

(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
2022年5月12日(12.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/097544 A1

(51) 国際特許分類:

A61Q 1/14 (2006.01) *A61Q 5/02* (2006.01)
A61Q 19/10 (2006.01) *A61K 8/73* (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/039618

添付公開書類:

(22) 国際出願日: 2021年10月27日(27.10.2021)

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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 2020-184848 2020年11月5日(05.11.2020) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER
INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東
京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮田 苑加(MIYATA Sonoka); 〒1140002
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙
株式会社内 Tokyo (JP). 坂巻 碧(SAKAMAKI
Midori); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番
1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤本 芳洋 (FUJIMOTO Yoshihiro);
〒1070062 東京都港区南青山1丁目14番7
号 ヴェルディ乃木坂2階 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, IT, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: CLEANSING PREPARATION

(54) 発明の名称: 洗浄料

(57) Abstract: A cleansing preparation containing cellulose nanofibers is provided.

(57) 要約: セルロースナノファイバーを含有する洗浄料を提供する。



WO 2022/097544 A1

明 細 書

発明の名称： 洗浄料

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースナノファイバーを含む洗浄料に関する。

背景技術

[0002] 微細化したセルロース繊維を化粧品に添加することが行われており、例えば特許文献1には、平均繊維径、および、平均繊維径に対する平均繊維長の比がそれぞれ特定の範囲にあるセルロース繊維を化粧品用添加剤として用いることが記載されている。

[0003] また、特許文献2には、増粘剤として変性セルロースファイバーを含むクレンジング化粧品が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014／088034号

特許文献2：国際公開第2018／186261号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献2は、液状のクレンジング化粧品に特定の置換基を備えたセルロースファイバーを含ませることにより、適度な粘性を付与して、手に取った時に指の間からたれ落ちにくく、展延性にすぐれ、ポンプ方式の容器に充填した際の吐出性に優れるクレンジング化粧品を提供することを目的とするものであり、洗浄力を向上させる観点での検討はなされていない。

[0006] そこで、本発明は、安全性に優れた、洗浄効果の高い洗浄料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] 本発明者は、かかる目的を達成するため鋭意検討した結果、セルロースナ

ノファイバー（CNF）を配合することが有効であることを見出し、本発明を完成した。

[0008] 本発明は以下を提供する。

- (1) セルロースナノファイバーを含有する洗浄料。
- (2) 前記セルロースナノファイバーを、0.05質量%以上5質量%以下含む(1)記載の洗浄料。
- (3) 前記セルロースナノファイバーが、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーである、(1)又は(2)に記載の洗浄料。
- (4) 前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が0.01～0.50であり、セルロースⅠ型の結晶化度が40%以上である、(3)記載の洗浄料。
- (5) さらにカルボキシメチルセルロースを含有する、(1)～(4)のいずれかに記載の洗浄料。
- (6) 洗浄料が、洗顔料、クレンジング用化粧料、石鹸、シャンプー、ハンドソープ又はボディーソープである、(1)～(5)のいずれかに記載の洗浄料。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、安全性に優れた、洗浄効果の高い洗浄料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]疑似皮脂塗布前のバイオスキンのマイクロ스코プを用いた観察結果を示す。

[図2]疑似皮脂塗布後のバイオスキンのマイクロ스코プを用いた観察結果を示す。

[図3]実施例1の洗浄料1を用いて洗浄した後のバイオスキンのマイクロ스코プを用いた観察結果を示す。

[図4]比較例1の洗浄料2を用いて洗浄した後のバイオスキンのマイクロスコ

ープを用いた観察結果を示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において「～」は端値を含む。すなわち「X～Y」はその両端の値XおよびYを含む。

[0012] 本発明の洗浄料は、必須成分として、セルロースナノファイバーを含む。

[0013] (セルロースナノファイバー)

本発明において、セルロースナノファイバー(CNF)は、セルロース原料であるパルプなどがナノメートルレベルまで微細化されたもので、繊維径が3～500nm程度の微細繊維である。セルロースナノファイバーの平均繊維径および平均繊維長は、原子間力顕微鏡(AFM)または透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、各繊維を観察した結果から得られる繊維径および繊維長を平均することによって得ることができる。セルロースナノファイバーは、パルプに機械的な力を加えて微細化することで得られ、あるいは、カルボキシル化したセルロース(酸化セルロースとも呼ぶ)、カルボキシメチル化したセルロース、リン酸エステル基を導入したセルロース、カチオン化したセルロースなどの化学変性により得られ変性セルロースを解繊することによって得ることができる。本発明においては、化学変性セルロースを解繊することによって得られた化学変性CNFを用いることが好ましい。化学変性の種類としては、カルボキシアシル化、カルボキシル化、エステル化が好ましく、カルボキシアシル化の中でもカルボキシメチル化されたものを用いることがさらに好ましい。微細繊維の平均繊維長と平均繊維径は、化学変性処理、解繊処理により調整することができる。

[0014] 本発明に用いるセルロースナノファイバーの平均アスペクト比は、特に限定されないが、通常25以上である。上限は特に限定されないが、通常は1000以下である。アスペクト比が25以上であると、その繊維状の形状から、チキソ性の向上といった効果が得られる。平均繊維径及び平均繊維長は、径が20nm以下の場合は原子間力顕微鏡(AFM)、20nm以上の場合は電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて、ランダムに選ん

だ200本の繊維について解析し、平均を算出することにより、測定することができる。平均アスペクト比は、下記の式により算出することができる：

$$\text{アスペクト比} = \text{平均繊維長} / \text{平均繊維径}$$

[0015] なお、セルロースナノファイバーとして、後述するカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを用いる場合は、平均繊維径は、3 nm～500 nm、好ましくは3 nm～150 nm、より好ましくは3 nm～20 nm、さらに好ましくは5 nm～19 nm、さらに好ましくは5 nm～15 nmである。また、アスペクト比は、特に限定されないが、350以下であることが好ましく、300以下であることがさらに好ましく、200以下であることがさらに好ましく、120以下であることがさらに好ましく、100以下であることがさらに好ましく、80以下であることがさらに好ましい。アスペクト比の下限は、特に限定されないが、好ましくは25以上であり、さらに好ましくは30以上である。カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのアスペクト比は、カルボキシメチル化時の溶媒と水の混合比、薬品添加量、及びカルボキシメチル化の度合によって制御できる。また、上記範囲のアスペクト比を有するカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、例えば、後述する製法により製造することができる。

[0016] (セルロース原料)

セルロース原料としては、植物（例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地残廃物、布、パルプ（針葉樹末漂白クラフトパルプ（NUKP）、針葉樹漂白クラフトパルプ（NBKP）、広葉樹末漂白クラフトパルプ（LUKP）、広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）、針葉樹末漂白サルファイトパルプ（NUSP）、針葉樹漂白サルファイトパルプ（NBSP）サーモメカニカルパルプ（TMP）、再生パルプ、古紙等）、動物（例えばホヤ類）、藻類、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））、微生物産生物等を起源とするものが知られており、本発明ではそのいずれも使用できる。植物または微生物由来のセルロース繊維が好ましく、植物由来のセルロース繊維がより好ましい。

[0017] 化学変性C N Fの原料となる化学変性セルロースとしては、水や水溶性有機溶媒に分散した際にも繊維状の形状の少なくとも一部が維持されるものを用いる。繊維状の形状が維持されないもの（すなわち、分散媒に溶解するもの）を用いると、ナノファイバーを得ることができない。分散した際に繊維状の形状の少なくとも一部が維持されるとは、化学変性セルロースの分散体を電子顕微鏡で観察すると、繊維状の物質を観察することができるものである。また、X線回折で測定した際に、セルロースⅠ型結晶のピークを観測することができる化学変性セルロースが好ましい。

[0018] （セルロースⅠ型の結晶化度）

原料の化学変性セルロースにおけるセルロースの結晶化度は、結晶Ⅰ型が40%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。セルロースⅠ型の結晶化度が40%以上と高いと、ナノファイバー化した際に、水等の溶媒中で溶解せずに結晶構造を維持するセルロースの割合が高いため、チキソ性が高くなり（チキソトロピー）、増粘剤等の粘度調整用途に適するようになる。また、洗浄料に含有させた際に、泡質が改善され、きめ細かく弾力性の高い泡が得られるという利点を得られる。化学変性セルロースのセルロースⅠ型の結晶化度の上限は特に限定されない。現実的には90%程度が上限となると考えられる。

[0019] セルロースの結晶性は、原料であるセルロースの結晶化度、及び化学変性の度合によって制御できる。化学変性セルロースナノファイバーにおいて好ましくは40%以上のセルロースⅠ型の結晶化度を維持するためには、セルロースⅠ型の結晶化度が高いセルロースを原料として用いることが好ましい。原料となるセルロースのセルロースⅠ型の結晶化度は、好ましくは、70%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。

[0020] 化学変性セルロース及び化学変性C N FのセルロースⅠ型の結晶化度の測定方法は、以下の通りである：

試料をガラスセルに乗せ、X線回折測定装置（L a b X X R D - 6 0 0 0、株式会社島津製作所製）を用いて測定する。結晶化度の算出はS e g a

Ⅰ等の手法を用いて行い、X線回折図の $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の回折強度をベースラインとして、 $2\theta = 22.6^\circ$ の002面の回折強度と $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から次式により算出する。

$$[0021] \quad X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

X_c : セルロースのⅠ型の結晶化度 (%)

I_{002c} : $2\theta = 22.6^\circ$ 、002面の回折強度

I_a : $2\theta = 18.5^\circ$ 、アモルファス部分の回折強度。

[0022] なお、後述するカルボキシメチル化セルロースにおけるセルロースの結晶性は、マーセル化剤の濃度と処理時の温度、並びにカルボキシメチル化の度合によって制御できる。マーセル化及びカルボキシメチル化においては高濃度のアルカリが使用されるために、セルロースのⅠ型結晶がⅡ型に変換されやすいが、アルカリ（マーセル化剤）の使用量を調整するなどして変性の度合いを調整することによって、所望の結晶性を維持させることができる。

[0023] 化学変性CNFにおけるⅠ型結晶の割合は、解繊処理前の化学変性セルロースにおけるものと、通常、同じである。

[0024] (化学変性)

(カルボキシアルキル化)

化学変性セルロースとして、カルボキシメチル基等のカルボキシアルキル基をセルロースに導入したものをを用いることができる。本発明におけるカルボキシアルキル基とは、 $-RCOOH$ （酸型）または $-RCOOM$ （塩型）をいう。ここでRはメチレン基、エチレン基等のアルキレン基、Mは金属イオンである。カルボキシアルキル化セルロースは公知の方法で得てもよく、また市販品を用いてもよい。セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシアルキル置換度は0.50以下であることが好ましい。さらにカルボキシアルキル基がカルボキシメチル基である場合、セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は0.50以下であることが好ましい。当該置換度が0.50より大きいと結晶性が低下し、溶解成分の割合が増加するため、ナノファイバーとしての機能が失われる。またカルボキシ

アルキル置換度及びカルボキシメチル置換度の下限値は0.01以上が好ましい。操作性を考慮すると当該置換度は0.02～0.50であることがより好ましく、0.05～0.50であることがさらに好ましく、0.10～0.40であることがさらに好ましい。

[0025] 本発明において無水グルコース単位とは、セルロースを構成する個々の無水グルコース（グルコース残基）を意味する。また、カルボキシメチル置換度（エーテル化度ともいう。）とは、セルロースを構成するグルコース残基中の水酸基のうちカルボキシメチルエーテル基に置換されているものの割合（1つのグルコース残基当たりのカルボキシメチルエーテル基の数）を示す。なお、カルボキシメチル置換度はDSと略することがある。

[0026] このようなカルボキシアルキル化セルロースを製造する方法の一例として、以下の工程を含む方法が挙げられる。当該変性は置換反応による変性である。カルボキシメチル化セルロースを例にして説明する。

i) 発底原料と溶媒、マーセル化剤を混合し、反応温度0～70℃、好ましくは10～60℃、かつ反応時間15分～8時間、好ましくは30分～7時間、マーセル化処理する工程、

ii) 次いで、カルボキシメチル化剤をグルコース残基当たり0.05～10.0倍モル添加し、反応温度30～90℃、好ましくは40～80℃、かつ反応時間30分～10時間、好ましくは1時間～4時間、エーテル化反応を行う工程。

[0027] 発底原料としては前述のセルロース原料を使用できる。溶媒としては、3～20質量倍の水または低級アルコール、具体的には水、メタノール、エタノール、N-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、N-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノール等の単独、または2種以上の混合媒体を使用できる。低級アルコールを混合する場合、その混合割合は60～95質量%である。マーセル化剤としては、発底原料の無水グルコース残基当たり0.5～20倍モルの水酸化アルカリ金属、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを使用できる。

[0028] 前述のとおり、セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は0.01以上0.50以下であることが好ましい。セルロースにカルボキシメチル置換基を導入することで、セルロース同士が電氣的に反発する。このため、カルボキシメチル置換基を導入したセルロースは容易にナノ解繊することができる。なお、無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換基が0.01未満であると、ナノ解繊するためには多大なエネルギーが必要になると考えられる。カルボキシメチル化セルロースにおける置換度とセルロースナノファイバーとしたときの置換度は通常、同じである。

[0029] 本発明では、上記の工程で得られるカルボキシアルキル化セルロースにおいて、セルロース原料に導入したカルボキシアルキル基は、通常、塩型であり、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩である。解繊工程の前に、カルボキシアルキル化セルロースのアルカリ金属塩を、ホスホニウム塩、イミダゾリニウム塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の他のカチオン塩に置換してもよい。置換は、公知の方法で行うことができる。

[0030] なお、本明細書において、セルロースナノファイバーの調製に用いる化学変性セルロースの一種である「カルボキシメチル化したセルロース」は、水に分散した際にも繊維状の形状の少なくとも一部が維持されるものをいう。したがって、水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロースとは区別される。「カルボキシメチル化したセルロース」の水分散液を電子顕微鏡で観察すると、繊維状の物質を観察することができる。一方、水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロースの水分散液を観察しても、繊維状の物質は観察されない。また、「カルボキシメチル化したセルロース」はX線回折で測定した際にセルロースⅠ型結晶のピークを観測することができるが、水溶性高分子のカルボキシメチルセルロースではセルロースⅠ型結晶はみられない。

[0031] (カルボキシル化)

化学変性セルロースとして、カルボキシル化（酸化）したセルロースを用いることができる。本発明におけるカルボキシル基とは、 -COOH （酸型

）または $-\text{COOM}$ （塩型）をいう。ここで、 M は金属イオンであり、ナトリウムやカリウムが挙げられる。カルボキシ化セルロース（「酸化セルロース」とも呼ぶ）は、上記のセルロース原料を公知の方法でカルボキシ化（酸化）することにより得ることができる。特に限定されないが、カルボキシ基の量は化学変性セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して、 $0.6 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ が好ましく、 $1.0 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ がさらに好ましい。カルボキシ化（酸化）方法の一例として、セルロース原料を、 N -オキシ化合物と、臭化物、ヨウ化物、およびこれらの混合物からなる群から選択される化合物との存在下で酸化剤を用いて水中で酸化する方法を挙げることができる。この酸化反応により、セルロース表面のグルコピラノース環の $C6$ 位の一級水酸基が選択的に酸化され、表面にアルデヒド基と、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）またはカルボキシレート基（ $-\text{COO}^-$ ）とを有するセルロース繊維を得ることができる。反応時のセルロースの濃度は特に限定されないが、 5 質量%以下が好ましい。

[0032] N -オキシ化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物をいう。 N -オキシ化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であればいずれの化合物も使用できる。例えば、 $2, 2, 6, 6$ -テトラメチルピペリジン- 1 -オキシラジカル（TEMPO）およびその誘導体（例えば 4 -ヒドロキシTEMPO）が挙げられる。 N -オキシ化合物の使用量は、セルロース原料を酸化できる触媒量であればよく、特に制限されない。例えば、絶乾 1 g のセルロース原料に対して、 $0.01 \sim 10 \text{ mmol}$ が好ましく、 $0.01 \sim 1 \text{ mmol}$ がより好ましく、 $0.01 \sim 0.5 \text{ mmol}$ がさらに好ましい。また、反応系に対し $0.1 \sim 4 \text{ mmol/L}$ 程度がよい。

[0033] 臭化物とは臭素を含む化合物であり、その例には、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属が含まれる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、その例には、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。臭化物およびヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾 1 g のセルロース原料に対して、 0.1

～100mmolが好ましく、0.1～10mmolがより好ましく、0.5～5mmolがさらに好ましい。当該変性は酸化反応による変性である。

[0034] 酸化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などを使用できる。中でも、安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。酸化剤の適切な使用量は、例えば、絶乾1gのセルロース原料に対して、0.5～500mmolが好ましく、0.5～50mmolがより好ましく、2.5～25mmolがさらに好ましい。また、例えば、N-オキシル化合物1molに対して1～40molが好ましい。

[0035] セルロース原料の酸化工程は、比較的温和な条件であっても反応を効率よく進行させられる。よって、反応温度は4～40℃が好ましく、また15～30℃程度の室温であってもよい。反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシル基が生成するため、反応液のpHが低下する。酸化反応を効率よく進行させるために、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を随時反応系中に添加して、反応液のpHを9～12、好ましくは10～11程度に維持することが好ましい。反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じにくいこと等から、水が好ましい。酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、通常は0.5～6時間、例えば、0.5～4時間程度である。

[0036] また、酸化反応は、2段階に分けて実施してもよい。例えば、1段目の反応終了後にろ別して得られた酸化セルロースを、再度、同一または異なる反応条件で酸化させることにより、1段目の反応で副生する塩による反応阻害を受けることなく、セルロース原料に効率よくカルボキシル基を導入することができる。

[0037] 酸化セルロースのカルボキシル基の量は、上記した酸化剤の添加量、反応時間等の反応条件をコントロールすることで調整することができる。酸化セルロースにおけるカルボキシル基量とセルロースナノファイバーとしたときのカルボキシル基量は、通常同じである。

[0038] 本発明では、上記の工程で得られる酸化セルロースにおいて、セルロース原料に導入したカルボキシル基は、通常、塩型であり、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩である。解繊工程の前に、酸化セルロースのアルカリ金属塩を、ホスホニウム塩、イミダゾリニウム塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の他のカチオン塩に置換してもよい。置換は、公知の方法で行うことができる。

[0039] (エステル化)

化学変性セルロースとしてエステル化したセルロースを用いることもできる。セルロース原料にリン酸系化合物Aの粉末や水溶液を混合する方法、セルロース原料のスラリーにリン酸系化合物Aの水溶液を添加する方法等が挙げられる。リン酸系化合物Aはリン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ポリホスホン酸あるいはこれらのエステルが挙げられる。これらは塩の形態であってもよい。上記の中でも、低コストであり、扱いやすく、またパルプ繊維のセルロースにリン酸基を導入して、解繊効率の向上が図れるなどの理由からリン酸基を有する化合物が好ましい。リン酸基を有する化合物としては、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、メタリン酸カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、メタリン酸アンモニウム等が挙げられる。これらは1種、あるいは2種以上を併用してリン酸基を導入することができる。これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、下記解繊工程で解繊しやすく、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩が好ましい。特にリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムが好ましい。また、反応を均一に進行できかつリン酸基導入の効率が高くなることから前記リン酸系化合物Aは水溶液として用いることが望ましい。リン酸系化合物Aの水溶液のpHは、リン酸基導入の効率が高くなることから7以下で

あることが好ましいが、パルプ繊維の加水分解を抑える観点から pH 3～7 が好ましい。

[0040] リン酸エステル化セルロースの製造方法の例として、以下の方法を挙げることができる。固形分濃度 0.1～10 質量%のセルロース原料の懸濁液に、リン酸系化合物 A を攪拌しながら添加してセルロースにリン酸基を導入する。セルロース原料を 100 質量部とした際に、リン酸系化合物 A の添加量はリン元素量として、0.2～500 質量部であることが好ましく、1～400 質量部であることがより好ましい。リン酸系化合物 A の割合が前記下限値以上であれば、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。しかし、前記上限値を超えると収率向上の効果は頭打ちとなるので、コスト面から好ましくない。

[0041] リン酸系化合物 A の他に化合物 B の粉末や水溶液を混合してもよい。化合物 B は特に限定されないが、塩基性を示す窒素含有化合物が好ましい。ここでの「塩基性」は、フェノールフタレイン指示薬の存在下で水溶液が桃～赤色を呈すること、または水溶液の pH が 7 より大きいことと定義される。本発明で用いる塩基性を示す窒素含有化合物は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、アミノ基を有する化合物が好ましい。例えば、尿素、メチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。中でも低コストで扱いやすい尿素が好ましい。化合物 B の添加量はセルロース原料の固形分 100 質量部に対して、2～1000 質量部が好ましく、100～700 質量部がより好ましい。反応温度は 0～95℃が好ましく、30～90℃がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、1～600 分程度であり、30～480 分がより好ましい。エステル化反応の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度にエステル化されて溶解しやすくなることを防ぐことができ、リン酸エステル化セルロースの収率が良好となる。得られたリン酸エステル化セルロース懸濁液を脱水した後、セルロースの加水分解を

抑える観点から、 $100\sim 170^{\circ}\text{C}$ で加熱処理することが好ましい。さらに、加熱処理の際に水が含まれている間は 130°C 以下、好ましくは 110°C 以下で加熱し、水を除いた後、 $100\sim 170^{\circ}\text{C}$ で加熱処理することが好ましい。

[0042] リン酸エステル化されたセルロースのグルコース単位当たりのリン酸基置換度は 0.001 以上 0.40 未満であることが好ましい。セルロースにリン酸基置換基を導入することで、セルロース同士が電氣的に反発する。このため、リン酸基を導入したセルロースは容易にナノ解繊することができる。グルコース単位当たりのリン酸基置換度が 0.001 より小さいと、十分にナノ解繊することができない。一方、グルコース単位当たりのリン酸基置換度が 0.40 より大きいと、膨潤あるいは溶解するため、ナノファイバーとして得られなくなる場合がある。解繊を効率よく行なうために、上記で得たリン酸エステル化されたセルロース原料は煮沸した後、冷水で洗浄することで洗浄されることが好ましい。これらのエステル化による変性は置換反応による変性である。リン酸エステル化セルロースにおける置換度とセルロースナノファイバーとしたときの置換度は、通常同じである。

[0043] 本発明では、上記の工程で得られるリン酸エステル化セルロースにおいて、セルロース原料に導入したリン酸基は、通常、塩型であり、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩である。解繊工程の前に、リン酸エステル化セルロースのアルカリ金属塩を、ホスホニウム塩、イミダゾリニウム塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の他のカチオン塩に置換してもよい。置換は、公知の方法で行うことができる。

[0044] (ナノファイバーへの解繊)

上記の方法により得た化学変性セルロースを解繊することにより、ナノスケールの繊維径を有するセルロースナノファイバーへと変換することができる。

[0045] 解繊の際には、上記の方法で得られた化学変性セルロースの分散体を準備する。分散媒は、取扱いの容易性から、水が好ましい。解繊時の分散体にお

ける化学変性セルロースの濃度は、解繊、分散の効率を考慮すると、0.01～10%（w/v）であることが好ましい。

[0046] 化学変性セルロースを解繊する際に用いる装置は特に限定されないが、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などの装置を用いることができる。解繊の際には化学変性セルロースの分散体に強力な剪断力を印加することが好ましい。特に、効率よく解繊するには、前記分散体に50MPa以上の圧力を印加し、かつ強力な剪断力を印加できる湿式の高圧または超高压ホモジナイザーを用いることが好ましい。前記圧力は、より好ましくは100MPa以上であり、さらに好ましくは140MPa以上である。また、高圧ホモジナイザーでの解繊及び分散処理に先立って、必要に応じて、高速せん断ミキサーなどの公知の混合、攪拌、乳化、分散装置を用いて、前記分散体に予備処理をほどこしてもよい。

[0047] 高圧ホモジナイザーとは、ポンプにより流体に加圧（高圧）し、流路に設けた非常に繊細な間隙より噴出させることにより、粒子間の衝突、圧力差による剪断力等の総合エネルギーによって乳化、分散、解細、粉碎、及び超微細化を行う装置である。

[0048] 本発明においては、化学変性セルロースナノファイバーを分散体の状態で用いても良いし、乾燥（分散媒の除去）、粉碎、分級を行い、粉末として用いても良い。

[0049] 本発明に用いる化学変性セルロースナノファイバーを粉末として用いる場合は、必要に応じて、他の成分を含んでも良い。例えば、粉末を製造する際、乾燥前に、化学変性セルロースナノファイバーの分散体に水溶性高分子を共存させると、再分散性が向上するので、好ましい。水溶性高分子により再分散性が向上する理由は、明らかではないが、水溶性高分子が化学変性セルロースナノファイバー表面の電荷密度の低い部分をカバーし、水素結合の形成を抑制して乾燥時のナノファイバー同士の凝集を防止するためであると推測される。

[0050] （水溶性高分子）

化学変性セルロースナノファイバーを粉末として用いる場合に、粉末の製造時に共存させることができる水溶性高分子としては、例えば、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース）、キサンタンガム、キシログルカン、デキストリン、デキストラン、カラギーナン、ローカストビーンガム、アルギン酸、アルギン酸塩、プルラン、澱粉、かたくり粉、クズ粉、加工澱粉（カチオン化澱粉、燐酸化澱粉、燐酸架橋澱粉、燐酸モノエステル化燐酸架橋澱粉、ヒドロキシプロピル澱粉、ヒドロキシプロピル化燐酸架橋澱粉、アセチル化アジピン酸架橋澱粉、アセチル化燐酸架橋澱粉、アセチル化酸化澱粉、オクテニルコハク酸澱粉ナトリウム、酢酸澱粉、酸化澱粉）、コーンスターチ、アラビアガム、ローカストビーンガム、ジェランガム、ポリデキストロース、ペクチン、キチン、水溶性キチン、キトサン、カゼイン、アルブミン、大豆蛋白溶解物、ペプトン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリアミノ酸、ポリ乳酸、ポリリンゴ酸、ポリグリセリン、ラテックス、ロジン系サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド・ポリアミン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアミン、植物ガム、ポリエチレンオキサイド、親水性架橋ポリマー、ポリアクリル酸塩、でんぷんポリアクリル酸共重合体、タマリンドガム、グァーガム及びコロイダルシリカ並びにそれら1つ以上の混合物が挙げられる。この中でも、セルロース誘導体は、化学変性セルロースナノファイバーとの親和性の点から好ましく、カルボキシメチルセルロース及びその塩は特に好ましい。カルボキシメチルセルロース及びその塩のような水溶性高分子は、化学変性セルロースナノファイバー同士の間に入りこみ、ナノファイバー間の距離を広げることで、再分散性を向上させると考えられる。

[0051] 水溶性高分子として、カルボキシメチルセルロース又はその塩を用いる場合には、無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が0.55～1.6のカルボキシメチルセルロースを用いることが好ましく、0.55～

1. 1のものがより好ましく、0.65～1.1のものがさらに好ましい。また、分子が長い（粘度が高い）ものの方が、ナノファイバー間の距離を広げる効果が高いので好ましい。また、カルボキシメチルセルロースの1質量%水溶液における25℃、60rpmでのB型粘度は、3mPa・s～14000mPa・sが好ましく、7mPa・s～14000mPa・sがより好ましく、1000mPa・s～8000mPa・sがさらに好ましい。なお、ここでいう水溶性高分子としての「カルボキシメチルセルロース又はその塩」とは、水に完全に溶解するものであることから、上述の水中で繊維形状を確認することができるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーとは区別される。

[0052] 水溶性高分子の配合量は、化学変性セルロースナノファイバー（絶乾固形分）に対して、5質量%～300質量%であることが好ましく、20質量%～300%質量がさらに好ましく、25質量%～200質量%がさらに好ましく、25質量%～60質量%がさらに好ましい。水溶性高分子を5質量%以上配合すると再分散性の向上効果が得られるようになる。一方、水溶性高分子の配合量が300質量%を超えると化学変性セルロースナノファイバーの特徴であるチキソトロピー性などの粘度特性や、分散安定性の低下などの問題が生じることがある。水溶性高分子の配合量が、25質量%以上であると、特に優れた再分散性を得ることができるので好ましい。また、チキソトロピー性を考慮すると200質量%以下であることが好ましく、60質量%以下が特に好ましい。

[0053] （乾燥）

化学変性セルロースナノファイバーの分散体、または、場合により水溶性高分子を混合した化学変性セルロースナノファイバーの分散体を乾燥（分散媒の除去）させることで、化学変性セルロースナノファイバーを含む乾燥固形物を得る。この際、分散体のpHを9～11に調整した後に、乾燥させると、再分散性がさらに良好となるので好ましい。

[0054] 乾燥方法としては、公知のものをを用いることができ、特に限定されない。

例えば、スプレイドライ、圧搾、風乾、熱風乾燥、及び真空乾燥を挙げることができる。乾燥装置は、特に限定されないが、連続式のトンネル乾燥装置、バンド乾燥装置、縦型乾燥装置、垂直ターボ乾燥装置、多重段円板乾燥装置、通気乾燥装置、回転乾燥装置、気流乾燥装置、スプレードライヤ乾燥装置、噴霧乾燥装置、円筒乾燥装置、ドラム乾燥装置、ベルト乾燥装置、スクリーンコンベア乾燥装置、加熱管付回転乾燥装置、振動輸送乾燥装置、回分式の箱型乾燥装置、通気乾燥装置、真空箱型乾燥装置、及び攪拌乾燥装置等を単独で又は2つ以上組み合わせて用いることができる。

[0055] これらの中でも、薄膜を形成させて乾燥を行う装置を用いることが、均一に被乾燥物に熱エネルギーを直接供給でき、乾燥処理をより効率的に、短時間で行うことができるためエネルギー効率の点から好ましい。また、薄膜を形成させて乾燥を行う装置は、薄膜を掻き取る等の簡便な手段で直ちに乾燥物を回収できる点からも好ましい。さらに、薄膜を形成させてから乾燥させた場合には、再分散性がさらに向上することも見出された。薄膜を形成させて乾燥を行う装置としては、例えば、ドラムやベルトにブレードやダイ等により薄膜を形成させて乾燥させるドラム乾燥装置やベルト乾燥装置が挙げられる。薄膜を形成させて乾燥させる際の薄膜の膜厚としては、 $50\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ が好ましく、 $100\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ がさらに好ましい。 $50\mu\text{m}$ 以上であると、乾燥後の掻き取りが容易であり、また、 $1000\mu\text{m}$ 以下であると再分散性のさらなる向上効果がみられる。

[0056] 乾燥後の残留水分量は、乾燥物全体に対して2質量%～15質量%が好ましい。

[0057] (粉碎)

粉碎方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、粉体の状態で処理する乾式粉碎法と、液体に分散あるいは溶解させた状態で処理する湿式粉碎法を例示することができる。湿式粉碎を行う場合には、上記の乾燥の前に行ってもよい。

[0058] 乾式粉碎法で用いる装置としては、これらに限定されないが、カッティン

グ式ミル、衝撃式ミル、気流式ミル、媒体ミルを例示することができる。これらは単独あるいは併用して、さらには同機種で数段処理することができる。これらの中で、気流式ミルは好ましい。カッティング式ミルとしては、メッシュミル（（株）ホーライ製）、アトムズ（（株）山本百馬製作所製）、ナイフミル（パルマン社製）、グラニュレータ（ヘルボルト製）、ロータリーカッターミル（（株）奈良機械製作所製）、等が例示される。衝撃式ミルとしては、パルペライザ（ホソカワミクロン（株）製）、ファインイパクトミル（ホソカワミクロン（株）製）、スーパーミクロンミル（ホソカワミクロン（株）製）、サンプルミル（（株）セイシン製）、バンタムミル（（株）セイシン製）、アトマイザー（（株）セイシン製）、トルネードミル（日機装（株））、ターボミル（ターボ工業（株））、ベベルインパクト（相川鉄工（株））等が例示される。気流式ミルとしては、CGS型ジェットミル（三井鉱山（株）製）、ジェットミル（三庄インダストリー（株）製）、エバラジェットマイクロナイザ（（株）荏原製作所製）、セレンミラー（増幸産業（株）製）、超音速ジェットミル（日本ニューマチック工業（株）製）等が例示される。媒体ミルとしては、振動ボールミル等が例示される。湿式粉碎法で用いる装置としては、マスコロイダー（増幸産業（株）製）、高圧ホモジナイザー（三丸機械工業（株）製）、媒体ミルが例示される。媒体ミルとしては、ビーズミル（アイメックス（株）製）等を例示することができる。

[0059] （分級）

化学変性セルロースナノファイバーの粉碎後に、分級を行い、特定の粒度となるように調整する。分級の方法は特に限定されないが、例えば、所定の目開きを有するメッシュ（篩）を通過させることにより行うことができる。メッシュとしては、好ましくは20～400メッシュ、さらに好ましくは40～300メッシュ、さらに好ましくは60～200メッシュを用いることができ、これらを多段式で使用してもよい。最終的に得られる粉末のメディアン径を、10.0 μm ～150.0 μm 、好ましくは、30.0 μm ～1

30.0 μm 、さらに好ましくは50.0 μm ～120.0 μm とする。

[0060] (洗浄料)

本発明の洗浄料に用いられる、セルロースナノファイバー以外の成分としては、一般的に洗浄料に用いられている成分である限り、特に制限なく用いることができる。本発明の洗浄料に用いることができる洗浄性成分の主剤としては、例えば、カリ石ケン素地、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルファスルホ脂肪酸エステルナトリウム、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸エステルナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、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アルキルフェニルエーテル、アルキルアミノ脂肪酸ナトリウム、アルキルベタイン、アルキルアミンオキシド、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、ポリグリセリル-4ラウリルエーテル等の界面活性物質を含むものが挙げられる。また助剤としては、例えば、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、ゼオライト、クエン酸及びその塩、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）やその塩、ヒドロキシエタンホスホン酸、L-アスパラギン酸二酢酸（ASDA）、L-グルタミン酸二酢酸（GLDA）、硫酸ナトリウム等が挙げられる。また、本発明の洗浄料には、必要に応じて、例えば、グリセリン、プロパンジオール、ポリエチレングリコール、増粘剤、防腐剤、保湿剤、油分、香料、水やエタノール等を配合することができる。

[0061] 本発明において、セルロースナノファイバーの含有量は、洗浄料の全体に対して、固形分換算で0.05質量%以上5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上3質量%以下がより好ましい。0.05質量%以下では、CNFの機能が十分に発現されず、5質量%以上では、粘性が高く作業性が悪くなる。

[0062] 本発明の洗浄料は、例えば、洗顔料、クレンジング用化粧料、石鹸、シャンプー、ハンドソープ又はボディーソープとして用いることができる。本発明の洗浄料の取りうる形状は特に限定されず、粉末状、固形、クリーム状、ジェル状、あるいは液状といった性状を問わない。本発明の洗浄料には、用途や剤形によって、原材料等を適宜選択し、配合割合・添加量を変更することができる。

[0063] 本発明の洗浄料は、セルロースナノファイバーを含むため、洗浄効果に優れる。本発明の洗浄料についてこの効果が得られる理由は明らかではないが、泡がきめ細くなることで、皮膚汚れを吸収・吸着しやすくなり、さらに泡の弾力が増すことで洗浄効率が良くなったためではないかと推測される。

[0064] (洗浄料の製造方法)

本発明の洗浄料は、セルロースナノファイバーと、上述の洗浄料に用いることができる成分とを、用途に応じた割合で計量し混合する方法によって製造される。製造装置や製造条件は、洗浄料の性状、用途に応じて公知の製造装置や製造条件を採用することができる。

実施例

[0065] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0066] (カルボキシメチル置換度の測定方法)

1) カルボキシメチル化セルロース繊維(絶乾)約2.0gを精秤して、300mL容共栓付き三角フラスコに入れた。

2) 硝酸メタノール1000mLに特級濃硝酸100mLを加えた液100mLを加え、3時間振とうして、カルボキシメチルセルロース塩(CM化セルロース)を水素型CM化セルロースにした。

3) 水素型CM化セルロース(絶乾)を1.5~2.0g精秤し、300mL容共栓付き三角フラスコに入れた。

4) 80%メタノール15mLで水素型CM化セルロースを湿潤し、0.1NのNaOHを100mL加え、室温で3時間振とうした。

5) 指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1 Nの H_2SO_4 で過剰の NaOH を逆滴定した。

6) カルボキシメチル置換度 (DS) を、次式によって算出した：

$$A = [(100 \times F' - (0.1 \text{ Nの} \text{H}_2\text{SO}_4) (\text{mL}) \times F) \times 0.1] /$$

(水素型CM化セルロースの絶乾質量 (g))

$$\text{DS} = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

A：水素型CM化セルロースの1 gの中和に要する1 Nの NaOH 量 (mL)

F'：0.1 Nの H_2SO_4 のファクター

F：0.1 Nの NaOH のファクター

[0067] (平均繊維径、アスペクト比の測定方法)

CNFの平均繊維径および平均繊維長は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてランダムに選んだ200本の繊維について解析した。アスペクト比は下記の式により算出した。

$$\text{アスペクト比} = \text{平均繊維長} / \text{平均繊維径}$$

[0068] (実施例1)

(カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造)

回転数を100 rpmに調節した5 L容の二軸ニーダーに、イソプロパノール (IPA) 1089部と、水酸化ナトリウム31部を水121部に溶解したものに加え、広葉樹パルプ (日本製紙 (株) 製、LBKP) を100℃で60分間乾燥した際の乾燥質量で200部仕込んだ。30℃で60分間攪拌、混合しマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつモノクロロ酢酸ナトリウム117部を添加し、30℃で30分間攪拌した後、30分かけて70℃に昇温し、70℃で60分間カルボキシメチル化反応をさせた。マーセル化反応時及びカルボキシメチル化反応時の反応媒中の水の割合は、10質量%である。反応終了後、中和し、65%含水メタノールで洗浄し、脱液、乾燥、粉碎して、カルボキシメチル置換度0.27、セルロースⅠ型の結晶化度64%のカルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を得た。

なお、カルボキシメチル置換度及びセルロースⅠ型の結晶化度の測定方法は、先述の通りである。

[0069] 得られたカルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を水に分散し、1% (w/v) 水分散体とした。これを、150 MPaの高圧ホモジナイザーで3回処理し、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの分散体を得た。得られたカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、平均繊維径が3.2 nm、アスペクト比が40であった。

[0070] (CNF粉体1の製造)

得られたカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを水で固形分0.7質量%の分散体とし、カルボキシメチルセルロース（日本製紙（株）製、商品名：F350HC-4、粘度（1質量%、25℃、60 rpm）約3000 mPa・s、カルボキシメチル置換度約0.90）を、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーに対して40質量%（すなわち、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの固形分を100質量部としたときにカルボキシメチルセルロースの固形分が40質量部となるように）添加し、TKホモミキサー（12, 000 rpm）で60分間攪拌した。

[0071] この分散体に、水酸化ナトリウム水溶液0.5質量%を加え、pHを9に調整した後、ドラム乾燥機D0405（カツラギ工業社製）のドラム表面に塗布し、140℃で1分間乾燥した。得られた乾燥物を掻き取り、次いで、衝撃式ミルを用いて1時間あたり10 kgの速さで乾燥物を粉砕し、水分量5質量%の乾燥粉砕物を得た。得られた粉砕物を、30メッシュを用いて分級し、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー及びカルボキシメチルセルロースを含む粉体（CNF粉体1）を得た。

[0072] (洗浄料の製造)

表1の処方で洗浄料を調製した。具体的には、上記で得られたCNF粉体1をプロパンジオールで分散した。次に、CNF粉体1のプロパンジオール分散体を含む水層と、油層をそれぞれ80℃まで加温した。水層と油層を混合し、ホモミキサーを使用して5000 rpm、1分間の条件で攪拌した。

これに、カリ石ケン素地を追加し、手攪拌を行った。最後に、水酸化Kを加えてケン化し、40℃以下となるまで攪拌しながら冷却することにより、洗浄料1を得た。

[0073] [表1]

成分	質量%
カリ石ケン素地	14.00
ミリスチン酸	10.00
ラウリン酸	8.00
グリセリン	6.00
プロパンジオール	5.00
ポリグリセリル-4 ラウリルエーテル	4.00
ステアリン酸グリセリル (SE)	2.50
ステアリン酸ソルビタン	1.50
CNF粉体1	0.50
スクワラン	0.50
フェノキシエタノール	0.30
EDTA-4Na	0.04
水酸化K	3.55
水	残量

[0074] (比較例1)

表2の処方で洗浄料を調製した。具体的には、CNF粉体1を用いず、プロパンジオールを含む水層を用いたこと以外は実施例1と同様にして、洗浄料2を得た。

[0075]

[表2]

成分	質量%
カリ石ケン素地	14.00
ミリスチン酸	10.00
ラウリン酸	8.00
グリセリン	6.00
プロパンジオール	5.00
ポリグリセリル-4 ラウリルエーテル	4.00
ステアリン酸グリセリル (S E)	2.50
ステアリン酸ソルビタン	1.50
スクワラン	0.50
フェノキシエタノール	0.30
E D T A - 4 N a	0.04
水酸化K	3.55
水	残量

[0076] 実施例および比較例で得られた洗浄料について、次に示す方法で洗浄率の評価を行った。結果を表3に示す。

[0077] (洗浄率)

(株) ビューラックス製バイオスキンに疑似皮脂(組成: トリ(カプリル酸/カプリン酸/ミリスチン酸/ステアリン酸)グリセリル=99.0%、黒酸化鉄=1.0%)を指で均一に塗布し、温風にて均した。洗浄料は、精製水にて10%に希釈し、手攪拌の後、ボルテックスミキサーにて泡立てた。疑似皮脂の上に泡立てた洗浄料をのせ、指先でこすった後、流水で洗い流した。

色差計を用いて、疑似皮脂塗布前、疑似皮脂塗布後、流水洗浄後におけるL*値(明るさ)を測定し、以下の式により洗浄率を求めた。

$$\text{洗浄率}(\%) = (B - C) \div (B - A) \times 100$$

ここで、A～Cは、以下の値を示す。

A: 疑似皮脂塗布前のL*値

B: 疑似皮脂塗布後のL*値

C: 流水洗浄後のL*値

なお、疑似皮脂塗布前、および流水洗浄後におけるL*値は、場所を変え

て3回測定した平均値を用いた。疑似皮脂塗布後のL*値については、洗浄用とはわけて塗布後測定用として用意し、場所を変えて5回測定した平均値を洗浄料1、2の洗浄率を算出するために用いた。また、L*値が大きいほど明るいことを示す。

[0078] [表3]

	実施例 1	比較例 1
洗浄料への CM化CNF配合有無	有	無
疑似皮脂塗布前のL*値	69.06	69.17
疑似皮脂塗布後のL*値	55.66	55.66
流水洗浄後のL*値	68.57	65.71
洗浄率	96.34%	74.39%

[0079] (マイクروسコープを用いた観察)

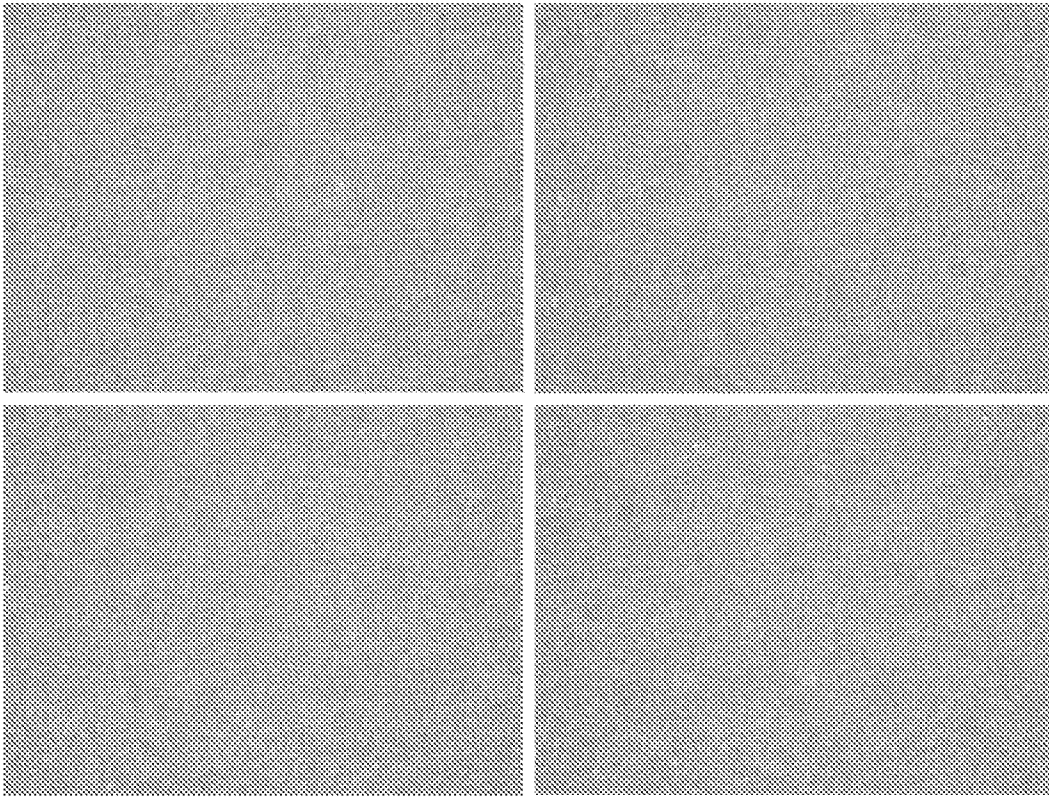
洗浄率の評価の際に、あわせてバイオスキンの表面観察を行った。観察は、(株)キーエンス製マイクروسコープを用い、倍率100倍の条件で行った。疑似皮脂塗布前の結果を図1に、疑似皮脂塗布後の結果を図2に、実施例1の洗浄料1を用いた流水洗浄後の結果を図3に、比較例1の洗浄料2を用いた流水洗浄後の結果を図4にそれぞれ示す。各観察は、観察場所を変えて4回行った。

[0080] 表3に示す通り、実施例1のセルロースナノファイバーを含む洗浄料は、比較例1のセルロースナノファイバーを含まない洗浄料と比較して洗浄率が高く、洗浄効果に優れるものであった。また、マイクروسコープを用いた観察結果からも、実施例1のセルロースナノファイバーを含む洗浄料を用いると、比較例1のセルロースナノファイバーを含まない洗浄料を用いた場合と比較して、疑似皮脂に対する汚れ落ち効果が非常に高いことが確認できた。

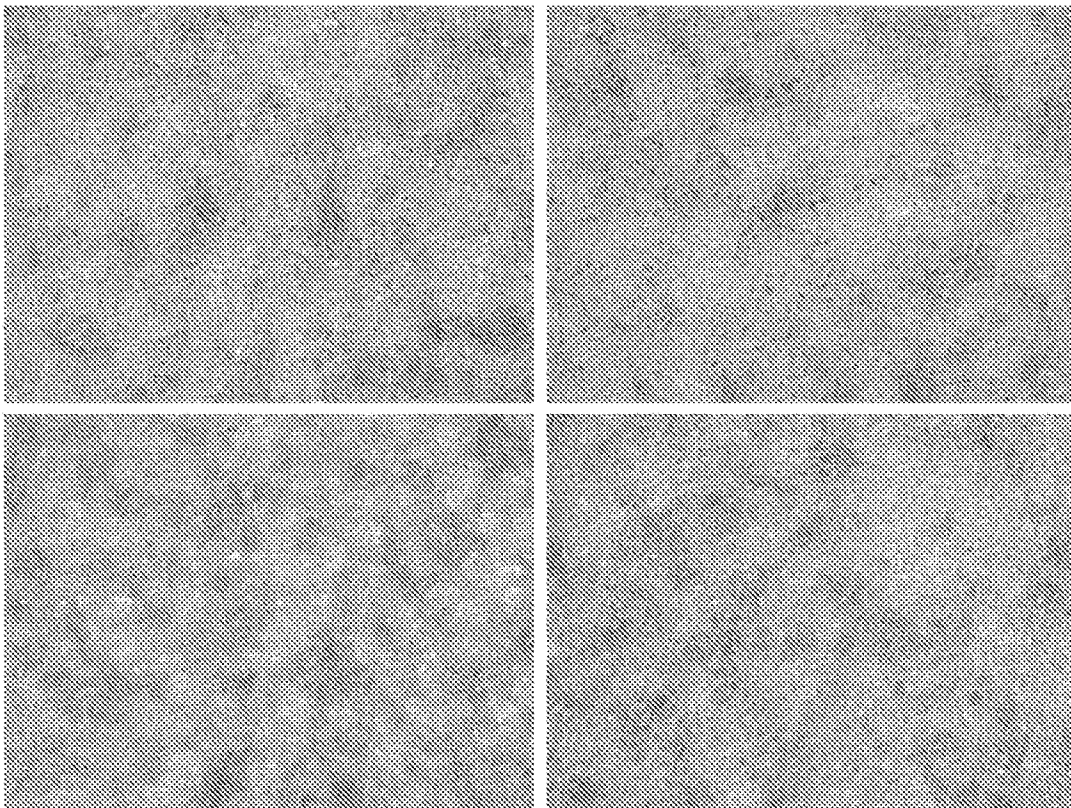
請求の範囲

- [請求項1] セルロースナノファイバーを含有する洗浄料。
- [請求項2] 前記セルロースナノファイバーを、0.05質量%以上5質量%以下含む請求項1記載の洗浄料。
- [請求項3] 前記セルロースナノファイバーが、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーである、請求項1又は2に記載の洗浄料。
- [請求項4] 前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が0.01～0.50であり、セルロースⅠ型の結晶化度が40%以上である、請求項3記載の洗浄料。
- [請求項5] さらにカルボキシメチルセルロースを含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の洗浄料。
- [請求項6] 洗浄料が、洗顔料、クレンジング用化粧料、石鹸、シャンプー、ハンドソープ又はボディソープである、請求項1～5のいずれか一項に記載の洗浄料。

[図1]



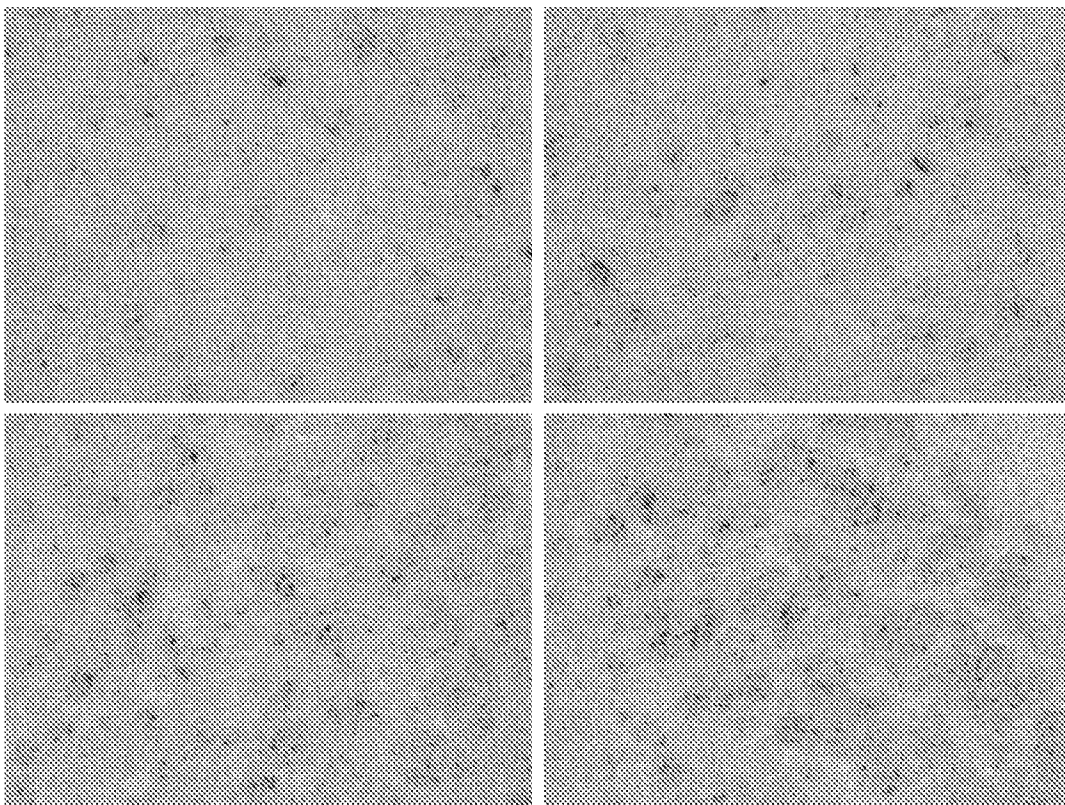
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/039618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61Q 1/14(2006.01)i; **A61Q 19/10**(2006.01)i; **C11D 3/22**(2006.01)i; **A61Q 5/02**(2006.01)i; **A61K 8/73**(2006.01)i
 FI: A61K8/73; A61Q19/10; A61Q1/14; A61Q5/02; C11D3/22

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)

A61Q1/14; A61Q19/10; C11D3/22; A61Q5/02; A61K8/73

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-206521 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 05 December 2019 (2019-12-05)	1-4, 6
Y	claim 1, paragraph [0002], manufacturing examples 1-4, examples 1, 4	3-6
X	JP 2016-060888 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 25 April 2016 (2016-04-25)	1-3, 6
Y	claims, paragraphs [0016], [0017], [0025], [0063]-[0081], examples 1-6	3-6
X	JP 2018-145153 A (KAO CORP.) 20 September 2018 (2018-09-20)	1-2, 5-6
Y	claim 1, paragraphs [0120]-[0150], prescription examples 1, 3, 4, 6-9	3-6
X	JP 2010-18704 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 28 January 2010 (2010-01-28)	1-2, 5-6
Y	manufacturing examples 2, 3, examples 2, 3	3-6

☒ 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

09 December 2021

Date of mailing of the international search report

11 January 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/039618

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-135425 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 30 August 2018 (2018-08-30) paragraph [0031], examples 1-9	1-2, 6
Y		3-6
X	JP 2020-121941 A (NIKKO CHEMICAL CO., LTD.) 13 August 2020 (2020-08-13) paragraphs [0073]-[0077], [0085], table 1, example 15	1-2, 6
Y		3-6
X	JP 2017-186187 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) paragraphs [0014], [0043], [0046], examples 1-5, table 2	1-2, 6
Y		3-6
X	CN 111568802 A (GUANGZHOU JAHWA CHEMICAL CO., LTD.) 25 August 2020 (2020-08-25) claim 1, paragraph [0168], examples 1-4, fig. 4	1-2, 6
Y		3-6
X	WO 2018/030392 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 15 February 2018 (2018-02-15) claims 2, 6, paragraphs [0041], [0053], [0106], example 17	1-6
X	JP 2017-066283 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 06 April 2017 (2017-04-06) claims 1, 3, paragraphs [0008], [0024], [0040], example 2	1-6
Y		5-6
P, X	JP 2020-186227 A (NIKKO CHEMICAL CO., LTD.) 19 November 2020 (2020-11-19) example 8	1, 6
A	JP 2009-062332 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 26 March 2009 (2009-03-26) entire text, all drawings	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/039618

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-206521	A	05 December 2019	(Family: none)	
JP	2016-060888	A	25 April 2016	(Family: none)	
JP	2018-145153	A	20 September 2018	(Family: none)	
JP	2010-18704	A	28 January 2010	(Family: none)	
JP	2018-135425	A	30 August 2018	(Family: none)	
JP	2020-121941	A	13 August 2020	(Family: none)	
JP	2017-186187	A	12 October 2017	(Family: none)	
CN	111568802	A	25 August 2020	(Family: none)	
WO	2018/030392	A1	15 February 2018	US 2019/0353634 A1 claims 2, 6, examples, paragraphs [0065], [0083], [0171] EP 3499218 A1 CN 109313124 A KR 10-2019-0008282 A	
JP	2017-066283	A	06 April 2017	(Family: none)	
JP	2020-186227	A	19 November 2020	(Family: none)	
JP	2009-062332	A	26 March 2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61Q 1/14(2006.01)i; A61Q 19/10(2006.01)i; C11D 3/22(2006.01)i; A61Q 5/02(2006.01)i; A61K 8/73(2006.01)i FI: A61K8/73; A61Q19/10; A61Q1/14; A61Q5/02; C11D3/22		
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）） A61Q1/14; A61Q19/10; C11D3/22; A61Q5/02; A61K8/73 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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）		
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 2019-206521 A（日本製紙株式会社）05.12.2019（2019-12-05） 請求項1、[0002]、製造例1-4、実施例1、実施例4	1-4, 6
Y		3-6
X	JP 2016-060888 A（第一工業製薬株式会社）25.04.2016（2016-04-25） 特許請求の範囲、[0016] - [0017]、[0025]、[0063] - [0081]、実施例1-6	1-3, 6
Y		3-6
X	JP 2018-145153 A（花王株式会社）20.09.2018（2018-09-20） 請求項1、[0120] - [0150]、処方例1、3-4、6-9	1-2, 5-6
Y		3-6
X	JP 2010-18704 A（旭化成ケミカルズ株式会社）28.01.2010（2010-01-28） 製造例2-3、実施例2-3	1-2, 5-6
Y		3-6
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 09.12.2021		国際調査報告の発送日 11.01.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 松元 麻紀子 4D 4801 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

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 2018-135425 A (第一工業製薬株式会社) 30.08.2018 (2018 - 08 - 30) [0031]、実施例1-9	1-2, 6
Y		3-6
X	JP 2020-121941 A (日光ケミカルズ株式会社) 13.08.2020 (2020 - 08 - 13) [0073] - [0077]、[0085]、表1、実施例15	1-2, 6
Y		3-6
X	JP 2017-186187 A (日揮触媒化成株式会社) 12.10.2017 (2017 - 10 - 12) [0014]、[0043]、[0046]、実施例1-5、表2	1-2, 6
Y		3-6
X	CN 111568802 A (GUANGZHOU JAHWA CHEMICAL CO LTD) 25.08.2020 (2020 - 08 - 25) 請求項1、[0168]、実施例1-4、図4	1-2, 6
Y		3-6
X	WO 2018/030392 A1 (日本製紙株式会社) 15.02.2018 (2018 - 02 - 15) 請求項2、6、[0041]、[0053]、[0106]、実施例17	1-6
Y		5-6
P, X	JP 2017-066283 A (日本製紙株式会社) 06.04.2017 (2017 - 04 - 06) 請求項1、3、[0008]、[0024]、[0040]、実施例2	1-6
A	JP 2020-186227 A (日光ケミカルズ株式会社) 19.11.2020 (2020 - 11 - 19) 実施例8	1, 6
A	JP 2009-062332 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 26.03.2009 (2009 - 03 - 26) 全文、全図	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/039618

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-206521	A	05.12.2019	(ファミリーなし)	
JP	2016-060888	A	25.04.2016	(ファミリーなし)	
JP	2018-145153	A	20.09.2018	(ファミリーなし)	
JP	2010-18704	A	28.01.2010	(ファミリーなし)	
JP	2018-135425	A	30.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2020-121941	A	13.08.2020	(ファミリーなし)	
JP	2017-186187	A	12.10.2017	(ファミリーなし)	
CN	111568802	A	25.08.2020	(ファミリーなし)	
WO	2018/030392	A1	15.02.2018	US 2019/0353634 A1 claim2,6, example, [0 0 6 5]、[0 0 8 3]、 [0 1 7 1] EP 3499218 A1 CN 109313124 A KR 10-2019-0008282 A	
JP	2017-066283	A	06.04.2017	(ファミリーなし)	
JP	2020-186227	A	19.11.2020	(ファミリーなし)	
JP	2009-062332	A	26.03.2009	(ファミリーなし)	