, gegebenenfalls in Verbindung mit aromatischen Duftnoten, das erfindungsgemäße Färbemittel mit einem Genußmittel wie z.B. Süßwaren in Verbindung bringen. Durch diese Assoziation kann, insbesondere bei Kindern, eine orale Aufnahme bzw. ein Herunterschlucken des Formkörpers prinzipiell nicht ausgeschlossen werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten daher die erfindungsgemäßen Formkörper einen **Bitterstoff**, um ein Herunterschlucken bzw. eine akzidentielle Ingestion zu verhindern. Dabei sind erfindungsgemäß Bitterstoffe bevorzugt, die in Wasser bei 20 °C zu mindestens 5 g/l löslich sind.

Hinsichtlich einer unerwünschten Wechselwirkung mit gegebenenfalls in den Formkörper enthaltenen Duft-Komponenten, insbesondere einer Veränderung der vom Verbraucher wahrgenommenen Duftnote, haben die ionogenen Bitterstoffe sich den nichtionogenen als überlegen erwiesen. Ionogene Bitterstoffe, bevorzugt bestehend aus organischem(n) Kation(en) und organischem(n) Anion(en), sind daher für die erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt.

Erfindungsgemäß hervorragend geeignet als Bitterstoffe sind quartäre Ammoniumverbindungen, die sowohl im Kation als auch im Anion eine aromatische Gruppe enthalten. Eine solche Verbindung ist das kommerziell z.B. unter den Warenzeichen Bitrex® und Indigestin® erhältliche Benzyldiethyl((2,6-Xylylcarbamoyl)methyl)ammoniumbenzoat. Diese Verbindung ist auch unter der Bezeichnung Denatonium Benzoate bekannt.

Der Bitterstoff ist in den erfindungsgemäßen Formkörpern in Mengen von 0,0005 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf den Formkörper, enthalten. Besonders bevorzugt sind Mengen von 0,001 bis 0,05 Gew.-%.

Weitere Komponenten

Neben den genannten Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Formkörper weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. Als weitere Komponenten können sowohl Feststoffe als auch Flüssigkeiten zum Einsatz kommen. Wenn Flüssigkeiten als weitere Komponente des erfindungsgemäßen Formkörpers ausgewählt werden, so ist die Dosierung derart zu wählen, daß vor der Tablettierung ein fließfähiges Pulver vorliegt. Bevorzugt werden die flüssigen weiteren Komponenten vor der Tablettierung durch eine geeignete Vorrichtung auf das zu tablettierende Pulver aufgesprüht. Eine weitere Möglichkeit, flüssige Komponenten in die erfindungsgemäßen Formkörper einzuarbeiten, bietet z.B. die vorherige Entfernung von Lösemitteln, so daß die ursprünglich flüssige Komponente als Feststoff nutzbar wird.

In vielen Fällen enthalten die Formkörper mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

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

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,

- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8 - C_{22} -Carbonsäuren, wie Stearinsäure, Ölsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,

- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R¹O-(Z)_x. Diese Verbindungen sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Plantacare® von Henkel erhältlich und sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest R¹ enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R¹ enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R¹

- im wesentlichen aus C₈- und C₁₀-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C₁₂- und C₁₄-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C₈- bis C₁₆-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus C₁₂- bis C₁₆-Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galac-

tose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, daß eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen. Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Alkylglucosid ist das Handelsprodukt Plantacare® 1200G.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $\text{-COO}^{(-)}$ - oder $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminohydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈-C₁₈-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex[®], Dehyquart[®] und Armocare[®] vertrieben. Die Produkte Armocare[®] VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxy-

ethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart[®] F-75 und Dehyquart[®] AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid[®] S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

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

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

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

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte

mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formkörper bevorzugt noch einen konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten. Hinsichtlich der kationische Tenside sei auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Acrylsäure sowie Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat® 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)), Merquat® 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) und Merquat® 280 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylsäure-Copolymer im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinyl-

pyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat[®]734 und Gafquat[®]755 im Handel erhältlich.

- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat[®] angeboten werden.
 - quaternierter Polyvinylalkohol
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
 - Polyquaternium 17,
 - Polyquaternium 18 und
 - Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen, ganz besonders bevorzugt sind Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 und Polyquaternium-22.

Als konditionierende Wirkstoffe weiterhin geeignet sind Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning[®] 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle, synthetisch hergestellte oligomere Alkene sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl.

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kepheline.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen bevorzugt mindestens eine Ölkomponente.

Erfindungsgemäß geeignete Ölkomponenten sind prinzipiell alle wasserunlöslichen Öle und Fettstoffe sowie deren Mischungen mit festen Paraffinen und Wachsen. Als wasserunlöslich werden erfindungsgemäß solche Stoffe definiert, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C kleiner als 0,1 Gew.-% beträgt.

Eine bevorzugte Gruppe von Ölkomponenten sind pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls.

Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.

Eine weitere, besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß als Ölkomponente einsetzbarer Verbindungen sind flüssige Paraffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.

Ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbare Ölkomponenten sind Fettsäure- und Fettalkoholester. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure,

Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat, Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat und n-Butylstearat.

Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglykoldi-caprylat erfindungsgemäß verwendbare ÖlkompONENTEN dar, ebenso komplexe Ester wie z. B. das Diacetyl- glycerinmonostearat.

Schließlich können auch Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen als erfindungsgemäß wirkende ÖlkompONENTEN eingesetzt werden. Die Fettalkohole können gesättigt oder ungesättigt und linear oder verzweigt sein. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden

Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen.

Die Ölkomponenten werden bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Formkörpern eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bildet sich bei Auflösung der Formkörper in Wasser ein Gel. Hierzu werden dem Formkörper Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit, Silikate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Optigel® (Süd-Chemie) oder Laponite® (Solvay) vertrieben werden, oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol zugesetzt. Besonders bevorzugte Verdickungsmittel sind Xanthane, Alginate sowie hochsubstituierte Carboxymethylcellulosen.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Malein-

säureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butyl-acrylamid-Terpolymere,

- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Soja-protein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolinium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B₃, B₅, B₆, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,

- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Stabilisierungsmittel für das Oxidationsmittel,
- Antioxidantien.

Formkörpergeometrien

Die erfindungsgemäßen Formkörper können jedwede geometrische Form aufweisen, wie beispielsweise konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhomboedrische Formen. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt und Formkörper mit sphärischer Geometrie sind erfindungsgemäß bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Formkörper in Gestalt sphärischer Geometrie.

Die zylinderförmige Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser größer 1. Weist der Basisformkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasteten“) Kanten bevorzugt.

Die sphärische Ausgestaltung umfaßt neben einer kugelförmigen Gestalt auch einen Hybrid aus Kugel- und Zylinderform, wobei jede Grundfläche des Zylinders mit je einer Halbkugel überkappt ist. Die Halbkugeln haben bevorzugt einen Radius von ca. 4 mm und der gesamte Formkörper dieser Ausgestaltung eine Länge von 12 – 14 mm.

Ein erfindungsgemäßer Formkörper mit sphärischer Ausgestaltung kann nach den bekannten Verfahren hergestellt werden. Es ist dabei möglich, die Formkörper durch Extrusion eines Vorgemisches mit nachfolgender Formgebung zu produzieren, wie es zum Beispiel in der WO-A-91/02047 näher ausgeführt ist, auf die im Rahmen dieser Anmeldung ausdrücklich Bezug genommen wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden daher nahezu kugelförmige Formkörper, insbesondere durch Extrusion und nachfolgender Verrundung zur Formgebung, hergestellt.

In einer weiteren Ausführungsform können die portionierten Preßlinge dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte vom Kupplertyp entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten in Zylinder- oder Quaderform kann zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Eine weitere mögliche Raumform der erfindungsgemäßen Formkörper weist eine rechteckige Grundfläche auf, wobei die Höhe der Formkörper kleiner ist als die kleinere Rechteckseite der Grundfläche. Abgerundete Ecken sind bei dieser Angebotsform bevorzugt.

Ein weiterer Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne

Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und derartig portioniert zum Einsatz kommen können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörpers kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Enthalten die erfindungsgemäßen Formkörper neben der Kupplerkomponente mindestens eine weitere Komponente, kann es in einer weiteren Ausführungsform vorteilhaft sein, die verschiedenen Komponenten nicht ausschließlich zu einer einheitlichen Tablette zu verpressen. Bei der Tablettierung werden in dieser Ausführungsform Formkörper erhalten, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die Komponenten nicht bereits während des Lösevorgangs miteinander reagieren.

Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind. Bei der stapelförmigen Anordnung kann die Stapelachse beliebig zur Tablettenachse angeordnet sein. Die Stapelachse kann also beispielsweise bei einer zylinderförmigen Tablette parallel oder senkrecht zur Höhe des Zylinders liegen.

Es kann aber auch gemäß einer weiteren Ausführungsform bevorzugt sein, wenn eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht wird, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt. Bevorzugt sind Formkörper, bei denen die Schichten mit den verschiedenen Wirkstoffen sich umhüllen. Beispielsweise sei eine Schicht (A) vollständig von der Schicht (B) und diese wiederum vollständig von der

Schicht (C) umhüllt. Ebenso können Formkörper bevorzugt sein, bei denen z.B. die Schicht (C) vollständig von der Schicht (B) und diese wiederum vollständig von der Schicht (A) umhüllt ist.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch **Beschichtung** ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Zusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten. Als erfindungsgemäß geeignet zeigt sich beispielsweise die Verwendung einer Beschichtung aus Hydroxypropy-Methylcellulose, Cellulose, PEG-Stearaten und Farbpigmenten.

Die erfindungsgemäß hergestellten (Mulden)-Formkörper können – wie oben beschrieben – ganz oder teilweise mit einer Beschichtung versehen werden. Verfahren, in denen eine Nachbehandlung im Aufbringen einer Coatingschicht auf die Formkörperfläche(n), in der/denen sich die befüllte(n) Mulde(n) befinden, oder im Aufbringen einer Coatingschicht auf den gesamten Formkörper besteht, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Der erfindungsgemäße Formkörper besitzt eine bevorzugte Bruchhärte von 30 – 100 N, besonders bevorzugt von 40 – 80 N, ganz besonders bevorzugt von 50 – 60 N (gemessen nach Europäisches Arzneibuch 1997, 3. Ausgabe, ISBN 3-7692-2186-9, "2.9.8 Bruchfestigkeit von Tabletten"; Seite 143-144 mit einem Tablettenhärte-Prüfgerät Schleuniger 6D).

Desweiteren können die erfindungsgemäßen Formkörper aus einem, mit dem Begriff „Basisformkörper“ beschriebenen, an sich durch bekannte Tablettiervorgänge hergestellten Formkörper bestehen, der eine Mulde aufweist. Bevorzugterweise wird in dieser Ausführungsform der Basisformkörper zuerst hergestellt und der weitere verpreßte Teil in einem weiteren Arbeitsschritt auf bzw. in diesen Basisformkörper auf- bzw. eingebracht. Das resultierende Produkt wird nachstehend mit dem Oberbegriff „Muldenformkörper“ oder „Muldentablette“ bezeichnet.

Der Basisformkörper kann erfindungsgemäß prinzipiell alle realisierbaren Raumformen annehmen. Besonders bevorzugt sind die bereits oben genannten Raumformen. Die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei erfindungsgemäß Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Basisformkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Die Größe der Mulde im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, ob im zweiten verpreßten Teil eine geringere oder größere Menge an Aktivsubstanz enthalten sein soll, kann die Größe der Mulde variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Formkörper bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Basisformkörper zu Muldenfüllung im Bereich von 1:1 bis 100:1, vorzugsweise von 2:1 bis 80:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 50:1 und insbesondere von 4:1 bis 30:1 beträgt.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den Oberflächenanteilen machen, die der Basisformkörper bzw. die Muldenfüllung an der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmachen. Hier sind Formkörper bevorzugt, bei denen die Oberfläche der eingepreßten Muldenfüllung 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche des befüllten Basisformkörpers ausmacht.

Hat beispielsweise der Gesamtformkörper Abmessungen von 20 x 20 x 40 mm und somit eine Gesamtoberfläche von 40 cm², so sind Muldenfüllungen bevorzugt, die eine Oberfläche von 0,4 bis 10 cm², vorzugsweise 0,8 bis 8 cm², besonders bevorzugt von 1,2 bis 6 cm² und insbesondere von 1,6 bis 4 cm² aufweisen.

Die Muldenfüllung und der Basisformkörper sind vorzugsweise optisch unterscheidbar eingefärbt. Neben der optischen Differenzierung weisen Muldentabletten

anwendungstechnische Vorteile einerseits durch unterschiedliche Löslichkeiten der verschiedenen Bereiche andererseits aber auch durch die getrennte Lagerung der Wirkstoffe in den verschiedenen Formkörperbereichen auf.

Formkörper, bei denen sich die eingepreßte Muldenfüllung langsamer löst als der Basisformkörper, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Durch Inkorporation bestimmter Bestandteile kann einerseits die Löslichkeit der Muldenfüllung gezielt variiert werden, andererseits kann die Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe aus der Muldenfüllung zu Vorteilen im Färbeprozess führen. Inhaltsstoffe, die bevorzugt zumindest anteilig in der Muldenfüllung lokalisiert sind, sind beispielsweise die im Absatz "weitere Komponenten" beschriebenen konditionierenden Wirkstoffe, Ölkörper, Vitamine und Pflanzenwirkstoffe.

Tablettierung

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, einzelne Wirkstoffe vor ihrer Einarbeitung in den Formkörper separat zu verkapseln; so ist es beispielsweise denkbar, besonders reaktive Komponenten oder auch die Duftstoffe in verkapselter Form einzusetzen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf bekannte Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung

des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt, und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen weg befördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist.

Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punktabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen.

Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinslagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinslagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinslage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen 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, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise 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) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharamatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Das Verfahren zur Herstellung der Formkörper ist aber nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich das Verfahren auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird.

Die Verpressung der teilchenförmigen Zusammensetzung in die Mulde kann analog zur Herstellung der Basisformkörper auf Tablettenpressen erfolgen. Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der erst die Basisformkörper mit Mulde hergestellt, dann befüllt und anschließend erneut verpreßt werden. Dies kann durch Ausstoß der Basisformkörper aus einer ersten Tablettenpresse, Befüllen und Transport in eine zweite Tablettenpresse geschehen, in der die Endverpressung erfolgt. Alternativ kann die Endverpressung auch durch Druckrollen, die über die auf einem Transportband befindlichen Formkörper rollen, erfolgen. Es ist aber auch möglich, eine Rundläufertablettenpresse mit unterschiedlichen Stempelsätzen zu versehen, so das ein erster Stempelsatz Vertiefungen in die Formkörper einpreßt und der zweite Stempelsatz nach Befüllung durch Nachverpressung für eine plane Formkörperoberfläche sorgt.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern dadurch gekennzeichnet, dass

- (I) ein oder mehrere erfindungsgemäße Formkörper in einem Medium M unter Bildung der Zubereitung A gelöst werden,
- (II) die resultierende Zubereitung A mit einer Oxidationsmittelzubereitung B zu einem gebrauchsfertigen Färbemittel F vermischt wird,
- (III) das Färbemittel F auf die Fasern aufgetragen und
- (IV) nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.

Die Zubereitung A und die Oxidationsmittelzubereitung B werden bevorzugt im Gewichtsverhältnis von etwa 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt im Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 1 gemischt.

Es ist selbstverständlich im Rahmen des Verfahrens auch möglich, anstelle des erfindungsgemäßen Formkörpers ein Pulver oder ein Granulat einzusetzen, welches neben einem kosmetisch akzeptablen Träger mindestens einen Auflösungsbeschleuniger und mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kupplertyp enthält und frei ist von Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten vom Entwicklertyp.

Das gebrauchsfertige Färbemittel F sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Die Einwirkungszeit beträgt üblicherweise ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten. Sofern kein stark tensidhaltiger Träger verwendet wurde, kann es bevorzugt sein, die derart behandelten Haare anschließend mit einem Shampoo zu reinigen.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Medium M bevorzugt ein Gel oder eine O/W- oder W/O-Emulsion.

Das Medium M hat dabei eine Viskosität von 500 - 100000 mPa·s, bevorzugt von 3000 - 70000 mPa·s, besonders bevorzugt von 6000 - 50000 mPa·s und ganz besonders

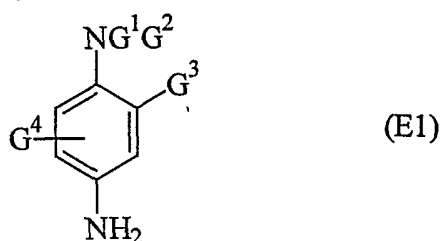
bevorzugt von 10000-30000 mPa·s. Die Viskositäten werden mit einem Brookfield RVT-Viskosimeter bei einer Temperatur von 20 °C bei 4 rpm mit Spindel Nr. 4 gemessen. Die Wahl der Spindel zur Messung der oben genannten Viskositäten erfolgt jedoch bevorzugt je nach Viskositätsbereich (gemessen bei den oben genannten Versuchsbedingungen) gemäß Tabelle 1.

Tabelle 1

Spindel Nummer	Viskositätsbereich [mPa·s]
1	- 2500
2	> 2500 – 10000
3	> 10000 – 25000
4	> 25000 – 50000
5	> 50000 – 100000

In einer speziellen Ausführungsform hat das Medium M eine Viskosität von 500 - 50000 mPa·s, besonders bevorzugt von 500 - 25000 mPa·s, ganz besonders bevorzugt von 500 - 15000 mPa·s. Die Messung der Viskositäten dieser speziellen Ausführungsform wird mit einem Brookfield RVT-Viskosimeter bei 20 °C mit der Spindel 4 und 20 rpm durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, enthält das Medium M mindestens ein **Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Entwicklertyp**. Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



wobei

- G^1 steht für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen (C_1 - bis C_4)-Alkoxy-(C_1 - bis C_4)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G^2 steht für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen (C_1 - bis C_4)-Alkoxy-(C_1 - bis C_4)-alkylrest oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G^3 steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkoxyrest, einen C_1 - bis C_4 -Acetylaminoalkoxyrest, einen C_1 - bis C_4 -Mesyloaminoalkoxyrest oder einen C_1 - bis C_4 -Carbamoylaminoalkoxyrest;
- G^4 steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest oder
- wenn G^3 und G^4 in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω -Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten C_1 - bis C_4 -Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte C_1 - bis C_4 -Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylgruppe eine

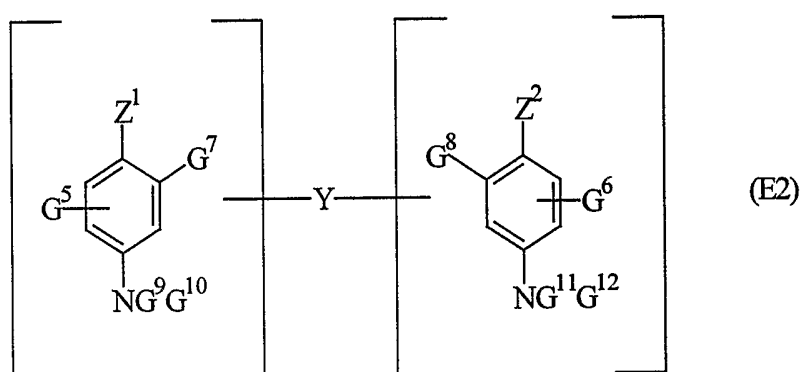
Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Eine besonders bevorzugte C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (E1) sind insbesondere die Aminogruppen, C₁- bis C₄-Monoalkylaminogruppen, C₁- bis C₄-Dialkylaminogruppen, C₁- bis C₄-Trialkylammoniumgruppen, C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl,β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β-Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

- Z^1 und Z^2 stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH_2 -Rest, der gegebenenfalls durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, durch einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder C_1 - bis C_8 -Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- G^5 und G^6 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,

- G^7 , G^8 , G^9 , G^{10} , G^{11} und G^{12} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest,

mit den Maßgaben, daß

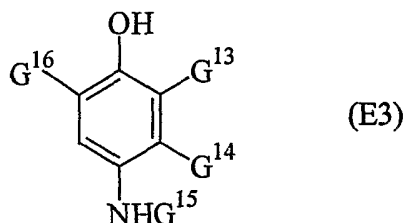
- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei:

- G^{13} steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen $(C_1$ - bis $C_4)$ -Alkoxy- $(C_1$ - bis $C_4)$ -alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, einen Hydroxy- $(C_1$ - bis $C_4)$ -alkylaminorest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkoxyrest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkyl- $(C_1$ -bis $C_4)$ -aminoalkylrest oder einen $(Di-C_1$ - bis C_4 -Alkylamino)- $(C_1$ - bis $C_4)$ -alkylrest, und
- G^{14} steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen $(C_1$ - bis $C_4)$ -Alkoxy- $(C_1$ - bis $C_4)$ -alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest oder einen C_1 - bis C_4 -Cyanoalkylrest,
- G^{15} steht für Wasserstoff, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G^{16} steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(β -hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β -hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(α,β -dihydroxyethyl)-phenol, 4-Amino-

2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(α,β -dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethylaminomethyl)-phenol.

Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

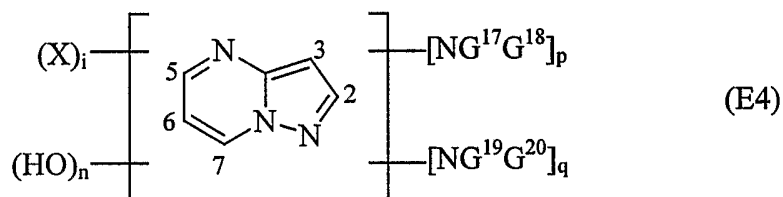
Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4'-Methoxyphenyl)-amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-(β -Methoxyethyl)-amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740 931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-

phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(β -aminoethyl)-amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-(β -hydroxyethyl)-amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



wobei:

- G^{17} , G^{18} , G^{19} und G^{20} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -Alkoxy- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -Alkylamino- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkylrest, einen Di- $[(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkyl]- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkyl- oder einen Di- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -[Hydroxyalkyl]- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -aminoalkylrest,
- die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, einen $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -Alkylamino-

(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen Di-[(C₁- bis C₄alkyl]- (C₁- bis C₄)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkyl- oder einen Di-(C₁- bis C₄-hydroxyalkyl)-aminoalkylrest, einen Aminorest, einen C₁- bis C₄-Alkyl- oder Di-(C₁- bis C₄-hydroxyalkyl)-aminorest, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,

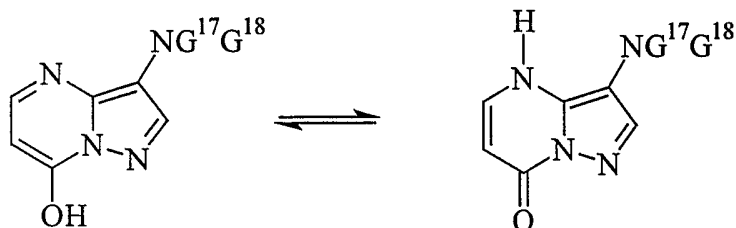
- i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
- p hat den Wert 0 oder 1,
- q hat den Wert 0 oder 1 und
- n hat den Wert 0 oder 1,

mit der Maßgabe, daß

- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
- wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen NG¹⁷G¹⁸ und NG¹⁹G²⁰ belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
- wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen NG¹⁷G¹⁸ (oder NG¹⁹G²⁰) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 3-Amino-7-dimethylamino-2,5-dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomers Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

Das Medium M kann neben den Entwicklerkomponenten mindestens eine Kupplerkomponente und/oder mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthalten. Die in dieser Ausführungsform bevorzugt eingesetzten Kupplerkomponenten bzw. direktziehenden Farbstoffe entsprechen denen, die bereits weiter oben genannt wurden. Es gilt das in den entsprechenden Abschnitten gesagte.

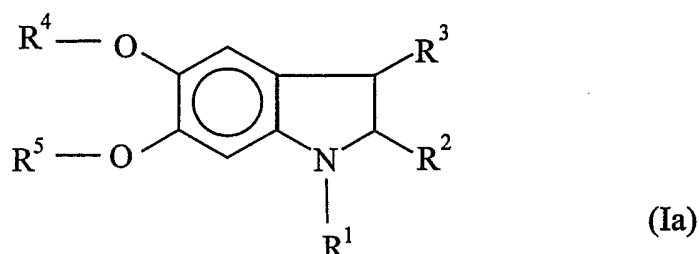
Es ist nicht erforderlich, daß die im Medium M zum Einsatz kommenden Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Formkörpern, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis

nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte sind in dem Medium M bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Medium M, enthalten.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (Ia),



in der unabhängig voneinander

R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Hydroxy-alkylgruppe,

R^2 steht für Wasserstoff oder eine $-COOH$ -Gruppe, wobei die $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

R^3 steht für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,

R^4 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO-R^6$, in der

R^6 steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und

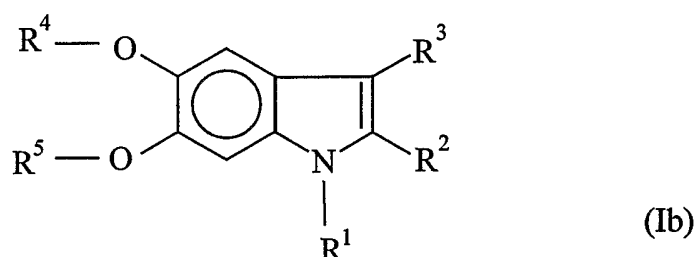
R^5 steht für eine der unter R^4 genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (Ib),



in der unabhängig voneinander

R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe,

R^2 steht für Wasserstoff oder eine $-COOH$ -Gruppe, wobei die $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

R^3 steht für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe,

R^4 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO-R^6$, in der

R^6 steht für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, und

R^5 steht für eine der unter R^4 genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

Insbesondere bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Alkalisierungsmittel eine Aminosäure und/oder ein Oligopeptid einzusetzen.

Die Oxidationsmittelzubereitung B enthält mindestens ein **Oxidationsmittel**. Einerseits kann das Oxidationsmittel zum Aufhellen der zu behandelnden Fasern dienen. Die Zugabe eines Oxidationsmittels kann aber andererseits auch der Entwicklung des eigentlichen Farbstoffes aus den Farbstoffvorprodukten dienen.

Die eigentliche oxidative Färbung der Fasern kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Erfindungsgemäß kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der

Farbstoffvorprodukte, z.B. durch Luftsauerstoff, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme.

Die Ausbildung der Färbung kann ferner dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Formkörper bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} . Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden. Es hat sich aber auch als praktikabel erwiesen, die Metallionen in Form ihrer Komplexe oder auch angelagert an Zeolithe zur Steigerung der Färbekraft zu verwenden.

Geeignete Enzyme sind z.B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxid deutlich verstärken können. Weiterhin sind solche Enzyme erfindungsgemäß geeignet, die mit Hilfe von Luftsauerstoff die Oxidationsfarbstoffvorprodukte direkt oxidieren, wie beispielsweise die Laccasen, oder *in situ* geringe Mengen Wasserstoffperoxid erzeugen und auf diese Weise die Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch aktivieren. Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation der Farbstoffvorläufer sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z.B.

- Pyranose-Oxidase und z.B. D-Glucose oder Galactose,
- Glucose-Oxidase und D-Glucose,
- Glycerin-Oxidase und Glycerin,
- Pyruvat-Oxidase und Benztraubensäure oder deren Salze,
- Alkohol-Oxidase und Alkohol (MeOH, EtOH),
- Lactat-Oxidase und Milchsäure und deren Salze,
- Tyrosinase-Oxidase und Tyrosin,
- Uricase und Harnsäure oder deren Salze,
- Cholinoxidase und Cholin,
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäuren.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie der eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen Formkörper zur Herstellung eines Mittels zur Färbung keratinischer Fasern.

Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Kit zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß es drei getrenntkonfektionierte Komponenten in den Containern K1, K2 und K3 enthält, wobei Container K1 das Medium M, Container K2 einen oder mehrere erfindungsgemäße Formkörper und Container K3 die Oxidationsmittelzubereitung B enthält.

Verpackung der Formkörper

Die erfindungsgemäßen Formkörper können nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat, da diese Verpackungssysteme einerseits die Lagerstabilität der Inhaltsstoffe erhöhen, andererseits gegebenenfalls aber auch die Langzeithaftung einer Muldenfüllung deutlich verbessern. Ferner erhöhen Verpackungssysteme den Schutz vor einer Zerstörung des Formkörpers durch mechanische Einwirkungen. Der Begriff „Verpackungssystem“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Formkörper im Container K2, d.h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden die üblichen Anforderungen gestellt, so daß hier alle bekannten Materialien und Systeme eingesetzt werden können. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, den Formkörper in ein durchsichtiges Verpackungssystem zu konfektionieren bzw. dieses Verpackungssystem gegebenenfalls in eine transparente Sekundärverpackung zu verpacken.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Verpackungssysteme, die nur eine geringe Feuchtigkeitsdurchlässigkeit aufweisen. Auf diese Weise läßt sich das Färbevermögen der erfindungsgemäßen Formkörper über einen längeren Zeitraum erhalten, auch wenn beispielsweise hygroskopische Komponenten in den Formkörpern eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Verpackungssysteme, die eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind (23 ± 1°C, 85 ± 2% rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T („Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form“) und im TAPPI Standard T464 m-45 („Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature an Humidity“) beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

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

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm², x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als „relative Luftfeuchtigkeit“ bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem

sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m^3 angegeben. So ist beispielsweise 1 m^3 Luft von 17° mit $14,4 \text{ g}$ Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° 12 g/m^3 Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit $= (12/14,4) \cdot 100 = 83\%$. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d.h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf $\pm 2\%$ r.L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Die Kombinationen aus Formkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung die üblichen Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Das Verpackungssystem umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung einen oder mehrere Formkörper. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Färbemittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Formkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich,

bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig sowie ökologisch verträglich ist.

In einer ersten erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus nicht formstabilen Verpackungen wie beispielsweise einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie und/oder Metallfolie. Dabei können die Formkörper unsortiert, d.h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Formkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Diese Verpackungssysteme können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie bzw. Metallfolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnäht oder als Beutel mit Mittelnäht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in *Hans Domininghaus „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193*, angegeben. Die dort gezeigte Abbildung 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Formkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt.

In einer weiteren Ausführungsform wird der Formkörper in einer formstabilen Verpackung, wie beispielsweise einem Blister, gelagert. Der Blister kann in dieser Ausführungsform mit einer Metallfolie oder mit entsprechenden Folienlaminaten versiegelt sein.

An die optionale Sekundärverpackung werden übliche Anforderungen gestellt, so daß hier alle bekannten Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

In einer weiteren Ausführungsform, ist das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt. Es hat sich beispielsweise als praktikabel erwiesen, als Verpackungssystem ein wiederverschließbares Röhrchen aus Glas, Kunststoff oder auch Metall zu verwenden. Auf diese Weise ist es möglich, die Dosierbarkeit der Haarfärbeprodukte zu optimieren, so daß der Verbraucher beispielsweise angeleitet werden kann, pro definierter Haarlängeneinheit jeweils einen Formkörper zu verwenden. Auch Verpackungssysteme, die eine Microperforation aufweisen, lassen sich erfindungsgemäß mit Vorzug realisieren.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Container K2 an der Verpackungseinheit des Containers K1 befestigt. Dabei kann der Container K2 mechanisch mit dem Container K1, beispielsweise durch anhängen oder aufstecken, verbunden sein. Eine Verbindung der beiden Container mittels einer Klebung ist ebenfalls möglich.

Wird der Formkörper in einem Blister konfektioniert, ist es bevorzugt, den Blister derart an die Verpackungseinheit des Containers K1 zu befestigen, daß die Versiegelung des Blisters zugleich eine Wandung des Containers K1 darstellt. Wird nun die Versiegelung des Blisters durch mechanischen Druck auf den Blister bzw. auf den Formkörper

durchbrochen, hat der Formkörper Zugang zu dem im Container K1 befindlichen Medium M. Diese Art der Befestigung ermöglicht es dem Verbraucher im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, den Formkörper bequem in das Medium M zu dosieren, ohne mit ihm direkt in Kontakt zu treten.

Beispiele

Es wurden die folgenden Haarfärbeformkörper von einer Masse von 0,4g und einer Bruchhärte von 60 bis 80 N hergestellt. Zur Herstellung wurden die Tabletten mit einer Kraft von 3,5 kN gepresst.

Beispiel 1

2-Methylresorcin	19 mg
Resorcin	9 mg
Avicel [®] pH 102 ¹	240 mg
Starlac ^{® 2}	108 mg
Magnesiumstearat	4 mg
Colorona [®] red-brown ³	20 mg

¹ mikrokristalline Cellulose (FMC Corporation)

² Gemisch aus Lactose-Monohydrat und Maisstärke (Gewichtsverhältnis 85:15) (Meggler)

³ beschichteter Glimmer (INCI-Bezeichnung: Mica, CI 77491 (Iron Oxides), CI 77891 (Titanium Dioxide)) (MERCK)

Beispiel 2:

2,4-Diaminophenoxyethanol-2 HCl	25 mg
Avicel [®] pH 102	240 mg
Starlac [®]	131 mg
Magnesiumstearat	4 mg

Beispiel 3:

m-Aminophenol	8 mg
3-Amino-6-methoxy-2-methylaminopyridin-dihydrochlorid	2 mg
Resorcin	31 mg
Avicel [®] pH 102	240 mg
Starlac [®]	114 mg
Magnesiumstearat	4 mg

Patentansprüche

1. Formkörper zur Färbung keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper neben einem kosmetisch akzeptablen Träger mindestens einen Auflösungsbeschleuniger und mindestens ein Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt vom Kupplertyp enthält und frei ist von Oxidationsfarbstoff-Vorprodukten vom Entwicklertyp.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Auflösungsbeschleuniger ein Desintegrationshilfsmittel ist.
3. Formkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis ist.
4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper zusätzlich ein Gemisch aus Stärke und mindestens einem Saccharid enthält.
5. Formkörper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Saccharid ein Disaccharid ist.
6. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Disaccharid ausgewählt ist, aus der Gruppe, die gebildet wird aus Lactose, Maltose, Saccharose, Trehalose, Turanose, Gentiobiose, Melibiose und Cellobiose.
7. Formkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Disaccharid ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird aus Lactose, Maltose und Saccharose.
8. Formkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Disaccharid Lactose ist.

9. Formkörper nach einem der Ansprüche 4 – 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke und die verwendeten Saccharide in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 enthalten sind.
10. Formkörper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke und die verwendeten Saccharide in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 enthalten sind.
11. Formkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke und die verwendeten Saccharide in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 4 bis 1 : 8 enthalten sind.
12. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 – 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein Alkalisierungsmittel enthält.
13. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 – 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
14. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 – 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper mindestens ein Perlglanzpigment enthält.
15. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 – 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper mindestens einen Bitterstoff enthält.
16. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 – 15, dadurch gekennzeichnet, daß einzelne Bestandteile der zu verpressenden Zusammensetzung oder der gesamte Formkörper beschichtet ist.
17. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 – 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper von einer Primärverpackung umhüllt ist.

18. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 – 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine Bruchhärte von 30 – 100 N, bevorzugt von 40 – 80 N, besonders bevorzugt von 50 – 60 N, besitzt (gemessen nach Europäisches Arzneibuch 1997, 3. Ausgabe, ISBN 3-7692-2186-9, "2.9.8 Bruchfestigkeit von Tabletten"; Seite 143-144 mit einem Tablettenhärte-Prüfgerät Schleuniger 6D).
19. Verwendung der Formkörper gemäß einem der Ansprüche 1 – 18 zur Herstellung eines Mittels zur Färbung keratinischer Fasern.
20. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß
- (I) ein oder mehrere Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 18 in einem Medium M unter Bildung der Zubereitung A gelöst werden,
 - (II) die resultierende Zubereitung A mit einer Oxidationsmittelzubereitung B zu einem gebrauchsfertigen Färbemittel F vermischt wird,
 - (III) das Färbemittel F auf die Fasern aufgetragen und
 - (IV) nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Medium M eine Viskosität von 500 - 100000 mPa·s, bevorzugt von 3000 - 70000 mPa·s, besonders bevorzugt von 6000 - 50000 mPa·s und ganz besonders bevorzugt von 10000-30000 mPa·s hat (Brookfield RVT-Viskosimeter bei einer Temperatur von 20 °C bei 4 rpm mit Spindel Nr. 4).
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 - 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Medium M ein Gel oder eine W/O-Emulsion oder O/W-Emulsion ist.
23. Kit zur Verwendung in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 – 22, dadurch gekennzeichnet, daß es drei getrenntkonfektionierte Komponenten in den Containern K1, K2 und K3 enthält, wobei Container K1 das Medium M, Container K2 einen oder mehrere Formkörper gemäß einem der Ansprüche 1 – 18 und Container K3 die Oxidationsmittelzubereitung B enthält.

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

27 May 2003

Date of mailing of the international search report

05/06/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Miller, B

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

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 03/01648

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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 ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

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

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 03/01648

Im 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

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	27-09-1961	CH 369548 A	31-05-1963
		BE 566969 A	
		DE 1117826 B	23-11-1961
JP 46004280 B		KEINE	