



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 A61K 7/13</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/56335</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月17日(17.12.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02555</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月10日(10.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/169446 1997年6月11日(11.06.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ライオン株式会社(LION CORPORATION)[JP/JP] 〒130-8644 東京都墨田区本所1丁目3番7号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 吉野輝彦(YOSHINO, Teruhiko)[JP/JP] 木村麻乃(KIMURA, Asano)[JP/JP] 浅井芳男(ASAI, Yoshio)[JP/JP] 吉本 恵(YOSHIMOTO, Megumi)[JP/JP] 〒130-8644 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小島隆司, 外(KOJIMA, Takashi et al.) 〒104-0061 東京都中央区銀座2丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: HAIRCOLORING COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 染毛用組成物</p> <p>(57) Abstract A haircoloring composition characterized by containing a laccase and forming bubbles in its use. When applied to the hair, the composition is effective in dyeing the hair without lowering the effect of the laccase.</p>		

(57)要約

ラッカーゼを含有してなり、使用時に泡状に形成されることを特徴とする染毛用組成物を提供する。本発明によれば、本発明の組成物を毛髪に塗布することにより、ラッカーゼの効果を低下することなく有効に頭髪を染め上げることのできる染毛用組成物が提供される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストラリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

染毛用組成物

技術分野

5 本発明は、染毛剤使用時における毛髪へのダメージが少なく、かつ頭髪を有効に染めることのできる毛髪用組成物に関するものである。

背景技術

10 酸化型染毛剤は、通常酸化染料と酸化剤とを含有し、これらを使用時に反応させ頭髪に塗布し染毛するものである。また、染毛の色合いを微妙に調節するための色調調整剤、いわゆるカップラー成分をさらに含有する場合もある。

15 従来、酸化剤としては過酸化水素が主に使われてきた。しかしながら、この過酸化水素は毛髪に対して損傷を与えることが知られており、消費者の不満点として毛髪へのダメージがクローズアップされている。

そこで、これまでに過酸化水素による毛髪へのダメージを軽減する試みが多くなされてきた。その1つの試みとして酸化酵素を過酸化水素の代わりに用いる技術が提案されている。そのような技術の
20 例としては、酸化酵素としてパーオキシダーゼを用いるもの（特開昭47-10400号公報、特開昭53-32132号公報）、ラッカーゼを用いるもの（米国特許第3251742号、特開平6-172145号公報）、ウリカーゼを用いるもの（特開昭63-246313号公報）等が知られている。しかしながら、これら提案されている
25 多くの技術の内、パーオキシダーゼを用いる場合には、酵素の特性から、染毛系に過酸化水素を添加しなければならず、またウリカーゼを用いる場合にも、酵素反応により生じる過酸化水素を有効に利用して染毛することから根本的には過酸化水素による障害の排除を解決していない。

ラッカーゼを用いる場合には、染毛系に過酸化水素を用いないことから、毛髪へのダメージが少ないことが期待されるが、製剤にラッカーゼを配合した場合に、製剤の流動性あるいは液性の面からラッカーゼの反応が十分に進まず、期待される効果が得られていないのが現状であった。

発明の開示

従って、本発明はラッカーゼの作用を有効に発揮する染毛用組成物を提供することを目的とする。

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、特に界面活性剤及び／又は水溶性高分子で調製された製剤を泡状にして使用することにより、ラッカーゼの作用を低下することなく、頭髮を有効に染め上げることができることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

従って、本発明はラッカーゼを含有し、使用時に泡状に形成されることを特徴とし、特にラッカーゼと顕色物質、並びに界面活性剤及び／又は水溶性高分子を配合してなることを特徴とする染毛用組成物を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明すると、本発明の染毛用組成物は、酸化剤としてラッカーゼを使用する。ここで本発明で用いるラッカーゼは、E. C. 1. 10. 3. 2に分類される酵素である。代表的な反応事例としては、漆樹液中のラッカーゼによってウルシオールが酸化され、漆が形成されることが知られている。ラッカーゼは漆樹液以外にも、多くの植物、微生物に存在し、芳香族系化合物の酸化反応を触媒する酵素であり、本発明においてはその起源に関わりなく使用することができる。

本発明において用いられるラッカーゼの組成物への配合量としては、組成物の形態、使用頻度、処理時間、酵素剤の力価にもよるが、通常は0. 0005～1重量%（以下%と略す）、好ましくは0.

0.05～0.5%配合するのが良い。0.0005%未満では十分な効果が得られず、また1%を超えて配合しても添加量の増加に見合った効果の上昇が見られない。

次に、本発明において用いられる顕色物質としては、ラッカーゼ
5 により発色反応を示す成分の中から任意に選択することができる。
そのような化合物の例としては、まず酸化染料、代表的にはパラフェ
ニレンジアミン、パラアミノフェノール、トルエン-2,5-ジ
アミン、トルエン-3,4-ジアミン等が挙げられる。また、これ
らの化合物が塩酸、硫酸、酢酸との間で形成した塩類も用いること
10 ができる。更に上記のような通常用いられている酸化染料の他にも
3,4-ジアミノベンズヒドラジド、3,5-ジアミノベンズヒド
ラジド、3-ヒドロキシチラミン、カテキン等のラッカーゼによる
発色性が見られる化合物も用いることができる。通常酸化染料が
感作性を有し、人体への悪影響が懸念されるのに対し、これらの成
15 分には感作性が見られないことから、安全性の面で特に有効である。

また、本発明においてはカップラー成分も配合することができ、
これにより顕色物質単一では成し得なかった微妙な色合いの違いを
達成することができる。本発明において用いられるカップラー成分
は、用いる顕色物質にもよるが、通常酸化型染毛剤において用い
20 られる成分を使用することができる。

本発明において用いられる顕色物質及びカップラー成分の組成物
への配合濃度としては、使用頻度、組成物の形態により異なるが、
通常は0.01～10%、好ましくは0.1～5%配合するのが良
い。

25 本発明の染毛用組成物には界面活性剤を配合することが好ましい。
ここで用いる界面活性剤は、ノニオンタイプ、特にポリオキシエチ
レンアルキルエーテルや脂肪酸アルキロールアミド、又はカチオン
タイプ、又はカルボン酸型のアニオンタイプの界面活性剤を1種又
は2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

具体的に例示すると、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの例としてはポリオキシエチレンステアリルエーテルやポリオキシエチレン硬化ひまし油、脂肪酸アルキロールアミドの例としてはヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、カチオンタイプの例としては塩化ステアリルメチルアンモニウムや塩化ジステアリルジメチルアンモニウム等が挙げられる。

カルボン酸型のアニオンタイプとしては $C_{12} \sim C_{18}$ の飽和及び不飽和脂肪酸のほか、これらの混合物であるヤシ油脂肪酸、硬化ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、硬化パーム油脂肪酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸などのカリウム塩、ナトリウム塩、トリエタノールアミン塩、アンモニウム塩などの脂肪酸石鹼、アルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシルサルコシン塩、N-アシル β アラニン塩、N-アシルグルタミン酸塩などが挙げられる。このうちN-アシルグルタミン酸塩が好ましく、具体的に例示すると、N-アシルグルタミン酸タイプの例としてはN-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ラウロイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム、N-ラウロイル-L-グルタミン酸ナトリウム、N-ミリスチル-L-グルタミン酸ナトリウム、N-ヤシ油脂肪酸・硬化牛脂脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸カリウム等が挙げられる。

本発明において用いられる界面活性剤の組成物への配合濃度としては、通常は0.05~5.0%、好ましくは0.1~2.0%配合するのが良い。

本発明の染毛用組成物には、水溶性高分子を配合することもできる。ここで用いる水溶性高分子は、通常の化粧品で用いられる成分であれば任意に用いることができるが、好ましくはカチオン化セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、両性樹脂（ユカフォー

マー)、ビニルエチルエーテルマレイン酸エステル重合体、ポリビニルピロリドン、アクリル樹脂アルカノールアミンなどから選ばれる成分を1種又は2種以上組み合わせて用いるのが良い。

本発明において用いられる水溶性高分子の組成物への配合濃度としては、通常は0.01~10.0%、好ましくは0.05~5.0%配合するのが良い。

本発明の染毛用組成物は、調製時は通常液状であり、使用時に発泡させて泡状で使用するものである。この場合、組成物を泡状にする手段としては公知の方法が採用され、例えば組成物を容器内のメッシュを通すことにより泡状の製剤とする方法、又は通常の噴射剤、炭酸ガス、LPGなどと併用し、耐圧容器に充填し、泡状の製剤とする方法などを採用することができる。

本発明の組成物には、上記成分の他に通常の化粧品に用いられる油分、保湿剤、低級アルコール、増粘剤、酸化防止剤、キレート剤、使用感付与剤、pH調整剤、防腐剤、香料等の原料も配合可能である。

本発明によれば、本発明の組成物を毛髪に塗布することにより、ラッカーゼの効果を低下することなく有効に頭髪を染め上げるのできる染毛用組成物が提供される。

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

〔実施例1、比較例1、2〕

下記に示す種々のタイプの製剤を常法により調製し、本発明品の染毛効果を検討した。即ち、下記に示す組成の染毛用組成物を調製し、重さ0.5g、長さ10cmのヒト白髪にそれぞれ1gの各染毛用組成物を塗布し、30℃で30分間放置した。

放置後、処理した白髪を取り出し、水洗、シャンプー処理を施し、風乾した。次に色差計を用いて色差(ΔE)の測定を行い、これを染毛効果の指標とし、以下の基準から判定した。また、染毛効果の

仕上がりを下記に示した基準により目視で判定した。結果を表 1 に
合わせ示した。

< 染毛効果の判定基準 >

- ◎ : 無処理の白髪との ΔE の差が 30 ~ 40
 5 ○ : 無処理の白髪との ΔE の差が 20 ~ 30
 △ : 無処理の白髪との ΔE の差が 10 ~ 20
 × : 無処理の白髪との ΔE の差が 0 ~ 10

< 染毛仕上りの判定基準 >

- : 均一に染毛されている
 10 △ : やや染め上がりにムラがある
 × : かなり染め上がりにムラがある

組成物 1 : 実施例 1 (泡状製剤)

	配合量 (重量%)
パラフェニレンジアミン	0.1
15 ラッカーゼ	0.1
カチオン化セルロース	3.0
ポリオキシエチレン (40) 硬化ひまし油	1.0
エチルアルコール	10.0
リン酸緩衝液 (0.1 M, pH 6)	5.0
20 精製水	残部
計	100.0

上記組成物を調製後、メッシュを内在した容器に詰め、メッシュ
を通過することによりできる泡状製剤を試験に用いた。

組成物 2 : 比較例 1 (クリーム状製剤)

	配合量 (重量%)
25 パラフェニレンジアミン	0.1
ラッカーゼ	0.1
流動パラフィン	15.0
ワセリン	15.0

	ポリオキシエチレンノニルエチルエーテル	5.0
	グリセリン	5.0
	リン酸緩衝液 (0.1 M, pH 6)	5.0
	精製水	残部
5	計	100.0

組成物 3 : 比較例 2 (ゲル状製剤)

		配合量 (重量%)
	パラフェニレンジアミン	0.1
	ラッカーゼ	0.1
10	ヒドロキシエチルセルロース	1.0
	ポリビニルピロリドン	2.0
	リン酸緩衝液 (0.1 M, pH 6)	5.0
	精製水	残部
15	計	100.0

表 - 1

	実施例 1 (泡状製剤)	比較例 1 (クリーム状製剤)	比較例 2 (ゲル状製剤)
染毛効果	◎	△	○
仕上がりの状態	○	△	△

20 表 1 から明らかな通り、本発明で示した泡状製剤を用いることによりラッカーゼの効果が有効に発揮され、本来有している染毛効果が得られるのに対し、その他の製剤ではラッカーゼの作用が発揮されていないことがわかった。また染毛効果の仕上がりの面で見ても、
 25 クリームやゲル状製剤にやや染毛ムラが見られるのに対し、泡状製剤では均一な染毛効果が得られることがわかった。

[実施例 2]

次に示すヘアムース状組成物を調製し、液化石油ガスと併用し (原液 : 液化石油ガス = 9 : 1)、泡状にしてその評価を行ったところ、優れた均一性のある黒褐色の色調を有した良好な染毛効果が得られ

た。

		配合量 (重量%)
	トルエン-2, 5-ジアミン	2. 0
	パラアミノフェノール	1. 0
5	メタアミノフェノール	0. 0 3
	ラッカーゼ	0. 3
	メチルポリシロキサン (重量平均分子量 10 万)	4. 5
	メチルポリシロキサン (30 c s)	2. 5
	N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-	
10	グルタミン酸トリエタノールアミン	0. 5
	ユカフォーマー 301	0. 9
	エタノール	5. 0
	精製水	残部
	計	100. 0

15 [実施例 3]

次に示すヘアフォーム組成物を調製し、液化石油ガスと併用し（原液：液化石油ガス = 9 : 1）、泡状にしてその評価を行ったところ、優れた均一性のある黒色の色調を有した良好な染毛効果が得られた。

		配合量 (重量%)
20	パラフェニレンジアミン	0. 3
	ラッカーゼ	0. 0 1
	アクリル樹脂アルカノールアミン (50%)	4. 0
	塩化ステアリルメチルアンモニウム	0. 5
	ポリオキシエチレンステアリルエーテル	2. 0
25	流動パラフィン	4. 5
	エタノール	15. 0
	グリセリン	5. 0
	精製水	残部
	計	100. 0

請求の範囲

1. ラッカーゼを含有してなり、使用時に泡状に形成されることを特徴とする染毛用組成物。

2. 顕色物質、並びに界面活性剤及び／又は水溶性高分子を配合してなる請求項1記載の染毛用組成物。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/02555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ 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) Int.Cl ⁶ A61K7/13		
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 practicable, search terms used) WPI (DIALOG)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-172145, A (Perma), 21 June, 1994 (21. 06. 94), Claims & EP, 504005, A1 & CA, 2061826, A	1, 2
Y	JP, 8-199188, A (Chuo Aersol Kagaku K.K.), 6 August, 1996 (06. 08. 96), Claims ; page 2, left column, lines 26 to 29 (Family: none)	1, 2
Y	JP, 63-246313, A (Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.), 13 October, 1988 (13. 10. 88), Example 6 & WO, 88/07360, A1 & EP, 310675, A1 & US, 4961925, A	1, 2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 25 August, 1998 (25. 08. 98)		Date of mailing of the international search report 8 September, 1998 (08. 09. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁸ A61K7/13

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))
 Int. Cl⁸ A61K7/13

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

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)
 WPI (DIALOG)

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 請求の範囲の番号
Y	JP, 6-172145, A (ペルマ) 21,6月,1994(21.06.94), 特許請求の範囲 & EP, 504005, A1 & CA, 2061826, A	1, 2
Y	JP, 8-199188, A (中央エアゾール化学株式会社) 6, 8月,1996(06.08.96), 特許請求の範囲及び2頁左欄26行~29行 (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP, 63-246313, A (協和醗酵工業株式会社) 13,10月, 1988(13.10.88), 実施例-6 & WO, 88/07360, A1 & EP, 310675, A1 & US, 4961925, A	1 ?

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
 「E」 先行文献ではあるが、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矛盾するものではない、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 25.08.98
 国際調査報告の発送日 08.09.98

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 福井 悟

4C 9130

電話番号 03-3581-1101 内線 3454