(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
2018年1月4日(04.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/003625 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/67 (2006.01) *A61Q 5/12* (2006.01)
A61Q 5/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/022838

(22) 国際出願日： 2017年6月21日(21.06.2017)

(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 2016-128304 2016年6月29日(29.06.2016) JP

(71) 出願人: 日光ケミカルズ株式会社 (**NIKKO CHEMICALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1030002 東京都中央区日本橋馬喰町１－４－８ Tokyo (JP). 日本サーファクタント工業株式会社 (**NIPPON SURFACTANT INDUSTRIES CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1030002 東京都中央区日本橋馬喰町１－４－８ Tokyo (JP). 株式会社コスモステクニカルセンター (**COSMOS TECHNICAL CENTER CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1740046 東京都板橋区蓮根３－２４－３ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三園武士 (**MISONO Takeshi**); 〒1740046 東京都板橋区蓮根３－２４－３株式会社コスモステクニカルセンター内 Tokyo (JP). 牛嶋将大 (**USHIJIMA Shodai**); 〒1740046 東京都板橋区蓮根３－２４－３株式会社コスモステクニカルセンター内 Tokyo (JP). 山口俊介 (**YAMAGUCHI Shunsuke**); 〒1740046 東京都板橋区蓮根３－２４－３株式会社コスモステクニカルセンター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 古谷聡 (**FURUYA Satoshi**); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町２－１７－８、６Ｆ 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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.

(54) **Title:** DAMAGED HAIR-IMPROVING AGENT AND DAMAGED HAIR-IMPROVING COSMETIC CONTAINING SAME

(54) 発明の名称： 損傷毛髪改善剤及びそれを含有する損傷毛髪改善化粧料

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a damaged hair-improving agent and a damaged hair-improving cosmetic containing the damaged hair-improving agent, each of which has an excellent improving effect on damaged hair without requiring employing a complicated operation or without requiring using an expensive and special component, and which can exert this effect sustainably for a long period. It is found that, when at least one component selected from specific L-ascorbic acid derivatives, which have been used conventionally as useful components in cosmetics because of their physiological activities including a skin-whitening effect, and salts of the derivatives is used as a hair-improving agent and a hair cosmetic containing the component is applied onto damaged hair, such an improving effect that the hydrophobicity of the surface of the damaged hair is increased and the smoothness of the hair is improved can be obtained. This finding leads to the provision of a damaged hair-improving agent and a damaged hair-improving cosmetic containing the damaged hair-improving agent, both of which are effective on damaged hair.

(57) 要約：本発明は、複雑な作業や高価で特殊な成分を用いなくとも損傷毛髪に対して優れた改善効果及びその効果を長期間持続させることのできる損傷毛髪改善剤及びこれを含有する損傷毛髪改善化粧料を提供することを課題とする。 従来から美白作用など生理活性をもつため有用な成分として化粧料に使用されている特定のＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を毛髪改善剤とし、さらにこれを毛髪化粧料に含有し、損傷毛髪に塗布することで損傷毛髪表面の疎水化を増加させ、さらに毛髪の滑らかさを向上させるなどの改善効果があることを見出したことから、損傷毛髪に対して効果的な損傷毛髪改善剤及びこれを含有する損傷毛髪改善化粧料として提供するに至った。

WO 2018/003625 A1

［続葉有］

(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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

損傷毛髪改善剤及びそれを含有する損傷毛髪改善化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、損傷毛髪に対して優れた改善効果のある損傷毛髪改善剤及びそれを含有する損傷毛髪改善化粧料に関する。

背景技術

[0002] 毛髪を綺麗に保つことへの関心は男女問わずに多く、近年では髪の外観を綺麗に見せるために化学処理により毛髪の色を変化させるカラーリングや毛髪の形状を変化させるパーマ、ストレートパーマ、縮毛矯正、日常生活における櫛を用いてのブラッシング、熱を発生させて用いるヘアアレンジ器具（ドライヤー、ヘアアイロンなど）によるスタイリングなどのヘアアレンジ処理が行われている。しかしながら、これらの処理は、毛髪の損傷を招き、髪のハリやコシ、ツヤなどが失われ、枝毛や切れ毛、髪のパサつき又はまとまりのない髪となる要因となっている。このほかにも毛髪の損傷の要因として、太陽光による紫外線なども挙げられる。

[0003] 損傷した毛髪を改善する目的として、１８－メチルエイコサン酸と第３級アミン化合物を併用することにより損傷毛髪を修復又は抑制する毛髪化粧料（特許第５０９４２１６号、特許第４４６９８７４号、特許第４４６９８７５号、特許第４５５９３９２号）やラクトン誘導体を含有させることで毛髪のうねり、絡まりを改善する毛髪化粧料（特許第５７２６４６９号、特開２０１４－６５６８８号公報、特開２０１３－５３１１３号公報）が報告されている。しかしながら、これらに使用されている１８－メチルエイコサン酸においては、例えば特許５２５２９０５号公報で記載されている合成法は複雑であり、大量生産が難しく、入手が困難であることや大変高価格になるといった問題点があった。ラクトン誘導体においては、毛髪塗布後に熱処理をしなければ改善効果が発揮されないといった問題点があった。

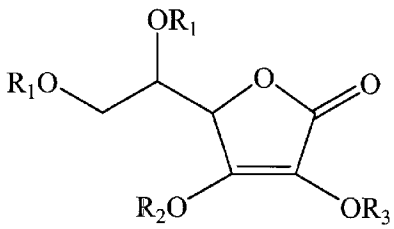
発明の概要

[0004] 本発明は、煩雑な作業や特殊な成分、高価な成分を用いずに損傷毛髪に対して優れた改善効果及びその効果を長期間持続させることのできる損傷毛髪改善剤及び損傷毛髪改善化粧料を提供することを課題とする。

[0005] 本発明者らは、損傷毛髪改善剤及びそれを含有する損傷毛髪改善化粧料について鋭意研究した結果、一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上が損傷毛髪に対して優れた改善効果を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明は、一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を主成分とする損傷毛髪改善剤に関する。

[0007] [化1]



(1)

[0008] （式中、R_1は、それぞれ独立して、水素、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基、又は炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基であり、R_2は水素、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基、又は炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基であり、R_3は水素、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基、糖残基、リン酸エステル基、又は硫酸エステル基である。さらにR_1～R_3のうち少なくとも１つは、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基である。）

[0009] また本発明は、前記損傷毛髪改善剤を含有する損傷毛髪改善化粧料に関する。

[0010] 本発明の一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を主成分とする損傷毛髪改善剤及びそれを含有する損傷毛髪改善化粧料は、損傷毛髪に塗布することで損傷毛髪の改善効果が得られ、さらに塗布後にドライヤーなどの方法で熱処理することで長時間その効果を持続することができる。

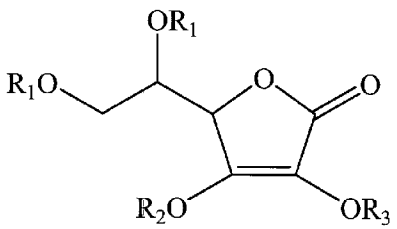
[0011] 本発明で用いる一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上は、従来からメラニン形成遅延、過酸化脂質抑制、コラーゲン形成促進による美白作用や抗老化作用など生理活性をもつため有用な成分として毛髪化粧料以外の化粧料に使用されている。本発明者らは、一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上が美白作用や抗老化作用などのほかにも損傷毛髪の表面改善に効果があることを見出したことから、本発明は、損傷毛髪に対して優れた改善効果をもつ損傷毛髪改善剤及びそれを含有する損傷毛髪改善化粧料を提供する。

[0012] 本発明に係わる一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を含有する損傷毛髪改善剤及びそれを含有する損傷毛髪改善化粧料を毛髪に塗布することで毛髪表面の疎水化が増し、毛髪が滑らかになり、さらにツヤが向上するという改善効果が得られ、その効果は熱処理をしなくとも十分に発揮される。さらに熱処理を加えることで、その改善効果は長期間持続される。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の損傷毛髪改善剤は、一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を主成分として含有する。

[0014] [化2]



(1)

[0015] （式中、R_1は、それぞれ独立して、水素、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基、又は炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基であり、R_2は水素、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基、又は炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基であり、R_3は水素、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基、糖残基、リン酸エステル基、又は硫酸エステル基である。さらにR_1～R_3のうち少なくとも１つは、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基である。）

[0016] 一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩のR_1～R_3において、直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基は、炭素数８～３６であり、好ましくは炭素数１２～２２である。さらにR_1～R_3は、少なくとも１つは炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基であり、好ましくは炭素数１２～２２の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基である。前記脂肪酸残基とは、直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除いたものであり、前記脂肪酸としては、飽和脂肪酸もしくは不飽和脂肪酸であり、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ヘキシルデカン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキジン酸、ベヘン酸などが挙げられる。さらにR_3において、糖残基は、糖から水酸基を１つ除いたものであり、またリン酸エステル基は、R_3と結合する酸素原子を含めてリン酸エステル基となる。また硫酸エステル基は、R_3と結合する酸素原子を含めて硫酸エステル基となる。

[0017] 前記Ｌ－アスコルビン酸誘導体の塩としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム等が挙げられる。

[0018] 本発明に用いる一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩は、例えば特許第３２５３７３５号公報に記載されているように合成が

容易であり、さらに毛髪化粧料以外の化粧料に広く配合されており、入手も簡単で安価である。

[0019] 前記Ｌ－アスコルビン酸誘導体及びその塩としては、特に制限はされないが、例えば、パルミチン酸アスコルビル、ステアリン酸アスコルビル、ジパルミチン酸アスコルビル、テトラパルミチン酸アスコルビル、テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル、アスコルビン酸グルコシド脂肪酸、パルミチン酸アスコルビルリン酸三ナトリウムなどが挙げられ、これらは１種又は２種以上を用いることができる。より好ましいものとしては、ジパルミチン酸アスコルビル（日光ケミカルズ株式会社製，ＮＩＫＫＯＬ　ＣＰ）、テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル（日光ケミカルズ株式会社製，ＮＩＫＫＯＬ　ＶＣ－ＩＰ）などが挙げられる。

[0020] さらに本発明で使用する一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上は、油性成分および水に溶解する特徴を有する。

[0021] 本発明で使用する一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上は、損傷毛髪改善剤としてそのままでも使用することができ、また、油性成分あるいは水へ配合され、好ましくは油性成分に配合されたものである。本発明の損傷毛髪改善剤中、一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上の油性成分あるいは水への配合量は、０．０１～１００質量％であり、好ましくは０．１～５０．０質量％であり、より好ましくは、０．５～２０質量％である。

[0022] 本発明の損傷毛髪改善剤で使用する油性成分としては特に制限はされないが、例えば、スクワラン、流動パラフィン、トリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリル、トリ２－エチルヘキサン酸グリセリル、エチルヘキサン酸セチル、セバシン酸ジエチル、パルミチン酸エチルヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、オリーブ油、杏仁油、ヒマワリ油、アルガンオイル、ホホバ油、シリコーン油、ジメチルシリコーン油などが挙げられ、これらは１種又は２種以上を用いることができる。油性成分としては、好ましくは、スクワラ

ン、トリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリル、エチルヘキサン酸セチルなどが挙げられる。

[0023] 本発明の損傷毛髪改善剤は、損傷毛髪改善化粧料として用いることができ、さらに、本発明の損傷毛髪改善剤を含有することを特徴とする損傷毛髪改善化粧料を提供する。

本発明の損傷毛髪改善剤を含有する損傷毛髪改善化粧料には、本発明の効果を損なわない範囲において、通常の毛髪化粧料に用いられる各種成分、例えば、油性成分、高級アルコール、脂肪酸、極性脂質、保湿成分、抗菌成分、粘度調整剤、紫外線吸収剤、色素、香料などを配合できる。

[0024] 例えば、油性成分としては、スクワラン、流動パラフィンなどの炭化水素油類、オリーブ油、マカデミアンナッツ油、ホホバ油などの植物油、牛脂などの動物油、トリエチルヘキサノイン、トリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリル、エチルヘキサン酸セチル、セバシン酸ジエチル、パルミチン酸エチルヘキシルなどのエステル類、ジメチルシリコーン、フェニルメチルシリコーン、シクロメチコンなどのシリコーン類などが挙げられる。

高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコールなどが挙げられる。脂肪酸としては炭素数１２以上の直鎖脂肪酸、分岐脂肪酸、不飽和脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸などが挙げられる。極性脂質としては、セラミド類、リン脂質類、コレステロール及びその誘導体、糖脂質などが挙げられる。保湿成分としては、ポリエチレングルコール、グリセリン、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸などが挙げられる。

[0025] また、本発明にかかわる損傷毛髪改善化粧料の使用用途は、特に限定されるものではないが、例えば、油系および乳化系、水系を問わず、ヘアオイル、ヘアクリーム、ヘアミルク、ヘアリキッド、ヘアローション、ヘアトニック、ヘアコンディショナー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、ヘアシャン

プー、ヘアムース、セットジェル、ポマード、チック、セットローションなどの毛髪化粧料が挙げられる。

[0026] 本発明の損傷毛髪改善剤は、任意の損傷毛髪改善化粧料に簡便に配合することが可能であり、その配合量は０．０１～１００質量％であり、好ましくは０．０５～５０．０質量％であり、より好ましくは、０．１～３０．０質量％である。

実施例

[0027] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の技術的範囲がこれらに限定されるものではない。以下の各本発明品及び比較品の配合量は質量％を示す。

[0028] 実施例１

毛髪の撥水性評価

１．実験の概要

一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩を含有する損傷毛髪改善剤における毛髪表面の撥水性評価を行った。

[0029] ２．実験方法

表１に記載のＡ～ＦのＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩と、油性成分もしくは水とを含有する各損傷毛髪改善剤を調製した。健常人毛（ビューラックス社製）の毛束を過酸化水素水とアンモニア水溶液を用いてブリーチ処理を行い、損傷毛髪の毛束を作製した。

作製した損傷毛髪毛束に各損傷毛髪改善剤を塗布し、損傷毛髪毛束全体になじませた後、一部の毛髪毛束については熱処理を行わず、もう一部の毛髪毛束についてはドライヤーの温風を５分間当て熱処理を行った。熱処理の有無に関わらず３質量％ラウリン酸硫酸ナトリウム水溶液と水で交互に毛髪毛束のすすぎ洗いを行った。これを３回繰り返したのち、タオルで毛髪毛束の水分を拭き取った。処理して得られた毛髪毛束についてその毛髪表面と水との接触角を自動接触角計（協和界面科学株式会社製，ＤｒｏｐＭａｓｔｅｒ，ＤＭ－５０１）を用いて測定した。

[0030] ３．結果

実験結果を表１に示す。一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩を含有する本発明品１－１～１－４の損傷毛髪改善剤を損傷毛髪に塗布することで、毛髪表面と水との接触角が高くなり、損傷毛髪毛束の撥水性が向上したことが確認された。正常な毛髪と水との接触角は９０°以上になることから、本発明品の損傷毛髪改善剤を塗布した損傷毛髪毛束は正常な毛髪に改善したことを意味している。本発明品の損傷毛髪改善剤は、熱処理を行わずともその撥水効果が発揮されており、さらに熱処理を加えることでその撥水効果はより発揮された。さらに、その撥水効果は損傷毛髪改善剤が水溶性、油溶性にかかわらず、Ｌ－アスコルビン酸誘導体及びその塩の脂肪酸残基の有無により発揮された。

[0031] [表1]

	本発明品				比較品			
	1－1	1－2	1－3	1－4	1－1	1－2	1－3	1－4
スクワラン	99.0	99.0	99.0				100.0	
精製水				99.0	99.0	99.0		100.0
A	1.0							
B		1.0						
C			1.0					
D				1.0				
E					1.0			
F						1.0		
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
接触角(°) 熱処理なし	110	101	98	98	70	70	81	71
接触角(°) 熱処理あり	115	108	101	105	73	72	80	70

Ａ：テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル
Ｂ：ジパルミチン酸アスコルビル
Ｃ：パルミチン酸アスコルビル
Ｄ：パルミチン酸アスコルビルリン酸三ナトリウム
Ｅ：リン酸Ｌ－アスコルビルマグネシウム
Ｆ：Ｌ－アスコルビン酸硫酸エステルニナトリウム

[0032] 実施例２

毛髪の官能評価

１．実験の概要

一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩を含有する損傷毛髪改善剤で処理した損傷毛髪毛束の官能評価を行った。

[0033] ２．実験方法

表２に記載の一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩を３質量％含有し、残部を油性成分としてスクワランを用いた各損傷毛髪改善剤（本発明品２－１～２－４）を調製した。また比較品２－１として、スクワラン（１００質量％）を用いた。健常人毛（ビューラックス社製）の毛束を過酸化水素水とアンモニア水溶液を用いてブリーチ処理を行い、損傷毛髪の毛束を作製した。作製した損傷毛髪毛束に各損傷毛髪改善剤を塗布し、損傷毛髪毛束全体になじませた後、一部の毛髪毛束については熱処理を行わず、もう一部の毛髪毛束についてはドライヤーの温風を５分間当て熱処理を行った。熱処理の有無に関わらず３質量％ラウリン酸硫酸ナトリウム水溶液と水で交互に毛髪毛束のすすぎ洗いを行った。これを３回繰り返したのち、タオルで毛髪毛束の水分を拭き取った。得られた毛髪毛束について、下記の評価基準で、社内被験者５名による官能評価を実施した。

[0034] ３．結果

実験結果を表２に示す。一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を含有する本発明品２－１～２－４の損傷毛髪改善剤を損傷毛髪に塗布することで、指通りやツヤ感、ハリ・コシなどの官能評価に改善が確認され、その効果は熱処理を行っても効果は失わずに発揮された。

[0035]

[表2]

	本発明品								比較品	
	2－1		2－2		2－3		2－4		2－1	
使用主成分	A		B		C		D		G	
熱処理	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
指通り	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	×	×
ツヤ感	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	×
まとまり	◎	◎	○	○	○	○	○	○	×	×
ぱさつき	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
ハリ･コシ	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	×	×

A：テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル
B：ジパルミチン酸アスコルビル
C：パルミチン酸アスコルビル
D：パルミチン酸アスコルビルリン酸三ナトリウム
G：スクワラン

[0036] 評価基準

損傷毛髪改善剤を塗布前の損傷毛髪と比較し、非常に改善した：◎

損傷毛髪改善剤を塗布前の損傷毛髪と比較し、改善した　：○

損傷毛髪改善剤を塗布前の損傷毛髪と比較し、やや改善した　：△

損傷毛髪改善剤を塗布前の損傷毛髪と比較し、変わらない　：×

[0037] 実施例３

損傷毛髪改善効果の持続性の確認

１．実験の概要

一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩を含有する毛髪改善剤で処理した損傷毛髪毛束の効果持続性の確認を行った。

[0038] ２．実験方法

実施例２における実験方法で、本発明品２－１～２－４、比較品２－１を用いて処理した毛髪毛束を３質量％ラウリン酸硫酸ナトリウム水溶液に浸漬させ、上下に揺らし洗浄し、その後水に浸漬させ、上下に揺らしすすぎを行った。この作業を２８回繰り返した。処理して得られた毛髪毛束についてその毛髪表面と水との接触角を自動接触角計（協和界面科学株式会社製，ＤｒｏｐＭａｓｔｅｒ，ＤＭ－５０１）を用いて測定した。

[0039] ３．結果

実験結果を表３に示す。一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を含有する本発明品の改善剤を用いて処理した毛髪毛束の毛髪表面の撥水性には持続性があることが確認され、その効果は熱処理を加えることでその効果がより長時間持続された。

[0040] [表3]

	本発明品								比較品	
	2－1		2－2		2－3		2－4		2－1	
使用主成分	A		B		C		D		G	
熱処理	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
接触角(°)	100	114	97	108	94	100	96	102	81	75

A：テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル
B：ジパルミチン酸アスコルビル
C：パルミチン酸アスコルビル
D：パルミチン酸アスコルビルリン酸三ナトリウム
G：スクワラン

[0041] 実施例４

濃度による損傷毛髪の官能評価

１．実験の概要

一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩を含有する損傷毛髪改善剤の濃度変化による損傷毛髪毛束の官能評価を行った。

[0042] ２．実験方法

表４に記載の使用成分として、一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる化合物であるテトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビルを、残部を油性成分のスクワランとして、各損傷毛髪改善剤中の使用成分濃度が、１質量％、１０質量％、５０質量％、１００質量％となるように調製した（本発明品４－１～４－４）。また比較品４－１として、スクワラン（１００質量％）を用いた。健常人毛（ビューラックス社製）の毛束を過酸化水素水とアンモニア水溶液を用いてブリーチ処理を行い、損傷毛髪の毛束を作製した。作製した損傷毛髪毛束に各損傷毛髪改善剤を塗布し、損傷毛髪毛束全体になじませた後、一部の毛髪毛束については熱処理を行わず、もう一部の毛髪毛束についてはドライヤーの温風を５分間当て熱処理

を行った。熱処理の有無に関わらず３質量％ラウリン酸硫酸ナトリウム水溶液と水で交互に毛髪毛束のすすぎ洗いを行った。これを３回繰り返したのち、タオルで毛髪毛束の水分を拭き取った。得られた毛髪毛束について、下記の評価基準で、社内被験者５名による官能評価を実施した。

[0043] ３．結果

実験結果を表４に示す。一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を含有する本発明品４－１～４－４の損傷毛髪改善剤を損傷毛髪に塗布することで、指通り、ツヤ感やハリ・コシ、まとまり感などの官能評価に改善が確認され、さらに一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩の配合量を変化させても改善効果は維持していることが確認された。また熱処理を行ってもその改善効果は失われずに発揮された。

[0044] [表4]

	本発明品								比較品	
	4-1		4-2		4-3		4-4		4-1	
使用成分配合量	1.0		10.0		50.0		100.0		0.0	
スクワラン配合量	99.0		90.0		50.0		0.0		100.0	
熱処理	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり	なし	あり
指通り	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○	×	×
ツヤ感	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×	×
まとまり	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	×	×
ぱさつき	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
ハリ･コシ	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	×

[0045] 評価基準

損傷毛髪改善剤を塗布前の損傷毛髪と比較し、非常に改善した：◎

損傷毛髪改善剤を塗布前の損傷毛髪と比較し、改善した　　：○

損傷毛髪改善剤を塗布前の損傷毛髪と比較し、やや改善した　：△

損傷毛髪改善剤を塗布前の損傷毛髪と比較し、変わらない　　：×

[0046] 以下に、本発明の一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を配合した損傷毛髪改善化粧料の応用例を示す

。配合量は質量％である。実施例５～１３は、いずれも実施例１～４の評価方法により損傷毛髪に対する改善効果が認められた。

[0047] 実施例５

ヘアオイル

テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル／スクワラン溶液（５％）	２０．０（質量％）
トリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリル	２８．０
オリーブ油	１．０
トコフェロール	１．０
香料	微量
パルミチン酸メチルヘプチル	残量
全量	１００．０

調製方法：配合原料を撹拌均一混合する。

[0048] 実施例６

ヘアオイルミスト

テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル	１．０（質量％）
スクワラン	１０．０
ミリスチン酸メチルヘプチル	５．０
香料	微量
イソドデカン	残量
全量	１００．０

調製方法：配合原料を撹拌均一混合する。

[0049] 実施例７

ヘアシャンプー

（Ａ）ジパルミチン酸アスコルビル	１．０（質量％）
ラウロイルメチルアラニンＮａ水溶液（３０％）	２０．０
ココイルメチルタウリンＮａ水溶液（３０％）	１０．０
コカミドプロピルベタイン水溶液（１５％）	２０．０

コカミドＤＥＡ	４．０
オレイン酸ポリグリセリル－１０	１．０
１，３－ブチレングリコール	３．０
フェノキシエタノール	０．７
防腐剤	適量
（Ｂ）ポリクオタニウム－１０	０．５
精製水	残量
全量	１００．０

調製方法：Ａ、Ｂ相を８０℃に加温し、それぞれ均一溶解する。さらにＡ相を撹拌しながらＢ相を加え、３０℃まで冷却する。

[0050] 実施例８

ヘアコンディショナー

（Ａ）ベヘナミドプロピルジメチルアミン	２．５（質量％）
ステアリン酸グリセリル	１．０
エチルヘキサン酸セチル	１．０
スクワラン	３．０
ステアリルアルコール	８．０
ジメチルシリコーン	６．０
防腐剤	適量
（Ｂ）パルミチン酸アスコルビルリン酸三ナトリウム	１．０
ヒドロキシエチルセルロース	０．３
プロピレングリコール	５．０
防腐剤	適量
精製水	残量
全量	１００．０

調製方法：Ａ相及びＢ相をそれぞれ８０℃に加温し均一溶解し、Ｂ相を撹拌しながらＡ相を加え撹拌して均一にする。撹拌を続けて３０℃まで冷却する。

[0051] 実施例９

インバストリートメント

（Ａ）ジパルミチン酸アスコルビル	１．０（質量％）
ステアリルアルコール	８．０
スクワラン	１０．０
防腐剤	適量
（Ｂ）ベヘントリモニウムクロリド	３．０
セトリモニウムクロリド水溶液（３０％）	３．３
ジプロピレングリコール	５．０
ヒドロキシエチルセルロース水溶液（１％）	３０．０
フェノキシエタノール	０．４
精製水	残量
全量	１００．０

調製方法：Ａ相及びＢ相を８０℃に加温し、均一溶解する。Ｂ相を撹拌しながらＡ相を添加し、撹拌を続けて３０℃まで冷却する。

[0052] 実施例１０

ヘアミルク

（Ａ）パルミチン酸アスコルビル	０．５（質量％）
テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル	０．５
トリ（カプリル酸／カプリン酸）グリセリル	２．０
エチルヘキサン酸セチル	３．０
ＰＥＧ－４０水添ヒマシ油	０．５
（Ｂ）プロパンジオール	３．０
アクリレーツ／アクリル酸アルキル（Ｃ１０－３０）クロスポリマー水溶液（１％）	４０．０
エタノール	１０．０
フェノキシエタノール	０．５
アルギニン	０．４

精製水	残量
全量	１００．０

調製方法：Ａ相及びＢ相を８０℃に加温し、均一溶解する。Ｂ相にＡ相を添加し８０℃で乳化する。撹拌を続けて３０℃まで冷却する。

[0053] 実施例１１

ヘアトリートメント

（Ａ）ステアリン酸アスコルビル	１．０（質量％）
ステアラミドプロピルジメチルアミン	２．５
ステアリン酸グリセリル	０．５
セチルアルコール	２．０
（ダイマージリノール酸／ステアリン酸／	
ヒドロキシステアリン酸）ポリグリセリル－１０	３．０
パルミチン酸イソプロピル	３．０
ラウリン酸プロピレングリコール	１．０
（Ｂ）ポリクオタニウム－１０	０．５
１，３－ブチレングリコール	１０．０
グルタミン酸	０．８
防腐剤	微量
精製水	残量
全量	１００．０

調製方法：Ａ相及びＢ相を８０℃に加温し、均一溶解する。Ｂ相にＡ相を添加し８０℃で乳化する。撹拌を続けて３０℃まで冷却する。

[0054] 実施例１２

リーブオントリートメント

（Ａ）テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル	１．０（質量％）
ベヘニルアルコール	１．０
ステアリン酸グルセリル	０．５
ステアリルアルコール	１．０

セテアリルアルコール	１．５
防腐剤	微量
（Ｂ）ペンチレングルコール	２．０
１，３－ブチレングリコール	５．０
グリセリン	１．０
防腐剤	微量
精製水	残量
全量	１００．０

調製方法：Ａ相及びＢ相を均一加温し、Ｂ相にＡ相を添加し乳化する。撹拌を続けて３０℃まで冷却する。

[0055] 実施例１３

ヘアオイル

テトラ２－ヘキシルデカン酸アスコルビル／スクワラン溶液（３０％）	３．５（質量％）
ラウリン酸メチルヘプチル	４８．０
杏仁油	２．０
トコフェロール	１．０
香料	微量
ジメチルシリコーン	残量
全量	１００．０

調製方法：配合原料を撹拌均一混合する。

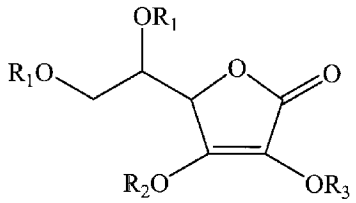
産業上の利用可能性

[0056] 本発明は、損傷毛髪に対して優れたダメージケア効果を有するため、頭髪化粧料に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるＬ－アスコルビン酸誘導体及びその塩から選ばれる１種以上を主成分とする損傷毛髪改善剤。

[化1]



(1)

（式中、R_1は、それぞれ独立して、水素、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基、又は炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基であり、R_2は水素、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基、又は炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基であり、R_3は水素、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基、糖残基、リン酸エステル基、又は硫酸エステル基である。さらにR_1～R_3のうち少なくとも１つは、炭素数８～３６の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪酸残基である。）

[請求項2] 請求項１に記載の損傷毛髪改善剤を含有することを特徴とする損傷毛髪改善化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/022838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K8/67(2006.01)i, *A61Q5/02*(2006.01)i, *A61Q5/12*(2006.01)i

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

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-78229 A (Hoyu Co., Ltd.), 30 March 1993 (30.03.1993), claim 1; paragraphs [0007] to [0008]; examples 1 to 2; comparative example 2; table 1 (Family: none)	1-2
X	JP 2013-18720 A (Kao Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claim 1; paragraphs [0008] to [0013]; examples 1 to 4, 6; tables 4 to 5 (Family: none)	1-2

☒ 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
"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
24 July 2017 (24.07.17)	01 August 2017 (01.08.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/022838

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-510523 A (Beiersdorf AG.), 13 October 1998 (13.10.1998), example 14 & US 2002/0142012 A1 paragraph [0070]; example 15 & WO 1996/018380 A1 & EP 0716847 A1	2
A	JP 2010-235570 A (Shiseido Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraph [0030] (Family: none)	1-2
A	JP 2001-354522 A (Daiichi Pharmaceutical Co., Ltd.), 25 December 2001 (25.12.2001), claims 1, 3 to 5; examples (Family: none)	1-2
A	JP 61-183206 A (Lion Corp.), 15 August 1986 (15.08.1986), claims; table 1 (Family: none)	1-2
A	JP 62-142108 A (Yugen Kaisha Aikusu Laboratory Sangyo), 25 June 1987 (25.06.1987), claims; examples (Family: none)	1-2
A	JP 2003-40747 A (Hoyu Co., Ltd.), 13 February 2003 (13.02.2003), claim 1; examples (Family: none)	1-2
A	JP 2014-152168 A (Kabushiki Kaisha Look), 25 August 2014 (25.08.2014), claim 1; examples (Family: none)	1-2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２２８３８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/67(2006.01)i, A61Q5/02(2006.01)i, A61Q5/12(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.　A61K8/00-8/99, A61Q1/00-90/00

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

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 5-78229 A（ホーユー株式会社）1993.03.30, 請求項1,[0007]-[0008],実施例1-2,比較例2,表1（ファミリーなし）	1-2
X	JP 2013-18720 A（花王株式会社）2013.01.31, 請求項1,[0008]-[0013],実施例1-4,6,表4-5（ファミリーなし）	1-2
X	JP 10-510523 A（バイヤースドルフ・アクチエンゲゼルシヤフト）1998.10.13, 実施例14 & US 2002/0142012 A1,[0070],実施例15 & WO 1996/018380 A1 & EP 0716847 A1	2

☑　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」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	国際調査報告の発送日
２４．０７．２０１７	０１．０８．２０１７

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）　４Ｄ　５３７５
松村　真里
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

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 2010-235570 A（株式会社資生堂）2010.10.21, [0030]（ファミリーなし）	1-2
A	JP 2001-354522 A（第一製薬株式会社）2001.12.25, 請求項1,3-5,実施例（ファミリーなし）	1-2
A	JP 61-183206 A（ライオン株式会社）1986.08.15, 特許請求の範囲、表１（ファミリーなし）	1-2
A	JP 62-142108 A（有限会社アイクス・ラボラトリ産業） 1987.06.25, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-2
A	JP 2003-40747 A（ホーユー株式会社）2003.02.13, 請求項1,実施例（ファミリーなし）	1-2
A	JP 2014-152168 A（株式会社ルック）2014.08.25, 請求項1,実施例（ファミリーなし）	1-2