

(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
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/143484 A1

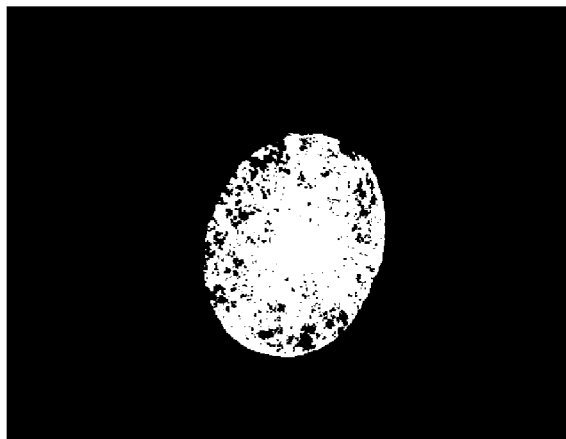
- (51) 国際特許分類:
A61K 8/64 (2006.01) A61Q 5/02 (2006.01)
A61Q 5/00 (2006.01) A61Q 5/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057724
- (22) 国際出願日: 2010年4月30日(30.04.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-141704 2009年6月12日(12.06.2009) JP
特願 2010-005356 2010年1月13日(13.01.2010) JP
特願 2010-005357 2010年1月13日(13.01.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ミルボン(Milbon Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5340015 大阪府大阪市都島区善源寺町2丁目3番35号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉田 正人(YOSHIDA Masato) [JP/JP]; 〒5340015 大阪府大阪市都島区善源寺町2丁目3番35号 株式会社ミルボン内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号 富士興業西元町ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HAIR TREATMENT AGENT AND STARTING MATERIAL FOR HAIR TREATMENT AGENT

(54) 発明の名称: 毛髪処理剤及び毛髪処理剤用原料

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a hair treatment agent in which a peptide that comprises a group having a unit represented by the following formula (I) as a side chain group is blended. -S-S-(CH₂)_nCOO- (I) (In formula (I), n represents 1 or 2.) The side chain group in the peptide is preferably composed of one or more members selected from among carboxymethyl disulfide groups, salts of carboxymethyl disulfide groups, carboxyethyl disulfide groups and salts of carboxyethyl disulfide groups. The molecular weight of the peptide is preferably less than 40,000. The peptide preferably has hair permeability.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/143484 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

下記式(1)で表される単位を有する基を側鎖基として備えるペプチドを配合した毛髪処理剤。 -S-S-
(CH₂)_nCOO⁻ (1)(式(1)中、nは1又は2である。) 前記ペプチドにおける側鎖基は、カルボキシ
メチルジスルフィド基、カルボキシメチルジスルフィド基の塩、カルボキシエチルジスルフィド基及び
カルボキシエチルジスルフィド基の塩から選択された一種又は二種以上であることが好ましい。前記ペ
プチドの分子量範囲は4000未満が好ましい。前記ペプチドは毛髪浸透性を有するものが好まし
い。

明 細 書

発明の名称：毛髪処理剤及び毛髪処理剤用原料

技術分野

[0001] 本発明は、毛髪のヘアケア処理、パーマ処理、カラーリング処理、ブリーチ処理等で用いられる毛髪処理剤、及びこの毛髪処理剤の製造に用いられる毛髪処理剤用原料に関するものである。

背景技術

[0002] ブラッシング、ハンドドライヤー、熱アイロンなどによる物理的処理、及びカラーリング処理、パーマ処理などの化学的処理は、毛髪に損傷を与える。損傷した毛髪は、損傷を受ける前に比して、毛髪の感触（例えば、はり、こし、柔らかさ）、外観（例えば、艶、まとまり）、強度（例えば、引張り強度）などの毛髪特性が悪化したものとなる。毛髪特性の向上又は毛髪特性の悪化抑制のためには、天然物由来のペプチド及びエステル基等の変性基を導入した変性ペプチドから適宜選定したものを毛髪処理剤に配合することが知られている。

[0003] 上述の通り、適宜に選定した変性ペプチドを毛髪処理剤に配合すれば、毛髪特性の向上又は毛髪特性の悪化抑制が可能なが知られており、その配合に適した変性ペプチドの探求が続けられている。

[0004] なお、特開平7-126296号公報には変性ペプチドの一種が開示されており、その変性ペプチドは、蛋白質のジスルフィド基（ $-S-S-$ ）をカルボキシメチルジスルフィド基（ $-S-S-CH_2COOH$ ）に変換して得られる水溶性のものである。そして、特開平7-126296号公報には、その変性ペプチドの具体的利用態様として、この変性ペプチドからフィルムを形成することが開示されているが、毛髪処理剤については意図されていない。

発明の概要

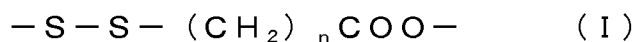
発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記事情に鑑み、損傷した毛髪の初期弾性率の向上、又は、毛髪の初期弾性率の悪化を抑制できる毛髪処理剤及びその原料の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、毛髪の初期弾性率に着目しつつ毛髪処理剤の検討を重ねた結果、所定の側鎖基を備えるペプチドを配合した水で毛髪を処理すれば毛髪の初期弾性率が向上する知見を得た。この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明に係る毛髪処理剤は、下記式（I）で表される単位を有する基を側鎖基として備えるペプチドを配合したことを特徴とする。



（式（I）中、nは1又は2である。）

[0008] ここで、本発明における「ペプチド」とは、2個以上のアミノ酸がペプチド結合によって結合したものであり、ケラチン蛋白質やコラーゲン蛋白質などの蛋白質もペプチドに該当する。

[0009] 前記ペプチドにおける側鎖基は、カルボキシメチルジスルフィド基、カルボキシメチルジスルフィド基の塩、カルボキシエチルジスルフィド基及びカルボキシエチルジスルフィド基の塩から選択された一種又は二種以上であると良い。

[0010] 前記ペプチドの分子量範囲は40000未満が好ましく、20000以下がより好ましい。本発明におけるペプチドが分子量範囲40000未満であれば、毛髪の初期弾性率の向上又は悪化抑制に有利となるだけでなく、毛髪の破断強度の向上又は悪化抑制にも有利となる。

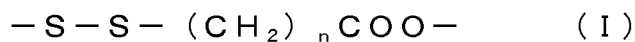
[0011] 前記ペプチドは、毛髪浸透性を有するものが好ましい。この毛髪浸透性を有しているペプチドであれば、毛髪の初期弾性率及び破断強度の向上又は悪化抑制作用がより良好になる。

[0012] 前記ペプチドの中でも高分子量のものの分子量範囲は、例えば40000以上67000以下であり、49000以上64000以下でも良い。この

ような分子量範囲のペプチドを配合しても、上述の毛髪の初期弾性率の向上又は悪化抑制が効果的に奏する。

[0013] 本発明に係る毛髪処理剤は、ヘアケア剤、パーマ剤、カラーリング剤、ブリーチ剤又はスタイリング剤として用いられる。

[0014] 本発明に係る毛髪処理剤は、例えば、下記式（I）で表される単位を有する基を側鎖基として備えるペプチドを水等の溶媒に溶解させた毛髪処理剤用原料を用いて製造される。



（式（I）中、 n は1又は2である。）

発明の効果

[0015] 所定のペプチドを配合した本発明に係る毛髪処理剤によれば、毛髪の初期弾性率の向上又は悪化抑制を実現できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] ペプチドが内部に浸透した毛髪の蛍光顕微鏡観察写真

[図2] ペプチドが内部に浸透しなかった毛髪の蛍光顕微鏡観察写真

[図3] 実施例の毛髪処理剤に配合したCADペプチド（1a）のMALDI-TOFMS分析チャート

[図4] 実施例の毛髪処理剤に配合したCADペプチド（3）のSodium Dodecyl Sulfate-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法（SDS-PAGE法）による電気泳動ゲル写真

[図5] 実施例の毛髪処理剤に配合したCADペプチド（3）のSodium Dodecyl Sulfate-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法（SDS-PAGE法）における分子量マーカーの検量線を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0017] 本発明を実施形態に基づき以下に説明する。

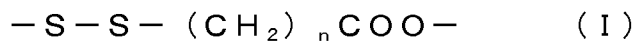
本実施形態に係る毛髪処理剤は、所定の側鎖基を備えるペプチド（以下、「所定の側鎖基を備えるペプチド」を「CADペプチド」と称する。）を配合したものである。

[0018] (CADペプチド)

CADペプチドは、複数のアミノ酸のペプチド結合によって形成された主鎖と、この主鎖に結合する側鎖基を有する。

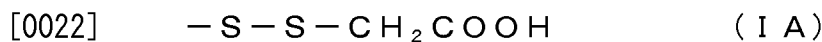
[0019] CADペプチドの主鎖は、特に限定されない。この主鎖の例としては、システインを構成アミノ酸の一種としているペプチドの主鎖と同じものが挙げられる。また、システインを構成アミノ酸の一種としているペプチドの例としては、ケラチン、カゼインが挙げられる。このケラチンは、天然物由来のペプチドの中でもシステイン比率が高いものとして知られており、当該CADペプチドが効率よく得られる原料となる。かかる観点から、CADペプチドの主鎖はケラチンの主鎖と同じものが好適である。

[0020] CADペプチドの側鎖基は下記式 (I) で表される単位を有する基であり、この側鎖基において、ジスルフィド基はCADペプチドの主鎖側に配置する。この側鎖基は、CADペプチドに複数存在することが好ましい。なお、下記式 (I) で表される基は、解離 (イオン化) してカルボキシラートアニオンとなった場合には、カルボキシラートアルキルジスルフィド基と称される。



(式 (I) 中、n は 1 又は 2 である。)

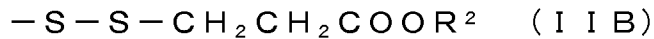
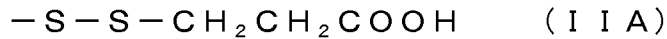
[0021] 上記側鎖基が有する化学構造単位として好適なものは、下記式 (IA) で表されるカルボキシメチルジスルフィド基、下記式 (IB) 又は (IC) で表されるカルボキシメチルジスルフィド基の塩、下記式 (IIA) で表されるカルボキシエチルジスルフィド基、及び、下記式 (IIB) 又は (IIC) で表されるカルボキシエチルジスルフィド基の塩から選択された一種又は二種以上である。



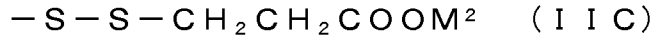
(R¹ は、NH₄ などのアンモニウムを表す。)



(M¹は、Na、Kなどの金属原子を表す。)

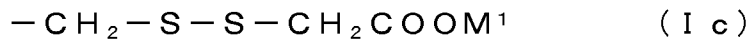
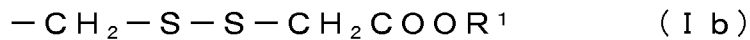
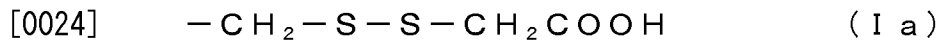


(R²は、NH₄などのアンモニウムを表す。)



(M²は、Na、Kなどの金属原子を表す。)

[0023] 上記側鎖基として好ましい基は、下記式 (I a)、(I b)、(I c)、(I I a)、(I I b)、及び (I I c) から選択された一種又は二種以上である (下記式におけるR¹、M¹、R²、M²は、上記と同じである。)



[0025] 上記側鎖基を2以上有するCADペプチドを配合した毛髪処理剤で毛髪を処理すれば、毛髪を構成しているメルカプト基間がCADペプチドを介して架橋されると考えられる。また、その架橋以外に、CADペプチドにおける1個の側鎖基のみが毛髪のメルカプト基と反応することや、この1個の側鎖基のみが毛髪のメルカプト基と反応したCADペプチドと他のCADペプチドとの重合反応又は毛髪内でのCADペプチド同士の重合反応も考えられる。これらの架橋、反応は、次の(1)又は(2)を実現すると推測される。

(1) 毛髪の初期弾性率の向上又は悪化抑制。

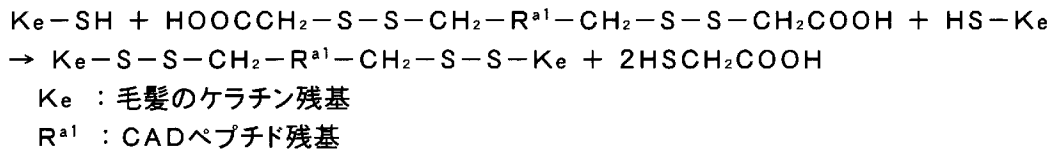
(2) 毛髪の初期弾性率の向上又は悪化抑制と、毛髪の破断強度の向上又は悪化抑制。

上記(1)及び(2)が示すのは、CADペプチドを配合した毛髪処理剤を、損傷を受けることでメルカプト基が増加した毛髪に対して用いるのが好適とのことである。

[0026] 以下、一对のメルカプト基間のCADペプチドを介した架橋機構を詳説する。

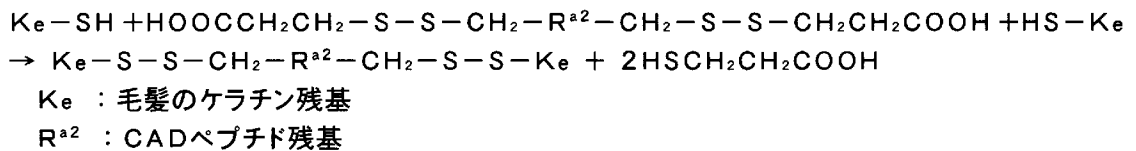
[0027] 毛髪におけるメルカプト基間のCADペプチドを介した架橋機構を、2個の $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$ を側鎖基として有するCADペプチドを例にして表せば、次の通りである。

[0028] [化1]



[0029] また、毛髪における一对のメルカプト基間のCADペプチドを介した架橋機構を、2個の $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ を側鎖基として有するCADペプチドを例にして表せば、次の通りである。

[0030] [化2]



[0031] 本実施形態におけるCADペプチドの分子量は、特に限定されない。分子量範囲に基づいてCADペプチドを便宜上大別すれば、分子量範囲40000未満のCADペプチドと、分子量範囲40000以上67000以下のCADペプチドとに分けられる。

[0032] 分子量範囲40000未満のCADペプチドを配合した毛髪処理剤であれば、損傷した毛髪の初期弾性率及び破断強度の向上又は悪化抑制を行える。CADペプチドの分子量が小さいほど、毛髪の初期弾性率及び破断強度の向上又は悪化抑制に有利なので、本実施形態におけるCADペプチドの分子量範囲は、20000以下が好ましく、10000以下がより好ましく、5000以下が更に好ましい。CADペプチドの分子量範囲の下限値は、特に限定されないが、例えば500である。

- [0033] CADペプチドの分子量範囲が40000未満であることは、マトリック
ス支援レーザー脱離イオン化法（MALDI法）を採用した飛行時間型質量
分析（TOFMS）による m/z ピークをCADペプチドの分子量とみなし
、この分子量範囲から確認できる。
- [0034] 本実施形態に係るCADペプチドは、上記TOFMSの結果において最も
高い強度のピークが m/z 20000以下で確認されるものが好ましく、 m
 $/z$ 10000以下で確認されるものがより好ましく、 m/z 5000以下
で確認されるものが特に好ましい。最も高い強度のピークの下限值は、特に
限定されないが、例えば m/z 500である。
- [0035] CADペプチドが毛髪浸透性（毛髪内部への浸透性）を有していれば、毛
髪内部への上記架橋等の作用を奏することになるから、本実施形態における
CADペプチドは、毛髪浸透性を有するものが好適である。
- [0036] CADペプチドが毛髪浸透性を有していることは、次の（1）～（4）の
手順に従って確認することができる。（1）CADペプチド水溶液に、FT
SC-MESを添加する。そのFTSC-MESは、次の通り調製する。1
．065質量部の2-（N-Morpholino）ethanesulf
onic Acid（MES）を40質量部の水に溶解させた液に、0.2
M-NaOH水溶液を滴下することにより、pH5.5のMES水溶液を調
製し、MES水溶液中に、0.00042質量部の蛍光色素Fluores
cein-5-thiosemicarbazide（FTSC）を溶解さ
せ、水を加えて全量約50質量部とすることでFTSC-MESが調製され
る。（2）FTSC-MES添加後のCADペプチド水溶液にバージン毛髪
を10分間浸漬後、その毛髪を水洗し、室温で乾燥させる。（3）乾燥後の
毛髪をマイクロトームで切断する。（4）毛髪の切断面を蛍光顕微鏡観察（励
起光波長：340nm）する。前記（4）の手順の蛍光顕微鏡観察において
キューティクルよりも内側に蛍光を確認できれば、CADペプチドの毛髪浸
透性を確認できたことになる。図1は、上記（1）～（4）の手順に従った
蛍光顕微鏡観察写真であり、毛髪内部での蛍光、つまりCADペプチドの毛

髪浸透性を確認できる。一方、図2は、CADペプチドを配合せずに上記（1）～（4）の手順を行った蛍光顕微鏡観察写真を示し、毛髪の表層にのみ蛍光、つまりCADペプチドが配合されないために毛髪浸透性を有しないことを確認できる。これは、図2の蛍光顕微鏡観察写真が毛髪内部の蛍光を確認できなかったのは、蛍光物質だけをバージン毛髪の内部に浸透させても、バージン毛髪の内部には化学的損傷が無いがために、後の水洗において蛍光物質がバージン毛髪外部に流出するからである。

[0037] 分子量範囲40000以上67000以下のCADペプチドを配合した毛髪処理剤であれば、損傷した毛髪の初期弾性率の向上又は悪化抑制を行える。CADペプチドの分子量範囲は、49000以上64000以下でも良い。

[0038] CADペプチドの分子量範囲が40000以上67000以下であることは、Sodium Dodecyl Sulfate-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法（SDS-PAGE法）によるCADペプチドのバンドと分子量マーカーのバンドとの相対距離から算出した分子量をCADペプチドの分子量とみなし、この分子量範囲から確認することができる。

[0039] 本実施形態に係る毛髪処理剤におけるCADペプチド配合量の下限は、特に限定されないが、0.01質量%が良く、0.05質量%が好ましく、0.10質量%がより好ましい。一方のCADペプチド配合量の上限も、特に限定されないが、多量配合によるコスト上昇を抑制する観点から、15質量%が良く、10質量%が好ましく、5質量%がより好ましく、3質量%が更に好ましい。

[0040] なお、毛髪処理剤に分子量範囲が40000未満のCADペプチドを配合するのであれば、分子量範囲が40000未満のCADペプチド以外のCADペプチド、例えば40000以上67000以下のCADペプチドを更に配合しても良い。また、分子量範囲が40000以上67000以下のCADペプチドを配合するのであれば、分子量範囲が40000以上67000以下以外のCADペプチド、例えば40000未満のCADペプチドを更に

配合しても良い。

[0041] (分子量範囲40000未満のCADペプチドの製造方法)

分子量範囲40000未満のCADペプチドを製造するための方法としては、例えば、以下に説明する製造方法(A)、(B)及び(C)が挙げられる。

[0042] [製造方法(A)]

製造方法(A)は、蛋白質のジスルフィド基をメルカプト基に変換する還元工程；その還元工程で蛋白質分子に生じたメルカプト基と、メルカプトアルキルカルボン酸のメルカプト基及び／又はメルカプトアルキルカルボン酸塩のメルカプト基とで、上記式(I)で表される単位を形成させる変性工程；変性工程での処理で得られた上記式(I)で表される単位が導入された蛋白質を加水分解する加水分解工程；を備える。

[0043] 還元工程では、蛋白質を含む製造原料、水及び還元剤を混合することにより、蛋白質が有するジスルフィド基(—S—S—)を2つのメルカプト基(—SH HS—)に還元する。

[0044] 製造原料としては、ケラチンを構成蛋白質として含む羊毛(メリノ種羊毛、リンカーン種羊毛等)、人毛、獣毛、羽毛、爪などが挙げられる。中でも、安価かつ安定的に入手するために、羊毛を原料とすることが好ましい。製造原料については、殺菌、脱脂、洗浄、切断、粉碎及び乾燥を適宜に組み合わせて、予め処理すると良い。

[0045] 水の量は、特に限定されないが、例えば、製造原料1質量部に対して、20質量部以上200質量部以下であるとよい。水の量を上記範囲とすることにより、還元反応が良好に行われる。

[0046] 本還元における蛋白質の還元では、アルカリ性液中で、蛋白質におけるジスルフィド結合を一種又は二種以上の還元剤により還元することでメルカプト基を生成させる。

[0047] このようなジスルフィド結合の還元における反応系をアルカリ性にするための化合物(アルカリ性化合物)は、水に添加することで、その水をアルカ

り性にするものである。このアルカリ性化合物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等が挙げられ、その他にモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、アルギニン、リジン等の塩基性アミノ酸や、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム等も挙げられる。中でも、蛋白質の還元を安価かつ効率良く行う観点から、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましく、水酸化ナトリウムが特に好ましい。アルカリ性化合物は、一種又は二種以上が用いられる。

[0048] 前記アルカリ性化合物の混合量は、特に限定はされないが、還元反応系のpHを下記範囲に調整するよう配合するとよい。そのpHの下限としては、9が好ましく、10が特に好ましい。一方、pHの上限としては、13が良く、12が好ましく、11が特に好ましい。pHが上記下限以上となるように調整することで、蛋白質の還元を効率良く行える。一方、pHが上記の上限以下となるように調整することで、蛋白質分子の主鎖切断を抑制できる。

[0049] 還元剤としては、メルカプトアルキルカルボン酸及び／又はその塩が用いられる。また還元剤として、メルカプトアルキルカルボン酸及び／又はその塩に加え、他の任意の化合物を用いてもよい。そのような任意の還元剤の例としては、チオ乳酸及び／又はその塩、ジチオスレイトール、2-メルカプトエタノール、グルタチオン、チオ尿素等が挙げられる。これらの任意の還元剤は、一種又は二種以上のものを使用することができる。

[0050] 前記メルカプトアルキルカルボン酸及び／又はその塩は、変性工程において上記式(I)で表される単位を形成させる変性剤にもなる。このメルカプトアルキルカルボン酸及び／又はその塩としては、チオグリコール酸、チオグリコール酸塩、3-メルカプトプロピオン酸、及び3-メルカプトプロピオン酸塩から選択される一種又は二種以上が使用される。チオグリコール酸塩としては、例えばチオグリコール酸ナトリウム、チオグリコール酸カリウム、チオグリコール酸リチウム、チオグリコール酸アンモニウムが挙げられる。中でも、カルボキシラトメチルジスルフィド基の形成を効率良く行える

点から、チオグリコール酸ナトリウム及びチオグリコール酸カリウムが好ましく、チオグリコール酸ナトリウムがより好ましい。また、3-メルカプトプロピオン酸塩としては、例えば、3-メルカプトプロピオン酸ナトリウム、3-メルカプトプロピオン酸カリウム、3-メルカプトプロピオン酸リチウム、3-メルカプトプロピオン酸アンモニウムが挙げられる。中でも、カルボキシラトエチルジスルフィド基の形成を効率良く行える点から、3-メルカプトプロピオン酸ナトリウム及び3-メルカプトプロピオン酸カリウムが好ましく、3-メルカプトプロピオン酸ナトリウムがより好ましい。

[0051] 前記メルカプトアルキルカルボン酸及びその塩の使用量としては、製造原料1gを基準として、0.0050モル以上0.02モル以下が好ましく、0.0075モル以上0.01モル以下が特に好ましい。また、その使用量は、製造原料、水及び還元剤の合計容量を基準として、0.10mol/L以上0.40mol/L以下が好ましく、0.15mol/L以上0.25mol/L以下が特に好ましい。かかるメルカプトアルキルカルボン酸及びその塩の使用量を上記範囲とすることにより、蛋白質の還元反応の進行が良好になる。

[0052] 還元工程における反応系の温度下限としては、20°Cが好ましく、30°Cがより好ましく、40°Cがさらに好ましい。一方、上記温度上限としては、60°Cが好ましい。上記温度下限より低いと、蛋白質のジスルフィド基をメルカプト基に変換するための還元の時間が長くなり、十分な還元を実行できない虞がある。一方、上記温度上限を超えると、蛋白質分子の主鎖が切断されることがある。還元反応系の設定時間は、その温度が低いほど長時間に設定され、同温度が高いほど短時間に設定される。その設定時間としては、例えば20分以上120分以下である。

[0053] 変性工程では、還元工程で得られた液に酸及び酸化剤を混合することにより、蛋白質に上記式(I)で表される単位を導入する。なお、酸の混合は、酸化剤の混合前、酸化剤の混合後及び酸化剤の混合と同時のいずれであっても良い。

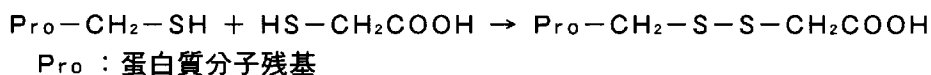
- [0054] 酸は、変性工程における反応系のpHを低下させ、蛋白質に上記式（I）で表される単位を十分に導入させるために使用される。この酸は、一種又は二種以上のものが使用される。
- [0055] 酸としては、例えば、クエン酸、乳酸、コハク酸、酢酸等の有機酸；塩酸等の無機酸が挙げられる。酢酸を用いれば、CADペプチドからの特異臭が問題になることがあるが、クエン酸等を用いれば、その特異臭を抑制することができる。
- [0056] 酸の混合量としては、特に限定されないが、変性工程における反応系のpHを下記範囲に調整するよう配合するとよい。最終的なpHとしては、5以上9以下が好ましく、6以上8以下が特に好ましい。このようにケラチン混合液の最終的なpHを前記範囲に調整することで、蛋白質への上記式（I）で表される単位の導入を促進できると同時に、蛋白質のメルカプト基同士によるジスルフィド基生成を抑制できる。なお、反応系におけるpHが局所的に低下すると、蛋白質のメルカプト基同士がジスルフィド基になるおそれが大きくなるため、反応系に酸を徐々に混合することが好ましい。
- [0057] 酸を混合するときの反応系における温度としては、10℃以上60℃以下が好ましく、20℃以上40℃以下が特に好ましい。この温度範囲に制御することで、副生成物であるシスチンモノオキシド等の生成を抑制できる。酸の混合が終了した後の放置時間は、例えば1時間以上48時間以内である。この放置時間であれば、上記式（I）で表される単位の導入が十分となる。
- [0058] 前記酸化剤は、蛋白質への上記式（I）で表される単位の導入を促進するために使用される。一種又は二種以上の酸化剤を使用すると良い。
- [0059] 酸化剤としては、例えば、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、過酸化水素等が挙げられる。
- [0060] 酸化剤の使用量は、特に限定されないが、製造原料1gを基準として、0.001モル以上0.02モル以下が好ましく、酸化剤が混合される液の容量を基準として、0.02mol/L以上1mol/L以下が好ましい。酸化剤の使用量が上記上限よりも多いと、副生成物であるシスチンモノオキシ

ド、シスチンジオキシド、システイン酸が生成するおそれがある。一方、酸化剤の使用量が上記下限よりも少ないと、上記式（I）で表される単位の導入が不十分となるおそれがある。酸化剤の混合では、液中の酸化剤濃度が局部的に高くなることを避けるため、1 mol/L以上5 mol/L以下程度の酸化剤水溶液を、例えば30分以上6時間以内かけて徐々に混合すると良い。

[0061] 酸化剤を混合する際の温度は、特に限定されないが、例えば還元工程での温度以下に設定される。

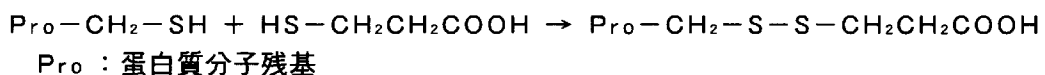
[0062] 変性工程を経ることで、蛋白質に上記式（I）で表される単位が導入される。例えば、製造原料として羊毛を使用し、還元剤としてチオグリコール酸を使用した場合、上記式（I）で表される単位の一つであるカルボキシメチルジスルフィド基が蛋白質分子に導入される機構は、次の通りである。

[0063] [化3]



[0064] また、製造原料として羊毛を使用し、還元剤として3-メルカプトプロピオン酸を使用した場合、上記式（I）で表される単位の一つであるカルボキシエチルジスルフィド基が蛋白質分子に導入される機構は、次の通りである。

[0065] [化4]



[0066] 変性工程での処理により上記式（I）で表される単位が導入された蛋白質は、水に溶解する蛋白質と水に不溶の蛋白質とを含む。これら蛋白質を含む液については、必要に応じてイオン交換や電気透析等による脱塩等を行うと良い。

[0067] 加水分解工程では、変性工程での処理で得られた上記式（I）で表される単位が導入された水に溶解する蛋白質及び水に不溶の蛋白質を加水分解する

。その加水分解には、(a 1) 酵素による加水分解、(a 2) 酸による加水分解、(a 3) アルカリによる加水分解等の公知の加水分解方法がある。アルカリによる加水分解方法(a 3)では、蛋白質に導入した上記式(I)で表される単位の β 脱離反応が進行する虞があるので、加水分解方法(a 1)～(a 3)のうち、酵素又は酸による加水分解が好ましく、酵素による方法がより好ましい。

[0068] (a 1) 酵素による加水分解

酵素としては、例えば、ペプシン、プロテアーゼA、プロテアーゼBなどの酸性蛋白質分解酵素；パパイン、プロメライン、サーモライシン、プロナーゼ、トリプシン、キモトリプシンなどの中性蛋白質分解酵素等が挙げられる。また、市販されている蛋白質分解酵素としては、例えば、大和化学工業社製の「プロテライザーA」が挙げられる。加水分解時のpHは、酸性蛋白質分解酵素の場合には1以上3以下に調整すると良く、中性蛋白質分解酵素の場合には5以上9以下に調整すると良い。加水分解時の反応温度は30℃以上60℃以下が良く、反応時間は10分以上24時間以内が良い(反応時間を長くするほど、より低分子のCADペプチドを製造できる。)。加水分解を停止させるには、温度を70℃以上にして酵素を失活させると良い。

[0069] (a 2) 酸による加水分解

酸としては、例えば塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、臭化水素酸等の無機酸；及び蟻酸、シュウ酸等の有機酸が挙げられる。この加水分解の条件は、例えば、pH4以下、反応温度40℃以上100℃以下、反応時間2時間以上24時間以内である(反応時間を長くするほど、より低分子のCADペプチドを製造できる。)

[0070] (a 3) アルカリによる加水分解

アルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム等が挙げられる。この加水分解の条件は、例えば、反応系の全質量に対して、アルカリ1質量%以上20質量%以

下、反応温度 15°C以上 100°C以下、反応時間 30分以上 24時間以内である（反応時間を長くするほど、より低分子のCADペプチドを製造できる。）。

[0071] 加水分解工程での処理により、分子量範囲40000未満のCADペプチドが溶解した液が得られる。この液に含まれている固形分を分離する必要があるときには、濾過、遠心分離、圧搾分離、沈降分離、浮上分離等公知の固液分離手段で分離すると良い。また、分子量範囲40000未満のCADペプチドを固形状にする必要がある場合には、（1）CADペプチド溶液の凍結乾燥、（2）CADペプチド溶液の噴霧乾燥、（3）CADペプチド溶液がpHを2.5から4.0程度になるように酸を添加することによるCADペプチド沈殿物生成、などの方法を採用すると良い（CADペプチドの分子量が小さくなる程、前記（3）の方法ではCADペプチド沈殿物が生成し難くなる。）。回収した固形状のCADペプチドについては、水や酸性水溶液による洗浄、乾燥等を、必要に応じて行うと良い。

[0072] [製造方法（B）]

製造方法（B）は、製造方法（A）と同様の還元工程及び変性工程で得られた水に不溶の蛋白質を、分離し、加水分解工程で処理する方法である。水に不溶の蛋白質は、公知の固液分離手段で回収でき、製造方法（B）における加水分解工程は、製造方法（A）における加水分解工程と同じである。また、固形状のCADペプチドを得る手段は、製造方法（A）の手段を採用すると良い。

[0073] なお、マイクロフィブリルとこれよりも硫黄含量が多いマトリックスとが羊毛の構成ケラチンとなっているところ、製造方法（B）における加水分解工程では、マイクロフィブリル由来の水溶性蛋白質を主たる加水分解対象としておらず、マトリックス由来の不溶性蛋白質を主たる加水分解対象とする。すなわち、製造方法（B）は、硫黄含量が多いCADペプチドの製造に適する。

[0074] [製造方法（C）]

製造方法（C）は、製造方法（A）と同様の還元工程及び変性工程で得られた水に溶解する蛋白質を、分離し、加水分解工程で処理する方法である。水に溶解する蛋白質は、公知の固液分離手段で回収でき、製造方法（C）における加水分解工程は、製造方法（A）における加水分解工程と同じである。また、固形状のCADペプチドを得る手段は、製造方法（A）の手段を採用すると良い。

[0075] （分子量範囲40000以上67000以下のCADペプチドの製造方法）

分子量範囲40000以上67000以下のCADペプチドを製造するための方法としては、例えば、上記製造方法（C）の加水分解工程を省略した方法が挙げられる。

[0076] （毛髪処理剤）

本実施形態に係る毛髪処理剤は、特に限定されず、ヘアケア剤、パーマ剤、カラーリング剤、ブリーチ剤、スタイリング剤等である。

[0077] 「ヘアケア剤」とは、毛髪の手入れ、手当等を行うために用いられる毛髪処理剤である。ヘアケア剤としては、例えばシャンプー、リンス、コンディショナー、トリートメント（例えば、洗い流さないトリートメント、洗い流すトリートメント、整髪兼用トリートメント、多剤式トリートメントの一構成剤、パーマの前処理のためのトリートメント、パーマの後処理のためのトリートメント、カラーリングの前処理のためのトリートメント、カラーリングの後処理のためのトリートメント、ブリーチの前処理のためのトリートメント、ブリーチの後処理のためのトリートメント）が挙げられる。「パーマ剤」とは、還元反応、酸化反応等の化学反応を利用して毛髪形状を変化させるために用いられる毛髪処理剤である。パーマ剤としては、例えば毛髪をウェーブ状に形成するためのウェーブ剤、ウェーブ状等の毛髪を直毛に近づけるためのストレート剤が挙げられ、1剤式パーマ剤、2剤式パーマ剤の還元剤が配合された第1剤及び2剤式パーマ剤の酸化剤が配合された第2剤のいずれも本実施形態に係る毛髪処理剤に該当する。「カラーリング剤」とは

、毛髪を着色するために用いられる毛髪処理剤である。カラーリング剤としては、例えば直接染料が配合された染毛料、毛髪の染毛時に反応が必要になる反応型染料が配合された染毛剤、毛髪への着色を一時的に施す毛髪着色料が挙げられる。「ブリーチ剤」とは、毛髪の色素を脱色させるために用いられる毛髪処理剤である。「スタイリング剤」とは、髪型を一時的に保持するために用いられる毛髪処理剤である。

[0078] 毛髪処理剤の使用時の剤型は、特に限定されず、例えば液状、乳液状、ローション状、クリーム状、ワックス状、ゲル状、固形状、フォーム状（泡状）、霧状が挙げられる。

[0079] CADペプチドが配合されていれば、本実施形態の毛髪処理剤に該当する。例えば、公知の毛髪処理剤の追加配合原料としてCADペプチドを配合した毛髪処理剤、及び公知の毛髪処理剤の配合原料の代替原料としてCADペプチドを配合した毛髪処理剤は、本実施形態の毛髪処理剤に該当する。

[0080] 当該毛髪処理剤に配合される上記ペプチド以外の原料としては、毛髪処理剤の用途に応じて適宜に選定される公知の原料を採用することができる。その公知の毛髪処理剤原料としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤、アルコール、多価アルコール、糖類、油脂、エステル油、脂肪酸、炭化水素、ロウ、シリコーン、合成高分子化合物、半合成高分子化合物、天然高分子化合物がある。また、他の公知の毛髪処理剤原料としては、蛋白、アミノ酸、動植物抽出物、微生物由来物、無機化合物、香料、防腐剤、金属イオン封鎖剤、紫外線吸収剤、色素、還元剤、酸化剤、染料、顔料などである。

[0081] アニオン界面活性剤としては、例えば脂肪酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、脂肪酸アミドエーテルカルボン酸塩、脂肪酸アミドエーテルカルボン酸、アシル乳酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、アシルイセチオン酸塩、アルキルグリシジルエーテルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルスルホ酢酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸

塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルアリールエーテル硫酸塩、脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩、脂肪酸モノグリセリド硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、脂肪酸アミドエーテルリン酸塩が挙げられる。アニオン界面活性剤の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上20質量%以下である。

[0082] カチオン界面活性剤としては、例えばアルキルアミン塩、脂肪酸アミドアミン塩、エステル含有3級アミン塩、アーコベル型3級アミン塩、長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジ長鎖アルキルジメチルアンモニウム塩、トリ長鎖アルキルモノメチルアンモニウム塩、ベンザルコニウム型4級アンモニウム塩、モノアルキルエーテル型4級アンモニウム塩が挙げられる。カチオン界面活性剤の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上20質量%以下である。

[0083] 両性界面活性剤としては、例えばアルキルグリシン塩、カルボキシメチルグリシン塩、N-アシルアミノエチル-N-2-ヒドロキシエチルグリシン塩、アルキルポリアミノポリカルボキシグリシン塩、アルキルアミノプロピオン酸塩、アルキルイミノジプロピオン酸塩、N-アシルアミノエチル-N-2-ヒドロキシエチルプロピオン酸塩、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジヒドロキシエチルアミノ酢酸ベタイン、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウム-N-プロピルスルホン酸塩、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウム-N-(2-ヒドロキシプロピル)スルホン酸塩、N-脂肪酸アミドプロピル-N,N-ジメチルアンモニウム-N-(2-ヒドロキシプロピル)スルホン酸塩が挙げられる。両性界面活性剤の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上10質量%以下である。

[0084] ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエー

テル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラ脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステルが挙げられる。ノニオン界面活性剤の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上20質量%以下である。

[0085] アルコールとしては、例えば、ブチルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セタノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール、イソプロパノール、オクチルドデカノール、イソステアリルアルコール、ヘキシルデカノール、ベンジルアルコール、コレステロール、フィトステロールが挙げられる。アルコールの配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば1質量%以上50質量%以下である。

[0086] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ブチレングリコールが挙げられる。多価アルコールの配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば1質量%以上50質量%以下である。

[0087] 糖類としては、例えばソルビトール、マンニトール、グルコース、フルクトース、キシリトール、ラクトース、マルトース、マルチトール、トレハロースが挙げられる。糖類の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上10質量%以下である。

[0088] 油脂としては、例えばアーモンド油、アボガド油、オリーブ油、シア脂油、月見草油、ツバキ油、ピーナッツ油、ローズヒップ油が挙げられる。油脂の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上10質量%以下である。

[0089] エステル油としては、例えば、オレイン酸エチル、ミリスチン酸イソプロ

ピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、パルミチン酸セチル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸エチル、2-エチルヘキサン酸セチル、イソステアリン酸ヘキシル、ジ2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、ジオレイン酸エチレングリコール、ジ(カプリル・カプリン酸)プロピレングリコール、ジオレイン酸プロピレングリコール、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、イソステアリン酸イソセチル、ジメチルオクタン酸2-オクチルドデシル、乳酸ミリスチル、クエン酸トリオクチルドデシル、リンゴ酸ジイソステアリル、コハク酸ジ2-エチルヘキシル、アジピン酸ジイソブチル、ステアリン酸コレステリルが挙げられる。エステル油の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上10質量%以下である。

[0090] 脂肪酸としては、例えばイソステアリン酸、オレイン酸、カプリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、ラノリン脂肪酸、リノール酸が挙げられる。脂肪酸の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上10質量%以下である。

[0091] 炭化水素としては、例えば流動パラフィン、スクワラン、プリスタン、オゾケライト、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックスが挙げられる。炭化水素の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上20質量%以下である。

[0092] ロウとしては、例えばミツロウ、モクロウ、キャンドリラロウ、カルナウバロウが挙げられる。ロウの配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上20質量%以下である。

[0093] シリコーンとしては、例えばジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、環状ジメチルシリコーン、アルコール変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、アミノ変性シリコーンが挙げられる。シリコーンの配合濃度は

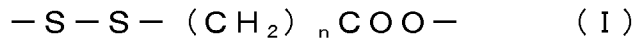
、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上50質量%以下である。

[0094] 合成高分子化合物としては、例えば、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、メタクリロイルエチルベタイン・メタクリル酸エステル共重合体が挙げられる。半合成高分子化合物としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、可溶性デンプン等が挙げられる。また、天然高分子としては、例えば、アルギン酸ナトリウム、グアーガム、グルカン、セルロース、ヒアルロン酸ナトリウムが挙げられる。合成高分子化合物、半合成高分子化合物及び天然高分子化合物の配合濃度は、毛髪処理剤の用途に応じて適宜設定されるものであるが、例えば0.1質量%以上15質量%以下である。

[0095] 上記の通り、本実施形態の毛髪処理剤には、CADペプチドと適宜に選定される公知の毛髪処理剤原料を配合できる。CADペプチドと配合される原料の組合せ例を挙げれば、次の通りである。ヘアケア剤の原料の組合せとしては、例えば界面活性剤、シリコーン、高分子化合物（合成高分子化合物、半合成高分子化合物又は天然高分子化合物）、アルコール、金属イオン封鎖剤及び水である。パーマ剤の原料の組合せとしては、例えば、パーマ用第1剤に配合される還元剤（チオグリコール酸、システイン、アセチルシステイン、システアミン等）、アルカリ剤（アンモニア、モノエタノールアミン、炭酸水素アンモニウム、アルギニン等）及び水と、パーマ用第2剤として配合される酸化剤（臭素酸塩、過酸化水素等）及び水である。カラーリング剤の原料の組合せとしては、例えば染料、アルコール、高分子化合物（合成高分子化合物、半合成高分子化合物又は天然高分子化合物）及び水である。ブリーチ剤の原料の組合せとしては、例えば、過酸化水素、界面活性剤、アルカリ剤及び水である。スタイリング剤の原料の組合せとしては、例えば、スタイリング原料（油脂、エステル油、炭化水素、ロウ、合成高分子化合物、半合成高分子化合物、天然高分子化合物等）、界面活性剤、アルコールであ

る。

[0096] 本実施形態の毛髪処理剤に配合される原料としては、下記式（I）で表される単位を有する基を側鎖基として備えるペプチドを溶媒に溶解させたものが好適に使用される。



（式（I）中、nは1又は2である。）

[0097] この溶媒としては、特に限定されるものではなく、例えば水、エタノール等が使用される。また、当該毛髪処理剤用原料における上記ペプチドの含有量としては、特に限定されないが、例えば0.1質量%以上10.0質量%以下である。

[0098] 上記の溶媒に溶解させるペプチドは、例えば、分子量範囲40000未満のもの、分子量範囲40000以上67000以下のものである。

実施例

[0099] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱することがない限り、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0100] 実施例の毛髪処理剤に使用した分子量範囲40000未満のCADペプチド（1a）、（1b）、（2a）及び（2b）、並びに分子量範囲40000以上67000以下のCADペプチド（3）は以下の通りである。なお、CADペプチド（1a）、（1b）、（2a）及び（2b）は、毛髪浸透性を有するが、CADペプチド（3）は、毛髪浸透性を有さないものと考えられる。

[0101] （CADペプチド（1a））

以下に示す還元工程、変性工程、加水分解工程に従ってCADペプチド（1a）を製造した。

[0102] [還元工程]

中性洗剤で洗浄、乾燥させたメリノ種羊毛を、約5mmに切断した。この羊毛5.0質量部、30質量%チオグリコール酸ナトリウム水溶液15.4

質量部及び6mol/L水酸化ナトリウム水溶液8.5質量部を混合し、さらに水を混合して全量150質量部、pH11の混合液を調製した。この混合液を、45℃、1時間の条件で攪拌した。次いで、さらに水を混合して全量を200質量部とし、45℃、2時間の条件で放置し、その後、液温が常温になるまで自然冷却した。

[0103] [変性工程]

還元工程後の混合液を攪拌しながら、当該混合液に、臭素酸ナトリウム2.05質量部を配合した水溶液25質量部を約60分かけて混合した。その後、混合液の攪拌を終始継続し、この混合液に、クエン酸7.08質量部を配合した水溶液100質量部を約85分かけて混合した。クエン酸混合後の液のpHは7であった。

[0104] [加水分解工程]

変性工程での処理後の混合液からろ過分離した固体部100質量部、3質量%蛋白質分解酵素水溶液（大和化学社製「プロテライザーA」）1質量部、pHを8.0~8.5に設定する量の炭酸水素ナトリウム及び水を混合し、50℃の水中で加水分解反応を20分間進行させた。その後、80℃、5分の条件で蛋白質分解酵素を失活させた。その失活後、ろ過によりCADペプチド（1a）の水溶液を得た。

[0105] CADペプチド（1a）の分子量を分析した結果、概ね1000から3600（1kDaから3.6kDa）の範囲内であった。なお、CADペプチド（1a）の分子量分析においては、レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置（MALDI-TOFMS）として島津製作所社製「AXIMA Performance」を使用し、分析条件の引き出し電圧を20kV、飛行モードをLinear、検出イオンをPositive、とした。また、マトリックスは、テトラフルオロ酢酸0.1質量%及びアセトニトリル50質量%の水溶液1mLに、 α -シアノー-4-ヒドロキシけい皮酸（CHCA）を5mg添加したものとした。図3は、CADペプチド（1a）のMALDI-TOFMS分析結果を表すチャートであり、上段がマトリックスのみの

チャートで有り、下段がマトリックスにCADペプチド（1 a）を含ませたときのチャートである。CADペプチド（1 a）の分子量は、図3に示す通り、概ね1000から3600（1 kDaから3.6 kDa）の範囲内であったことを確認できる。

[0106] （CADペプチド（1 b））

加水分解工程を変更した以外はCADペプチド（1 a）の製造と同様にして、CADペプチド（1 a）よりも分子量が小さいCADペプチド（1 b）を製造した。CADペプチド（1 b）の製造における加水分解工程は、次の通りとした。

[0107] [加水分解工程]

変性工程での処理後の混合液からろ過分離した固体部100質量部、3質量%蛋白質分解酵素水溶液（大和化学社製「プロテライザーA」）1質量部、pHを8.0～8.5に設定する量の炭酸水素ナトリウム及び水を混合し、50℃の水中で加水分解反応を20分間進行させた。その後、80℃、5分の条件で蛋白質分解酵素を失活させた。次に、3質量%蛋白質分解酵素水溶液（大和化学社製「プロテライザーA」）1質量部を混合し、50℃、20分の条件で加水分解反応をさせた後、80℃、5分の条件で蛋白質分解酵素を失活させた。その後、ろ過によりCADペプチド（1 b）の水溶液を得た。

[0108] （CADペプチド（2 a））

変性工程を変更した以外はCADペプチド（1 a）の製造と同様にして、分子量がCADペプチド（1 a）と同等のCADペプチド（2 a）を製造した。CADペプチド（2 a）の製造における変性工程は、次の通りとした。

[0109] [変性工程]

還元工程後の混合液を攪拌しながら、酢酸水溶液（酢酸を7質量部配合した165質量部の水溶液）を混合することでケラチン混合液のpHが漸次11から10になるように調整した。過酸化水素の混合については、35質量%過酸化水素水を3質量部配合した水溶液36質量部を攪拌しながら約30

分けて行った。過酸化水素の混合開始後、混合液を常時攪拌すると共に、pHが10以上11以下に保持されるように、酢酸水溶液を混合した。また、過酸化水素の混合終了後、酢酸水溶液約10質量部を約5分にわたって徐々に混合して、混合液のpHが漸次10から7になるように調整した。

[0110] (CADペプチド(2b))

変性工程としてCADペプチド(2a)の製造における変性工程を採用した以外はCADペプチド(1b)と同様にして、CADペプチド水溶液を得た。そして、この水溶液を半透膜を使用して、分子量範囲1000以下のCADペプチド(2b)の水溶液を得た。なお、CADペプチド(2b)を得るために使用した半透膜は、分画分子量1000、平面幅10mm、直径6.4mmのspectrum社製「spectra/por」である。

[0111] (CADペプチド(3))

CADペプチド(1a)製造における変性工程処理後の混合液からろ過分離した液体部を、CADペプチド(3)の水溶液として得た。このCADペプチド(3)の分子量を、タカラバイオ社製「Protein Molecular Weight Marker (Low)」を分子量マーカーとし、Sodium Dodecyl Sulfate-ポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)法により確認した結果、CADペプチド(3)の分子量範囲は、40000から67000(40kDaから67kDa)であると確認された。

[0112] このCADペプチド(3)の分子量を、Sodium Dodecyl Sulfate-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法(SDS-PAGE法)により確認した。このSodium Dodecyl Sulfate-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法(SDS-PAGE法)による分子量バンド確認方法を以下に詳述する。

(1) 分子量マーカー

タカラバイオ社製「Protein Molecular Weight Marker (Low)」

基準物質の詳細は、Phosphorylase B (分子量97200)、Serum Albumin (分子量66409)、Ovalbumin (分子量44287)、Carbonic anhydrase (分子量29000)、Trypsin inhibitor (分子量20100)、Lysozyme (分子量14300) の以上6物質

(2) ポリアクリルアミドゲル

濃縮ゲル濃度4.5質量%、分離ゲル濃度10.0質量%となるように調製したもの

(3) 試料溶液

CADペプチド又は基準物質 1質量部

ブロモフェノールブルー 適量

試料溶媒 1質量部

(試料溶媒：ドデシル硫酸ナトリウム1質量%、2-メルカプトエタノール1質量%、塩酸トリス (pH6.8) 10mM、グリセロール10質量%)

(4) 泳動条件

40mA、30分間

(5) 泳動槽用緩衝液

BioRed社製「10× (Tris/Glycine/SDS) Buffer」の10倍希釈水溶液

(6) 染色条件

クマジーブリリアントブルー溶液で1時間染色後、脱色液で約6時間脱色処理

(7) 分析結果

上記(1)～(6)を条件とした処理を行ったCADペプチド(3)と分子量マーカーの電気泳動ゲル写真を図4に示す。この電気泳動ゲル写真に基づき、所定位置を基準とする分子量マーカーのバンド距離 X (cm)と分子量の対数 Y (\ln [kDa])との関係をグラフを図5に示す。このグラフ

の分子量マーカースポットから図5に示すような検量線を算出し、この検量線からCADペプチド(3)のバンドの所定位置からの距離に基づく分子量を算出すると、50000(50kDa)と63000(63kDa)となり、CADペプチド(3)の分子量は40000から67000(40kDaから67kDa)の範囲内、より詳細には49000(49kDa)から64000(64kDa)のものであると確認された。

[0113] 後記の通り、実施例1aの毛髪処理剤又は実施例1bの毛髪処理剤を使用し、毛髪処理1に従って毛髪を処理した。また、未処理毛髪と処理後の毛髪について、初期弾性率と破断強度を測定した。

[0114] (実施例1a)

CADペプチド(1a)の3質量%水溶液を、実施例1aの毛髪処理剤として調製した。

[0115] (実施例1b)

CADペプチド(3)の3質量%水溶液を、実施例1bの毛髪処理剤として調製した。

[0116] (毛髪処理1)

後記の損傷を大きく受けた毛髪を毛髪試料1とし、実施例1a又は実施例1bの毛髪処理剤に毛髪試料1を10分間浸漬し、水洗後、温風乾燥させた。

[0117] 本毛髪処理1での毛髪試料1は、直毛黒髪を次の通り処理したものである。直毛黒髪を、ブリーチ処理、パーマ処理、カラー処理、洗髪処理、カラー処理、洗髪処理、パーマ処理、カラー処理、洗髪処理、カラー処理、洗髪処理、乾燥処理の手順で処理した。

[0118] 上記ブリーチ処理では、ミルボン社製「プロマティス フレーブーアド」の第1剤と第2剤を1質量部：2質量部程度の割合で混合し、これを毛髪に塗布した。塗布量は、毛髪質量の2倍とした。塗布後の毛髪をフィルムで覆い、15分経過後にシャンプーで洗い、温風で乾燥させた。

[0119] 上記パーマ処理では、直径12mmのパーマ用ロッドに巻き付けた毛髪を

、ミルボン社製「プレジュームC/T」の第1剤に10分間浸漬し、水洗後、「プレジュームC/T」の第2剤に10分間浸漬し、水洗した。その後、毛髪を温風で乾燥させた。

[0120] 上記カラー処理では、ミルボン社製「オルディーブ」の第1剤と第2剤を1質量部：1質量部程度の割合で混合し、これを毛髪に塗布した。塗布量は、毛髪質量の10倍とし、塗布後、10分間放置した。

[0121] 上記洗髪処理では、毛髪に対するシャンプー、トリートメント及び温風乾燥を1サイクルとし、この60サイクルを行った。シャンプーでは、毛髪試料1の5倍質量のシャンプー（ユニリーバ社製「ラックス・スーパーリッチシャイン」）を毛髪に塗布し、3分間放置した後に水洗した。トリートメントでは、毛髪試料1の5倍質量のトリートメント（ユニリーバ社製「ラックス・スーパーリッチシャイン」）を毛髪に塗布し、3分間放置した後に水洗した。

[0122] （初期弾性率、破断強度）

オリエンテック社製「TENSILON UTM-II-20」を使用し、単位断面積当たりの初期弾性率と破断強度を測定した。測定条件は、測定前に毛髪試料1を水に24時間浸漬、測定時に毛髪試料1を水中浸漬、温度25℃、引張り速度2mm/分、毛髪試料1の引張り間隔20mmとした。

[0123] 次表1に、毛髪処理1に従って処理した毛髪及び未処理毛髪についての初期弾性率と破断強度結果を示す。表1において、「測定平均値」は測定回数5回の平均値であり、「変化率」は未処理毛髪を基準としたものである。

[0124] [表1]

		実施例1a	実施例1b	未処理
CADペプチドの分子量範囲		1000~3600	40000~67000	—
初期弾性率	測定平均値(GPa)	1.92	1.45	1.20
	変化率(%)	+59.6	+20.5	—
破断強度	測定平均値(MPa)	104.8	74.0	81.3
	変化率(%)	+28.9	-9.0	—

[0125] 上記表1に示す通り、分子量範囲が1000から3600のCADペプチド（1a）を配合した実施例1aでは、初期弾性率及び破断強度の変化率が

正の値を示しており、CADペプチド（1 a）が大きく損傷を受けた毛髪の初期弾性率及び破断強度改善に相当であることを確認できる。分子量範囲が40000から67000のCADペプチド（3）を配合した実施例1 bでは、初期弾性率の変化率が正の値を示しており、CADペプチド（3）が初期弾性率の向上に相当であることを確認できる。また、実施例1 a及び実施例1 bの初期弾性率結果は、CADペプチドが毛髪の初期弾性率の向上又は悪化抑制に適していることを示す。

[0126] （実施例2 a）

CADペプチド（2 a）の5質量%水溶液を、実施例2 aの毛髪処理剤として調製した。

[0127] （実施例2 b）

CADペプチド（2 b）の5質量%水溶液を、実施例2 bの毛髪処理剤として調製した。

[0128] 実施例2 aの毛髪処理剤又は実施例2 bの毛髪処理剤を使用し、後記毛髪処理2 aに従って毛髪を処理した。また、未処理毛髪と処理後の毛髪について、初期弾性率、破断強度及び伸度を測定し、マイクロフィブリル（IF：intermediate filament）間距離についても算出した。

[0129] （毛髪処理2 a）

20代女性から黒髪を採取し、3質量%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液に3分間浸漬後、水洗し、水分を拭き取り、乾燥させたものを、毛髪試料2とした。毛髪試料2の1質量部を、以下の還元処理、カチオン処理、実施例2 a又は実施例2 bの毛髪処理剤による処理、及び酸化処理を続けて行った。還元処理では、1質量部の毛髪試料2を、30質量部の3質量%チオグリコール酸水溶液（モノエタノールアミンでpH9.3に調整したもの）に45℃、10分間の条件で浸漬した後、温水で1分間洗浄し、水分を拭き取った。カチオン処理では、1質量部の毛髪試料2を、30質量部の塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリル酸共重合体（ナルコジャパン社製「MERQUAT 550」）0.1質量%水溶液に10分間浸漬した後、毛髪試料

2の表面水分を拭き取った。実施例2a又は実施例2bの毛髪処理剤による処理では、1質量部の毛髪試料2を、30質量部の実施例2aの毛髪処理剤又は実施例2bの毛髪処理剤に10分間浸漬した後、毛髪試料2の表面水分を拭き取った。また、酸化処理では、1質量部の毛髪試料2を、30質量部の臭素酸ナトリウム7質量%水溶液（リン酸系緩衝液でpH7.2に調整したもの）に10分間浸漬した後、毛髪試料2を水洗し、水分を拭き取り、乾燥させた。

[0130] （初期弾性率、破断強度、伸度）

初期弾性率及び破断強度の測定は、上記と同様にして行った。また、伸度については、破断強度の測定と同時に測定した。

[0131] （I F間距離）

大型放射光施設SPring-8のビームラインBL40XUを使用し、毛髪試料2の軸に垂直にX線マイクロビームを照射し、毛髪試料2外周部から半径方向にステップさせ、約9nm付近の赤道反射強度を相対湿度60%雰囲気中で測定し、直接I F間距離を求めた。測定条件の詳細は、次の通りである。

X線波長：0.083nm（E=15keV）

カメラ長：約2000mm

検出器ピクセルサイズ：140.8 μ m/ピクセル×140.8 μ m/ピクセル

画像サイズ：1344ピクセル×1024ピクセル

ベヘン酸銀周期：5.838nm（1次）でキャリブレーションを行なった。

ビームサイズ：約5 μ m

1stピンホール：5 μ m

2ndピンホール：200 μ m

ビームストップ： ϕ 8mm

検出器：イメージインテンシファイア

[0132] 毛髪処理 2 a の処理後の毛髪の初期弾性率等を表 2 a に示す。表 2 a において、「測定平均値」は測定回数 10 回の平均値であり、「変化率」は未処理毛髪を基準としたものである。また、表 2 a における「未処理」とは、カチオン処理と、実施例 2 a 又は実施例 2 b の毛髪処理剤による処理を省略したことを意味する。そして、「IF 間距離」は、800 サンプルの平均値である。

[0133] [表2a]

		実施例2a	実施例2b	未処理	毛髪試料2
CADペプチド分子量範囲		1000~3600	1000以下	—	—
初期弾性率	測定平均値(GPa)	0.77	1.00	0.67	1.55
	変化率(%)	+15	+49	±0	—
破断強度	測定平均値(MPa)	91.0	108.6	71.8	140.5
	変化率(%)	+26.7	+51.3	±0	—
伸度	測定平均値(倍)	1.70	1.71	1.67	1.59
	変化率(%)	+1.8	+2.4	±0	—
IF間距離(nm)		10.56	9.76	10.00	9.87

還元処理におけるチオグリコール酸濃度:3質量%

[0134] 表 2 a において、実施例 2 a 及び実施例 2 b 共に、初期弾性率及び破断強度が未処理に比して優れたものであったことを確認できる。また、実施例 2 a の IF 間距離は、未処理の IF 間距離よりも長くなっており、毛髪処理 2 a 後の毛髪内部には CAD ペプチド (2 a) が沈着していたことが予想される。

[0135] 実施例 2 a 又は実施例 2 b の毛髪処理剤を使用し、後記毛髪処理 2 b に従って毛髪を処理した。また、未処理毛髪と処理後の毛髪について、初期弾性率、破断強度及び伸度を測定した。

[0136] (毛髪処理 2 b)

毛髪処理 2 a の還元処理のみが以下の点で異なる以外は毛髪処理 2 a と同じ処理を、毛髪処理 2 b とした。毛髪処理 2 b の還元処理では、3 質量%チオグリコール酸水溶液に換えて、チオグリコール酸 9 質量%及びジチオグリコール酸 2 質量%を含む水溶液 (モノエタノールアミンで pH 9.3 に調整したもの) を使用した。

[0137] 毛髪処理 2 b の処理後の毛髪の初期弾性率等を表 2 b に示す。表 2 b にお

ける「測定平均値」、「変化率」、「未処理」は、表 2 a における記載と同じ意味である。

[0138] [表2b]

		実施例2a	実施例2b	未処理
CADペプチド分子量範囲		1000~3600	1000以下	—
初期弾性率	測定平均値(GPa)	0.07	0.06	0.03
	変化率(%)	+133	+100	—
破断強度	測定平均値(MPa)	14.4	10.6	6.6
	変化率(%)	+118.2	+60.6	—
伸度	測定平均値(倍)	1.38	1.43	1.42
	変化率(%)	-2.8	+0.7	—

還元処理におけるチオグリコール酸濃度:9質量%

[0139] 以下の通り、実施例 3 a、実施例 3 b 及び比較例 3 のシャンプーを準備し、毛髪処理 3 に従って毛髪を処理した。

[0140] (実施例 3 a)

ミルボン社製「ディーセスシャンプーS」にCADペプチド(1 a)を2質量%となるように配合したものを、実施例 3 a の毛髪処理剤とした。

[0141] (実施例 3 b)

ミルボン社製「ディーセスシャンプーS」にCADペプチド(3)を2質量%となるように配合したものを、実施例 3 b の毛髪処理剤とした。

[0142] (比較例 3)

ミルボン社製「ディーセスシャンプーS」を、比較例 3 の毛髪処理剤とした。

[0143] (毛髪処理 3)

実施例 3 a、実施例 3 b 又は比較例 3 の毛髪処理剤により、毛束をシャンプー処理した。続けて、ミルボン社製「ディーセストリートメントSF」により毛束をトリートメント処理し、毛束を温風乾燥させた。

[0144] 毛髪処理 3 に従って処理された毛束の感触を、専門の評価者が評価した。評価結果は、比較例 3 の毛髪処理剤で処理した毛束より、実施例 3 a 及び実施例 3 b の毛髪処理剤で処理した毛束の方が滑らかであった。また、実施例 3 b の毛髪処理剤で処理した毛束は、比較例の毛髪処理剤で処理した毛束より

も、厚み感があった。ここでの「厚み感」とは、毛髪の表面に何らかの物質がコーティングされているような感触を意味し、当該意味は、以下の実施例等においても同じである。

[0145] 以下の通り、実施例 4 a、実施例 4 b、実施例 4 c 及び比較例 4 の毛髪処理剤を準備し、毛髪処理 4 に従って毛髪を処理した。

[0146] (実施例 4 a)

CADペプチド(1 a)の0.2質量%水溶液を、実施例 4 a の毛髪処理剤として調製した。

[0147] (実施例 4 b)

CADペプチド(1 b)の0.2質量%水溶液を、実施例 4 b の毛髪処理剤として調製した。

[0148] (実施例 4 c)

CADペプチド(3)の0.2質量%水溶液を、実施例 4 c の毛髪処理剤として調製した。

[0149] (比較例 4)

水を、比較例 4 の毛髪処理剤とした。

[0150] (毛髪処理 4)

実施例 4 a、実施例 4 b、実施例 4 c 又は比較例 4 の毛髪処理剤を毛束に噴霧し、毛束を温風乾燥させた。

[0151] 毛髪処理 4 に従って処理された毛束の感触を、専門の評価者が評価した。評価結果は、比較例 4 の毛髪処理剤で処理した毛束より、実施例 4 c の毛髪処理剤で処理した毛束の方が厚み感があった。また、実施例 4 a 及び実施例 4 b の毛髪処理剤で処理した毛束は、実施例 4 c の毛髪処理剤で処理した毛束よりも滑らかで柔らかいものであった。

[0152] (実施例 5)

後記比較例 5 の毛髪処理剤にCADペプチド(3)を0.2質量%配合したシャンプーを、実施例 5 の毛髪処理剤とした。

[0153] (比較例 5)

ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム5質量%、ラウリル硫酸トリエタノールアミン4質量%、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム2質量%、ラウロイルメチルーβ-アラニンナトリウム0.9質量%、ラウリン酸アミドプロピルベタイン4質量%、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド3質量%、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド0.1質量%、1,3-ブチレングリコール0.2質量%、塩化〇-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース0.4質量%、キレート剤0.3質量%、防腐剤0.3質量%、酸化防止剤0.1質量%及び香料0.2質量%を水に配合して調製したシャンプーを、比較例5の毛髪処理剤とした。

[0154] (参考例5)

比較例5の毛髪処理剤に市販ケラチンを0.2質量%配合したシャンプーを、参考例5の毛髪処理剤とした。ここでの市販ケラチン配合では、ケラチン5質量%含有水溶液(クローダジャパン株式会社製の「ケラテックIFP-HMW」)を用いた。

[0155] (毛髪処理5)

ブリーチ処理した毛髪3gを纏めて1つの毛束としたものを複数用意し、これを評価用毛束とした。実施例5、比較例5又は参考例5の毛髪処理剤の塗布、水洗、トリートメント(後記比較例6の毛髪処理剤)の塗布、水洗、温風乾燥の手順で、毛束を処理した。

[0156] 毛髪処理5に従って処理された毛束の感触を、比較例5の毛髪処理剤を用いたものを基準として専門の評価者が評価した。評価結果を、表3に示す(表中の評価「-」は、評価をしなかったことを示す。)

[0157] [表3]

毛髪処理剤		実施例5	比較例5	参考例5
評価項目	厚み感	強い	基準	強い
	なめらかさ	強い	基準	-
	柔らかさ	強い	基準	弱い

[0158] (実施例6)

後記比較例6の毛髪処理剤にCADペプチド(3)を0.2質量%配合したトリートメントを、実施例6の毛髪処理剤とした。

[0159] (比較例6)

臭化セチルトリメチルアンモニウム2質量%、塩化アルキルトリメチルアンモニウム3質量%、エタノール0.8質量%、イソプロパノール0.7質量%、セタノール5質量%、ステアリルアルコール2質量%、濃グリセリン4質量%、ポリオキシエチレンステアリルエーテル0.5質量%、2-エチルヘキサン酸セチル1質量%、ジペンタエリトリット脂肪酸エステル0.8質量%、スクワラン0.3質量%、高重合メチルポリシロキサン0.3質量%、ジメチルシロキサン・メチルステアロキシシロキサン共重合体0.2質量%、防腐剤0.2質量%及び香料0.3質量%を水に配合して調製したトリートメントを、比較例6の毛髪処理剤とした。

[0160] (参考例6)

比較例6の毛髪処理剤に市販ケラチンを0.2質量%配合したトリートメントを、参考例6の毛髪処理剤とした。ここでの市販ケラチン配合では、ケラチン5質量%含有水溶液(クローダジャパン株式会社製の「ケラテックIFP-HMW」)を用いた。

[0161] (毛髪処理6)

ブリーチ処理した毛髪3gを纏めて1つの毛束としたものを複数用意し、これを評価用毛束とした。シャンプー(上記比較例5の毛髪処理剤)の塗布、水洗、実施例6、比較例6又は参考例6の毛髪処理剤の塗布、水洗、温風乾燥の手順で、毛束を処理した。

[0162] 毛髪処理6に従って処理された毛束の感触を、比較例6の毛髪処理剤を用いたものを基準として専門の評価者が評価した。評価結果を、表4に示す(表中の評価「-」は、評価をしなかったことを示す。)

[0163]

[表4]

毛髪処理剤		実施例6	比較例6	参考例6
評価項目	厚み感	強い	基準	強い
	なめらかさ	強い	基準	—
	柔らかさ	強い	基準	弱い

[0164] (実施例7)

後記比較例7の毛髪処理剤にCADペプチド(3)を0.2質量%配合した洗い流さないクリーム状トリートメントを、実施例7の毛髪処理剤とした。ここでのCADペプチド(3)の配合では、アルギニンを用いてpHを8.72に調整したCADペプチド(3)の4質量%水溶液を用いた。

[0165] (比較例7)

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム0.8質量%、イソプロパノール0.2質量%、セタノール3質量%、ベヘニルアルコール0.8質量%、プロピレングリコール0.02質量%、ジプロピレングリコール2質量%、軟質ラノリン脂肪酸コレステリル0.4質量%、シア脂2質量%、ヒドロキシエチルセルロース0.06質量%、タマリンドシードガム0.2質量%、ジメチコノール1質量%、デカメチルシクロペンタシロキサン16質量%、メチルポリシロキサン2質量%、架橋型メチルポリシロキサン0.2質量%、アミノ変性シリコーン2質量%、高重合ジメチルシロキサン・メチル(アミノプロピル)シロキサン共重合体0.1質量%、ココミドプロピルジメチルアンモニオヒドロキシプロピルオキシプロピルシロキサン・メチルポリシロキサン共重合体酢酸塩0.5質量%、アクリルアミド・2-(アクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド共重合体0.03質量%、酸化防止剤0.05質量%、防腐剤0.2質量%及び香料0.2質量%を水に配合することによって調製した洗い流さないクリーム状トリートメントを、比較例7の毛髪処理剤とした。

[0166] (参考例7)

比較例7の毛髪処理剤に市販ケラチンを0.2質量%配合した洗い流さないクリーム状トリートメントを、参考例7の毛髪処理剤とした。ここでの市

販ケラチン配合では、ケラチン5質量%含有水溶液（クローダジャパン株式会社製の「ケラテック I F P - H M W」）を用いた。

[0167] （毛髪処理7）

実施例7、比較例7又は参考例7の毛髪処理剤を人頭毛髪に塗布した後、厚み感の順位についての官能評価を実施した（厚み感が最も良かったものを1位、最も劣っていたものを3位とした）。また、ウィッグの毛髪にも塗布し、同様の評価を行った。

[0168] 厚み感の評価結果を表5に示す。表5の結果から、CADペプチド（3）もケラチンも配合しなかった比較例7のクリームと比べて、CADペプチド（3）を配合した実施例7のクリームは、厚み感が大きくなることが分かった。

[0169] [表5]

毛髪処理剤	実施例7	比較例7	参考例7
厚み感	1	3	2

[0170] （実施例8）

CADペプチド（3）2質量%、臭化セチルトリメチルアンモニウム2質量%、エタノール1質量%、セタノール3質量%及びステアリルアルコール2質量%を水に配合したクリーム状トリートメントを、実施例8の毛髪処理剤とした。

[0171] （参考例8）

臭化セチルトリメチルアンモニウム2質量%、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム0.05質量%、塩化ジココイルジメチルアンモニウム0.08質量%、ポリオキシエチレンセチルエーテル（20E.O.）0.01質量%、エタノール1質量%、セタノール6質量%、高重合ジメチルシロキサン2質量%、アミノエチルアミノプロピルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体1質量%、エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム（2）0.01質量%、アミノ酸0.2質量%、防腐剤0.3質量%及び香料0.3質量%を水に配合したクリーム状トリートメントを

、参考例 8 の毛髪処理剤とした。

[0172] (毛髪処理 8 a)

実施例 8 又は参考例 8 の毛髪処理剤を毛束に塗布し、水洗し温風乾燥させた。

[0173] (毛髪処理 8 b)

実施例 8 の毛髪処理剤を毛束に塗布し、この毛束に参考例 8 の毛髪処理剤を重ねて塗布した。その後、毛束を水洗し温風乾燥させた。

[0174] 毛髪処理 8 a 及び毛髪処理 8 b に従って処理された毛束の感触を、専門の評価者が評価した。この評価結果を、表 6 に示す。

[0175] [表6]

毛髪処理方法	毛髪処理8a	毛髪処理8a	毛髪処理8b
毛髪処理剤	実施例8	参考例8	実施例8、参考例8
厚み感	強い	殆どない	強い

[0176] (実施例 9)

ミルボン社製「リセンテ第 1 剤・9-A B」に CAD ペプチド (3) を 1 質量% 添加したもの 10 質量部と、ミルボン社製「リセンテ第 2 剤 (オキシダン 3.0)」10 質量部と、を混合した染毛剤を、実施例 9 の毛髪処理剤とした。

[0177] (毛髪処理 9)

実施例 9 の毛髪処理剤により、毛束を処理した。

[0178] 毛髪処理 9 に従って処理された毛束の感触を、専門の評価者が評価した。評価結果は、実施例 9 の毛髪処理剤で処理した毛束は洗髪時に指どおりが良かった。

[0179] (実施例 10)

ミルボン社製「プレジューム C/T 第 1 剤」に CAD ペプチド (3) を 0.5 質量% 添加したもの (2 剤式パーマ剤の第 1 剤) を、実施例 10 の毛髪処理剤とした。

[0180] (比較例 10)

実施例 10 の CAD ペプチド (3) を無添加にしたもの、つまりミルボン社製「プレジューム C/T 第 1 剤」単体を、比較例 10 の毛髪処理剤とした。

[0181] (毛髪処理 10)

実施例 10 又は比較例 10 の毛髪処理剤を毛束に塗布し、15 分間放置した後、水洗し、タオルで水分を拭き取った。次いで、ミルボン社製「プレジューム C/T 第 2 剤」を塗布し、5 分間放置した後、水洗し、更にミルボン社製「ディーセス・ノイ・ウィローリュクス・トリートメント」を塗布し、水洗後、毛束を温風乾燥させた。

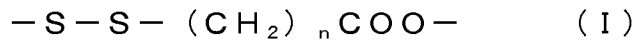
[0182] 毛髪処理 10 に従って処理された毛束の感触を、専門の評価者が評価した。評価結果は、比較例 10 の毛髪処理剤で処理した毛束より、実施例 10 の毛髪処理剤で処理した毛束の方が厚み感があった。

産業上の利用可能性

[0183] 以上のように、本発明の毛髪処理剤は、損傷を受けた毛髪の初期弾性率及び破断強度の向上又は悪化抑制に効果的であるため、業務用又は家庭用の毛髪処理に好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（I）で表される単位を有する基を側鎖基として備えるペプチドを配合したことを特徴とする毛髪処理剤。



（式（I）中、nは1又は2である。）

[請求項2] 前記側鎖基が、カルボキシメチルジスルフィド基、カルボキシメチルジスルフィド基の塩、カルボキシエチルジスルフィド基及びカルボキシエチルジスルフィド基の塩から選択された一種又は二種以上である請求項1に記載の毛髪処理剤。

[請求項3] 前記ペプチドの分子量範囲が、40000未満である請求項2に記載の毛髪処理剤。

[請求項4] 前記ペプチドの分子量範囲が、20000以下である請求項2に記載の毛髪処理剤。

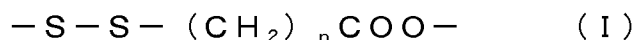
[請求項5] 前記ペプチドが、毛髪浸透性を有する請求項2に記載の毛髪処理剤。

[請求項6] 前記ペプチドの分子量範囲が、40000以上67000以下である請求項2に記載の毛髪処理剤。

[請求項7] 前記ペプチドの分子量範囲が、49000以上64000以下である請求項2に記載の毛髪処理剤。

[請求項8] ヘアケア剤、パーマ剤、カラーリング剤、ブリーチ剤又はスタイリング剤である請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の毛髪処理剤。

[請求項9] 下記式（I）で表される単位を有する基を側鎖基として備えるペプチドを溶媒に溶解させた毛髪処理剤用原料。

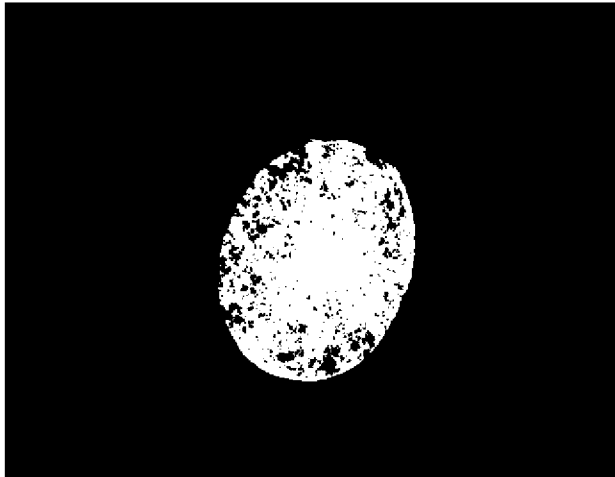


（式（I）中、nは1又は2である。）

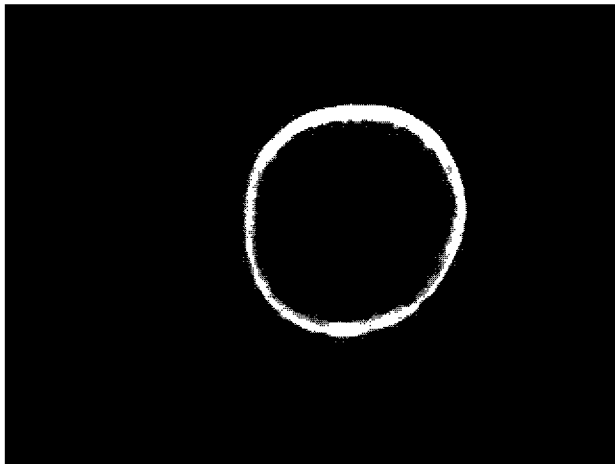
[請求項10] 前記ペプチドの分子量範囲が、40000未満である請求項9に記載の毛髪処理剤用原料。

- [請求項11] 前記ペプチドの分子量範囲が、20000以下である請求項9に記載の毛髪処理剤用原料。
- [請求項12] 前記ペプチドが、毛髪浸透性を有する請求項9に記載の毛髪処理剤用原料。
- [請求項13] 前記ペプチドの分子量範囲が、40000以上67000以下である請求項9に記載の毛髪処理剤用原料。

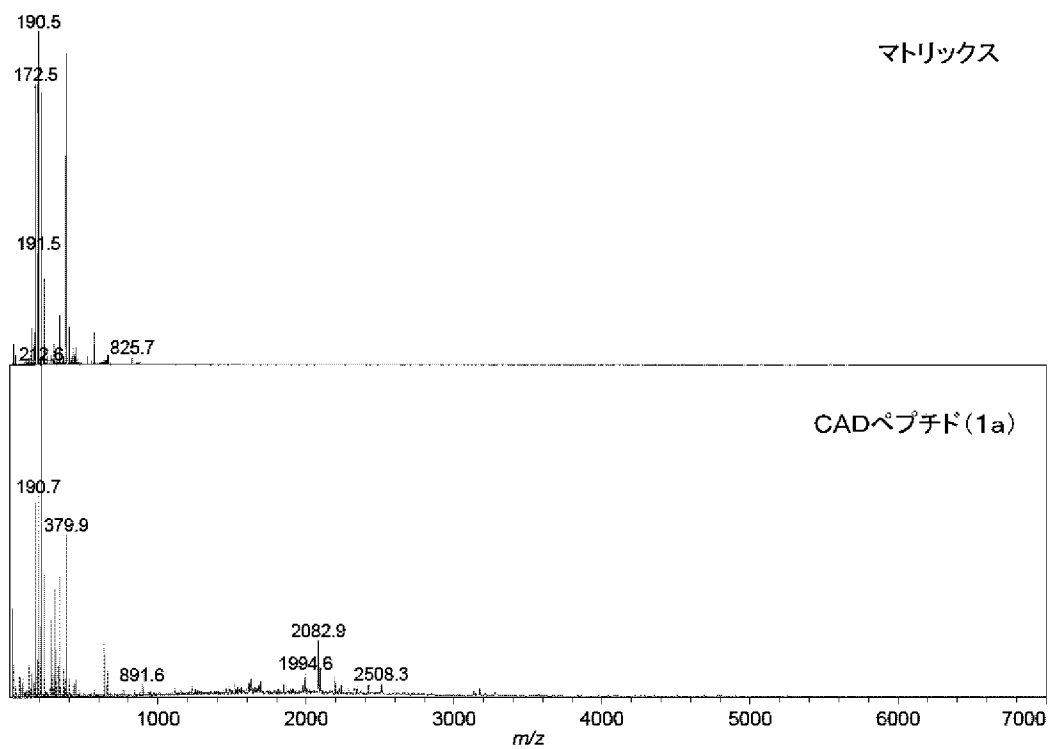
[図1]



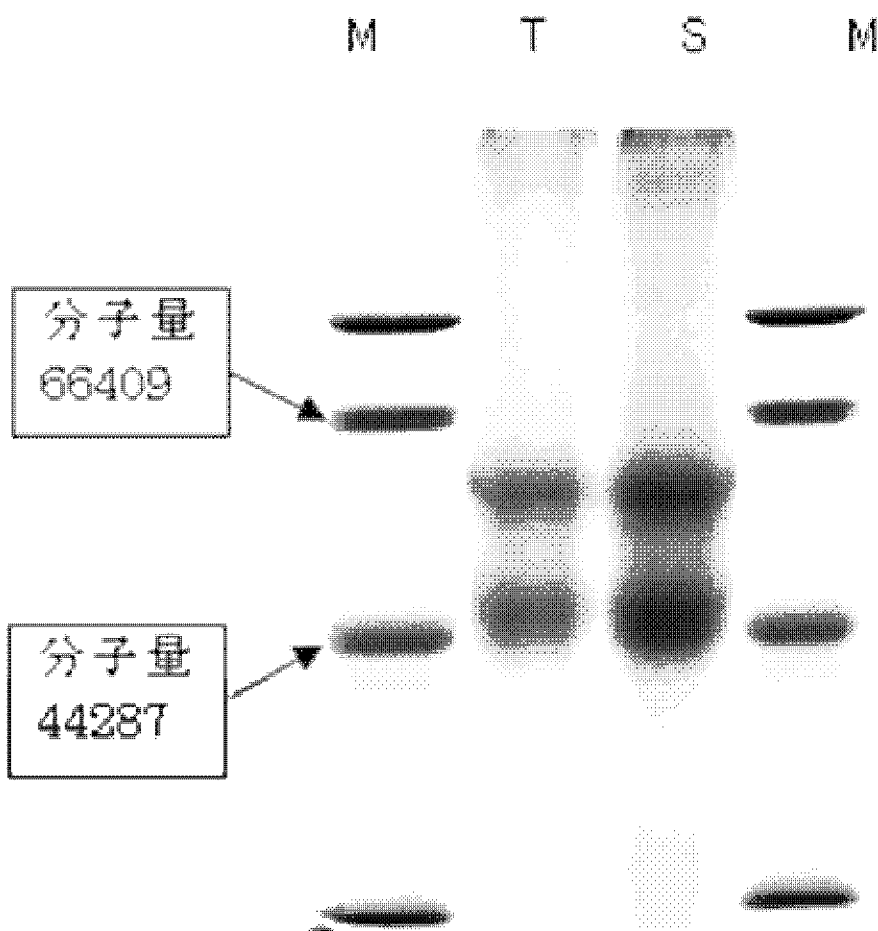
[図2]



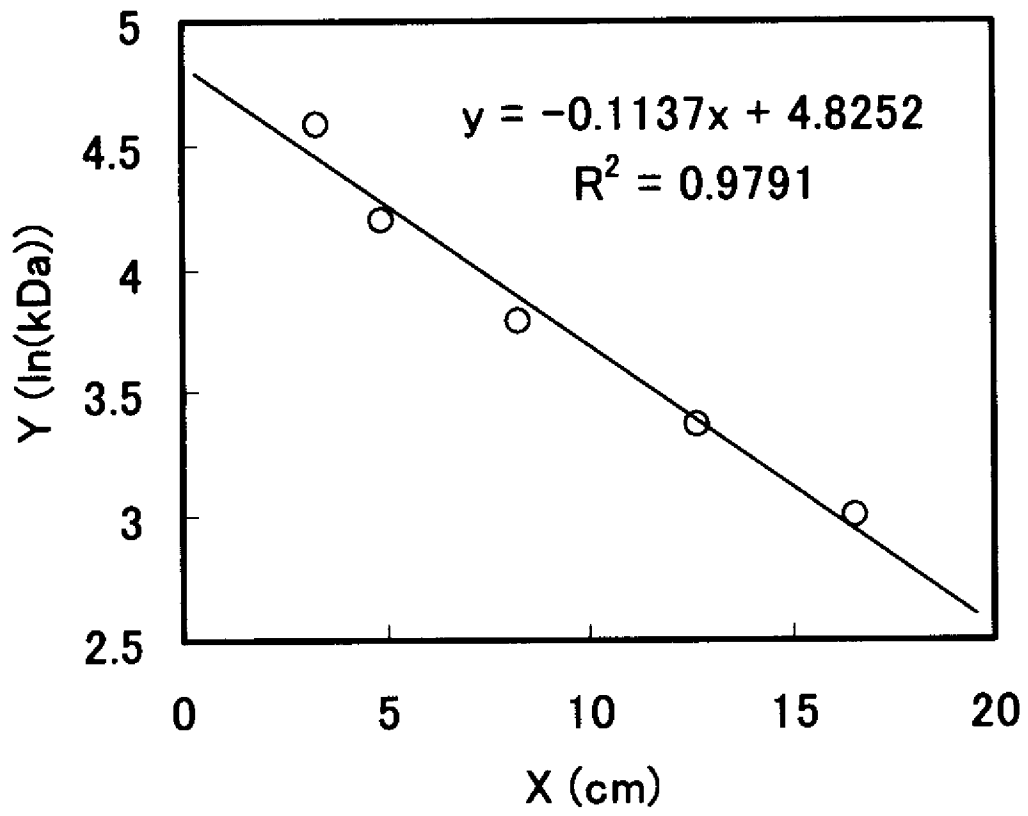
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/64(2006.01) i, A61Q5/00(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)

A61K8/00-99, A61Q5/00-12

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Ryota HATAKEYAMA, Yuki TOMITA, Akiharu TAKIGAMI, "Kayosei Yomo Keratin de Shori shita Mohatsu no Characterization", The Society of Fiber Science and Technology, Japan Yokoshu, vol.64, no.1, The Society of Fiber Science and Technology, Japan, 10 June 2009 (10.06.2009), page 67	1-13
E, X	JP 2010-132595 A (Nicca Chemical Co., Ltd., National University Corporation Gunma University), 17 June 2010 (17.06.2010), claims 1 to 3; paragraph [0009]; examples 1 to 19 (Family: none)	1-13

 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
02 August, 2010 (02.08.10)Date of mailing of the international search report
10 August, 2010 (10.08.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057724

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2010-155823 A (Milbon Co., Ltd.), 15 July 2010 (15.07.2010), claims 8 to 11; paragraphs [0041], [0044] (Family: none)	1-13
P,X	WO 2009/153923 A1 (Ibaraki-Ken, Kozo ARAI), 23 December 2009 (23.12.2009), paragraphs [0026] to [0044], [0065] & JP 2009-298737 A	1-13
A	JP 7-126296 A (Kao Corp.), 16 May 1995 (16.05.1995), claim 1 & EP 628573 A1 & US 5763583 A	1-13
A	JP 9-169800 A (Kanebo, Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997), paragraphs [0034] to [0038] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61K8/64(2006.01)i, A61Q5/00(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. A61K8/00-99, A61Q5/00-12

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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(JDreamII)

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	畠山亮太、富田祐生、瀧上昭治, 可溶性羊毛ケラチンで処理した毛髪 のキャラクタリゼーション, 繊維学会予稿集, Vol.64 No.1, 社団 法人 繊維学会, 2009.06.10, Page.67	1-13
E, X	JP 2010-132595 A (日華化学株式会社、国立大学法人群馬大学) 2010.06.17, 請求項1~3、段落【0009】、実施例1~19 (ファミリーなし)	1-13

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

02.08.2010

国際調査報告の発送日

10.08.2010

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)

吉岡 沙織

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

3646

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
E, X	JP 2010-155823 A (株式会社ミルボン) 2010. 07. 15, 請求項 8 ~ 11、段落【0041】、【0044】、(ファミリーなし)	1-13
P, X	WO 2009/153923 A1 (茨城県、新井幸三) 2009. 12. 23, 段落【0026】 ~ 【0044】、【0065】 & JP 2009-298737 A	1-13
A	JP 7-126296 A (花王株式会社) 1995. 05. 16, 請求項 1 & EP 628573 A1 & US 5763583 A	1-13
A	JP 9-169800 A (鐘紡株式会社) 1997. 06. 30, 段落【0034】 ~ 【0038】 (ファミリーなし)	1-13