



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7 A61K 7/13</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/37030</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月29日(29.06.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07187</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月21日(21.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/364201 1998年12月22日(22.12.98) 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 東京都墨田区本所一丁目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) 大貫 毅(ONUKEI, Takeshi)[JP/JP] 野口 睦(NOGUCHI, Mutsumi)[JP/JP] 三田村譲嗣(MITAMURA, Joji)[JP/JP] 〒130-8644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 小島隆司, 外(KOJIMA, Takashi et al.) 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: HAIR DYE COMPOSITIONS</p> <p>(54)発明の名称 染毛剤組成物</p> <p>(57) Abstract One-pack type oxidation hair dye compositions containing laccase characterized in that calcareous water is used as a solvent.</p>		

(57)要約

ラッカーゼを含有する1剤型の酸化染毛剤組成物であって、溶剤として炭酸水を用いたことを特徴とする染毛剤組成物。

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)

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

明 細 書

染毛剤組成物

技術分野

- 5 本発明は、ラッカーゼを配合した1剤型の酸化染毛剤組成物に関し、更に詳述すると、ラッカーゼの経時安定性が良好で、かつ優れた染毛効果を有する1剤型の酸化染毛剤組成物に関する。

背景技術

- 10 通常、酸化染毛剤は、酸化染料（第1剤）と酸化剤（第2剤）とを使用時に混合して反応させ、頭髪に作用させて白髪を染毛するものである。

- この場合、第1剤は、パラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール等の酸化染料を含有し、その液性は一般的にはアルカリ性である。このため、アルカリによる頭皮への皮膚刺激を生ずるとい
15 問題が起こっている。

- 一方、第2剤としては、酸化剤に主として過酸化水素が使用されてきた。しかしながら、この過酸化水素は、髪に対して傷害を与えることが知られており、長期の継続使用により毛髪にダメージを与
20 えたり、染毛後、髪の色が赤茶けるといったような悪影響をもたらすことが知られている。

- そこで、これまでに、第1剤については、液性の中性化の検討がなされ（特開平8-217652号公報）、また第2剤については、過酸化水素による毛髪へのダメージを軽減する試みとして、酸化
25 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、これら開示されている多くの技術のうち、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。

これに対し、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。しかしながら、ラッカーゼを用いて1剤型の染毛剤組成物とした場合、蛋白質であるラッカーゼの保存中の不安定な性質のため、ラッカーゼが組成物中で酸化染料と反応してしまい、不溶の凝集物が生成してしまう。このため、使用時におけるラッカーゼの作用が十分発揮されない上、製品中でこの凝集物が発生してしまうことは染毛剤として非常に重要な問題であり、生成される凝集物を抑制しなければ、1剤型の染毛剤製品として上市できないという大きな問題がある。

なお従来、酸化酵素の保存期間の安定性を向上する技術としては、カタラーゼに対するもの(特開平8-175935号公報)やウリカーゼに対するもの(特開平8-217652号公報)が開示されているが、ラッカーゼに関しての安定性を向上する技術は知られていない。

発明の開示

従って、本発明は、組成物製造中及び保存期間中におけるラッカーゼの安定性が高く、凝集物の生成が防止されて、ラッカーゼによる作用を有効に発揮する1剤型のラッカーゼ含有酸化染毛剤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、ラッカーゼを含む染毛剤組成物にラッカーゼや酸化染料を溶解する溶剤として炭酸水を用いることにより、1剤型に調製してもラッカー

ゼの経時安定性を大幅に向上させ、酸化染料との凝集物の生成を著しく抑制して、優れた染毛効果を与えることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

従って、本発明は、ラッカーゼを含有する1剤型の酸化染毛剤組成物において、溶剤として炭酸水を用いることを特徴とする染毛剤組成物を提供するものである。

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、本発明の染毛剤組成物は、酸化剤としてラッカーゼを使用する。ここで、本発明において用いられるラッカーゼは、E. C. 1. 10. 3. 2に分類される酵素である。代表的な反応例として、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、漆以外にも多くの植物、微生物中に広く存在し、芳香族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製剤への配合量としては、製剤の形態、使用頻度、処理時間、酵素剤の力価にもよるが、通常は0. 0005～30%（重量%、以下同じ）、好ましくは0. 005～20%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30%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傾向にある。

本発明の染毛剤組成物には、ラッカーゼと発色反応を示す成分として酸化染料を用いるが、本発明における酸化染料は、その種類、配合量を特に規定するものではなく、公知のものから選択できる。例えば、医薬部外品原料規格に記載されている5-アミノ-オ-クレゾール、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、2, 6-ジアミノピリジン、5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルフェノール、N, N-ビス(β-

ヒドロキシル) - p - フェニレンジアミン・硫酸塩、p - ニトロ -
o - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - フェニレ
ンジアミン、N - フェニル - p - フェニレンジアミン、レゾルシン
、 2 - ヒドロキシ - 5 - ニトロ - 2' , 4' - ジアミノアゾベンゼ
5 ン・硫酸ナトリウム、トルエン - 2 , 5 - ジアミン、5 - アミノ -
o - クレゾール・硫酸塩、p - アミノフェノール・硫酸塩、o - ク
ロロ - p - フェニレンジアミン・硫酸塩、4 , 4' - ジアミノジフ
フェニルアミン・硫酸塩、p - メチルアミノフェノール・硫酸塩、p
- フェニレンジアミン・硫酸塩、m - フェニレンジアミン・硫酸塩
10 、トルエン - 2 , 5 - ジアミン・硫酸塩、2 , 4 - ジアミノフェノ
キシエタノール・塩酸塩、トルエン - 2 , 5 - ジアミン・塩酸塩、
m - フェニレンジアミン・塩酸塩、2 , 4 - ジアミノフェノール・
塩酸塩、3 , 3' - イミノジフェノール、p - フェニレンジアミン
・塩酸塩、N - フェニル - p - フェニレンジアミン・塩酸塩、N -
15 フェニル - p - フェニレンジアミン・酢酸塩、1 , 5 - ジヒドロキ
シナフタレン、トルエン - 3 , 4 - ジアミン、p - メチルアミノフ
ェノール、N , N' - ビス (4 - アミノフェニル) - 2 , 5 - ジア
ミノ - 1 , 4 - キノンジイミン、o - アミノフェノール・硫酸塩、
2 , 4 - ジアミノフェノール・硫酸塩、m - アミノフェノール・硫
20 酸塩等を単独であるいは2種以上を組み合わせる適宜量用いること
ができる。

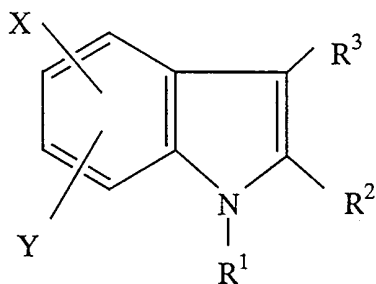
また、これらの酸化染料と共に用いられることの多い2 - アミノ
- 4 - ニトロフェノール、2 - アミノ - 5 - ニトロフェノール、1
- アミノ - 4 - メチルアミノアントラキノン、ニトロ - p - フェニ
25 レンジアミン・塩酸塩、1 , 4 - ジアミノアントラキノン、ニトロ
- p - フェニレンジアミン、ピクラミン酸、ピクラミン酸ナトリウ
ム、2 - アミノ - 5 - ニトロフェノール・硫酸塩、レゾルシノール
、ニトロ - p - フェニレンジアミン・硫酸塩、p - ニトロ - o - フ
ェニレンジアミン・硫酸塩、p - ニトロ - m - フェニレンジアミン

・硫酸塩などの直接材料も用いることができる。

これらの中で特に好ましい酸化染料は、p-フェニレンジアミン
又はその塩、トルエン-2, 5-ジアミン又はその塩、p-アミノ
フェノール、5-アミノ-ο-クレゾール、m-アミノフェノール
5、p-ニトロ-ο-フェニレンジアミン、2, 6-ジアミノピリジ
ン、レゾルシノール、ο-アミノフェノール、m-フェニレンジア
ミンである。

また、最近の自然志向から下記一般式(1)で表されるメラニン
前駆体様物質も好適に使用される。

10



(1)

15

上記式中、Xは水素原子、NH₂、OH、炭素数1~6の直鎖状も
しくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基のい
ずれかを表し、YはOH又はNH₂を表す。そして、XがOHもしく
は炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニ
ル基、アルコキシル基のいずれかであるときは、Xは環に対して5
15位、6位もしくは7位にあり、Yに対してオルト位にある。

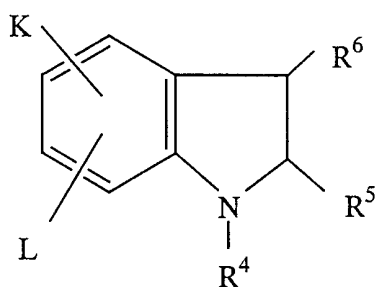
20

また、R¹、R³は同一であっても異なっても良く、水素原子
、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニ
ル基、アルコキシル基のいずれかを表し、R²は炭素数1~6の直鎖
20状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基
又はカルボキシル基を表す。

上記一般式(1)で示される化合物として具体的には、例えば4
、5-ジヒドロキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドール
、6, 7-ジヒドロキシインドール、N-メチル-5, 6-ジヒド

ロキシインドール、N-エチル-5,6-ジヒドロキシインドール、N-ヘキシル-5,6-ジヒドロキシインドール、2-メチル-5,6-ジヒドロキシインドール、3-メチル-5,6-ジヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、2,3-ジメチル-5,6-ジヒドロキシインドール、2-メチル-5-エチル-6-ヒドロキシインドール、2-メチル-5-ヒドロキシ-6-β-ヒドロキシエチルインドール、4-ヒドロキシプロピルインドール、2-ヒドロキシ-3-メトキシインドール、4-ヒドロキシ-5-メトキシインドール、6-ヒドロキシ-7-メトキシインドール、6-ヒドロキシ-5-メトキシインドール、6-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、7-アミノインドール、5-アミノインドール、4-アミノインドール、5,6-ジヒドロキシインドールカルボン酸、1-メチル-5,6-ジヒドロキシインドール及びこれらの塩などが挙げられる。

15 更に、下記一般式(2)で示されるメラニン前駆体様物質も好適に使用することができる。



(2)

上記式中、Kは水素原子、NH₂、OH、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基のいずれかを表し、LはOH又はNH₂を表す。そして、KがOHもしくは炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基のいずれかであるときは、Kは環に対して5位、6位もしくは7位にあり、Lに対してオルト位にある。

また、 R^4 、 R^6 は同一であっても異なっても良く、水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基のいずれかを表し、 R^5 は炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基
5 もしくはカルボキシル基を表す。

上記一般式(2)で示される化合物として、具体的には、例えば4,5-ジヒドロキシインドリン、5,6-ジヒドロキシインドリン、6,7-ジヒドロキシインドリン、N-メチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、N-エチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、
10 N-ヘキシル-5,6-ジヒドロキシインドリン、2-メチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、3-メチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、4-ヒドロキシインドリン、2,3-ジメチル-5,6-ジヒドロキシインドリン、2-メチル-5-エチル-6-ヒドロキシインドリン、2-メチル-5-ヒドロキシ-6-β-
15 ヒドロキシエチルインドリン、4-ヒドロキシプロピルインドリン、2-ヒドロキシ-3-メトキシインドリン、4-ヒドロキシ-5-メトキシインドリン、6-ヒドロキシ-7-メトキシインドリン、6-ヒドロキシ-5-メトキシインドリン、6-ヒドロキシインドリン、5-ヒドロキシインドリン、7-ヒドロキシインドリン、
20 7-アミノインドリン、5-アミノインドリン、4-アミノインドリン、5,6-ジヒドロキシインドリンカルボン酸、1-メチル-5,6-ジヒドロキシインドリン及びこれらの塩などが挙げられる。

上記酸化染料は、調色の関係から各単独で用いても良く、2種類
25 以上を組み合わせてもよい。

酸化染料の配合濃度は、染毛剤の使用頻度や製剤の形態に応じて適宜選定すれば良いが、通常は組成物全体の0.01～10%、好ましくは0.1～5%配合するのが良い。

更に、上記成分の他に、必要に応じて、pH緩衝剤、界面活性剤

、ヒドロキシエチルセルロースやキサンタンガム等の増粘剤、香料、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、殺菌剤、パール化剤などを添加することができる。ここで、界面活性剤としては、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、脂肪酸アルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシルアミノ酸塩や $C_{12} \sim C_{18}$ 飽和及び不飽和脂肪酸アシルグルタミン酸エステル等のアニオン界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤、モノもしくはジアルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸アルキロールアミド等のノニオン界面活性剤のいずれも用いることができる。

また、毛髪の感触を向上させるために、ジメチルポリシロキサン、アミノ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン等のシリコーン誘導体を配合することもできる。

ここで、本発明の染毛剤組成物は、上記成分を溶解する溶剤として炭酸水を使用することを特徴とする。この炭酸水は、酸化染料とラッカーゼとの反応を抑制し、その結果、両者の反応生成物である凝集物の発生を大幅に抑制する。即ち、炭酸水中に溶存する炭酸ガスにより酸素が追い出され、酵素との接触が抑制できるために反応が進行しなくなる。このことは、染毛剤組成物の製造過程ばかりでなく、得られた製品の保存中においても同様に炭酸ガス雰囲気となり、酸化染料の凝集物化が防止され、製品の保存安定性が非常に良好になる。

本発明で用いる炭酸水としては、炭酸ガスが溶存している水溶液であれば制限はなく、市販の炭酸水などを使用できる。この場合、炭酸水中の炭酸ガス濃度は0.1%から飽和量である。

本発明の染毛剤組成物のpHは5.0~9.0が好ましく、より好ましくは6.0~8.0である。pHが高すぎると皮膚刺激が問題となり好ましくない。

本発明の染毛剤組成物は、炭酸水を用いてラッカーゼ、炭酸水及び上述の各成分を溶解又は分散、乳化等を行うことにより、1剤型に調製するもので、エアゾール状、クリーム状、ジェル状、液状、泡状等いずれの形態の製剤をも容易に製造することができる。

- 5 これにより、これまでの多くの永久染毛剤であった第1剤と第2剤を混合する混合型ではなく、かかる操作のない、消費者にとって非常に使用性が高い1剤型の形態を提供することができ、エアゾール状、クリーム状、ジェル状、液状等のいずれの形態においても、炭酸水を使用することにより、製造中及び製品中における酸化染料
- 10 の凝集物化防止等、製品の安定性が非常に良好になる。

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限定されるものではない。なお、下記の例で％は重量％を示す。

〔実施例1～4，比較例1～4〕

- 15 表1に示す成分を用い、常法によりエアゾール形態に調製し、下記に示す試験評価を行った。結果を表1に示す。

凝集物の有無：

配合直後、及び25℃，45℃の各温度において1ヶ月放置後の組成物中の凝集の有無を目視にて判定した。

- 20 ◎：全くない
○：わずかにある
△：ややある
×：かなりある

染毛性（ΔE）：

- 25 乾燥したヤギ白髪の毛束約10gをシャンプーし、水を切り（水を切った後の毛束の重量は17g）、これに表1の組成物（配合直後品）各3gを素早く均一に塗布した。30℃にて一定時間放置し、すすいだ。乾燥した後、シャンプー・風乾し、ヤギ毛の染毛性を評価した。

染毛性 (ΔE) は、染色毛束を色差計 (日本電色社製 SE 2000) で L, a, b 値を測定し、未染色毛との色差 (ΔE) を求め、染毛性を評価した。なお、 ΔE はその数値が大きければ大きいほど染毛性が良いことを表す。

5 移染性 :

表 1 の各組成物 (配合直後品) を用いて、人黒毛束約 10 g を所定の方法により染色した後、シャンプー処理したものを白いタオルでタオルドライした際にそのタオルに付着した色を目視で判定した。

10

◎ : 全く色がついていない

○ : よく見ると色がついている

△ : 色がついているのがよくわかる

× : タオルが使えないほど色がついている

表 - 1

成分 (%)	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	
パラフェニレンジアミン	1.5	1.5	—	1	1.5	1.5	—	1	
パラアミノフェノール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
メタアミノフェノール	—	—	0.08	0.08	—	—	0.08	0.08	
硫酸トルエン-2, 5-ジアミン	—	—	2	2	—	—	2	2	
メタフェニレンジアミン	0.15	0.15	—	—	0.15	0.15	—	—	
レゾルシン	—	—	—	0.1	—	—	—	0.1	
ラッカーゼ	3	0.1	5	10	3	0.1	5	0.05	
モノエタノールアミン	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	
炭酸水	バランス	バランス	バランス	バランス	—	—	—	—	
精製水	—	—	—	—	バランス	バランス	バランス	バランス	
LPG (4.0kg/cm ²)	4	4	4	4	4	4	4	4	
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
pH (モノエタノールアミン調整)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	
凝集物の有無	配合直後	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
	25℃, 1ヶ月	◎	◎	◎	◎	△~×	×	△~×	×
	45℃, 1ヶ月	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
染毛性 (ΔE) 配合直後品	30	35	32	36	26	29	27	29	
移染性 配合直後品	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△	

〔実施例 5〕

下記に示す成分を用いて常法によりジェル製剤を調製した。得られた製剤は、アルミ製のチューブ容器に保存し、実施例 1 と同様の試験評価を行ったところ、いずれの項目も全く問題がなく、非常に良好な製品安定性、染毛性、移染性を示した。

パラフェニレンジアミン 1 %
 パラアミノフェノール 0.1

	メタアミノフェノール	0.2
	ラッカーゼ	1
	キサントガム	0.5
	ヒドロキシエチルセルロース	0.5
5	<u>炭酸水</u>	<u>バランス</u>
	計	100.0%

pH : 7 (モノエタノールアミン調整)

[実施例 6, 7]

下記に示す成分を用いて常法によりクリーム製剤を調製した。得られた製剤は、アルミ製のチューブ容器に保存し、実施例 1 と同様の試験評価を行ったところ、いずれの項目も全く問題がなく、非常に良好な製品安定性、染毛性、移染性を示した。

実施例 6

	p-フェニレンジアミン	0.5%
15	トルエン-2,5-ジアミン硫酸塩	1
	ヒドロキシプロピル-β-シクロデキストリン	20
	モノステアリン酸デカグリセリル	3
	セトステアリルアルコール	0.5
	ステアリン酸	0.8
20	キサントガム	1
	ラッカーゼ	1
	カルボキシメチルセルロース	1
	水酸化ナトリウム	適量
	<u>炭酸水</u>	<u>バランス</u>
25	計	100.0%

pH : 7 (水酸化ナトリウム調整)

実施例 7

	p-フェニレンジアミン	2%
	トルエン-2,5-ジアミン硫酸塩	1

	メタフェニレンジアミン	0.1	
	メタアミノフェノール	0.8	
	ヒドロキシプロピル-β-シクロデキストリン	4.5	
	P O E (1 0) セチルエーテル	8	
5	ステアリルアルコール	2.5	
	オレイルアルコール	5	
	ベヘニルアルコール	2	
	セチルアルコール	2	
	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1	
10	ラッカーゼ	0.5	
	グリセリン	2	
	トリエタノールアミン	適量	
	炭酸水	バランス	
	計	100.0%	
15	pH : 7 (トリエタノールアミン調整)		
	[実施例 8] 一剤式永久染毛剤 (泡状)		
	(原液)		
	パラフェニレンジアミン	1.0 %	
	2, 5 - ジアミノトルエン硫酸塩	2.0	
20	メタフェニレンジアミン	0.5	
	パラアミノフェノール	0.5	
	2 - (2' - ヒドロキシエチルアミノ) -		
	5 - アミノトルエン硫酸塩	0.15	
	オレイン酸	0.2	
25	オレイルアルコール	0.2	
	β-シクロデキストリン	1.0	
	ラッカーゼ	1.0	
	キサントガム	0.5	
	アセチルシステイン	0.5	

	ソルビタンモノラウレート	1.0
	エタノール	10.0
	グリコール酸	0.2
	炭酸水	バランス
5	計	100.0 %

pH : 7.5 (モノエタノールアミン調整)

上記原液をエアゾール缶に詰め、真空下にクリンチした後、原液 : ガス = 95 : 5 (重量比) になるよう噴射剤となる 2.0 kg LPG を充填し、エアゾール型染毛剤を得た。

10 このとき、圧縮ガスは LPG を用いたが、その他、窒素、炭酸ガス、笑気ガス、フロン 11, 12, 114 を単独又は混合して用いてもよい。また、エアゾール形態としては、一般のアルミ缶、ブリキ缶に入れる直噴型以外に、ピストン型、バックイン型、EXXE L 型の各二重容器を用いてもよい。

15 この染毛料を室温に 6 ヶ月保存後、適量を白髪 1.0 g に塗布し、20 分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドライヤーにて乾燥したところ、白髪はブルーブラック色に染まり、その色合いは製造直後と変わらなかった。

〔実施例 9〕 一剤式永久染毛剤 (泡状)

20 (原液)

	5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	1.0 %
	5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	1.0
	N-エチル-5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	0.05
25	リノール酸	0.2
	オレイルアルコール	0.2
	β -シクロデキストリン	1.0
	ラッカーゼ	3.0
	ヒドロキシエチルセルロース	0.5

	アセチルシステイン	1.0
	ヤシ油脂肪酸アシル-グルタミン酸ナトリウム	1.0
	エタノール	10.0
	乳酸	0.2
5	炭酸水	バランス
	計	100.0 %

pH : 7.5 (モノエタノールアミン調整)

上記原液をエアゾール缶に詰め、真空下にクリンチした後、原液 : ガス = 95 : 5 (重量比) になるよう噴射剤となる 2.0 kg L PG を充填し、エアゾール型染毛剤を得た。

この染毛料を室温に6ヶ月保存後、適量を白髪 1.0 g に塗布し、20分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドライヤーにて乾燥したところ、白髪はブラック色に染まり、その色合いは製造直後と変わらなかった。

15 [実施例 10] 一剤式永久染毛剤 (クリーム泡状)

(原液)

	2,5-ジアミノトルエン硫酸塩	2.0 %
	メタフェニレンジアミン	0.5
	メタアミノフェノール	0.5
20	レゾルシン	0.1
	オルトアミノクレゾール	0.05
	オレイン酸	0.2
	β -シクロデキストリン	1.2
	ラッカーゼ	5.0
25	キサントガム	0.05
	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.2
	セトステアリルアルコール	0.6
	POE (20) 硬化ひまし油	
	トリスステアレート	0.2

	モノステアリン酸ソルビタン	0.1
	メチルパラベン	0.3
	グリコール酸	0.2
	炭酸水	バランス
5	計	100.0 %

pH : 7.5 (水酸化ナトリウム調整)

上記原液をエアゾール缶に詰め、真空下にクリンチした後、原液 : ガス = 95 : 5 (重量比) になるよう噴射剤となる 4.0 kg L P G を充填し、エアゾール型のクリーム状染毛剤を得た。

- 10 この染毛料を室温に6ヶ月保存後、適量を白髪 1.0 g に塗布し、20分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドライヤーにて乾燥したところ、白髪は濃い茶色に染まり、その色合いは製造直後と変わらなかった。

〔実施例 11〕 一剤式永久染毛剤 (クリーム泡状)

15 (原液)

	5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	1.0 %
	5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	1.0
	N-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	0.05
20	リノール酸	0.2
	β -シクロデキストリン	1.0
	ラッカーゼ	3.0
	セトステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.2
25	セトステアリルアルコール	0.6
	POE (20) 硬化ひまし油	
	モノイソステアレート	0.2
	モノステアリン酸ソルビタン	0.1
	メチルパラベン	0.3

乳酸	0.2
炭酸水	バランス
計	100.0 %

pH : 7.5 (モノエタノールアミン調整)

5 上記原液をエアゾール缶に詰め、真空下にクリンチした後、原液
: ガス = 95 : 5 (重量比) になるよう噴射剤となる 4.0 kg L
P G を充填し、エアゾール型染毛剤を得た。

この染毛料を室温に6ヶ月保存後、適量を白髪 1.0 g に塗布し
、20分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドラ
10 イヤーにて乾燥したところ、白髪はブラック色に染まり、その色合
いは製造直後と変わらなかった。

〔実施例 12〕 一剤式永久染毛剤 (クリーム状)

5,	6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	1.0 %
5,	6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	1.0
15	N-メチル-5, 6- ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	0.05
	N-メチル-5, 6- ジヒドロキシインドール塩酸塩	0.05
	2, 5-ジアミノトルエン硫酸塩	0.01
20	β -シクロデキストリン	1.0
	ラッカーゼ	10.0
	アルキルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
	ヤシ油脂肪酸アシル-L-アルギニンエチル- D, L-ピロリドンカルボン酸塩	0.5
25	セトステアリルアルコール	2.0
	オレイルアルコール	1.0
	POE (40) 硬化ひまし油	0.75
	POE (20) ステアリルエーテル	0.75
	セスキステアリン酸ソルピタン	1.0

メチルパラベン	0.3
プロピレングリコール	5.0
グリコール酸	0.2
炭酸水	バランス

5 計 100.0 %

pH : 7.5 (モノエタノールアミン調整)

この染毛料を室温に6ヶ月保存後、適量を白髪1.0gに塗布し、20分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドライヤーにて乾燥したところ、白髪は濃い茶色に染まり、その色合い
10 は製造直後と変わらなかった。

〔実施例13〕 一剤式永久染毛剤(クリーム状)

2,5-ジアミノトルエン硫酸塩	2.0 %
2,6-ジアミノピリジン	0.05
N,N-ビス(β-ヒドロキシル)-p- 15 フェニレンジアミン	0.1
2-アミノ-5-オルトフェノール	0.5
2-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)- 5-アミノトルエン	0.15
リノレイン酸	0.2
20 β-シクロデキストリン	1.0
ラッカーゼ	1.0
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
セトステアリルアルコール	2.0
25 オレイルアルコール	1.0
POE(40)グリセリントリイソステアレート	0.75
POE(20)ラウリルエーテル	0.75
モノステアリン酸ソルピタン	1.0
メチルパラベン	0.3

プロピレングリコール	5.0
乳酸	0.2
炭酸水	バランス
計	100.0 %

5 pH : 7.5 (モノエタノールアミン調整)

この染毛料を室温に6ヶ月保存後、適量を白髪1.0gに塗布し、20分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドライヤーにて乾燥したところ、白髪は明るい茶色に染まり、その色合いは製造直後と変わらなかった。

10 [実施例14] 一剤式永久染毛剤(トリートメントタイプ)

2,5-ジアミノトルエン硫酸塩	5.0 %
2-アミノ-4-ニトロフェノール	3.0
5-アミノオルトクレゾール	1.0
p-アミノフェノール	1.0
15 オレイン酸	0.5
リノレイン酸	0.5
β -シクロデキストリン	2.0
ラッカーゼ	10.0
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
20 セチルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
セトステアリルアルコール	4.0
オレイルアルコール	1.0
オレイン酸エチル	0.5
パルミチン酸イソプロピル	0.5
25 流動パラフィン	1.0
密蝋	0.5
POE(40)硬化ひまし油	
トリスステアレート	0.25
POE(20)硬化ひまし油	

	トリイソステアレート	0.25
	POE (30) ステアリルエーテル	0.75
	モノステアリン酸ソルビタン	1.0
	グリセリンモノステアレート	0.5
5	メチルパラベン	0.3
	プロピレングリコール	5.0
	グリコール酸	0.2
	炭酸水	バランス
	計	100.0 %
10	pH: 7.5 (水酸化ナトリウム調整)	
	この染毛料を室温に6ヶ月保存後、適量を白髪1.0gに塗布し、20分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドライヤーにて乾燥したところ、白髪は赤褐色に染まり、その色合いは製造直後と変わらなかった。更に、この剤で処理した毛束は手触りが	
15	良く、トリートメント効果にも優れていた。	
	〔実施例15〕 一剤式永久染毛剤 (トリートメントタイプ)	
	5,6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	1.0 %
	5,6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	1.0
	N-メチル-5,6-	
20	ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	0.5
	N-メチル-5,6-	
	ジヒドロキシインドール塩酸塩	0.5
	5-アミノインドール塩酸塩	0.25
	2,3-ジメチル-5,6-	
25	ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	0.25
	オレイン酸	0.5
	リノール酸	0.5
	β -シクロデキストリン	2.0
	ラッカーゼ	5.0

	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
	セチルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5
	セトステアリルアルコール	4.0
	オレイルアルコール	1.0
5	オレイン酸エチル	0.5
	パルミチン酸イソプロピル	0.5
	流動パラフィン	1.0
	密蝋	0.5
	POE (40) 硬化ひまし油	
10	トリスステアレート	0.25
	POE (20) 硬化ひまし油	
	トリスステアレート	0.25
	POE (30) ステアリルエーテル	0.75
	モノステアリン酸ソルビタン	1.0
15	グリセリンモノステアレート	0.5
	メチルパラベン	0.3
	プロピレングリコール	5.0
	乳酸	0.2
	炭酸水	バランス
20	計	100.0 %

pH : 7.5 (モノエタノールアミン調整)

この染毛料を室温に6ヶ月保存後、適量を白髪1.0gに塗布し、20分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドライヤーにて乾燥したところ、白髪は濃いグレーブラック色に染まり、その色合いは製造直後と変わらなかった。更に、この剤で処理した毛束は手触りが良く、トリートメント効果にも優れていた。

〔実施例16〕 一剤式染毛剤 (ジェルタイプ)

	パラフェニレンジアミン	1.0 %
	2,5-ジアミノトルエン硫酸塩	2.0

	メタフェニレンジアミン	0.5
	パラアミノフェノール	0.5
	2-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-	
	5-アミノトルエン硫酸塩	0.15
5	オレイン酸	0.2
	β -シクロデキストリン	1.0
	ラッカーゼ	5.0
	キサントガム	0.5
	ヒドロキシエチルセルロース	1.0
10	POE(40)ラウリルエーテル	1.0
	POE(30)硬化ひまし油	1.0
	エタノール	10.0
	グリコール酸	0.2
	炭酸水	バランス
15	計	100.0%
	pH: 7.5 (モノエタノールアミン調整)	
	この染毛料を室温に6ヶ月保存後、適量を白髪1.0gに塗布し、20分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドライヤーにて乾燥したところ、白髪はブルーブラック色に染まり、その色合いは製造直後と変わらなかった。	
20	〔実施例17〕 一剤式染毛剤 (ジェルタイプ)	
	5,6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	1.0%
	5,6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	1.0
	N-エチル-5,6-	
25	ジヒドロキシインドール塩酸塩	0.05
	オレイン酸	0.2
	β -シクロデキストリン	1.0
	ラッカーゼ	10.0
	キサントガム	0.5

	ヒドロキシエチルセルロース	1.0
	P O E (4 0) ラウ・リルエーテル	1.0
	P O E (3 0) 硬化ひまし油	1.0
	エタノール	10.0
5	グリコール酸	0.2
	炭酸水	バランス
	計	100.0 %

p H : 7 . 5 (モノエタノールアミン調整)

この染毛料を室温に6ヶ月保存後、適量を白髪1.0gに塗布し、20分放置後、水洗、シャンプーを行った。処理した白髪をドライヤーにて乾燥したところ、白髪はブラック色に染まり、その色合いは製造直後と変わらなかった。

本発明によれば、炭酸水を用いることで、ラッカーゼと酸化染料との凝集反応を大幅に抑制して経時安定性を向上させ、しかも高い染毛効果を与える1剤型の染毛剤組成物が得られる。

請求の範囲

1. ラッカーゼを含有する1剤型の酸化染毛剤組成物であって、溶剤として炭酸水を用いたことを特徴とする染毛剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl 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) Int.Cl ⁷ 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) CA (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-263522, A (LION CORPORATION), 07 October, 1997 (07.10.97) (Family: none)	1
A	JP, 10-130129, A (LION CORPORATION), 19 May, 1998 (19.05.98) (Family: none)	1
A	WO, 98/56335, A1 (LION CORPORATION), 17 December, 1998 (17.12.98) & EP, 958806, A1 & JP, 11-60454, A	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"&" document member of the same patent family	
"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		
Date of the actual completion of the international search 29 February, 2000 (29.02.00)	Date of mailing of the international search report 14 March, 2000 (14.03.00)	
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. Cl ⁷ 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. Cl ⁷ 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) CA (STN)	
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
A	JP, 9-263522, A (ライオン株式会社) 07. 10月. 1997 (07. 10. 97) (ファミリーなし)
A	JP, 10-130129, A (ライオン株式会社) 19. 5月. 1998 (19. 05. 98) (ファミリーなし)
A	WO, 98/56335, A1 (ライオン株式会社) 17. 12月. 1998 (17. 12. 98) & EP, 958806, A1 & JP, 11-60454, A
	関連する 請求の範囲の番号
	1
	1
	1
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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」 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矛盾するものではなく、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 29. 02. 00	国際調査報告の発送日
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) 今村 玲 英 子 印 1403.00 4C 8517 電話番号 03-3581-1101 内線 3452