(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年3月6日(06.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/047443 A1

(51) 国際特許分類:
C09B 67/02 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)
A61K 8/96 (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01)
A61Q 1/04 (2006.01)
A61Q 1/10 (2006.01)
A61Q 3/02 (2006.01)
A61Q 5/10 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
C09B 61/00 (2006.01)
C09D 7/41 (2018.01)
C09D 11/30 (2014.01)
C09D 201/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/029039

(22) 国際出願日： 2024年8月15日(15.08.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-140961 2023年8月31日(31.08.2023) JP
特願 2024-053339 2024年3月28日(28.03.2024) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 関川 周司 (**SEKIKAWA Hiroshi**); 〒3140193 茨城県神栖市東深芝１８番地 ＤＩＣ株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 田中 雅晃(**TANAKA Masaaki**); 〒3140193 茨城県神栖市東深芝１８番地 ＤＩＣ株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 安井 健悟(**YASUI Kengo**); 〒3140193 茨城県神栖市東深芝１８番地 ＤＩＣ株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸(**ONO Takayuki**); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** WATER-INSOLUBLE PIGMENT COMPOSITION

(54) 発明の名称： 非水溶性色素組成物

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide: a water-insoluble pigment composition in which a natural pigment and a dehydration condensation compound of a fatty acid and an amino acid are compounded; and a food, a cosmetic, a lipstick cosmetic, an eye cosmetic, a nail cosmetic, a base makeup cosmetic, a hair cosmetic, a pharmaceutical, an agrochemical coating material, a printing marker, stationery, a writing instrument, a printing ink, an inkjet ink, a metal ink, a coating material, a plastic coloring agent, a color toner, a fluorescent labeling agent, a fluorescent probe, or a chemical sensor containing the water-insoluble pigment composition. The present invention was completed when it was discovered that compounding a natural pigment and a dehydration condensation compound of a fatty acid and an amino acid yields a water-insoluble pigment composition.

(57) 要約：天然色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物とが、複合化した非水溶性色素組成物、および、当該非水溶性色素組成物を含有した食品、化粧品、口紅化粧料、目周り化粧料、爪化粧料、ベースメイク用化粧料、毛髪化粧料、医薬品、農薬のコーティング材、印字マーカー、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサーを提供することを目的とする。 天然色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物とが、複合化することで、非水溶性色素組成物となることを見出し、本発明を完成するに至った。

WO 2025/047443 A1

［続葉有］

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 非水溶性色素組成物

技術分野

[0001]　本発明は、非水溶性色素組成物に関する。

背景技術

[0002]　天然色素として、多種多様の赤色色素、黄色色素、青色色素が存在するが、近年、発癌性等の問題から合成着色料が疑問視され、より安全性が高いと思われる天然色素に対する期待が大きくなっている。

[0003]　また、サステナブルを強く意識した事業活動が注目されており、環境に優しい色材が求められている。このような状況下、天然色素の多くは水に容易に溶解するため、化粧品や食用色素に用いた場合、水への溶出やそれに伴う色落ちの問題がある。また、フレキソ印刷に使用する場合、マイグレーション、版汚れ等の問題が起こる。そのため現状ではごく限られた用途でしか使用されていない。

[0004]　発明者らは天然色素の水への溶出や色落ち問題の解決、即ち水溶性改善について記載された文献について調査を行ったところ、天然色素の抽出方法に関して記載があり、抽出物を使用した経口投与化粧品や、乳製品、ペットフードに関する記載がある（引用文献１）。また、色相の安定化を目的として、カロテノイド系色素と、酒石酸ナトリウム、ミョウバン、炭酸ナトリウムをドライブレンドし、この混合粉末を水に溶解させて水溶液を得る記載がある（引用文献２）。また、カロテノイドと油性成分と糖を含む粉末組成物に記載がある（引用文献３）。

[0005]　しかし、これらの文献は、天然色素の水溶性を改善できるものではない。天然色素の水溶性改善は希求されている課題である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表２００９－５０８５０５号公報

特許文献2：特公昭５９－０５０２６４号公報

特許文献3：特開２００９－１８５０２３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、非水溶性色素組成物、および該非水溶性色素組成物を含有した食品、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または印字マーカー、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、天然色素と、アミノ酸の脱水縮合化合物が、複合化することで、非水溶性色素組成物となることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、以下の態様を包含するものである。

［１］

天然色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物とが、複合化した非水溶性色素組成物。

［２］

前記天然系色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物の組成が、質量比で、天然色素：アミノ酸の脱水縮合化合物＝０．１：９９．９～９０：１０である１記載の非水溶性色素組成物。

［３］

前記脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物が、ラウロイルリシン、Ｎ－カプリロイルリシンから選択される一つ以上である１または２に記載の非水溶性色素組成物。

［４］

前記天然色素が、少なくともカロテノイド系色素、ポルフィリン系色素、フラボノイド系色素、色素タンパク質から選択される１つ以上である１または

２に記載の非水溶性色素組成物。

［５］

前記天然色素が、少なくともアナトー色素、クロロフィル色素、ベニバナ黄色素、フィコシアニン色素から選択される１つ以上である１または２に記載の非水溶性色素組成物。

［６］

１～５に記載の非水溶性色素組成物を含有することを特徴とする食品、化粧品、口紅化粧料、目周り化粧料、爪化粧料、ベースメイク用化粧料、毛髪化粧料、医薬品、農薬のコーティング材、印字マーカー、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサー。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、非水溶性色素組成物を提供することができる。本発明の非水溶性色素組成物は耐水性が高いため、化粧品や食用に用いた際に水への溶出やそれに伴う色落ちが少ない。また、フレキソ印刷に使用する場合、マイグレーション、版汚れが少なくなる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の非水溶性色素組成物について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例であり、これらの内容に特定されるものではない。

[0012]（天然色素）

本発明で使用する天然色素は、赤キャベツ色素、赤大根色素、アナトー色素、イカスミ色素、ウコン色素、カカオ色素、カロテン色素、カロテノイド色素、クチナシ赤色素、クチナシ青色素、クチナシ黄色素、クロロフィル色素、コウリャン色素、コチニール色素、サフラン色素、シソ色素、シタン色素、スピルリナ色素、フィコシアニン色素、タマネギ色素、タマリンド色素、チョウマメ色素、トウカラシ色素、トマト色素、ハイビスカス色素、ビートレッド色素、ぶどう果皮色素、ヘマトコッカス色素、ベニコウジ色素、ベ

ニバナ赤色素、ベニバナ黄色素、ベリー類色素、マリーゴールド色素、ムラサキイモ色素、ムラサキとうもろこし色素、ムラサキヤマイモ色素、カラメル色素、植物炭末色素等、天然由来の色素であれば、使用することができる。また、これらの色素を生合成、酵素合成、化学合成したものについても同様に使用することができる。

[0013] 中でも本発明で好適に使用できる色素としては、カロテノイド系色素、ポルフィリン系色素、フラボノイド系色素、色素タンパク質がある。

[0014] カロテノイド系色素は、ニンジンやトマト、トウガラシから抽出される赤色色素、柑橘類やクチナシやベニノキ、マリーゴールドから抽出される黄色色素などが知られており、緑色の葉野菜にもカロテノイド系色素が多く含有されている。

[0015] カロテノイドはテルペン類化合物の中でもテトラテルペン類に属する物質であり、テルペン類は植物にとって重要な化合物で、２万以上の化合物が知られている。カロテノイド系色素としては、β－カロテン、リコピン等の炭化水素系色素や、アスタキサンチン、カプサンチン、ルテイン等のキサントフィル系色素、その他ビキシン、ノルビキシン、クロシン等が知られている。

[0016] ポルフィリン系色素は、４つのピロール環を有しており，その金属錯体は光合成において光吸収および光電子移動の役割を果たすクロロフィルや，血液中で酸素を運搬するヘモグロビンのヘムなどに含まれており，生体中で重要な役割を担う化合物である。ポルフィリン金属錯体は，光電子機能性材料や金属錯体触媒，分子性導電材料として多方面で用いられおり、ポルフィリンの周辺置換基，中心金属，アキシアル位の配位子を変化させることで実に多彩な機能性を発揮することが知られている。

[0017] フラボノイドは、ポリフェノールの大分類のひとつである。フラボノイドは一定の化学構造を持つ成分の総称で、植物の葉、茎、幹などに含まれており、植物が紫外線や害虫などから身を守るために生成している物質であり、色素や苦味成分のもととなっている。また、フラボノイドは、構造の違いに

よってフラボノール類、フラボン類、カテキン類、フラバノン類、アントシアニン類、イソフラボン類などに分けられている。

[0018] フラボノイド系色素としては、フラボノールや、様々な色調を示すアントシアニン色素、濃い黄色に発色するカルコン、オーロン等の色素が挙げられる。

[0019] （色素タンパク質）

色素タンパク質は、天然の状態において、色素と複合化しているタンパク質の総称である。動植物の細胞および体液に存在し、色素を含む補欠分子族によって、様々な色調や生理的機能を発現する。ヘムタンパク質は、鉄－ポルフィリン錯塩とタンパク質との結合体であり、タンパク質とヘムとの結合比は１対１、１対２、１対４などである。天然に広く存在しており、ヘモグロビン、ミオグロビン、チトクロム、カタラーゼ、ペルオキシダーゼなどがある。

[0020] 金属錯化合物は、金属錯イオンとタンパク質との結合体であり、ヘモシアニンなどの銅タンパク質とフェリチンなどの鉄タンパク質がある。フェリチンは脾臓、小腸粘膜、肝臓などに存在し、生体内での鉄の貯蔵や消化の際の鉄の吸収に関与すると考えられている。

[0021] フィコ色素タンパク質は、ピロール誘導体とタンパク質の結合体であり、紅藻植物の紅色を示すフィコエリトリン、藍藻植物の藍色を示すフィコシアニンなどがある。これらは葉緑体中にクロロフィル、カロテノイドに伴って含まれ、光合成の補助色素と考えられている。

[0022] フラビンタンパク質は、補欠分子族として、フラビンモノヌクレオチドまたはフラビンアデニンジヌクレオチドをもつ。すべて酸化還元酵素としての作用をもち、フラビン酵素ともよばれる。アミノ酸オキシダーゼ、キサンチンオキシダーゼなどがある。

[0023] カロテノイドタンパク質は、カロテノイドとタンパク質との結合体である。ビタミンAとタンパク質との結合体などがあり、ロドプシンはその一つである。

[0024]（フィコシアニン）

本発明で使用するフィコシアニンは、色素タンパク質であり、発色団としてフィコシアノビリンを有する。フィコシアニンは、フィコシアノビリンとタンパクが結合した構造を有する。

[0025] 本発明の係るフィコシアニンとしては、例えば、藍藻類由来のフィコシアニン、紅藻類由来のフィコシアニン、クリプト藻由来のフィコシアニン等の藻類由来のフィコシアニン等が挙げられ、中でも、大量に採取できることから藍藻類由来のフィコシアニンが好ましい。

[0026] 藍藻類としては、例えば、スピルリナ（Ｓｐｉｒｕｌｉｎａ）属、アルスロスピラ（Ａｒｔｈｒｏｓｐｉｒａ）属、アファニゾメノン（Ａｐｈａｎｉｚｏｍｅｎｏｎ）属、フィッシェレラ（Ｆｉｓｈｅｒｅｌｌａ）属、アナベナ（Ａｎａｂａｅｎａ）属、ネンジュモ（Ｎｏｓｔｏｃ）属、シネコキスチス（Ｓｙｎｅｃｈｏｃｙｓｔｉｓ）属、シネココッカス（Ｓｙｎｅｃｈｏｃｏｃｃｕｓ）属、トリポスリクス（Ｔｏｌｙｐｏｔｈｒｉｘ）属、スイゼンジノリ（Ａｐｈａｎｏｔｈｅｃｅ）属、マスティゴクラディス（Ｍａｓｔｉｇｏｃｌａｕｓ）属、プルロカプサ（Ｐｌｅｕｒｏｃａｐｓａ）属等の藍藻類が挙げられる。中でも、工業的規模で生産され、その安全性が確認されているスピルリナ属およびアルスロスピラ属の藍藻類が好ましく、スピルリナ属の藍藻類がより好ましい。

[0027] また、フィコシアニン調製の原料として、生の藍藻類を使用することもできるし、乾燥処理した藍藻類を使用してもよい。藍藻類の乾燥品は、生の藍藻類を常法に従い乾燥品としてもよく、市販の乾燥品を使用することもできる。

[0028] フィコシアニンは、例えば、藍藻類を水やリン酸緩衝液、クエン酸緩衝液等の緩衝液中に懸濁し、藍藻類中のフィコシアニンを抽出することにより得ることができる。

[0029] フィコシアニンを抽出する方法としては、特に制限は無く、一般に知られている方法を用いることができる。

[0030] 抽出方法の好ましい実施態様としては、例えば、特開２００６－２３０２７２号公報に記載の抽出方法を挙げることができる。具体的には、下記抽出方法（ｉ）で記載する抽出方法が挙げられる。係る抽出方法（ｉ）により、高純度であざやかな色調のフィコシアニンを得ることができる。

[0031] ＜抽出方法（ｉ）＞

抽出方法（ｉ）は、

藍藻類中のフィコシアニンを水懸濁液中に抽出させた抽出液を得る第一工程と、

該抽出液中でカルシウム塩とリン酸塩とを反応させてリン酸カルシウムを生成させると共に該リン酸カルシウムにフィコシアニンの夾雑物を吸着させ吸着物を得る第二工程と、 該抽出液から藍藻類の残渣及び吸着物を除去する第三工程と、を有する。

[0032] さらに上記抽出方法（ｉ）が下記抽出方法（ｉｉ）であると、より好ましい。

＜抽出方法（ｉｉ）＞

抽出方法（ｉｉ）は、

藍藻類中のフィコシアニンを水懸濁液中に抽出させた抽出液を得る第一工程と、

該抽出液中でカルシウム塩とリン酸塩とを反応させてリン酸カルシウムを生成させると共に該リン酸カルシウムにフィコシアニンの夾雑物を吸着させ吸着物を得る第二工程と、

該抽出液から藍藻類の残渣及び吸着物を除去する第三工程と、

第三工程より前に、抽出液にキレート剤を含有させる工程と、を有する。

[0033] 本発明で使用するフィコシアニンは、安定化剤と混合した市販品であるリナブルーＧ１（ＤＩＣライフテック（株）製、トレハロース５５％、スピルリナ抽出物４０％、クエン酸三ナトリウム５％）から使用した。これらは、特開平１１－２９９４５０号公報に記載しているように、トレハロースは、熱安定性を上げるため、クエン酸は、ｐＨ調整剤としてもちいられている。

なお、フィコシアニン色素はスピルリナ抽出物中の主成分として含まれる。

[0034] 本発明において、天然色素は、一種類単独で用いても良いし、数種類の天然色素を同時に用いても良い。アプリケーションにより、所望の色相に調色するために、天然色素を事前に混合して、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物と複合化してもよいし、単独の天然色素を脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物と複合化した後に、それぞれ複合化した非水溶性色素組成物を混合してもかまわない。

[0035] （脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物）

脂肪酸のカルボキシル基とアミノ酸のアミノ基の脱水縮合により生成する化合物は界面活性剤等の用途を目的に一般的に使用されている。アミノ酸と脂肪酸は生体の構成物質であり、生分解性に優れ、かつ生体に対する悪影響の低い物質である。そのため、これらの物質を原料して生成した脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物には安全性や生分解性が期待できる。本発明で使用する脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物としては、ラウロイルリシン、Ｎ－カプリロイルリシン等がある。

[0036] ラウロイルリシンは、ラウリン酸のカルボキシル基とリシンのアミノ基との脱水縮合により生成するアミド化合物であり、ファンデーションや口紅をはじめとするメークアップ化粧品で多用される成分である。透明性が高く、クオリティをもたらすことができるテクスチャー改良や、表面処理目的で使用されており、安全性の高い化合物である。また、溶剤や水に対してほとんど溶解しない特徴を有している。ただし、アルカリ水溶液には容易に溶解する。

[0037] Ｎ－カプリロイルリシンは、カプリル酸のカルボキシル基とグリシンのアミノ基との脱水縮合で生成するアミド化合物である。ラウロイルリシンと同様に、化粧品用途で使用されることが多い安全性の高い化合物である。

[0038] 本発明では如何なる脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物も使用し得るが、粒子径が０．１μｍ～１００μｍのものが好ましく、より好ましくは１μｍ～５０μｍであることが好ましく、さらに好ましくは５μｍ～３０μｍであ

ることが好ましい。また、粒子径が球状あるいは板状のものが好ましい。

[0039] （非水溶性色素組成物）

本発明で使用される天然色素の多くは、染料の形態であるため水溶性であるが、本発明では、強固に天然色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物が、被覆、含浸、吸着の作用形態から複合化し、非水溶性色素組成物として、水に不溶となることを見出したものである。ここでいう複合化は、被覆、含浸、吸着等の作用形態に限定されるものではなく、単なる混合物ではなく、物理的吸着、または化学的吸着により、天然色素が、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物とインタラクションを持つことで、非水溶性化をなし得たものであると定義している。

[0040] 本発明によって得られた非水溶性化により、天然色素を、通常の顔料と同等の着色材として、食品、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または印字マーカー、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサー等の用途に使用できうる耐性まで向上することができたものである。また、不溶化に伴い、耐熱性、耐光性等の特性向上も期待できる。なお、本発明の非水溶性色素組成物の用途は、上記の用途に限定されるものではない。

[0041] 本発明の非水溶性色素組成物として、天然系色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物の組成が質量比で、天然色素：脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物＝０．１：９９．９～９０：１０で設定して使用することができる。好ましくは、天然色素：脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物＝９：９１～９０：１０である。

[0042] 本発明の非水溶性色素組成物の平均粒子径は０．１μｍから１００μｍであることが好ましく、より好ましくは１μｍから５０μｍであることが好ましい。

[0043] 本発明の非水溶性色素組成物は、使用した脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物に由来する元素の含有率が、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物そのも

のと比較して９９％以下であることが好ましく、より好ましくは９０％以下であることが好ましく、さらに好ましくは８０％以下であることがより好ましい。

[0044]（非水溶性色素組成物の製造方法）

本発明の非水溶性色素組成物を製造する方法としては、溶媒中で天然系色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物を混合する方法が最も均一な非水溶性色素組成物を製造できるため好ましい。

[0045] 溶媒中で各物質を混合する非水溶性色素組成物の製造方法としては、１）まず脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物の分散液、または溶液を作製する。溶液は、水酸化ナトリウム水溶液等を用いて脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物を溶解させて作製する。分散液は、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物を水に分散させてもよいし、溶液のｐＨ調整により脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物を再析出させることで作製してもよい。２）一方で天然色素を溶媒に溶解し、溶液を作製する。１～２の分散液または溶液作製の際にはアルコールを用いてもよいし、水とアルコールの混合溶媒を用いてもよい。３）次に上記２つの液を混合して、非水溶性色素組成物を作製するが、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物の分散液または溶液に天然色素溶液を混合しても良いし、その逆に天然色素溶液に脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物の分散液または溶液を混合しても良いし、これら２つの液を少量ずつ混合しながら作製しても構わない。混合する温度は、室温、加熱して混合しても構わない。天然色素単体の分解温度を考慮し、１０～６０℃で混合するのが好ましく、２０～５０℃がより好ましい。混合する際の脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物の分散液、または溶液のｐＨは天然色素の分解を考慮して調整する。４）混合液のｐＨを調整し天然色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物を複合化し、非水溶性色素組成物とする。

[0046] 得られた混合液を濾過、乾燥し、非水溶性色素組成物を得ることができる。混合液をヌッチェ等のろ過器でろ過する際に、濾紙上に天然色素で色づいたウェットケーキが得られることから、天然色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱

水縮合化合物が複合化していることを確認できる。また、非水溶性色素組成物のウェットケーキをさらに水洗を繰り返すが、同様にろ液は、無色透明であり、色素成分が流出していないことを確認できる。得られた非水溶性色素組成物の水含有ウェットケーキは、室温や加熱、真空、減圧乾燥等により乾燥し、ドライの非水溶性色素組成物を得ることができる。乾燥方法、乾燥機は、通常の方法、装置であればいかなるものでも可能であり、限定されるものではない。

[0047] 本発明の非水溶性色素組成物は、上記の水が含有したウェットケーキであっても乾燥したドライの非水溶性色素組成物であっても、用途によって使い分けが可能である。水系の分散液、インキに使用する場合は、ウェットケーキをそのまま使用が可能であり、溶剤分散系の場合は、水系から溶剤系に置換し、使用が可能である。ドライの非水溶性色素組成物は、そのままでも使用可能であるし、水、または有機溶媒、樹脂溶液等に再分散させて使用することももちろん可能である。

[0048] （安定化剤、添加剤）

本発明の非水溶性色素組成物に、他の有機顔料、無機顔料、染料、色素を任意の割合で混合することももちろん可能であり、所望の要求される色相を満たすことができる。本発明の非水溶性色素組成物を更に耐光性、耐熱性を付与するために、安定化剤や添加剤を添加することもできる。

[0049] 安定化剤、添加剤は、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物の分散液と天然色素水溶液各々または両方に添加することも可能であるし、作製された非水溶性色素組成物に添加しても良い。

[0050] 本発明の非水溶性色素組成物は、必要に応じて、他の樹脂、ゴム、添加剤、顔料や染料等と混合され最終的な食品、化粧品、医薬品または農薬のコーティング材または印字マーカー、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサー等に調整され使用される。以下、上記用途の一例を示す。

[0051] （化粧品用途）

本発明の非水溶性色素組成物は、化粧品として使用できる。使用される化粧品には特に制限はなく、本発明の非水溶性色素組成物は、様々なタイプの化粧品に使用することができる。

[0052] 前記化粧品は、機能を有効に発現することができる限り、いかなるタイプの化粧品であってもよい。前記化粧品は、ローション、クリームゲル、スプレー等であってよい。前記化粧品としては、洗顔料、メーク落とし、化粧水、美容液、パック、保護用乳液、保護用クリーム、美白化粧品、紫外線防止化粧品等のスキンケア化粧品、ファンデーション、白粉、化粧下地、口紅、アイメークアップ、頬紅、ネイルエナメル等のメークアップ化粧品、シャンプー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、整髪剤、パーマネント・ウェーブ剤、染毛剤、育毛剤等のヘアケア化粧品、身体洗浄用化粧品、デオドラント化粧品、浴用剤等のボディケア化粧品などを挙げることができる。

[0053] 前記化粧品に使用される本発明の非水溶性色素組成物の量は、化粧品の種類に応じて適宜設定することができる。前記化粧品中の含有量が通常０．１～９９質量％の範囲であり、一般的には、０．１～１０質量％の範囲となるような量であることが好ましい。一方で、着色が目的のメークアップ化粧品では、好ましくは５～８０質量％の範囲、さらに好ましくは１０～７０質量％の範囲、最も好ましくは２０～６０質量％の範囲となるような量であることが好ましい。前記化粧品に含まれる本発明の非水溶性色素組成物の量が前記範囲であると、着色性等の機能を有効に発現することができ、かつ化粧品に要求される機能も保持することができる。

[0054] 前記化粧品は、化粧品の種類に応じて、本発明の非水溶性色素組成物の他、化粧品成分として許容可能な、担体、顔料、油、ステロール、アミノ酸、保湿剤、粉体、着色剤、ｐＨ調整剤、香料、精油、化粧品活性成分、ビタミン、必須脂肪酸、スフィンゴ脂質、セルフタンニング剤、賦形剤、充填剤、乳化剤、酸化防止剤、界面活性剤、キレート剤、ゲル化剤、濃厚剤、エモリエント剤、湿潤剤、保湿剤、鉱物、粘度調整剤、流動調整剤、角質溶解剤、

レチノイド、ホルモン化合物、アルファヒドロキシ酸、アルファケト酸、抗マイコバクテリア剤、抗真菌剤、抗菌剤、抗ウイルス剤、鎮痛剤、抗アレルギー剤、抗ヒスタミン剤、抗炎症剤、抗刺激剤、抗腫瘍剤、免疫系ブースト剤、免疫系抑制剤、抗アクネ剤、麻酔剤、消毒剤、防虫剤、皮膚冷却化合物、皮膚保護剤、皮膚浸透増強剤、剥脱剤（ｅｘｆｏｌｉａｎｔ）、潤滑剤、芳香剤、染色剤、脱色剤、色素沈着低下剤（ｈｙｐｏｐｉｇｍｅｎｔｉｎｇａｇｅｎｔ）、防腐剤、安定剤、医薬品、光安定化剤、及び球形粉末等を含むことができる。

[0055] 前記化粧品は、本発明の非水溶性色素組成物およびその他の化粧品成分を混合することによって製造することができる。また、本発明の非水溶性色素組成物を含む化粧品は、該化粧品のタイプ等に応じて、通常の化粧品と同様に使用することができる。

[0056] （インキ、塗料用途）

本発明の非水溶性色素組成物は、インキ、塗料として使用できる。ただし、インキ、塗料の用途、組成について記述するが、これらに限定されるものではない。また、本発明の非水溶性色素組成物は、熱可塑性樹脂のみに分散させてもよいが、熱可塑性樹脂を必須成分として含有する印刷インキ用ビヒクルや塗料用ビヒクル等に分散させることも出来る。

[0057] 熱可塑性樹脂としては、たとえばポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリアルキレンテレフタレートやポリ塩化ビニル樹脂等の樹脂が分散用樹脂として使用できる。

[0058] たとえば平版印刷用インキのビヒクルは、たとえばロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂、アルキッド樹脂等の樹脂を２０～５０（質量）％、アマニ油、桐油、大豆油等の動植物油を０～３０（質量）％、ｎ－パラフィン、イソパラフィン、ナフテン、α－オレフィン、アロマティック等の溶剤を１０～６０（質量）％、その他可溶化剤、ゲル化剤等の添加剤を数（質量）％の原料から製造される。

[0059] またグラビア印刷インキ、フレキソ印刷インキ用ビヒクルの場合は、たと

えばロジン類、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、環化ゴム、塩化ゴム、エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース等から選ばれる一種以上の樹脂を１０～５０（質量）％、アルコール類、トルエン、ｎ－ヘキサン、酢酸エチル、セロソルブ、酢酸ブチルセロソルブ等の溶剤３０～８０（質量）％の原料等から製造される。

[0060] 塗料用のビヒクルでは、たとえばアルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、水溶性樹脂等の樹脂２０～８０（質量）％、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、水等の溶剤１０～６０（質量）％の原料等から製造される。

[0061]（プラスチック用途）

本発明の非水溶性色素組成物はプラスチック着色用途にも使用できる。着色プラスチック成形品を得る場合には、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンやポリ塩化ビニル樹脂等の、射出成形やプレス成形等の熱成形用の熱可塑性樹脂（プラスチック）が用いられるが、本発明の非水溶性色素組成物はこれらの樹脂に従来公知の方法で練り込んで使用することができる。

[0062]（トナー用途）

本発明の非水溶性色素組成物はトナー着色用途にも使用できる。静電荷像現像用トナーを得る場合には、たとえばポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂等の常温で固形の皮膜形成性の熱可塑性樹脂が分散用樹脂として使用される。

[0063] 本発明の非水溶性色素組成物を構成成分として製造される静電荷像現像用トナーは、トナー中に磁性体を含有する１成分色磁性トナー（磁性一成分現像用カラートナー）、磁性体を含有しない非磁性１成分色カラートナー（非磁性一成分現像用カラートナー）、又は、キャリアーを混合した２成分色現像剤用カラートナー（二成分現像用カラートナー）として用いることができる。

[0064] １成分色磁性トナーは、通常使用されているものと同様に、例えば着色剤、結着樹脂、磁性粉、電荷制御剤（ＣＣＡ）や離型剤に代表されるその他添加剤等から構成出来る。

[0065] 静電荷像現像用トナー中に占める非水溶性色素組成物の使用量は特に限定されないが、結着樹脂１００質量部に対し０．５～２５質量部の割合で使用することが好ましく、着色剤自身の有する帯電性能を一層顕著ならしめる点から結着樹脂１００質量部に対し４～１０質量部であることが更に好ましい。

[0066] 静電荷像現像用トナーに用いられる結着樹脂としては、前記熱可塑性樹脂として例示した公知慣用のものがいずれも使用できるが、熱又は圧力の適用下で接着性を示す合成樹脂、天然樹脂、天然ゴム、合成ゴム、合成ワックス等がいずれも使用できる。

実施例

[0067] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0068]（実施例１）

１Ｌビーカーにラウロイルリシン（Ｎ－ラウロイル－Ｌ－リシン、富士フィルム和光純薬株式会社製）５．０ｇとエタノール５０ｇを加えて十分なじませた。次に、イオン交換水２００ｇと４８％水酸化ナトリウム水溶液（鹿特級、関東化学株式会社製）５．０g、攪拌子を加えて、マグネチックスターラーで３０分攪拌し、ラウロイルリシン溶液を得た。3Lビーカーにイオン交換水１０００ｇとエタノール１００ｇを加え、スリーワンモーターに接続したガラス攪拌羽根で室温にて５分攪拌し、イオン交換水とエタノールの混合溶液を調整した。５００ｍＬビーカーにアナトー色素１５．０ｇ（関東化学株式会社製）とイオン交換水３００ｇ、攪拌子を加え、マグネチックスターラーを使用して室温で１５分攪拌し、アナトー色素溶液を調整した。ラウロイルリシン溶液をイオン交換水とエタノールの混合溶液に全量加え、さらに、アナトー色素溶液を全量加えた。続いて、塩酸（鹿１級、関東化学株式会

社製）をイオン交換水で１０倍希釈して調整した希塩酸をスポイトでゆっくり滴下し、ｐＨを４．０に調整した後、室温で２時間攪拌した。この溶液をヌッチェで濾過し、得られた固体を真空乾燥機（７４０ｍｍＨｇ）で３０℃、１４時間乾燥し、粉体（１）１１．５ｇを得た。粉体（１）中のラウロイルリシンとアナトー色素の組成比率は、仕込み量比で１：３である。得られた粉体はアナトー色素と同系統の橙色を呈していた。

１０ｍＬバイアル瓶に粉体（１）１００ｍｇとイオン交換水１．０ｇ、撹拌子を加えてマグネチックスターラーで５分間攪拌し、分散液（１）を作製した。分散液（１）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分は円状に橙色に呈色し、その後同心円状に無色透明の液が広がっていく様子が観察された。橙色に呈色した部分は水に不溶化した粉体（１）、その後同心円状に透明の液が広がった部分は水であることから、粉体（１）は水に不溶であることを確認した。

[0069]（実施例２）

１Ｌビーカーにラウロイルリシン（Ｎ－ラウロイル－Ｌ－リシン、富士フィルム和光純薬株式会社製）２０．０ｇとエタノール５０ｇを加えて十分なじませた。次に、イオン交換水２００ｇと４８％水酸化ナトリウム水溶液（鹿特級、関東化学株式会社製）１０．０g、攪拌子を加えて、マグネチックスターラーで３０分攪拌し、ラウロイルリシン溶液を得た。3Lビーカーにイオン交換水１０００ｇとエタノール１００ｇを加え、スリーワンモーターに接続したガラス攪拌羽根で室温にて５分攪拌し、イオン交換水とエタノールの混合溶液を調整した。５００ｍＬビーカーに銅クロロフィリンナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）２．０ｇとイオン交換水３００ｇ、攪拌子を加え、マグネチックスターラーを使用して室温で１５分攪拌し、銅クロロフィリンナトリウム溶液を調整した。次に、ラウロイルリシン溶液をイオン交換水とエタノールの混合溶液に全量加え、ここに、塩酸（鹿１級、関東化学株式会社製）をイオン交換水で１０倍希釈して調整した希塩酸をスポイトでゆっくり滴下し、ｐHを７．０に調整した。この溶液に、銅クロロフィリ

ンナトリウム溶液を全量加え、希塩酸をスポイトでゆっくり滴下し、ｐＨを４．０に調整した後、室温で２時間攪拌した。この溶液をヌッチェで濾過し、得られた固体を真空乾燥機（７４０ｍｍＨｇ）で３０℃、１４時間乾燥し、粉体（２）１９．４ｇを得た。

粉体（２）中のラウロイルリシンと銅クロロフィリンナトリウムの組成比率は、仕込み量比で１０：１である。得られた粉体は銅クロロフィリンナトリウムと同系統の緑色を呈していた。

１０ｍＬバイアル瓶に粉体（２）１１０ｍｇとイオン交換水１．０ｇ、撹拌子を加えてマグネチックスターラーで５分間攪拌し、分散液（２）を作製した。分散液（２）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分は円状に緑色に呈色し、その後同心円状に無色透明の液が広がっていく様子が観察された。緑色に呈色した部分は水に不溶化した粉体（２）、その後同心円状に透明の液が広がった部分は水であることから、粉体（２）は水に不溶であることを確認した。

[0070]（実施例３）

実施例２の銅クロロフィリンナトリウムに代えて、赤キャベツ色素２．０ｇ（関東化学株式会社製）を使用した以外は、実施例１同様に実験を行い、粉体（３）１８．３ｇを得た。粉体（３）中のラウロイルリシンと赤キャベツ色素の組成比率は、仕込み量比で１０：１である。得られた粉体は赤キャベツ色素と同系統の赤色を呈していた。

１０ｍＬバイアル瓶に粉体（３）１１０ｍｇとイオン交換水１．０ｇ、撹拌子を加えてマグネチックスターラーで５分間攪拌し、分散液（３）を作製した。分散液（３）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分は円状に赤色に呈色し、その後同心円状に無色透明の液が広がっていく様子が観察された。赤色に呈色した部分は水に不溶化した粉体（３）、その後同心円状に透明の液が広がった部分は水であることから、粉体（３）は水に不溶であることを確認した。

[0071]（実施例４）

実施例２の銅クロロフィリンナトリウムに代えて、リナブルーＧ１（ＤＩＣライフテック（株）製、トレハロース５５％、スピルリナ抽出物４０％、クエン酸三ナトリウム５％）を使用した以外は、実施例１同様に実験を行い、粉体（４）１９．４ｇを得た。粉体（４）中のラウロイルリシンとスピルリナ抽出物の組成比率は、仕込み量比で２５：１である。得られた粉体はフィコシアニン色素と同系統の青色を呈していた。

１０ｍＬバイアル瓶に粉体（４）１０４ｍｇとイオン交換水１．０ｇ、撹拌子を加えてマグネチックスターラーで５分間攪拌し、分散液（４）を作製した。分散液（４）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分は円状に青色に呈色し、その後同心円状に無色透明の液が広がっていく様子が観察された。青色に呈色した部分は水に不溶化した粉体（４）、その後同心円状に透明の液が広がった部分は水であることから、粉体（４）は水に不溶であることを確認した。

[0072]（実施例５）

１Ｌビーカーにｎ－カプリロイルリシン（ｎ６－（１－Ｏｘｏｏｃｔｙｌ）－Ｌ－ｌｙｓｉｎｅ、Ａｌｆａ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ製）１１．０ｇとエタノール５０ｇを加えて十分なじませた。次に、イオン交換水２００ｇと４８％水酸化ナトリウム水溶液（鹿特級、関東化学株式会社製）５．０g、攪拌子を加えて、マグネチックスターラーで３０分攪拌し、Ｎ－カプリロイルリシン溶液を得た。５００ｍＬビーカーにアナトー色素３．３ｇ（関東化学株式会社製）とイオン交換水３００ｇ、攪拌子を加え、マグネチックスターラーを使用して室温で１５分攪拌し、アナトー色素溶液を調整した。3Lビーカーにイオン交換水１０００ｇを加え、ここにＮ－カプリロイルリシン溶液を全量加え、さらに、アナトー色素溶液を全量加えた。続いて、塩酸（鹿１級、関東化学株式会社製）をイオン交換水で１０倍希釈して調整した希塩酸をスポイトでゆっくり滴下し、ｐＨを４．０に調整した後、室温で２時間攪拌した。この溶液をヌッチェで濾過し、得られた固体を真空乾燥機（７４０ｍｍＨｇ）で３０℃、１４時間乾燥し、粉体（５）１１．５ｇを得た。粉体（５

）中のＮ－カプリロイルリシンとアナトー色素の組成比率は、仕込み量比で１１０：３３である。得られた粉体はアナトー色素と同系統の橙色を呈していた。

１０ｍＬバイアル瓶に粉体（５）１４３ｍｇとイオン交換水１．０ｇ、撹拌子を加えてマグネチックスターラーで５分間攪拌し、分散液（５）を作製した。分散液（５）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分は円状に橙色に呈色し、その後同心円状に無色透明の液が広がっていく様子が観察された。橙色に呈色した部分は水に不溶化した粉体（５）、その後同心円状に透明の液が広がった部分は水であることから、粉体（５）は水に不溶であることを確認した。

[0073]（比較例１）

１０ｍＬバイアル瓶にアナトー色素（関東化学株式会社製）１０ｍｇと水１．０ｇ添加後、撹拌子を加えて５分間攪拌し、分散液（６）を作製した。分散液（６）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に黄色の液が均一に広がっていく様子が観察された。ここで、分散液（６）において、アナトー色素が水に溶解していることを確認した。

[0074]（比較例２）

１０ｍＬバイアル瓶にアナトー色素（関東化学株式会社製）７５ｍｇとラウロイルリシン（Ｎ－ラウロイル－Ｌ－リシン、富士フィルム和光純薬株式会社製）２５ｍｇ、水１．０ｇ添加後、撹拌子を加えて５分間攪拌し、分散液（７）を作製した。分散液（７） をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に黄色の液が均一に広がっていく様子が観察された。ここで、分散液（７）において、アナトー色素が水に溶解していることを確認した。

[0075]（比較例３）

１０ｍＬバイアル瓶に銅クロロフィリンナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）１０ｍｇと水１．０ｇ添加後、撹拌子を加えて５分間攪拌し、分散液（８）を作製した。分散液（８）をろ紙上に１滴滴下したところ、

滴下部分を中心に同心円状に緑色の液が均一に広がっていく様子が観察された。ここで、分散液（８）において、銅クロロフィリンナトリウムが水に溶解していることを確認した。

[0076]（比較例４）

１０ｍＬバイアル瓶に銅クロロフィリンナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社製）１０ｍｇとラウロイルリシン（Ｎ－ラウロイル－Ｌ－リシン、富士フィルム和光純薬株式会社製）１００ｍｇ、水１．０ｇ添加後、撹拌子を加えて５分間攪拌し、分散液（９）を作製した。分散液（９）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に緑色の液が均一に広がっていく様子が観察された。ここで、分散液（９）において、銅クロロフィリンナトリウムが水に溶解していることを確認した。

[0077]（比較例５）

１０ｍＬバイアル瓶に赤キャベツ色素（関東化学株式会社製）１０ｍｇと水１．０ｇ添加後、撹拌子を加えて５分間攪拌し、分散液（１０）を作製した。分散液（１０）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に赤色の液が均一に広がっていく様子が観察された。ここで、分散液（１０）において、赤キャベツ色素が水に溶解していることを確認した。

[0078]（比較例６）

１０ｍＬバイアル瓶に赤キャベツ色素（関東化学株式会社製）１０ｍｇとラウロイルリシン（Ｎ－ラウロイル－Ｌ－リシン、富士フィルム和光純薬株式会社製）１００ｍｇ、水１．０ｇ添加後、撹拌子を加えて５分間攪拌し、分散液（１１）を作製した。分散液（１１）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に赤色の液が均一に広がっていく様子が観察された。ここで、分散液（１１）において、赤キャベツ色素が水に溶解していることを確認した。

[0079]（比較例７）

１０ｍＬバイアル瓶にリナブルーＧ１（ＤＩＣライフテック（株）製、トレハロース５５％、スピルリナ抽出物４０％、クエン酸三ナトリウム５％）

１０ｍｇと水１．０ｇ添加後、撹拌子を加えて５分間攪拌し、分散液（１２）を作製した。分散液（１２）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に青色の液が均一に広がっていく様子が観察された。ここで、分散液（１２）において、フィコシアニン色素が水に溶解していることを確認した。

[0080]（比較例８）

１０ｍＬバイアル瓶にリナブルーＧ１（ＤＩＣライフテック（株）製、トレハロース５５％、スピルリナ抽出物４０％、クエン酸三ナトリウム５％）１０ｍｇとラウロイルリシン（Ｎ－ラウロイル－Ｌ－リシン、富士フィルム和光純薬株式会社製）１００ｍｇ、水１．０ｇ添加後、撹拌子を加えて５分間攪拌し、分散液（１３）を作製した。分散液（１３）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に青色の液が均一に広がっていく様子が観察された。ここで、分散液（１３）において、フィコシアニン色素が水に溶解していることを確認した。

[0081] １０ｍＬバイアル瓶にアナトー色素（関東化学株式会社製）３３ｍｇと（ｎ６－（１－Ｏｘｏｏｃｔｙｌ）－Ｌ－ｌｙｓｉｎｅ、Ａｌｆａ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ製）１１０ｍｇ、水１．０ｇ添加後、撹拌子を加えて５分間攪拌し、分散液（１４）を作製した。分散液（１４）をろ紙上に１滴滴下したところ、滴下部分を中心に同心円状に黄色の液が均一に広がっていく様子が観察された。ここで、分散液（１４）において、アナトー色素が水に溶解していることを確認した。

[0082] 実施例、比較例の色材を口紅化粧料、目周り化粧料、爪化粧料、毛髪化粧料として、評価した。

[0083]（評価例、比較評価例）

（口紅化粧料の作製と評価）

バームクリームベース(株式会社オレンジフラワー社製)、ひまし油（株式会社オレンジフラワー社製）をプリンカップに測りこみ、７０℃～８０℃の湯浴で加熱しながら混合した。実施例１で作製した粉体（１）、または比較

例１で使用したアナトー色素を加え、加熱しながら混合した。混合液をリング付きシリコンモールドに充填し、１０分間静置後、１０℃の冷蔵庫で１０分程度冷却した。リングからはみ出した口紅化粧料をヘラで削り、リングを外した後、口紅用シリンダーを差し込んだ。シリコンモールドの下部をつまみ、空気を少し入れてシリンダーを少しずつ繰り下げ、シリンダー内に収納し、口紅化粧料を得た。表１に作製した口紅化粧料についてまとめた。

[0084] [表1]

評価例/比較評価例	色材	添加量(g)			
		色材	クリームベース	ひまし油	合計
評価例１	粉体（1）	0.35	6.00	0.35	6.70
比較評価例１	アナトー色素	0.35	6.00	0.35	6.70
比較評価例２	アナトー色素	0.032	6.32	0.35	6.70

[0085] 各口紅化粧料の耐水性、外観の粗粒、使用感、色むら、化粧持続性、を評価した。耐水性は口紅化粧料をろ紙に塗り付け、着色部分にスポイトで水を１ｍＬ滴下した際のにじみの程度を目視で確認した。外観の粗粒は口紅化粧料を目視で確認して評価した。使用感と色むらは口紅化粧料を手首に塗り付けて評価した。化粧持続性は手首に塗り付けた口紅化粧料をティッシュペーパーで３回擦ったときの色落ちを目視で確認して評価した。評価結果について表２にまとめた。耐水性は、にじまない場合は〇、にじむ場合は×とした。外観の粗粒は、粗粒がない場合は〇、粗粒がある場合は×とした。使用感は良好な場合は〇、不良な場合は×とした。色むらは着色にむらがない場合は〇、着色にむらがある場合は×とした。化粧持続性は色落ちがない場合は〇、色落ちがある場合は×とした。

[0086]

[表2]

評価例/比較評価例	色材	評価項目				
		耐水性	外観の粗粒	使用感	色むら	化粧持続性
評価例１	粉体（1）	○	○	○	○	○
比較評価例１	アナトー色素	×	×	×	×	×
比較評価例２	アナトー色素	×	×	×	×	×

[0087] 表２から明らかなように、本発明の非水溶性色素組成物を使用した口紅化粧料は天然色素そのものを使用した口紅化粧料と比較して、耐水性、外観の粗粒、使用感、色むら、化粧持続性の観点で優位性を示した。

[0088] （目周り化粧料の作製と評価）

タルク（株式会社ヤマグチマイカ）１４．１ｇ、メチルパラベン（丸善薬品産業株式会社）０．０２、プロピルパラベン（丸善薬品産業株式会社）０．０２ｇ、トリヒドロキシステアリン（株式会社マツモト交商）１．８８ｇをコーヒーグラインダーに測り取り、１０秒間の攪拌を３回実施し、分散ベースを作製した。分散ベースと実施例１で作製した粉体（１）、または比較例１で使用したアナトー色素をコーヒーグラインダーに加え、５秒間の攪拌を２回実施し、目周り化粧料パウダーを作製した。目周り化粧料パウダーを金皿にのせてプレスし、目周り化粧料を作製した。表３に作製した目周り化粧料についてまとめた。

[0089] [表3]

評価例/比較評価例	色材	添加量(g)		
		色材	分散ベース	合計
評価例２	粉体（1）	0.75	4.25	5
比較評価例３	アナトー色素	0.75	4.25	5
比較評価例４	アナトー色素	0.068	4.93	5

[0090] 各目周り化粧料の耐水性、ざらつき、色むら、化粧持続性を評価した。耐水性は目周り化粧料をろ紙に塗り付け、着色部分にスポイトで水を０．５ｍ

Ｌ滴下した際のにじみの程度を目視で確認した。ざらつき、色むらは目周り化粧料を手首に塗り付けて評価した。化粧持続性は手首に塗り付けた目周り化粧料を三回擦った後の着色を評価した。評価結果について表４にまとめた。耐水性はにじまない場合は〇、にじむ場合は×とした。ざらつきは、ざらつきがない場合は〇、ざらつきがある場合は×とした。色むらは着色にむらがない場合は〇、着色にむらがある場合は×とした。化粧持続性は色落ちがない場合は〇、色落ちがある場合は×とした。

[0091] [表4]

評価例/比較評価例	色材	評価項目			
		耐水性	ざらつき	色むら	化粧持続性
評価例２	粉体（1）	〇	〇	〇	〇
比較評価例３	アナトー色素	×	×	×	×
比較評価例４	アナトー色素	×	×	×	×

[0092] 表４から明らかなように、本発明の非水溶性色素組成物を使用した目周り化粧料は天然色素そのものを使用した目周り化粧料と比較して、耐水性、ざらつき、色むら、化粧持続性の観点で優位性を示した。

[0093] （爪化粧料の作製と評価）

２０ｍＬのポリ瓶に実施例１で作製した粉体（１）、または比較例１で使用したアナトー色素とネイルホリックベースコート（カラー：ＳＰ０３０、株式会社コーセー製）１．７ｇを加えてスポイトで混合した。ここにネイルホリックベースコートを追加で加えて爪化粧料を作製した。表５に作製した爪化粧料についてまとめた。

[0094] [表5]

評価例/比較評価例	色材	添加量(g)		
		色材	ネイルホリックベースコート	合計
評価例３	粉体（1）	0.4	4.6	5
比較評価例５	アナトー色素	0.4	4.6	5
比較評価例６	アナトー色素	0.09	4.91	5

[0095] 各爪化粧料の耐水性、塗布面の凹凸、色むらを評価した。耐水性は爪化粧料をろ紙に塗り付け、着色部分にスポイトで水を１ｍＬ滴下した際のにじみの程度を目視で確認した。色むらと塗布面の凹凸は爪化粧料をネイルチップに塗付し、乾燥させた後、塗布面の外観と手触りを確認して評価した。評価結果について表６にまとめた。耐水性はにじまない場合は○、にじむ場合は×とした。塗付面の凹凸は、凹凸がない場合は○、凹凸がある場合は×とした。色むらは着色にむらがない場合は○、着色にむらがある場合は×とした。

[0096] [表6]

評価例/比較評価例	色材	評価項目		
		耐水性	塗布面の凹凸	色むら
評価例３	粉体（1）	○	○	○
比較評価例５	アナトー色素	×	×	×
比較評価例６	アナトー色素	×	×	×

[0097] 表６から明らかなように、本発明の非水溶性色素組成物を使用した爪化粧料は天然色素そのものを使用した爪化粧料と比較して、耐水性、塗布面の凹凸、色むらの観点で優位性を示した。

[0098] （ヘアカラークリームの作製と評価）

毛髪化粧料としてヘアカラークリームを作製して評価した。５０ｍＬビーカーに蒸留水、プロピレングリコール（交洋ファインケミカル株式会社製）、ポリクオタニウム－３７・炭酸ジカプリリル・ラウリルグルコシド（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）、ＥＤＴＡ－２Ｎａ０．０１６ｇ（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）を測り取り、均一になるまでスターラーで混合した 。ここに、実施例１で作製した粉体（１）、または比較例１で使用したアナトー色素を加えてスパチュラで均一になるまで混合した。続いて、メチルパラベン（丸善薬品産業株式会社製）、プロピルパラベン（丸善薬品産業株式会社製）を加えてスパチュラで均一になるまで混合し、ヘアカラークリームを作製した。表７に作製したヘアカラークリームについてまとめた。

[0099] [表7]

評価例/比較評価例	色材	添加量(g)					
		色材	蒸留水	プロピレングリコール	ポリクオタニウム－３７・炭酸ジカプリリル・ラウリルグルコシド	ＥＤＴＡ－２Ｎａ	合計
評価例４	粉体（1）	3.2	11.4	1.1	0.28	0.02	16
比較評価例７	アナトー色素	3.2	11.4	1.1	0.28	0.02	16
比較評価例８	アナトー色素	0.29	13.9	1.4	0.34	0.02	16

[0100] （ヘアカラー評価方法）

（発色評価）

＜金髪人毛に塗布した際の発色＞

金髪人毛に手でヘアカラークリームを塗り広げ、目視で発色を評価した。金髪への発色は発色が良好な場合は〇、不良な場合は×とした。

＜黒髪人毛に塗布した際の発色＞

黒髪人毛に手でヘアカラークリームを塗り広げ、目視で発色を評価した。黒髪への発色は発色が良好な場合は〇、不良な場合は×とした。

＜人工皮膚に塗布した際の発色＞

人工皮膚に指で円を描くようにヘアカラークリームを塗り広げ、目視で発色を評価した。人工皮膚への発色が良好な場合は〇とし、不良な場合は×とした。

[0101] （耐水性の評価）

ろ紙にヘアカラークリームを指で円を描くように塗り広げ、約１０分間室温で乾燥させた。続いて、着色の中心部分に水道水１ｍＬをスポイトで滴下した。このとき、滴下部分は滴下前と変わらず呈色し、着色部位から同心円状に無色透明な溶液が広がっていく様子が観察される場合は、ヘアカラーク

リームが水ににじまないと評価した。耐水性はにじまない場合は〇、にじむ場合は×とした。

[0102] （色素沈着の評価）

金髪人毛にヘアカラークリームをまんべんなく塗布し、約１０分間室温で乾燥させた。この金髪人毛をシャンプー（ＬＵＸ　ｓｕｐｅｒ　ｒｉｃｈ　ｓｈｉｎｅダメージリペア しっとり補修シャンプー/ユニリーバ・ジャパン株式会社製）半プッシュ分を使用して手洗浄し、常温の水道水でシャンプーを十分洗い流した。さらに、コンディショナー（ＬＵＸ　ｓｕｐｅｒ　ｒｉｃｈ　ｓｈｉｎｅ ダメージリペア しっとり補修コンディショナー/ユニリーバ・ジャパン株式会社）を半プッシュ塗布した後、常温の水道水で洗い流した。洗浄後の金髪人毛をドライヤーの温風で約２分乾燥させた後、色残りの有無を確認した。色素沈着の有無を確認した。色素沈着が確認されない場合は〇、確認される場合は×とした。表８に作製した毛髪化粧料の評価結果についてまとめた。

[0103] [表8]

評価例/比較評価例	色材	評価項目				
		金髪への発色	黒髪への発色	人工皮膚への発色	耐水性	色素沈着
評価例４	粉体（1）	〇	〇	〇	〇	〇
比較評価例７	アナトー色素	〇	×	×	×	×
比較評価例８	アナトー色素	〇	×	×	×	×

[0104] 表８から明らかなように、本発明の非水溶性色素組成物を使用した毛髪化粧料は天然色素そのものを使用した毛髪化粧料と比較して、黒髪への発色、人工皮膚への発色、耐水性、色素沈着の観点で優位性を示した。

[0105] 上記のように、本発明の非水溶性色素組成物を配合した口紅化粧料、目周り化粧料、爪化粧料、毛髪化粧料の化粧料は、天然色素そのものを配合した化粧料と比較して優位な性能を発揮した。本発明の非水溶性色素組成物は天然色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物とが、複合化することで優位

な性能を発揮したと考えられ、実施例記載の粉体は化粧料として優位な性能を発揮した。

請求の範囲

[請求項1] 天然色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物とが、複合化した非水溶性色素組成物。

[請求項2] 前記天然系色素と、脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物が、質量比で、天然色素：アミノ酸の脱水縮合化合物＝０．１：９９．９～９０：１０である請求項１記載の非水溶性色素組成物。

[請求項3] 前記脂肪酸とアミノ酸の脱水縮合化合物が、ラウロイルリシン、Ｎ－カプリロイルリシンから選択される一つ以上である請求項１または２に記載の非水溶性色素組成物。

[請求項4] 前記天然色素が、少なくともカロテノイド系色素、ポルフィリン系色素、フラボノイド系色素、色素タンパク質から選択される１つ以上である請求項１または２に記載の非水溶性色素組成物。

[請求項5] 前記天然色素が、少なくともアナトー色素、クロロフィル色素、ベニバナ黄色素、フィコシアニン色素から選択される１つ以上である請求項１または２に記載の非水溶性色素組成物。

[請求項6] 請求項１または２に記載の非水溶性色素組成物を含有することを特徴とする食品、化粧品、口紅化粧料、目周り化粧料、爪化粧料、ベースメイク用化粧料、毛髪化粧料、医薬品、農薬のコーティング材、印字マーカー、文房具、筆記具、印刷インキ、インクジェットインキ、金属インキ、塗料、プラスチック着色剤、カラートナー、蛍光標識剤、蛍光プローブ、または化学センサー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/029039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B 67/02(2006.01)i; ***A61K 8/44***(2006.01)i; ***A61K 8/96***(2006.01)i; ***A61Q 1/02***(2006.01)i; ***A61Q 1/04***(2006.01)i; ***A61Q 1/10***(2006.01)i; ***A61Q 3/02***(2006.01)i; ***A61Q 5/10***(2006.01)i; ***B41M 5/00***(2006.01)i; ***C09B 61/00***(2006.01)i; ***C09D 7/41***(2018.01)i; ***C09D 11/30***(2014.01)i; ***C09D 201/00***(2006.01)i

FI: C09B67/02; A61K8/44; A61K8/96; A61Q1/02; A61Q1/04; A61Q1/10; A61Q3/02; A61Q5/10; B41M5/00 120; C09B61/00; C09D7/41; C09D11/30; C09D201/00

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)

A61K8/00-8/99; A61Q1/00-90/00; C09B1/00-69/10; C09D1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-10928 A (NOEVIR CO., LTD.) 16 January 2001 (2001-01-16) claims 3, 13, paragraphs [0009], [0019]-[0028], [0033]-[0045]	1-6
A	JP 8-59427 A (SHISEIDO COMPANY, LTD.) 05 March 1996 (1996-03-05) entire text	1-6
A	JP 53-16039 A (SHISEIDO COMPANY, LTD.) 14 February 1978 (1978-02-14) entire text, all drawings	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 October 2024	**12 November 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/029039

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-10928 A	16 January 2001	(Family: none)	
JP 8-59427 A	05 March 1996	(Family: none)	
JP 53-16039 A	14 February 1978	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/029039

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09B 67/02(2006.01)i; A61K 8/44(2006.01)i; A61K 8/96(2006.01)i; A61Q 1/02(2006.01)i; A61Q 1/04(2006.01)i; A61Q 1/10(2006.01)i; A61Q 3/02(2006.01)i; A61Q 5/10(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C09B 61/00(2006.01)i; C09D 7/41(2018.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; C09D 201/00(2006.01)i

FI: C09B67/02; A61K8/44; A61K8/96; A61Q1/02; A61Q1/04; A61Q1/10; A61Q3/02; A61Q5/10; B41M5/00 120; C09B61/00; C09D7/41; C09D11/30; C09D201/00

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61K8/00-8/99; A61Q1/00-90/00; C09B1/00-69/10; C09D1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2001-10928 A (株式会社ノエビア) 16.01.2001 (2001-01-16) 請求項3,13,[0009],[0019]-[0028],[0033]-[0045]	1-6
A	JP 8-59427 A (株式会社資生堂) 05.03.1996 (1996-03-05) 全文	1-6
A	JP 53-16039 A (株式会社資生堂) 14.02.1978 (1978-02-14) 全文,全図	1-6

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
23.10.2024	12.11.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
川嶋　宏毅 4V 2669

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/029039

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-10928 A	16.01.2001	（ファミリーなし）	
JP 8-59427 A	05.03.1996	（ファミリーなし）	
JP 53-16039 A	14.02.1978	（ファミリーなし）	