

(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  
2015年4月23日(23.04.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/056730 A1

- (51) 国際特許分類:  
A61K 8/66 (2006.01) A61K 8/84 (2006.01)  
A61K 8/64 (2006.01) A61Q 5/10 (2006.01)  
A61K 8/81 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077504
- (22) 国際出願日: 2014年10月16日(16.10.2014)
- (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 2013-216393 2013年10月17日(17.10.2013) JP
- (71) 出願人: 資生ケミカル株式会社(SHISEI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3590024 埼玉県所沢市下安松961番地1 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人: 辻野義雄(TSUJINO Yoshio) [JP/JP]; 〒6580003 兵庫県神戸市東灘区本山北町4丁目7番54号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 岡村章紀(OKAMURA Akinori); 〒3501335 埼玉県狭山市柏原418-3 資生ケミカル株式会社 狭山工場内 Saitama (JP). 佐々木良逸(SASAKI Ryoitsu); 〒3501335 埼玉県狭山市柏原418-3 資生ケミカル株式会社 狭山工場内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 伊丹健次(ITAMI Kenji); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1丁目2番11号アルテビル道修町8階 Osaka (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR DYEING KERATIN FIBERS, KERATIN FIBER DYE

(54) 発明の名称: ケラチン繊維の染色方法及びケラチン繊維用染色剤

(57) Abstract: Provided are a method for dyeing keratin fibers and a keratin fiber dye which have excellent dyeing properties and which result in less damage and rashes to the hair and scalp. This method uses an oxidation dye and an oxidase that can oxidize said oxidation dye, and dyes keratin fibers under pH conditions under which both the oxidase and the keratin fibers are negatively charged. This method is characterized in that before dyeing, the oxidase and/or the keratin fibers is treated with an electrostatic repulsion inhibitor having the property of having a positive charge under the pH conditions during dyeing.

(57) 要約: 毛髪や頭皮の損傷、かぶれが少なく、且つ染色性に優れたケラチン繊維の染色方法及びケラチン繊維用染色剤を提供する。酸化染料と当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼを用い、オキシダーゼとケラチン繊維の両方がマイナスに帯電するpH条件でケラチン繊維を染色する方法であって、染色前にオキシダーゼとケラチン繊維の少なくともいずれか一方を染色時のpH条件においてプラスに帯電する性質を有する静電反発防止剤にて処理することを特徴とするケラチン繊維の染色方法及びこれに用いるケラチン繊維用染色剤である。



WO 2015/056730 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：ケラチン繊維の染色方法及びケラチン繊維用染色剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、ケラチン繊維の染色方法及びケラチン繊維用染色剤に関し、更に詳しくは、頭髪を染色した場合でも毛髪や頭皮の損傷、かぶれが少なく、且つ染色性に優れたケラチン繊維の染色方法及びケラチン繊維用染色剤に関する。

### 背景技術

[0002] 従来より、染毛料等のケラチン繊維用染色剤としては、パラフェニレンジアミン等のジアミン系酸化染料と過酸化水素等の酸化剤を主要成分とした酸化型ケラチン繊維用染色剤が一般的に使用されている。酸化剤としては、従来は過酸化水素がよく用いられていたが、過酸化水素はその酸化作用が非常に強力であるため、アルカリと共に使用すれば、頭髪に対して使用した場合に毛髪や頭皮を損傷してしまう。また、ジアミン系酸化染料はアレルギーとして作用し、頭皮が損傷しているとジアミン系酸化染料が頭皮を透過しやすくなり、重篤なかぶれを誘発する問題を生じる。

このような問題を解消するため、近年では過酸化水素に替えてマルチ銅オキシダーゼの一種であるラッカーゼを配合したケラチン繊維用染色剤が提案されている（特許文献1、2）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特表2002-509091号公報  
特許文献2：特開2002-47144号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来のオキシダーゼを頭髪用染色剤の酸化剤として使用した場合、過酸化水素を使用したものと比較して染色性が劣るため、これを補

うために酸化染料を大量に配合する必要が生じるが、大量に使用すれば、頭皮に損傷がない場合でもジアミン系酸化染料が頭皮に浸透してしまい、結局、かぶれの問題は十分には解消されない。

[0005] そこで、オキシダーゼを使用した染色剤の染色性が低い原因について鋭意研究したところ、ヒト頭髪等のケラチン繊維は等電点が3.0～5.5程度（通常は3.7前後）といわれており、オキシダーゼの等電点も同程度であるが、染毛工程はこれよりも高いpHの範囲（6.5～11.0程度）で施されるためケラチン繊維とオキシダーゼが双方ともマイナスに帯電することになり、これが染色性に悪影響を与えていると考えられる。

詳述すれば、双方がマイナスに強く帯電していれば染色工程においてオキシダーゼとケラチン繊維は互いに反発するので、オキシダーゼはケラチン繊維から離れた位置で酸化染料を酸化発色させることになり、結局、発色した酸化染料分子はケラチン繊維からは遠く離れた位置に分布すると考えられる。従って、発色した酸化染料がケラチン繊維に吸着・分配されにくくなり、染色後に薬液を洗い流す際に発色した酸化染料分子の多くが洗い流されてしまっていると推察される。

[0006] 本発明者らは上記課題を解決するべく鋭意研究の結果、染毛工程においてオキシダーゼとケラチン繊維の間の静電反発力を打ち消せばオキシダーゼがケラチン繊維の近くまで移動し、発色した酸化染料もケラチン繊維の近傍に分布するため酸化染料がケラチン繊維に吸着・分配されやすくなって上記課題を解決できるとの知見を得、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、染色時のpH条件においてプラスに帯電する物質を静電反発防止剤として使用することにより、オキシダーゼとケラチン繊維の間の静電反発力を打ち消し、これにより頭髪用として使用した場合でも使用時に毛髪や頭皮を損傷せず、かぶれが少ないだけでなく、染毛性に優れたケラチン繊維の染色方法及びケラチン繊維用染色剤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**

[0007] 即ち、本発明は下記を特徴とするものである。

(1) 酸化染料と当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼを用い、オキシダーゼとケラチン繊維の両方がマイナスに帯電するpH条件でケラチン繊維を染色する方法であって、染色前にケラチン繊維を染色時のpH条件においてプラスに帯電する性質を有する静電反発防止剤により処理するケラチン繊維の染色方法。

(2) 酸化染料と当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼを用い、オキシダーゼとケラチン繊維の両方がマイナスに帯電するpH条件でケラチン繊維を染色する方法であって、染色時のpH条件においてプラスに帯電する性質を有する静電反発防止剤とオキシダーゼとを少なくとも含有する剤を用いるケラチン繊維の染色方法。

(3) 酸化染料と当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼを用い、オキシダーゼとケラチン繊維の両方がマイナスに帯電するpH条件でケラチン繊維を染色する方法であって、染色前にケラチン繊維を染色時のpH条件においてプラスに帯電する性質を有する静電反発防止剤により処理し、次いで前記静電反発防止剤とオキシダーゼとを少なくとも含有する剤を用いるケラチン繊維の染色方法。

(4) 静電反発防止剤が $\epsilon$ -ポリリジン、ポリクオタニウム-2、ポリクオタニウム-7、ポリ〔オキシエチレン(ジメチルイミノ)プロピル(ジメチルイミノ)エチレン〕よりなる群から選択される少なくとも1種である上記のケラチン繊維の染色方法。

(5) 静電反発防止剤と、酸化染料と、当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼとからなり、染色時のpH条件において、オキシダーゼはマイナスに帯電する性質を有し、静電反発防止剤がプラスに帯電する性質を有するケラチン繊維用染色剤。

(6) 静電反発防止剤と酸化染料とオキシダーゼとを含有する一剤式である上記のケラチン繊維用染色剤。

(7) 静電反発防止剤と、酸化染料及びオキシダーゼとを別に含有する二剤

式である上記のケラチン繊維用染色剤。

(8) 静電反発防止剤及び酸化染料と、オキシダーゼとを別に含有する二剤式である上記のケラチン繊維用染色剤。

(9) 静電反発防止剤及びオキシダーゼと、酸化染料とを別に含有する二剤式である上記のケラチン繊維用染色剤。

(10) 静電反発防止剤と、酸化染料と、オキシダーゼとを別に含有する三剤式である上記のケラチン繊維用染色剤。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、オキシダーゼとケラチン繊維の両方がマイナスに帯電するpH条件でケラチン繊維を染色する際に、ケラチン繊維を染色時のpH条件においてプラスに帯電する性質を有する静電反発防止剤にて処理すること、又はオキシダーゼと前記静電反発防止剤とを少なくとも含む剤を用いること、又はそれらの両方により、オキシダーゼとケラチン繊維の少なくともいずれか一方の帯電量が減少するか、あるいはプラス側に帯電され、静電反発力が打ち消されるか、又は低減され、あるいは逆に吸引力が働く。従って、染色工程においてオキシダーゼとケラチン繊維とが反発しないか、又は互いに吸引するので、オキシダーゼはケラチン繊維の近くで酸化染料を酸化重合させ、発色させる。このため、発色した酸化染料がケラチン繊維の近傍に分布しやすくなり、ケラチン繊維に吸着・分配されやすくなるので、染色性が改善される。

### 発明を実施するための形態

[0009] 本発明において、ケラチン繊維とは毛髪、羊毛等のケラチンを主成分とする繊維が含まれ、また、前記毛髪には頭髮の他、毛髪からなるウィッグ等も含まれる。以下の記載において、ケラチン繊維として毛髪（頭髮）を例に挙げて説明する。

本発明のケラチン繊維の染色方法は、酸化染料と当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼを用い、オキシダーゼとケラチン繊維の両方がマイナスに帯電するpH条件でケラチン繊維を染色する方法であって、染色前にケラチン

繊維を染色時のpH条件においてプラスに帯電する静電反発防止剤にて処理すること、又はオキシダーゼと前記静電反発防止剤とを少なくとも含む剤を用いる、又はそれらの両方を特徴とする。

本発明のケラチン繊維用染色剤は、酸化染料と当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼと、静電反発防止剤が配合されており、染色時のpH条件において、オキシダーゼはマイナスに帯電する性質を有し、静電反発防止剤がプラスに帯電する性質を有することを特徴とする。

[0010] 本発明に用いられる酸化染料としては、オキシダーゼが酸化できるものであればどのようなものでも使用でき、例えばフェニレンジアミン類、インドリン類、インドール類、フェノール類、カテコール類、ハイドロキノン類、レゾルシン類、トリフェノール類、ナフタレン類等があげられる。これらの中ではフェニレンジアミン類、インドリン類、インドール類が好ましい。

パラフェニレンジアミン類としては、パラフェニレンジアミン、5-アミノオルトクレゾール、オルトアミノフェノール、メタアミノフェノール、パラアミノフェノール、2,4-ジアミノフェノール、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)-パラフェニレンジアミン硫酸塩、パラニトロ-オルトフェニレンジアミン、パラニトロ-2',4'-ジアミノアゾベンゼン硫酸ナトリウム、トルエン-2,5-ジアミン、5-アミノオルトクレゾール硫酸塩、パラアミノフェノール硫酸塩、オルトクロロ-パラフェニレンジアミン硫酸塩、4,4'-ジアミノジフェニルアミン硫酸塩、パラメチルアミノフェノール硫酸塩、パラフェニレンジアミン硫酸塩、メタフェニレンジアミン硫酸塩、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、メタ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、パラフェニレンジアミン塩酸塩、N-フェニル-パラフェニレンジアミン塩酸塩、N-フェニル-パラ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、トリレン-3,4-ジアミン、パラメ

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、オルト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、メタアミノフェノール硫酸塩等が挙げられるが、これらの中でも基質特異性の関係で、特にパラフェニレンジアミン、パラアミノフェノール、オルトアミノフェノール、2, 4 -ジアミノフェノール、トルエン - 2, 5 -ジアミンおよびこれらの塩等が好ましい。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

[0011] インドリン類としては、インドリン、5, 6 -ジヒドロキシインドリン、N -メチル - 5, 6 -ジヒドロキシインドリン、N -エチル - 5, 6 -ジヒドロキシインドリン、N -ブチル - 5, 6 -ジヒドロキシインドリン、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, 7 -ジヒドロキシインドリン、4, 5 -ジヒドロキシインドリン、4 -メトキシ - 6 -ヒドロキシインドリン、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 - $\beta$  -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、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、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、これらの塩等を挙げることができる。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

[0012] インドール類としては、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

ー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、およびこれらの塩等を挙げることができる。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

[0013] フェノール類としては、クレゾール、チモール等が挙げられ、カテコール類としてはカテコール、グアヤコール、バニリン、カフェイン酸等が挙げられ、トリフェノール類としてはピロガロール、そのエステル等が挙げられる。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

[0014] 本発明において使用できるオキシダーゼとしては、酸化染料を酸化できることが必要である。このようなオキシダーゼとしては、具体的には銅エフレックスオキシダーゼ (Cu<sub>2</sub>O) やラッカーゼ、ビリルビンオキシダーゼ (BOD) 等のマルチ銅オキシダーゼが例示できる。

[0015] 上記のオキシダーゼの至適pHは通常7.0~7.5程度であるので、染色処理もこの程度のpHで行うのが好ましい。しかしながら、ケラチン繊維の等電点は3.0~5.5程度であり、通常は3.7前後であるので、上記至適pHで染色処理を行えば、ケラチン繊維はマイナスに帯電する。また、酸化染料を酸化できるオキシダーゼは等電点が低いものが多く（例えば、*Myrothecium verrucaria*由来の野生型BODの等電点は4.1）、上記至適pHで処理すればオキシダーゼもマイナスに帯電する。即ち、オキシダーゼの至適pHで染色処理を行えば、ケラチン繊維とオキ



シダーゼの両方がマイナスに帯電し、両者の間には静電反発力が働き、この静電反発力が染色性に悪影響を及ぼす。

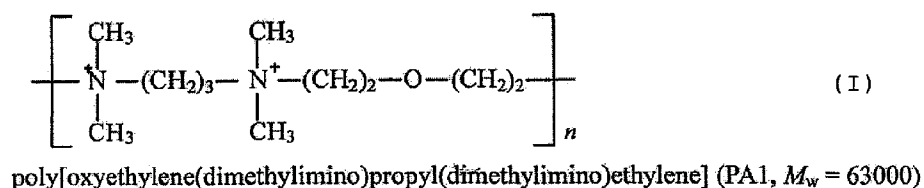
[0016] 本発明は、この静電反発力を静電反発防止剤で処理することにより解消することを特徴とする。本発明において静電反発防止剤とは、染色処理を行う pH においてプラスに帯電する性質を有する物質を意味する。具体的には、塩基性アミノ酸を重合したオリゴペプチドや、従来よりシャンプーやヘアコンディショナー製品に配合されているカチオン性ポリマー、あるいはその他のカチオン性ポリマー等が本発明における静電反発防止剤として利用できる。

[0017] 本発明における静電反発防止剤として好ましいオリゴペプチドとしては、 $\epsilon$ -ポリリジン等が例示できる。

また、本発明における静電反発防止剤として好ましいカチオン性ポリマーとしては、ポリクオタニウム-2、ポリクオタニウム-4、ポリクオタニウム-6、ポリクオタニウム-7、ポリクオタニウム-10、ポリクオタニウム-11、ポリクオタニウム-22、ポリクオタニウム-39、ポリクオタニウム-51、ポリクオタニウム-55、ポリクオタニウム-64、ポリクオタニウム-72等が例示できる。

また、本発明における静電反発防止剤として好ましいその他のカチオン性ポリマーとしては、酵素の安定剤として開発されたポリ〔オキシエチレン（ジメチルイミノ）プロピル（ジメチルイミノ）エチレン〕（以下、このカチオン性ポリマーを、PA1と略すことがある）等が例示できる。PA1は下記の化学式（1）で表わされる。

[0018] [化1]



[0019] これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。上記の

静電反発防止剤の中では、 $\epsilon$ -ポリリジン、ポリクオタニウム-2、ポリクオタニウム-7、ポリクオタニウム-72、PA1がより好ましい。

[0020] 本発明においては、上記のような静電反発防止剤のうち、ケラチン繊維に吸着されやすく、且つ吸着された際にケラチン繊維の表面をプラスに荷電させることができるものが好ましい。このような静電反発防止剤は塩基性染料を用いた簡単なテストで評価、選別することができる。

即ち、静電反発防止剤によりケラチン繊維の表面がプラスに荷電されていれば、同じくプラスに荷電された塩基性染料と静電反発して染色されにくくなる。逆に言えば、処理されたケラチン繊維が塩基性染料に染色されにくくなる静電反発防止剤が、ケラチン繊維の表面をプラスに荷電させていることになる。この性質を利用すれば、好ましい静電反発防止剤を評価、選別できる。

[0021] 以下、人毛を例に挙げて静電反発防止剤の評価方法について説明する。

まず人毛白髪（100%）の毛束を評価対象の静電反発防止剤の0.5重量%溶液に5分間浸漬した後、40℃の流水で30秒間洗い流し、風乾させて処理済み毛束を得る。

この処理済み毛束を塩基性青99の0.5重量%溶液（pHは6.81に調整）に10分間浸漬（浴比1：10）した後、40℃の流水で30秒間洗い流し、風乾させて染色毛束を得る。得られた染色毛束についてLab表色系における未処理の人毛白髪毛束との色差Aを測定する。

未処理の人毛白髪毛束についても上記と同様に染色し、染色毛束と未処理の人毛白髪毛束の色差Bを測定する。

上記のように測定された色差Aと色差Bを比較して、色差Aが色差Bよりも低いものが本発明における静電反発防止剤として好適に使用できる。色差Aと色差Bの差（色差B－色差A）は正の値が好ましい。

[0022] 本発明のケラチン繊維の染色方法及びケラチン繊維用染色剤には、必要に応じ、本発明の効果を損なわない範囲で酸化染料以外の染料や色素を使用することもできる。これらの染料や色素としては、タール色素、HC染料、塩

基性染料、直接染料等が例示でき、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。これらの染料や色素を含有させることにより、多彩な色調に染毛することが可能である。

このようなタール色素としては、昭和41年8月31日公布の厚生省令第30号「医薬品等に使用することができるタール色素を定める省令」によって指定されている色素が挙げられる。また、HC染料としては、HC青2、HC橙1、HC赤1、HC赤3、HC黄2、HC黄4等が挙げられ、塩基性染料としては、塩基性青99、塩基性茶16、塩基性茶17、塩基性赤51、塩基性赤76、塩基性黄57等が挙げられ、直接染料としては、2-アミノ-6-クロロ-4-ニトロフェノール、3-メチルアミノ-4-ニトロフェノキシエタノール、2-アミノ-3-ニトロフェノール、4-ヒドロキシプロピルアミノ-3-ニトロフェノール等が挙げられる。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

[0023] 本発明のケラチン繊維の染色方法及びケラチン繊維用染色剤には、本発明の効果を損なわない範囲で、通常、化粧品やケラチン繊維用染色剤に常用される各種成分を使用することができる。

例えば、界面活性剤としては、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム等のカチオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ステアリン酸ソルビタン等のノニオン性界面活性剤；セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルアルコール、ワセリン、パラフィン、流動パラフィン、パルミチン酸セチル、パルミチン酸オクチル等の油剤；キサントガム、サクシノグルカン、ヒドロキシプロピルグァーガム、カチオン化グァーガム等のグァーガム類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化セルロース等のセルロース類等の増粘剤；1, 3-BG、PG、DPG、グリセリン等の保湿剤；EDTA、EDTA-2Na、EDTA-4Na、ヒドロキシエタンジ

ホスホン酸等のキレート剤；パラベン、メチルイソチアゾリノン等の防腐剤；エタノール、イソプロピルアルコール等の溶剤；香料等で、これらは必要に応じ、任意に組み合わせて適宜配合することができる。

[0024] 本発明のケラチン繊維用染色剤は一剤式でも多剤式でもよい。本発明においては酸化染料とオキシダーゼを混合しても酸素がなければ発色しないので、嫌氣的条件下で保存すれば一剤式の染色剤とすることもでき、使用も容易である。また、静電反発防止剤とオキシダーゼが別に含まれた多剤式、例えば静電反発防止剤を含有する第1剤と、酸化染料及びオキシダーゼを含有する第2剤からなる二剤式、静電防止剤及び酸化染料を含有する第1剤と、オキシダーゼを含有する第2剤からなる二剤式とすることができる。また、静電反発防止剤及びオキシダーゼを含有する第1剤と、酸化染料を含有する第2剤からなる二剤式とすることもできる。更には、静電反発防止剤を含有する第1剤、酸化染料を含有する第2剤、オキシダーゼをそれぞれ別々に含有する第3剤からなる三剤式とすることもできる。

剤型も液状、乳液状、クリーム状、ジェル状、泡状、エアロゾル状等、任意の剤型とすることができ、容器も袋入り、瓶入り、ポンプ式容器入り、チューブ入り、噴霧缶入り等、どのようなものでも採用できる。

[0025] 上述のケラチン繊維用染色剤を用いてケラチン繊維を染色するには、ケラチン繊維を静電反発防止剤で処理する、又は前記静電反発防止剤とオキシダーゼを少なくとも含む剤を用いる、又はそれらの両者の組み合わせを適用する。

オキシダーゼを含む剤に静電反発防止剤を含有させる方法は、オキシダーゼの電荷のうち一部又は全部が静電反発防止剤により中和される限り特に限定されないが、例えばオキシダーゼを含む酵素液に静電反発防止剤を加え、均一に攪拌して一定時間放置すればよい。上述の通り、オキシダーゼの至適pHにおいてオキシダーゼはマイナスに荷電しており、静電反発防止剤はプラスに荷電しているので、上記の操作により、酵素液中で浮遊するオキシダーゼ分子と静電反発防止剤分子は静電的に吸着され、複合体を形成すると考

えられる。その結果、静電反発防止剤の量にもよるが、複合体の電荷は全体としてほぼゼロか、わずかなプラスあるいはマイナスとなる。

[0026] また、ケラチン繊維を静電反発防止剤で処理する方法もケラチン繊維の表面の電荷の一部又は全部が中和される限り特に限定されないが、例えばケラチン繊維に静電反発防止剤の溶液を噴霧して馴染ませ、余剰の溶液をタオルなどで拭き取ってから、必要に応じて溶媒の一部又は全部を揮発させる方法が例示できる。これにより静電反発防止剤はケラチン繊維に静電的に吸着され、ケラチン繊維の表面が静電反発防止剤により被覆され、複合体を形成する。その結果、静電反発防止剤の量にもよるが、複合体の電荷は全体としてほぼゼロか、わずかなプラスあるいはマイナスとなる。

[0027] オキシダーゼを含む剤に過剰量の静電反発防止剤を含有させるとともに、ケラチン繊維を過剰量の静電反発防止剤で処理し、オキシダーゼとケラチン繊維の両方が複合体全体としてプラスに荷電した場合には、オキシダーゼとケラチン繊維が却って静電反発し、染色性が悪化する場合がある。従って、オキシダーゼを含む剤に静電反発防止剤を含有させるとともに、ケラチン繊維を静電反発防止剤で処理する場合には、静電反発防止剤での処理量が過剰にならないよう、好ましくはオキシダーゼと静電反発防止剤の複合体、及びケラチン繊維と静電反発防止剤の複合体の電荷がゼロになる程度の量にしたほうが好ましい。

[0028] オキシダーゼを含む剤に静電反発防止剤を配合するか、ケラチン繊維を静電反発防止剤で処理するか、のいずれか一方の場合、いずれか一方だけを多量の静電反発防止剤により複合体全体としてプラスに荷電させれば、未処理でマイナスに荷電しているオキシダーゼ又はケラチン繊維との間で静電吸引力が働き、オキシダーゼがケラチン繊維に吸着され、ケラチン繊維がより鮮やかに染色されるので好ましい。

[0029] なお、オキシダーゼを含む剤に静電反発防止剤を含有させるよりもケラチン繊維を静電反発防止剤で処理したほうが、複合体全体をより強くプラスに荷電させることができ、より鮮やかに染色することができるため、ケラチン

繊維のみを静電反発防止剤で処理するほうが好ましい。

## 実施例

[0030] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されないことは云うまでもない。なお、以下の記載において、%は重量%を意味する。

[0031] 静電反発防止剤の評価

まず、人毛白髪（100%）（型番：BM-W-A、販売元：ビューラックス社）の毛束（a）を評価対象の静電反発防止剤の0.5%溶液に5分間、室温（23.5℃）で浸漬した後、40℃の流水で30秒間洗い流し、風乾させて処理済み毛束（b）を得た。評価対象の静電反発防止剤の種類、等電点、及び溶液のpHについては、表1に示す。

[0032] 一方、0.1mol/Lクエン酸溶液と0.2mol/Lリン酸水素二ナトリウムを6.5：43.6の割合で混合し、pH6.81の緩衝液を作成し、この緩衝液に0.5%の塩基性青99を配合し染色液を作成した。

この染色液10mlに上記静電反発防止剤で処理した処理済み毛束（b）を10分間、室温（23.5℃）で浸漬（浴比1：10）した後、40℃の流水で約30秒間洗い流し、風乾させて染色毛束（c1）を得た。得られた染色毛束（c1）及び人毛白髪毛束（a）について、コニカミノルタ製の分光測色計CM-2600dでLab表色系における染色毛束（c1）と未処理の人毛白髪毛束（a）との色差Aを測定した。

静電反発防止剤で処理していない未処理の人毛白髪毛束（a）についても上記と同様に染色して染色毛束（c2）を得て、Lab表色系における染色毛束（c2）と未処理の人毛白髪毛束（a）との色差Bを測定した。

各静電反発防止剤について測定した色差A、色差B、及び色差Aと色差Bの差（色差B－色差A）を表1に示す。

[0033]

[表1]

静電反発防止剤	溶液のpH	色差A	色差B	色差B-色差A
PA1	6.65	26.34	29.68	3.34
$\epsilon$ -ポリリジン	9.69	27.32	29.68	2.37
ポリクオタニウム-2	7.20	26.19	29.68	3.49
ポリクオタニウム-7	6.82	29.41	29.68	0.27
ポリクオタニウム-72	5.47	28.59	29.68	1.09

## [0034] 実施例 1

静電反発防止剤を含む第 1 剤と、染料中間体として 5, 6-ジヒドロキシインドール及びオキシダーゼを含む第 2 剤からなる 2 剤式のケラチン繊維用染色剤を作成した。

第 1 剤は、静電反発防止剤としてポリ [オキシエチレン (ジメチルイミノ) プロピル (ジメチルイミノ) エチレン] (PA1、入手先: 日華化学 (株)) の 0.5% 水溶液 (pH 6.65) である。

第 2 剤は、嫌気的環境下でポリオキシエチレン硬化ひまし油 2 g、乳酸 1 g、モノエタノールアミン 0.9 g、5, 6-ジヒドロキシインドール 0.3 g を含み、これに合計 65 g になるように精製水を加えて混合したものに、オキシダーゼとして天野エンザイム社製のビルルビンオキシダーゼ (製品名: BO-3、等電点: 4.1、使用時の濃度は 2 units/g) を加えたものである。なお、第 2 剤の pH は 7.3 である。

## [0035] 実施例 2

第 1 剤を  $\epsilon$ -ポリリジン (一丸ファルコス社製、製品名: ポリリジン 10) の 0.5% 水溶液 (pH 9.69) とした他は実施例 1 と同様にしてケラチン繊維用染色剤を得た。

## [0036] 実施例 3

第 1 剤をポリクオタニウム-2 (Sigma-Aldrich Japan G. K. 社製、商品名: ポリ [ビス (2-クロロエチル) エーテル-alit-1, 3-ビス [3- (ジメチルアミノ) プロピル] 尿素]、四級化体

溶液)の0.5%水溶液(pH7.2)とした他は実施例1と同様にしてケラチン繊維用染色剤を得た。

[0037] 実施例4

第1剤をポリクオタニウム-7(センカ(株)製、商品名:コスモートVH)の0.5%水溶液(pH6.82)とした他は実施例1と同様にしてケラチン繊維用染色剤を得た。

[0038] 実施例5

第1剤をポリクオタニウム-72(クローダジャパン(株)製、商品名:ミルスタイルCP)の0.5%水溶液(pH5.47)とした他は実施例1と同様にしてケラチン繊維用染色剤を得た。

[0039] 実施例6、7

第2剤のオキシダーゼとして、ビリルビンオキシダーゼに代えてラッカーゼ(天野エンザイム社製、製品名:M120、等電点:3.0)を用いた他は実施例1、3と同様にしてケラチン繊維用染色剤を得た。

[0040] なお、上記実施例1~7について、第1剤に使用した静電反発防止剤及び第2剤に使用したオキシダーゼを表2にまとめて示す。

[0041] [表2]

染色剤	第1剤	第2剤*
	静電反発防止剤	オキシダーゼ
実施例1	PA1	ビリルビンオキシダーゼ
実施例2	ε-ポリリジン	ビリルビンオキシダーゼ
実施例3	ポリクオタニウム-2	ビリルビンオキシダーゼ
実施例4	ポリクオタニウム-7	ビリルビンオキシダーゼ
実施例5	ポリクオタニウム-72	ビリルビンオキシダーゼ
実施例6	PA1	ラッカーゼ
実施例7	ポリクオタニウム-2	ラッカーゼ

\*染料5,6-ジヒドロキシインドールを含有

[0042] 実施例8~14(染毛1)

上記した実施例1~7のケラチン繊維用染色剤を用い、人毛白髪(100



%) の 1 g 毛束 (型番 : BM-W-A、販売元 : ビューラックス社) に対して染毛試験を行った。

まず、前処理として、毛束を約 40℃ の流水で 30 秒間水洗いして、1% SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) 液で 1 分間もみ洗いし、再び約 40℃ の流水で 30 秒間水洗いして SDS 液を洗い流した後、風乾した。

次に、第 1 剤を 10 ml とり、その中に上記風乾した毛束を 5 分間、室温 (23.5℃) で浸漬した後、40℃ の流水で 30 秒間洗い流し、風乾させた。

次に、第 2 剤 2.0 g を秤量し、刷毛で毛束に塗布した。毛束は扇状になるように広げ、できるだけ均一に塗布できるようにした。

塗布後、室温 (23.5℃) で 10 分後放置した後、毛束を裏返して、同様にして第 2 剤を刷毛で均一に広げ、さらに室温で 10 分間放置した。

その後、毛束を約 40℃ の流水で 30 秒間水洗してケラチン繊維用染色剤を洗い流し、1% SDS 液を塗布してコームで 20 回櫛通しして泡立てた後、約 40℃ の流水で流しながらコームで 20 回櫛通しして 1% SDS 液を洗い流した。洗浄後、水分をタオルで拭き取り、乾燥させた。

乾燥後の染色毛束について、分光測色計 (コニカミノルタ製、CM-2600d) で Lab 表色系における未処理の人毛白髪毛束との色差  $\Delta E$  を測定した。使用した染色剤及び測定結果を表 3 に示す。

#### [0043] 実施例 15 ~ 21 (染毛 2)

第 1 剤による処理を以下の方法に変えたほかは実施例 8 ~ 14 と同様にして毛束を染色し、未処理の人毛白髪毛束との色差  $\Delta E$  を測定した。使用した染色剤及び測定結果を表 3 に示す。

第 1 剤による処理は、前処理後の毛束に浴比 5 : 1 (1 g 毛束に対して 0.2 g) となるように第 1 剤を塗布し、風乾することにより行った。

#### [0044] 比較例 1

第 1 剤による処理をしなかった他は上記実施例 8 と同様にして毛束を染色し、Lab 表色系における色差  $\Delta E$  を測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0045] 表3の実施例8～14と実施例15～21とから明らかなように、第1剤（静電反発防止剤）を洗い流しても、洗い流さなくても静電反発防止剤による処理の効果が認められる。また、効果に差がある静電反発防止剤もあるので、洗い流すか、洗い流さないか適宜選択して用いればよい。

[0046] [表3]

	染色剤	色差 $\Delta E$
実施例8	実施例1	26.71
実施例9	実施例2	21.65
実施例10	実施例3	21.41
実施例11	実施例4	26.65
実施例12	実施例5	15.75
実施例13	実施例6	19.52
実施例14	実施例7	19.04
実施例15	実施例1	26.66
実施例16	実施例2	22.85
実施例17	実施例3	25.54
実施例18	実施例4	22.29
実施例19	実施例5	20.93
実施例20	実施例6	19.01
実施例21	実施例7	21.48
比較例1	(第1剤処理なし)	12.41

[0047] 実施例22

第2剤にもPA1を濃度が0.5%になるように配合した他は実施例8と同様にして毛束を染色し、L a b表色系における色差 $\Delta E$ を測定した。測定結果を表4に示す。

[0048] 実施例23

第1剤による処理をしなかった他は上記実施例22と同様にして毛束を染色し、L a b表色系における色差 $\Delta E$ を測定した。測定結果を表4に示す。

[0049] 比較例2

第1剤による処理をしなかった他は上記実施例8と同様にして毛束を染色し、L a b表色系における色差 $\Delta E$ を測定した。測定結果を表4に示す。

[0050] [表4]

	毛束(第1剤)	オキシダーゼ(第2剤*)	色差 $\Delta E$
実施例22	処理あり	配合	20.5
実施例23	処理なし	配合	21.6
実施例8	処理あり	未配合	26.7
比較例2	処理なし	未配合	12.4

\* 染料5, 6-ジヒドロキシインドールを含有

[0051] なお、表4において、「毛束(第1剤)」の欄では毛束を第1剤の静電反発防止剤で処理したものを「処理あり」、処理していないものを「処理なし」で示し、「オキシダーゼ(第2剤)」の欄では染料とオキシダーゼが含まれる第2剤に静電反発防止剤を配合したものを「配合」、配合していないものを「未配合」で示している。また、比較の便宜のため、実施例8についても併記した。

[0052] 表4に示すとおり、毛束(ケラチン繊維)を第1剤の静電反発防止剤で処理するとともに、染料とオキシダーゼを含む第2剤に静電反発防止剤を配合した実施例22は、静電反発防止剤を配合していない比較例2よりも色差 $\Delta E$ が大きくなっており、染色性に優れていることが判る。これは、静電反発防止剤により、毛束とオキシダーゼの静電反発力が殆ど解消されたからであると考えられる。

また、毛束を第1剤である静電反発防止剤で処理せず、染料とオキシダーゼを含む第2剤に静電反発防止剤を配合した実施例23、及び毛束を第1剤の静電反発防止剤で処理し、第2剤に静電反発防止剤を配合しなかった実施例8は、毛束を第1剤の静電反発防止剤で処理するとともに、第2剤に静電反発防止剤を配合した実施例22よりも更に色差 $\Delta E$ が大きく、染色性が更に優れていることが判る。これは、毛束を静電反発防止剤で処理するとともに、第2剤に静電反発防止剤を配合すれば毛束とオキシダーゼの両方がプラスに荷電され、弱いながらも静電反発力が発生するのに対し、片方だけを処理すれば一方がプラス、他方がマイナスに荷電されて、毛束とオキシダーゼ

の間に静電吸着力が働くからであると考えられる。

さらに、毛束を静電反発防止剤で処理しただけの実施例 8 が染料とオキシダーゼを含む第 2 剤に静電反発防止剤を配合した実施例 2 3 よりも更に色差  $\Delta E$  が大きく、染色性が最も優れていることが判る。これは、同じ静電反発防止剤を用いても、オキシダーゼよりも毛束のほうがプラスに荷電され易く、静電吸着力が強くなるからであると考えられる。

#### [0053] 実施例 2 4

静電反発防止剤を含む第 1 剤と、染料中間体としてパラフェニレンジアミン及びオキシダーゼを含む第 2 剤からなる 2 剤式のケラチン繊維用染色剤を作成した。

第 1 剤は、実施例 1 と同じく、静電反発防止剤としてポリ [オキシエチレン (ジメチルイミノ) プロピル (ジメチルイミノ) エチレン] (P A 1、入手先：日華化学 (株)) の 0.5% 水溶液 (p H 6.65) である。

第 2 剤は、嫌気的環境下でポリオキシエチレン硬化ひまし油 2 g、乳酸 1 g、モノエタノールアミン適量 (p H 6 付近に調整)、パラフェニレンジアミン 0.5 g を含み、これに合計 65 g になるように精製水を加えて混合したものに、オキシダーゼとして天野エンザイム社製のビリルビンオキシダーゼ (製品名：B O-3、等電点：4.1、使用時の濃度は 2 u n i t s / g) を加えたものである。なお、第 2 剤の最終的な p H は 6.08 である。

#### [0054] 実施例 2 5

第 2 剤において、モノエタノールアミンにて p H 7 付近になるように調整した他は実施例 2 4 と同様にして、ケラチン繊維用染色剤を得た。なお、第 2 剤の最終的な p H は 7.02 である。

#### [0055] 実施例 2 6、2 7

上記した実施例 2 4、2 5 のケラチン繊維用染色剤を用い、実施例 8 ~ 1 4 (染毛 1) と同様にして毛束を染色し、L a b 表色系における色差  $\Delta E$  を測定した。測定結果を表 5 に示す。

#### [0056] 比較例 3、4

第1剤による処理をしなかった他は上記実施例26、27と同様にして毛束を染色し、L a b表色系における色差 $\Delta E$ を測定した。測定結果を表5に示す。

[0057] [表5]

	染色剤*	色差 $\Delta E$
実施例26	実施例24	47.3
実施例27	実施例25	49.1
比較例3	実施例24の第2剤	46.2
比較例4	実施例25の第2剤	48.6

\* 染料パラフェニレンジアミンを含有

[0058] 表5に示されるように、酸化染料の種類を変えても、染色性が高められることがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0059] 本発明のケラチン繊維の染色方法及びケラチン繊維用染色剤は、静電反発防止剤が配合されているので、オキシダーゼはケラチン繊維に静電的に反発されることがないか、又は減じられ、好ましくはオキシダーゼがケラチン繊維に付着された状態で、酸化染料が酸化されて発色し、ケラチン繊維に吸着されるので染色性に優れている。また、毛髪や頭皮の損傷やかぶれが少ない。

## 請求の範囲

- [請求項1] 酸化染料と当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼを用い、オキシダーゼとケラチン繊維の両方がマイナスに帯電するpH条件でケラチン繊維を染色する方法であって、
- 染色前にケラチン繊維を染色時のpH条件においてプラスに帯電する性質を有する静電反発防止剤により処理することを特徴とするケラチン繊維の染色方法。
- [請求項2] 酸化染料と当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼを用い、オキシダーゼとケラチン繊維の両方がマイナスに帯電するpH条件でケラチン繊維を染色する方法であって、
- 染色時のpH条件においてプラスに帯電する性質を有する静電反発防止剤とオキシダーゼとを少なくとも含有する剤を用いることを特徴とするケラチン繊維の染色方法。
- [請求項3] 酸化染料と当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼを用い、オキシダーゼとケラチン繊維の両方がマイナスに帯電するpH条件でケラチン繊維を染色する方法であって、
- 染色前にケラチン繊維を染色時のpH条件においてプラスに帯電する性質を有する静電反発防止剤により処理し、次いで前記静電反発防止剤とオキシダーゼとを少なくとも含有する剤を用いることを特徴とするケラチン繊維の染色方法。
- [請求項4] 静電反発防止剤が $\epsilon$ -ポリリジン、ポリクオタニウム-2、ポリクオタニウム-7、ポリクオタニウム-7<sup>2</sup>、ポリ〔オキシエチレン（ジメチルイミノ）プロピル（ジメチルイミノ）エチレン〕よりなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のケラチン繊維の染色方法。
- [請求項5] 静電反発防止剤と、酸化染料と、当該酸化染料を酸化できるオキシダーゼとからなり、
- 染色時のpH条件において、オキシダーゼはマイナスに帯電する性

質を有し、静電反発防止剤がプラスに帯電する性質を有することを特徴とするケラチン繊維用染色剤。

[請求項6] 静電反発防止剤と酸化染料とオキシダーゼとを含有する一剤式であることを特徴とする請求項5に記載のケラチン繊維用染色剤。

[請求項7] 静電反発防止剤と、酸化染料及びオキシダーゼとを別に含有する二剤式であることを特徴とする請求項7に記載のケラチン繊維用染色剤

。

[請求項8] 静電反発防止剤及び酸化染料と、オキシダーゼとを別に含有する二剤式であることを特徴とする請求項5に記載のケラチン繊維用染色剤

。

[請求項9] 静電反発防止剤及びオキシダーゼと、酸化染料とを別に含有する二剤式であることを特徴とする請求項5に記載のケラチン繊維用染色剤

。

[請求項10] 静電反発防止剤と、酸化染料と、オキシダーゼとを別に含有する三剤式であることを特徴とする請求項5に記載のケラチン繊維用染色剤

。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077504

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> A61K8/66(2006.01)i, A61K8/64(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61K8/84(2006.01)i, A61Q5/10(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K8/66, A61K8/64, A61K8/81, A61K8/84, A61Q5/10  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-509087 A (L'Oreal), 26 March 2002 (26.03.2002), claims; paragraphs [0007] to [0008], [0047], [0050]	2, 5, 6, 8, 9 1, 3, 4, 7, 10
Y	JP 2008-513509 A (The Procter & Gamble Co.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims; paragraphs [0006], [0022] to [0059], [0075]	1, 3, 4, 7, 10
A	JP 7-316029 A (L'Oreal), 05 December 1995 (05.12.1995), paragraphs [0008] to [0010], [0020] to [0025]	1-10
A	JP 2006-282512 A (Nakano Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims; paragraphs [0005] to [0010]	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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 24 December 2014 (24.12.14)		Date of mailing of the international search report 13 January 2015 (13.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2014/077504

JP 2002-509087 A	2002.03.26	US 6471730 B1 EP 1047377 A1 WO 1999/036035 A1 KR 10-0388693 B1 CN 1286613 A DE 69801009 T2 FR 2773477 A1 AU 1766699 A AU 729022 B BR 9814740 A AT 202469 T PL 341594 A DK 1047377 T ES 2161074 T PT 1047377 E CA 2318321 A GR 3036644 T RU 2204377 C
JP 2008-513509 A	2008.05.01	US 2006/0064824 A1 EP 1642569 A1 WO 2006/036746 A1 CA 2578058 A CN 101022783 A BR PI0517332 A AU 2005289776 A MX 2007003487 A
JP 7-316029 A	1995.12.05	US 5735908 A US 6554870 B1 EP 673641 A1 DE 69500058 T2 FR 2717383 A1 CA 2145024 A ES 2095780 T
JP 2006-282512 A	2006.10.19	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A61K8/66(2006.01)i, A61K8/64(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61K8/84(2006.01)i, A61Q5/10(2006.01)i		
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. A61K8/66, A61K8/64, A61K8/81, A61K8/84, A61Q5/10		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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) CPlus/REGISTRY (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	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-509087 A (ロレアル) 2002.03.26, 特許請求の範囲, [0007]-[0008], [0047], [0050]	2, 5, 6, 8, 9 1, 3, 4, 7, 10
Y	JP 2008-513509 A (ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー) 2008.05.01, 特許請求の範囲, [0006], [0022]-[0059], [0075]	1, 3, 4, 7, 10
A	JP 7-316029 A (ロレアル) 1995.12.05, [0008]-[0010], [0020]-[0025]	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 24.12.2014	国際調査報告の発送日 13.01.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 橋本 憲一郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 3031

C (続き) . 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
A	JP 2006-282512 A (中野製薬株式会社) 2006. 10. 19, 特許請求の範囲, [0005]-[0010]	1-10

JP 2002-509087 A	2002. 03. 26	US 6471730 B1 EP 1047377 A1 WO 1999/036035 A1 KR 10-0388693 B1 CN 1286613 A DE 69801009 T2 FR 2773477 A1 AU 1766699 A AU 729022 B BR 9814740 A AT 202469 T PL 341594 A DK 1047377 T ES 2161074 T PT 1047377 E CA 2318321 A GR 3036644 T RU 2204377 C
JP 2008-513509 A	2008. 05. 01	US 2006/0064824 A1 EP 1642569 A1 WO 2006/036746 A1 CA 2578058 A CN 101022783 A BR PI0517332 A AU 2005289776 A MX 2007003487 A
JP 7-316029 A	1995. 12. 05	US 5735908 A US 6554870 B1 EP 673641 A1 DE 69500058 T2 FR 2717383 A1 CA 2145024 A ES 2095780 T
JP 2006-282512 A	2006. 10. 19	ファミリーなし