(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
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/091073 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/73 (2006.01) *A61Q 5/00* (2006.01)
A61K 8/33 (2006.01) *A61Q 5/02* (2006.01)
A61K 8/39 (2006.01) *A61Q 5/12* (2006.01)
A61K 8/92 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080346

(22) 国際出願日: 2011 年 12 月 27 日(27.12.2011)

(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 2010-294131 2010 年 12 月 28 日(28.12.2010) JP
特願 2010-294134 2010 年 12 月 28 日(28.12.2010) JP
特願 2011-103313 2011 年 5 月 2 日(02.05.2011) JP
特願 2011-103316 2011 年 5 月 2 日(02.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社(KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目１４番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山崎 直幸 (YAMAZAKI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 土井 康裕 (DOI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 寺崎 博幸 (TERAZAKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: HAIR COSMETIC

(54) 発明の名称 : 毛髪化粧料

(57) **Abstract**: A hair cosmetic capable of imparting slip and manageability to hair treated therewith and then dried without imparting an oily sensation thereto, and a method for the preparation thereof. Specifically, a hair cosmetic that includes a cationized hydroxypropyl cellulose (A), an oil solution (B) that has a dissolution rate of 0-1 g per 100 g of water at 20°C, and a surfactant (C), wherein the cationized hydroxypropyl cellulose (A) has a main chain derived from an anhydroglucose, the degree of substitution of cationized ethyleneoxy groups is 0.01-2.9, and the degree of substitution of propyleneoxy groups is 0.1-4.0, and a method for the preparation thereof.

(57) 要約: 処理乾燥後の毛髪に、良好な指通り性とべたつき感のなさ、まとまり感を付与することができる毛髪化粧料、及びその製造方法に関する。 カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有する毛髪化粧料であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、アンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０である毛髪化粧料、及びその製造方法である。

WO 2012/091073 A1

明　細　書

発明の名称 ： 毛髪化粧料

技術分野

[0001] 本発明は、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース、油剤及び界面活性剤を含有する毛髪化粧料、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 毛髪は、ヘアカラーによる化学処理や、洗髪、ドライヤーの熱による物理処理によって、ダメージを受ける。毛髪はダメージを受けると、パサつく、まとまりが悪い、つやがなくなるといった様に美的観点においても負要素が発生することはよく知られている。そのため、毛髪を処理前の滑らかな感触に戻すためのコンディショニング剤が広く利用されている。

毛髪化粧料のコンディショニング剤には、毛髪のパサつきを改善し、指通り性、まとまりを向上させるために、シリコーン、エステル油、炭化水素油等の油剤が配合されている。しかし、油剤の配合量を増やすと、パサつきは改善されるものの、乾燥後の毛髪にべたつきが感じられ、逆に感触が悪くなるという欠点があった。

[0003] 特許文献１には、整髪性、コンディショニング性の改善を目的として、特定の変性シリコーン重合体、カチオン化ポリマー、及びシリコーン油を含有する毛髪化粧料が開示されている。

特許文献２には、使用感が良好で天然高分子をベースとした化粧料として、低置換度ヒドロキシプロピルセルロース粒子が膨潤状態で均一に分散した分散液を含有する化粧料が開示されている。

特許文献３には、仕上がりがべたつかずさらっと滑らかにまとめることができる毛髪化粧料として、高重合シリコーン類、水溶性高分子増粘剤、及び水を含む二層分離型毛髪化粧料が開示されている。

[0004] 特許文献４には、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース等のカチオン変性セルロース誘導体の製造方法が開示されており、毛髪化粧料等の配合剤

に使用できることが記載されている。

また、特許文献５には、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロースとアルコール溶媒を含むヘアースプレー用組成物が開示されている。

更に、ジアルキルエーテル、エステル油、ヒドロキシカルボン酸エステル等から選ばれる１種以上を含有する化粧料（特許文献６参照）、特定のジアルキルカーボネートと乳化剤を含有する化粧料（特許文献７参照）、アルコキシル化芳香族アルコールと脂肪族カルボン酸のエステル、及び機能性成分を含む化粧料組成物（特許文献８参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平５－１４８１２３号公報

特許文献2：特開２００６－１５１９９２号公報

特許文献3：特開２００９－１６１５０８号公報

特許文献4：特開昭５３－９０３６８号公報

特許文献5：特開昭６０－１７０６０１号公報

特許文献6：特表２０００－５１２２８４号公報

特許文献7：特表２０００－５１２２８５号公報

特許文献8：特表２００５－５０６３４７号公報

発明の概要

[0006] 本発明は、次の（１）及び（２）に関する。

（１）カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有する毛髪化粧料であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、特定の一般式で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０である毛髪化粧料。

（２）カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ

）を含有する毛髪化粧料の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、特定の一般式で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０であり、特定の工程を有する、毛髪化粧料の製造方法。

発明を実施するための形態

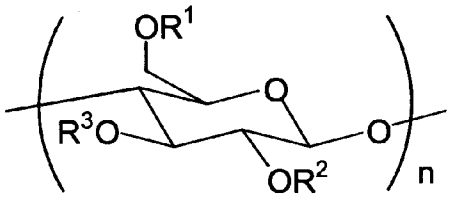
[0007] 従来の毛髪化粧料は、油剤が特定の変性シリコーンに限定されるため、配合の自由度が低く、取り出し時に十分攪拌して一旦乳化状態にする必要がある等、使用形態が簡便でないという問題があった。また、乾燥後の毛髪の指通り性、べたつきのなさ、良好なまとまり等の使用感の両立において、充分に満足できるレベルではなかった。

本発明は、処理乾燥後の毛髪に、良好な指通り性とべたつき感のなさ、まとまり感を付与することができる毛髪化粧料、及びその製造方法に関する。

すなわち、本発明は、次の（１）及び（２）に関する。

（１）カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有する毛髪化粧料であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０である毛髪化粧料。

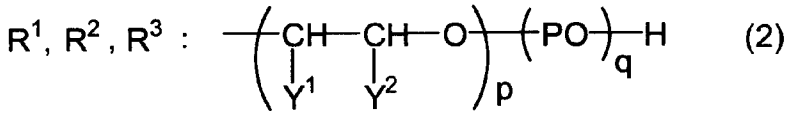
[0008] [化1]



(1)

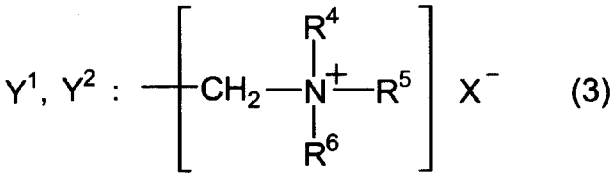
[0009] （式中、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に下記一般式（２）で表されるカチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する置換基を示し、ｎはアンヒドログルコースの平均重合度を示し、５０～５０００である。）

[0010] [化2]



[0011] （式中、Y^1及びY^2は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（３）で表されるカチオン性基を示し、ＰＯはプロピレンオキシ基を示す。ｐは一般式（２）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－ＣＨ（Y^1）－ＣＨ（Y^2）－Ｏ－）の数を、ｑはプロピレンオキシ基（－ＰＯ－）の数を示し、それぞれ０又は正の整数である。ｐ及びｑのどちらもが０でない場合、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、更にｐ及び／又はｑが２以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。）

[0012] [化3]



[0013] （式中、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ独立に炭素数１～３の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、X^-はアニオン性基を示す。）

（２）カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有する毛髪化粧料の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、前記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０であり、下記工程（ａ－１）～（ａ－３）、下記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）、又は下記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する、毛髪化粧料の製造方法。

工程（ａ－１）：パルプにカチオン化剤を添加して粉砕機処理を行う工程

工程（ａ－２）：工程（ａ－１）で得られた粉砕機処理物に塩基を添加して粉砕機処理を行いながらパルプとカチオン化剤の反応を行ってカチオン化セルロースを得る工程

工程（ａ－３）：工程（ａ－２）で得られたカチオン化セルロースと酸化プロピレンとを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

工程（ｂ－１）：パルプを粉砕機処理する工程

工程（ｂ－２）：工程（ｂ－１）で得られた粉砕機処理物に塩基を添加してアルカリセルロースを得る工程

工程（ｂ－３）：工程（ｂ－２）で得られたアルカリセルロースと酸化プロピレンとを反応させてヒドロキシプロピルセルロースを得る工程

工程（ｂ－４）：工程（ｂ－３）で得られたヒドロキシプロピルセルロースとカチオン化剤とを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

工程（ｃ－１）：セルロース含有原料及びセルロース含有原料中のセルロースを構成するアンヒドログルコース単位１モルあたり０．６～１．５倍モルの塩基化合物との混合物を、該セルロース含有原料中のセルロースに対する水分量が１０重量％以下の条件下で粉砕機処理し、セルロースの平均粒径が１０～１５０μｍであるセルロース・塩基混合粉砕物を得る工程

工程（ｃ－２）：工程（ｃ－１）で得られたセルロース・塩基混合粉砕物に水を添加し、該セルロース・塩基混合粉砕物中の水分量を、工程（ｃ－１）で用いたセルロース含有原料中のセルロースに対して３０～１００質量％に調整して、アルカリセルロースを得る工程

工程（ｃ－３）：工程（ｃ－２）で得られたアルカリセルロースと酸化プロピレンとを反応させてヒドロキシプロピルセルロースを得る工程

工程（ｃ－４）：工程（ｃ－３）で得られたヒドロキシプロピルセルロースとカチオン化剤とを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース

（Ａ）を得る工程

本発明によれば、処理乾燥後の毛髪に、良好な指通り性とべたつき感のなさ、まとまり感を付与する毛髪化粧料、及びその製造方法を提供することができる。

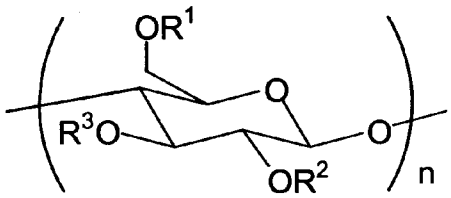
[0014] ［毛髪化粧料］

本発明の毛髪化粧料は、特定のカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有することを特徴とする。

＜カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）＞

本発明の毛髪化粧料は、成分（Ａ）として、下記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０であるカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（以下、「Ｃ－ＨＰＣ」ともいう）を含む。

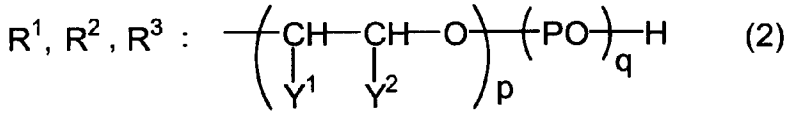
[0015] [化4]



(1)

[0016] （式中、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に下記一般式（２）で表されるカチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する置換基を示し、ｎはアンヒドログルコースの平均重合度を示し、５０～５０００である。）

[0017] [化5]

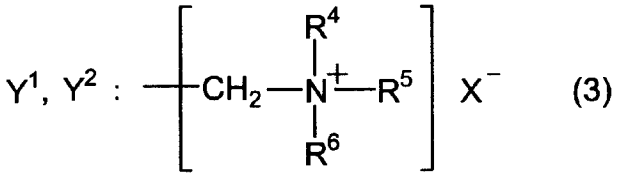


(2)

[0018] （式中、Y^1及びY^2は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（３）で表されるカチオン性基を示し、ＰＯはプロピレンオキシ基を示す。ｐは一般式

（２）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－ＣＨ（Ｙ[1]）－ＣＨ（Ｙ[2]）－Ｏ－）の数を示し、ｑはプロピレンオキシ基（－ＰＯ－）の数を示し、それぞれ０又は正の整数である。ｐ及びｑのどちらもが０でない場合、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、更にｐ及び／又はｑが２以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。）

[0019] [化6]

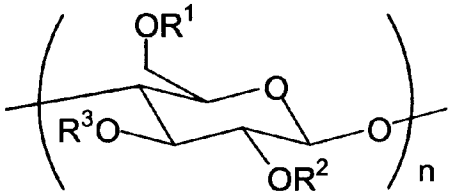


（式中、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、それぞれ独立に炭素数１～３の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、Ｘ[-]はアニオン性基を示す。）

[0020] （一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖）

一般式（１）において、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ独立に一般式（２）で表される置換基であり、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、同一であっても、異なっていてもよい。また、ｎ個のＲ[1]、ｎ個のＲ[2]、ｎ個のＲ[3]は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。

[0021] [化7]



[0022] また、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、一般式（１）における平均重合度ｎは、５０以上であり、１００以上が好ましく、２００以上がより好ましく、３００以上が更に好ましい。また、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、良好な指通り性、まとまり感を付

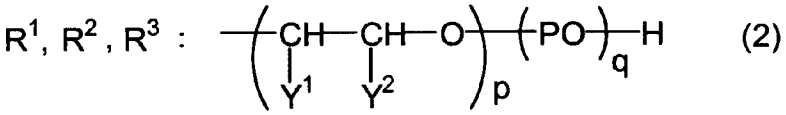
与する観点、及び製造の容易さの観点から、５０００以下であり、３０００以下が好ましく、２０００以下がより好ましく、１５００以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、平均重合度ｎは、５０～５０００であり、１００～３０００が好ましく、２００～２０００がより好ましく、３００～１５００が更に好ましい。

なお、本発明において平均重合度とは、銅－アンモニア法により測定される粘度平均重合度をいい、具体的には実施例に記載の方法により算出される。

[0023] （一般式（２）で表される置換基）

一般式（２）で表される置換基は、下記式（２）に示すとおり、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する。

[0024] [化8]



(2)

[0025] 上記一般式（２）において、Y^1及びY^2は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（３）で表されるカチオン性基を示し、ＰＯはプロピレンオキシ基を示す。

ｐは一般式（２）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－ＣＨ（Y^1）－ＣＨ（Y^2）－Ｏ－）の数を示し、０又は正の整数である。製造の容易さの観点から、ｐは、０～３の整数であることが好ましく、０～２の整数であることがより好ましく、０又は１であることが更に好ましい。

ｑは一般式（２）中に含まれるプロピレンオキシ基（－ＰＯ－）の数を示し、０又は正の整数である。製造の容易さの観点から、ｑは０～４の整数であることが好ましく、０～２の整数であることがより好ましく、０又は１であることがより更に好ましい。

Ｃ－ＨＰＣ分子内に複数の一般式（２）で表される置換基が存在する場合、該置換基間においてｐ、ｑの値はそれぞれ異なっていてもよい。

[0026] ｐとｑの合計は、製造の容易さの観点から、１～５の整数であることが好ましく、１～４の整数であることがより好ましく、１～３の整数であることが更に好ましく、１または２であることがより更に好ましい。

ｐ及びｑのどちらもが０でない場合、前記カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わないが、製造の容易さの観点から、一般式（２）に記載した順序であることが好ましい。

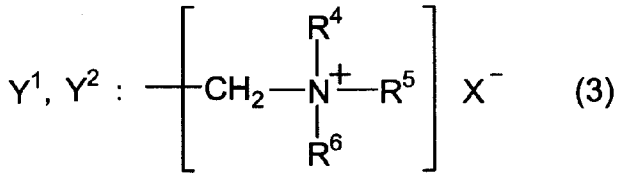
また、ｐ及びｑのどちらもが０でなく、かつｐ及び／又はｑが２以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよいが、製造の容易さの観点から、ブロック結合であることが好ましい。

ｎ個のR^1、ｎ個のR^2、ｎ個のR^3において、少なくとも１つは、一般式（２）のｐが０ではなく、また、少なくとも１つは、一般式（２）のｑが０ではない。

[0027] （一般式（３）で表されるカチオン性基）

一般式（３）で表されるカチオン性基は、下記式に示す構造を有する。

[0028] [化9]



$$Y^1, Y^2 : -\left[CH_2-\overset{\overset{R^4}{|}}{\underset{\underset{R^6}{|}}{N^+}}-R^5\right] X^- \qquad (3)$$

[0029] 一般式（３）において、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ独立に炭素数１～３の直鎖又は分岐のアルキル基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。これらの中では、Ｃ－ＨＰＣの水溶性の観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

一般式（３）において、X^-は、アンモニウム基の対イオンであるアニオン性基を示す。X^-はアニオン性基であれば特に限定されない。その具体例としてはアルキル硫酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、アルキル炭酸イオン、及びハロゲン化物イオン等が挙げられる。これらの中では、製造の容易さ

の観点から、ハロゲン化物イオンが好ましい。ハロゲン化物イオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン及びヨウ化物イオンが挙げられるが、Ｃ－ＨＰＣの水溶性及び化学的安定性の観点から、塩化物イオン、臭化物イオンが好ましく、塩化物イオンがより好ましい。

[0030] 一般式（１）で表されるＣ－ＨＰＣにおいて、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪に良好な指通り性、まとまり感を付与する観点及び、製造の容易さの観点から、カチオン化エチレンオキシ基の置換度は、２．９以下であり、２．５以下が好ましく、２．０以下がより好ましく、１．５以下が更に好ましく、１．２以下がより更に好ましい。また、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、０．０１以上であり、０．１以上が好ましく、０．２以上がより好ましく、０．３以上が更に好ましく、０．８以上がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、０．０１～２．９であり、０．１～２．５が好ましく、０．２～２．０がより好ましく、０．３～１．５が更に好ましく、０．８～１．２がより更に好ましい。

本発明において、カチオン化エチレンオキシ基の置換度とは、セルロース主鎖を構成するアンヒドログルコース単位（以下「ＡＧＵ」ともいう）１モルあたりのＣ－ＨＰＣの分子中に存在するカチオン化エチレンオキシ基の平均モル数をいう。カチオン化エチレンオキシ基の置換度は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

[0031] 本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、良好な指通り性、まとまり感を付与する観点及び、製造の容易さの観点から、プロピレンオキシ基の置換度は、４．０以下であり、３．０以下が好ましく、２．９以下がより好ましく、２．８以下が更に好ましく、２．０以下がより更に好ましい。また、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、０．１以上であり、０．２以上が好ましく、０．３以上がより好ましく、０．６以上が更に好ましく、１．０以上がより更に好ましい。これらの観点を総合する

と、０．１～４であり、０．２～３．０が好ましく、０．３～２．８がより好ましく。０．６～２．５が更に好ましく、１．０～２．０がより更に好ましい。

本発明においてプロピレンオキシ基の置換度とは、セルロース主鎖を構成するＡＧＵ１モルあたりのＣ－ＨＰＣ分子中に存在するプロピレンオキシ基の平均モル数をいう。プロピレンオキシ基の置換度は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

[0032] 製造の容易さの観点から、カチオン化エチレンオキシ基の置換度とプロピレンオキシ基の置換度の和は、３．２以下であることが好ましく、３．０以下であることがより好ましく、２．５以下であることが更に好ましく、毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、０．９以上であることが好ましく、１．２以上であることがより好ましく、１．５以上であることが更に好ましい。これらの観点を総合すると、カチオン化エチレンオキシ基の置換度とプロピレンオキシ基の置換度の和は、０．９～３．２が好ましく、１．２～３．０がより好ましく、１．５～２．５が更に好ましい。

[0033] Ｃ－ＨＰＣの２質量％水溶液の３０℃における粘度（以下、単に「２％粘度」ともいう。）は、皮膚洗浄剤組成物への配合容易性、保存安定性の観点から、２～３００００ｍＰａ・ｓが好ましく、３～２５０００ｍＰａ・ｓがより好ましく、４～２００００ｍＰａ・ｓより好ましく、５～１５０００ｍＰａ・ｓが更に好ましい。なお、前記２％粘度は、実施例に記載の方法により測定される値である。

[0034] Ｃ－ＨＰＣの含有量は、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、０．０００１質量％以上であり、０．００１質量％以上が好ましく、０．０１質量％以上がより好ましく０．０５質量％以上が更に好ましく、０．０７質量％以上がより更に好ましい。また、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、良好な指通り性、まとまり感を付与する観点か

ら、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、２質量％以下がより好ましく、1質量％以下が更に好ましく、０．７質量％以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、Ｃ－ＨＰＣの含有量は、０．０００５～１０質量％であり、０．００１～１０質量％が好ましく、０．００５～５質量％がより好ましく、０．０１～２質量％がより好ましく、０．０５～１質量％が更に好ましく、０．０７～０．７質量％がより更に好ましい。

[0035] 〔カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ｃ－ＨＰＣ）の製造〕

本発明のＣ－ＨＰＣは、例えば、以下の（１）～（３）の製造方法により得ることができる。

（１）セルロースと大量の水及び大過剰のアルカリ金属水酸化物をスラリー状態で混合し、カチオン化剤及び酸化プロピレンと反応させる方法。

（２）塩化リチウムを含むジメチルアセトアミドを溶媒として用い、更にアミン類やアルコラート触媒を添加してセルロースを溶解させ、カチオン化剤及び酸化プロピレンと反応させる方法。

（３）前記（１）や（２）のように、過剰の水や溶媒を用いず、粉末状、ペレット状又はチップ状のセルロースとカチオン化剤、及び酸化プロピレンを塩基共存下に反応させる方法。

前記（１）～（３）の製造方法において、カチオン化剤との反応、及び酸化プロピレンとの反応はどちらを先に行なってもよく、同時に行なってもよい。

これら製造方法の中では、製造の容易さの観点から、前記（３）の製造方法が好ましい。前記（３）の方法によるＣ－ＨＰＣの製造方法の具体例としては、（３－１）セルロース含有原料のカチオン化、ヒドロキシプロピル化を順次行う方法、（３－２）セルロース含有原料のアルカリセルロース化、ヒドロキシプロピル化、カチオン化を順次行う方法等が挙げられる。

以下、前記（３）の製造方法について、具体的に説明する。

[0036] ［（３－１）セルロース含有原料のカチオン化、ヒドロキシプロピル化を行う方法］

＜セルロース含有原料＞

Ｃ－ＨＰＣを製造するためのセルロース含有原料は、（ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料、例えば低結晶性の粉末セルロースや、（ｉｉ）結晶性の高いセルロース含有原料、例えばパルプが好適に用いられる。

[0037] ＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞

（結晶性を低下させたセルロース含有原料の製造）

結晶性を低下させたセルロース含有原料、例えば低結晶性の粉末セルロースは、汎用原料として得られるシート状やロール状のセルロース純度の高いパルプから調製することができる。低結晶性粉末セルロースの調製方法は特に限定されない。例えば、特開昭６２－２３６８０１号公報、特開２００３－６４１８４号公報、特開２００４－３３１９１８号公報等に記載の方法を挙げることができる。これらの中では、結晶性を低下させたセルロース含有原料、例えば低結晶性の粉末セルロースの生産性を向上させる観点から、メカノケミカル処理して得られた低結晶性又は非結晶性粉末セルロース（以下、総称して「低結晶性粉末セルロース」ともいう）を使用することがより好ましい。

ここで、低結晶性粉末セルロースの「低結晶性」とは、セルロースの結晶構造においてアモルファス部の割合が多い状態を意味する。具体的には、下記計算式（１）により求められる結晶化度が、カチオン化剤及び酸化プロピレンとの反応性を高める観点から、３０％以下が好ましく、２０％以下がより好ましく、１０％以下が更に好ましく、該結晶化度がほぼ０％である完全非晶化セルロースを用いることがより更に好ましい。

結晶化度（％）＝［（$I_{22.6}$－$I_{18.5}$）／$I_{22.6}$］×１００　　（１）

（式中、$I_{22.6}$は、Ｘ線回折における格子面（００２面）（回折角２θ＝２２．６°）の回折強度を示し、$I_{18.5}$は、アモルファス部（回折角２θ＝１８．５°）の回折強度を示す。）

[0038] メカノケミカル処理による低結晶性粉末セルロースの製造方法としては、

例えばシート状パルプを粗粉砕して得られるチップ状パルプを粉砕機で処理することによる方法が挙げられる。粉砕機による処理の前にチップ状パルプを押出機で処理しておくこともできる。

この方法に用いられる押出機としては、単軸又は二軸の押出機、好ましくは二軸押出機が挙げられるが、強い圧縮せん断力を加える観点から、スクリューのいずれかの部分に、いわゆるニーディングディスク部を備えるものが好ましい。

押出機を用いる処理方法としては、特に制限はないが、チップ状パルプを押出機に投入し、連続的に処理する方法が好ましい。

粉砕機としては高圧圧縮ロールミル、ロール回転ミル等のロールミル；リングローラーミル、ローラーレースミル、ボールレースミル等の竪型ローラーミル；転動ボールミル、振動ボールミル、振動ロッドミル、振動チューブミル、遊星ボールミル、遠心流動化ミル等の容器駆動媒体ミル；塔式粉砕機、攪拌槽式ミル、流通槽式ミル、アニュラー式ミル等の媒体攪拌式ミル；高速遠心ローラーミル、オングミル等の圧密せん断ミル、乳鉢、又は石臼等が挙げられる。これらの中では、セルロースの結晶化度を効率的に低下する観点、及び生産性の観点から、容器駆動式媒体ミル又は媒体攪拌式ミルが好ましく、容器駆動式媒体ミルがより好ましく、振動ボールミル、振動ロッドミル及び振動チューブミル等の振動ミルがより好ましく、振動ボールミル、振動ロッドミルが更に好ましい。

[0039] 処理方法としては、バッチ式、連続式のどちらでもよい。

ボール、ロッド等の媒体の充填率は、粉砕機の機種により好適な範囲が異なるが、好ましくは１０～９７％、より好ましくは１５～９５％の範囲である。充填率がこの範囲内であれば、原料パルプと媒体との接触頻度が向上するとともに、媒体の動きを妨げずに、粉砕効率を向上させることができる。ここで充填率とは、粉砕機の攪拌部の容積に対する媒体の見かけの体積をいう。

ボールミルの場合、媒体として用いるボールの材質には特に制限はなく、

例えば、鉄、ステンレス、アルミナ、ジルコニア等が挙げられる。ボールの外径は、セルロースの結晶化度を効率的に低下させる観点から、好ましくは０．１～１００ｍｍ、より好ましくは１～５０ｍｍである。

また、セルロースの結晶化度を効率的に低下させる観点から、粉砕機の処理時間は、好ましくは５分～７２時間、より好ましくは１０分～３０時間である。また、粉砕機処理の際には、発生する熱による変性や劣化を最小限に抑える観点から、好ましくは２５０℃以下、より好ましくは５～２００℃の範囲で処理を行うことが望ましい。

[0040] 粉砕機の媒体として用いるロッドとは棒状の媒体であり、ロッドの断面が四角形、六角形等の多角形、円形、楕円形等のものを用いることができる。

ロッドの外径としては、好ましくは０．５～２００ｍｍ、より好ましくは１～１００ｍｍ、更に好ましくは５～５０ｍｍの範囲である。ロッドの長さとしては、粉砕機の容器の長さよりも短いものであれば特に限定されない。ロッドの大きさが上記の範囲であれば、所望の粉砕力が得られ効率的にセルロースを低結晶化させることができる。

ロッドを充填した振動ミルの処理時間、処理温度に特に制限はないが、前記のボールミルと同様の処理時間、処理温度で行うことができる。

[0041] 上記の方法によれば、分子量の制御も可能であり、一般には入手困難な、重合度が高く、かつ低結晶性の粉末セルロースを容易に調製することが可能である。低結晶性粉末セルロースの平均重合度は、好ましくは５０～５０００であり、より好ましくは１００～３０００であり、より好ましくは２００～２０００、更に好ましくは、３５０～１５００である。

また、低結晶性粉末セルロースの平均粒径は、粉体として流動性のよい状態が保てればよく、特に限定されないが、３００μｍ以下が好ましく、１５０μｍ以下がより好ましく、５０μｍ以下が更に好ましい。また、粉末セルロースの取り扱い性向上の観点から、２０μｍ以上が好ましく、２５μｍ以上がより好ましい。凝集等による微量な粗大粒子の混入を避けるため、反応には必要に応じて３００～１０００μｍ程度の篩を用いた篩下品を用いるの

が好ましい。

[0042] （結晶性を低下させたセルロース含有原料のカチオン化）

上記のようにして得られた結晶性を低下させたセルロース含有原料、例えば低結晶性粉末セルロースに、塩基存在下、グリシジルトリアルキルアンモニウム塩を反応させてカチオン化し、カチオン化セルロースを製造する。

カチオン化剤として用いるグリシジルトリアルキルアンモニウム塩としては、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、グリシジルトリエチルアンモニウムクロリド、グリシジルトリメチルアンモニウムブロミド、グリシジルトリエチルアンモニウムブロミド等が挙げられるが、入手性の観点から、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリドが好ましい。

グリシジルトリアルキルアンモニウム塩の添加量は、毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、セルロースのＡＧＵ１モルに対して、０．０１～８．５倍モルが好ましく、０．１～７倍モルがより好ましく、０．２～５．５倍モルが更に好ましく、０．５～４．５倍モルがより更に好ましい。

カチオン化時に存在させる塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が挙げられるが、入手性、汎用性、経済性の観点から水酸化ナトリウム、水酸化バリウムがより好ましい。

塩基の添加量は、セルロースの種類等により異なるが、セルロースとカチオン化剤を効率的に反応させる観点から、セルロースのＡＧＵ１モルに対して、通常０．０５～１．０倍モルが好ましく、０．０６～１．０倍モルがより好ましく、０．０７～０．７倍モルが更に好ましく、０．１～０．３倍モルがより更に好ましい。

反応系内の水分含有量は、原料として用いたセルロースに対し１００質量％以下であることが好ましい。セルロースに対する水分含有量がこの範囲内であれば、セルロースが過度に凝集することなく、流動性のある粉末状態で反応させることができる。この観点から、８０質量％以下がより好ましく、

５～５０質量％が更に好ましい。

反応温度は、通常１０～８５℃であり、好ましくは１５～８０℃である。

[0043] （カチオン化セルロースのヒドロキシプロピル化）

上記のようにして得られたカチオン化セルロースを酸化プロピレンと反応させてヒドロキシプロピル化することによりＣ－ＨＰＣを製造することができる。

ここで、酸化プロピレンの使用量は、毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させ、べたつき感を抑制する観点から、セルロース分子中のＡＧＵ１モル当たり０．０１～８．５倍モルが好ましく、０．１～５．０モル倍がより好ましく、１．０～３．０倍モルが更に好ましい。

[0044] ヒドロキシプロピル化の触媒としては、塩基又は酸を用いることができる。塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の３級アミン類が挙げられる。酸触媒としては、ランタニドトリフラート等のルイス酸触媒等が挙げられる。

これらの中では、セルロース含有原料中のセルロースの重合度の低下を抑制する観点から、塩基触媒が好ましく、アルカリ金属水酸化物がより好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが更に好ましい。これらの触媒は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

触媒の使用量は、特に制限はないが、セルロース分子中のＡＧＵ１モル当たり、通常０．０５～１．０倍モルであり、０．０７～０．７倍モルが好ましく、０．１～０．３倍モルがより好ましい。カチオン化工程を先に行う場合は、カチオン化工程で用いた塩基を、そのままヒドロキシプロピル化における触媒として用いることができ、ヒドロキシプロピル化工程において新たに触媒を添加しなくてもよい。

[0045] 酸化プロピレンの添加方法に特に制限はなく、例えば（ａ）カチオン化セ

ルロースに触媒を添加した後に酸化プロピレンを滴下する方法、（ｂ）カチオン化セルロースに酸化プロピレンを一括で添加し、その後に触媒を徐々に加えて反応させる方法が挙げられるが、（ａ）法がより好ましい。

反応系内の水分含有量は、原料として用いたセルロースに対し１００質量％以下であることが好ましい。セルロースに対する水分含有量がこの範囲内であれば、カチオン化セルロースが過度に凝集することなく、流動性のある粉末状態で反応させることができる。この観点から、８０質量％以下が好ましく、５～５０質量％がより好ましい。

本発明においては、カチオン化セルロース、触媒及び酸化プロピレンを流動性のある粉末状態で反応させることが好ましいが、カチオン化セルロース粉末と触媒とを予めミキサー等の混合機や振とう機、又は混合ミル等で必要に応じて均一に混合分散させた後に、酸化プロピレンを添加して反応させることも可能である。

[0046] ヒドロキシプロピル化の反応温度は、０～１５０℃が好ましいが、酸化プロピレン同士が重合するのを避け、かつ急激に反応が起こるのを避ける観点から、１０～１００℃がより好ましく、２０～８０℃が更に好ましい。反応は常圧で行うことができる。

また、反応中のセルロース鎖の解裂による分子量の低下を避ける観点から、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

反応終了後は、未反応酸化プロピレンを除去した後、必要に応じて、中和処理、精製処理等を行った後、乾燥することにより、本発明で用いられるＣ－ＨＰＣを得ることができる。

中和処理は、常法により行なうことができる。例えば触媒として塩基触媒を用いた場合は、酢酸等の液体酸、酸と不活性有機溶媒との混合溶液又は酸水溶液を添加することにより行うことができる。酸の種類は特に限定されず、装置の腐食等を考慮して適宜選択すればよい。精製処理は、含水イソプロパノール、含水アセトン溶媒等の溶剤及び／又は水による洗浄又は透析膜により行うことができる。

上記＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞におけるカチオン化、ヒドロキシプロピル化の反応の順序は、セルロース含有原料中のセルロースのヒドロキシプロピル化を行った後にカチオン化を行なってもよいし、同時に行なってもよい。

カチオン化エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の置換度の制御の観点から、セルロース含有原料（原料セルロース）にカチオン化を行った後、ヒドロキシプロピル化を行うことが好ましい。

また、カチオン化エチレンオキシ基の置換度を高める観点から、カチオン化反応、ヒドロキシプロピル化反応を行った後、更にカチオン化反応を行ってもよい。

上記＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞のカチオン化反応工程及びヒドロキシプロピル化反応工程においては、主鎖となるセルロース骨格の解裂は実質上生じないため、得られるＣ－ＨＰＣの平均重合度は、結晶性を低下させたセルロース含有原料、例えば低結晶化処理後の粉末セルロースの平均重合度で近似することもできる。

[0047] ＜（３－１－ｉｉ）結晶性の高いセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞

（結晶性の高いセルロース含有原料のカチオン化）

セルロース含有原料として前述の結晶性を低下させたセルロース含有原料、例えば低結晶性粉末セルロースを使用せずに、結晶性の高いセルロース含有原料、例えばパルプ（以下、セルロース含有原料とは、代表的にはパルプを意味する）を使用する場合は、セルロース含有原料の反応性を改善するため、カチオン化の際に低結晶化を行うことが好ましい。

具体的には、セルロース含有原料にカチオン化剤を添加して粉砕機処理による低結晶化を行い、その後塩基を添加して粉砕機処理による低結晶化を行いながらセルロース含有原料とカチオン化剤の反応を行うこと、又はセルロース含有原料に塩基を添加して粉砕機処理による低結晶化を行い、その後カ

チオン化剤を添加して粉砕機処理による低結晶化を行いながらセルロース含有原料とカチオン化剤の反応を行うことで、カチオン化セルロースを得ることができる。また、高いカチオン化エチレンオキシ基の置換度を持つＣ－ＨＰＣを得る観点から、セルロース含有原料にカチオン化剤を添加して粉砕機処理を行い、その後、塩基を添加して粉砕機処理を行い、更にカチオン化剤を添加して粉砕機処理を行うことが好ましい。塩基を添加して後のカチオン化剤の添加は、多段階で行ってもよい。

このカチオン化を経て得られるＣ－ＨＰＣの水への溶解性の観点から、セルロースのカチオン化においては、初めにセルロース含有原料にカチオン化剤を添加して粉砕機処理による低結晶化を行い、その後塩基を添加して粉砕機処理による低結晶化を行いながらセルロース含含有原料とカチオン化剤の反応を行うことが好ましい。

[0048] 結晶性の高いセルロース含有原料の種類としては、各種木材チップ；木材から製造されるウッドパルプ、綿の種子の周囲の繊維から得られるコットンリンターパルプ等のパルプ類；新聞紙、ダンボール、雑誌、上質紙等の紙類；稲わら、とうもろこし茎等の植物茎・葉類；籾殻、パーム殻、ココナッツ殻等の植物殻類等が挙げられ、セルロース純度が高い観点、Ｃ－ＨＰＣの生産性の観点から、ウッドパルプが好ましい。

[0049] セルロース含有原料として用いるパルプの形状は、製造装置内への導入に支障がでない限り特に限定されないが、操作上の観点からシート状パルプやシート状パルプを裁断又は粗粉砕して得られるペレット状又はチップ状パルプや、微粉砕して得られる粉末状セルロースを用いることが好ましい。

セルロース含有原料として用いるパルプの結晶化度に限定はない。しかしながら、一般に、セルロースの結晶化度低下処理には、セルロース鎖の切断に伴う分子量の低下が伴うため、結晶化度が低いセルロース含有原料中のセルロースは分子量が低い。したがって、高分子量のＣ－ＨＰＣを得る観点から、結晶性が高いセルロースを用いることが好ましい。また、逆に前記計算式（１）による結晶化度が９５％を超える極めて結晶化度の高いセルロース

も入手が困難である。よって、重合度及び入手の容易さの観点から、セルロース含有原料中のセルロースの前記計算式（１）による結晶化度は１０～９５％が好ましく、３０～９０％がより好ましく、６０～８０％が更に好ましい。

セルロース含有原料中のセルロースの平均重合度にも限定はないが、高分子量のＣ－ＨＰＣを得る観点から、より重合度の大きいセルロースを用いることが好ましい。この観点からセルロース含有原料中のセルロースの平均重合度は、５０～５０００が好ましく、１００～２０００がより好ましい。

[0050] カチオン化剤の種類並びに量、塩基の種類、粉砕機の種類、低結晶化の方法並びに条件等の好ましい様態は、低結晶化のための粉砕機の処理時間及び塩基の量を除き、上記＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞の項で記載のものと同様である。

低結晶化のための粉砕機の処理時間は、セルロースの結晶化度を効率的に低減し、かつ重合度の低下を抑制する観点から、１分～５時間が好ましく、２分～３時間がより好ましく、５分～２時間が更に好ましい。

塩基の量は、セルロースとカチオン化剤を効率的に反応させる観点から、セルロース含有原料中のセルロースのＡＧＵ１モルあたり０．０５～１．５倍モルが好ましく、０．０７～１．０倍モルがより好ましく、０．１～０．６倍モルが更に好ましい。

カチオン化剤及び塩基添加後の低結晶化の際にカチオン化は進行するが、反応の進行が不十分である場合、好ましくは１０～１００℃、より好ましくは３０～８０℃で熟成を行なうことにより、反応を進行させることができる。

カチオン化反応の進行が十分である場合であっても、更にグリシジルトリアルキルアンモニウム塩を加えて、上記熟成を行なうことにより、カチオン化エチレンオキシ基の置換度が高いカチオン化セルロースを得ることができる。

熟成時の水分量、及びその好ましい態様は、原料として低結晶性粉末セル

ロースの替わりに結晶化度の高いセルロース含有原料を用いている点を除き、前述の低結晶性粉末セルロースのカチオン化の場合と同様である。

また、反応中のセルロース鎖の解裂による分子量の低下を避ける観点から、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

[0051] （カチオン化セルロースのヒドロキシプロピル化）

＜（３－１－ii）結晶性の高いセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造：ａ法＞におけるカチオン化セルロースのヒドロキシプロピル化で使用する酸化プロピレン量、触媒、反応条件、反応終了後の処理及びそれらの好ましい様態は、上記＜（３－１－i）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞におけるヒドロキシプロピル化に記載のものと同様である。

上記＜（３－１－ii）結晶性の高いセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造：ａ法＞におけるカチオン化、ヒドロキシプロピル化の反応の順序は、セルロース含有原料のヒドロキシプロピル化を行った後にカチオン化を行ってもよいし、同時に行ってもよいが、カチオン化エチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基の置換度の制御の観点から、セルロース含有原料にカチオン化を行った後、ヒドロキシプロピル化を行うことが好ましい。

また、カチオン化エチレンオキシ基の置換度を高める観点から、カチオン化反応、ヒドロキシプロピル化反応を行った後、更にカチオン化反応を行ってもよい。

[0052] ［（３－２）セルロース含有原料のアルカリセルロース化を行った後、カチオン化、ヒドロキシプロピル化を行う方法］

＜セルロース含有原料＞

Ｃ－ＨＰＣを製造するためのセルロース含有原料は、［（３－１）セルロース含有原料のカチオン化、ヒドロキシプロピル化を行う方法］と同様に、（i）結晶性を低下させたセルロース含有原料や、（ii）結晶性の高いセルロース含有原料が好適に用いられる。

[0053] ＜（３－２－i）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰ

Ｃの製造：ｂ法＞

（結晶性を低下させたセルロース含有原料の製造）

結晶性を低下させたセルロース含有原料については、＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞に記載したものと同様である。

結晶性を低下させたセルロース含有原料の生産性を向上させる観点から、結晶性の高いセルロース含有原料、例えば、ウッドパルプを粉砕処理して得られるものが好ましい。

また、結晶性を低下させたセルロース含有原料の結晶化度は、後述するアルカリセルロースとカチオン化剤及び酸化プロピレンとの反応性を高める観点、及びセルロース含有原料の重合度を高める観点から、１０～５０％が好ましく、１０～４０％がより好ましく、１０～３０％が更に好ましい。

[0054] （結晶性を低下させたセルロース含有原料のアルカリセルロース化）

結晶性を低下させたセルロース含有原料、塩基及び水を混合することにより、アルカリセルロースを得ることができる。

塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の３級アミン類等が挙げられる。これらの中ではアルカリ金属水酸化物、又はアルカリ土類金属水酸化物が好ましく、アルカリ金属水酸化物がより好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが更に好ましい。これらの塩基は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

塩基の量は、アルカリセルロースの収率を向上させる観点、及び後述するアルカリセルロースとカチオン化剤及び酸化プロピレンとの生産性を高める観点から、セルロース含有原料中のセルロースを構成するＡＧＵ１モルあたり、０．６～１．５モルが好ましく、０．７～１．３モルがより好ましく、０．８～１．２モルが更に好ましい。

水の添加量は、アルカリセルロースの収率を向上させる観点、及び後述す

るアルカリセルロースとカチオン化剤及び酸化プロピレンとの生産性を高める観点から、セルロース含有原料中のセルロースに対して、２０～１００質量％以上が好ましく、２５～７０質量％がより好ましく、３０～６０質量％が更に好ましい。

[0055] 結晶性を低下させたセルロース含有原料、塩基、及び水の混合方法は、特に限定はないが、生産性を向上させる観点から、結晶性を低下させたセルロース含有原料に塩基及び水を添加することが好ましい。添加する方法としては、一括添加でも、分割添加でもよい。また、予め塩基と水を混合したものを噴霧して添加しても良い。

混合を行う装置としては、塩基をセルロース含有原料中に分散可能な装置であれば特に限定はない。例えば、リボン型混合機、パドル型混合機、円錐遊星スクリュー型混合機、ニーダー等の混合機が挙げられる。これらの中では、水平軸型パドル型混合機がより好ましく、具体的には、チョッパー翼を有する水平軸型のパドル型混合機であるレディゲミキサーが好ましい。

結晶性を低下させたセルロース含有原料、塩基、及び水を混合した後、アルカリセルロースの生成速度を向上させる観点から、熟成することが好ましい。熟成温度は、３５～９０℃が好ましく、３８～８０℃がより好ましく、４０～７０℃が更に好ましい。また、熟成時間は、０．１～２４時間が好ましく、０．５～１２時間がより好ましく、１～６時間が更に好ましい。

セルロース含有原料からアルカリセルロースへの変化は、Ｘ線結晶回折測定により確認
することができる。

[0056] （アルカリセルロースのヒドロキシプロピル化）

アルカリセルロースのヒドロキシプロピル化における酸化プロピレン量、触媒種、触媒量、反応条件の好ましい態様は、上記＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞における（ヒドロキシプロピル化）に記載のものと同様である。

（ヒドロキシプロピルセルロースのカチオン化）

ヒドロキシプロピルセルロースのカチオン化におけるカチオン化剤種、カチオン化剤量、触媒種、触媒量及び反応条件の好ましい態様は、上記＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞における（カチオン化）に記載のものと同様である。

[0057] ＜（３－２－ｉｉ）結晶性の高いセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造：ｃ法＞

（セルロース含有原料のアルカリセルロース化）

セルロース含有原料を塩基と共に、実質的に水が存在しない条件下で粉砕機処理して、セルロース・塩基混合粉砕物を得た後、水を混合することにより、アルカリセルロースを得ることができる。

セルロース含有原料の種類、形状、結晶化度、平均重合度の好ましい態様は、上記ａ法における（結晶性の高いセルロース含有原料のカチオン化）に記載のものと同様である。

また、塩基化合物の種類、塩基の量の好ましい態様は、上記ｂ法における（アルカリセルロース化）に記載のものと同様である。

塩基は、粉砕時の水分量を低減する観点から、水分を含有しない状態で混合することが好ましい。

粉砕機処理は、実質的に水が存在しない条件下で行うことが好ましい。すなわち、粉砕効率や水分除去の簡便性等の生産性を向上させる観点から、セルロース含有原料に対する水分量が、１０質量％以下が好ましく、０．０１～８質量％がより好ましく、０．１～６質量％が更に好ましく、１～５質量％がより更に好ましい。

[0058] 粉砕機の種類、及び粉砕条件の好ましい態様は、上記＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞における（結晶性を低下させたセルロース含有原料の製造）に記載のものと同様である。

アルカリセルロースの生成速度を向上させる観点、アルカリセルロースの収率を向上させる観点、及びセルロースの平均重合度の低下を抑制する観点

から、セルロース・塩基混合粉砕物中のセルロースの平均粒径が１０～１５０μｍになるまで粉砕することが好ましく、２０～１３０μｍがより好ましく、４０～１００μｍが更に好ましく、５０～８０μｍがより更に好ましい。セルロース・塩基混合粉砕物中のセルロースの平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

アルカリセルロースの収率を向上させる観点、及び後述するアルカリセルロースとカチオン化剤及び酸化プロピレンとの生産性を高める観点から、セルロース・塩基混合粉砕物の水分量が、セルロース含有原料中のセルロースに対して３０～１００質量％になるように、水をセルロース・塩基混合粉砕物に混合することが好ましく、３５～７０質量％がより好ましく、４０～６０質量％が更に好ましい。

[0059] （アルカリセルロースのヒドロキシプロピル化）

アルカリセルロースのヒドロキシプロピル化における酸化プロピレン量、触媒種、触媒量、反応条件の好ましい態様は、上記＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞における（ヒドロキシプロピル化）に記載のものと同様である。

（ヒドロキシプロピルセルロースのカチオン化）

ヒドロキシプロピルセルロースのカチオン化におけるカチオン化剤種、カチオン化剤量、触媒種、触媒量及び反応条件の好ましい態様は、上記＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞における（カチオン化）に記載のものと同様である。

[0060] 上記ｂ法、ｃ法におけるヒドロキシプロピル化、カチオン化の反応順序は、逆でもよいが、カチオン化エチレンオキシ基の置換度を高める観点から、ヒドロキシプロピル化反応、カチオン化反応の順に行うことが好ましい。

[0061] 本発明で用いるＣ－ＨＰＣの製造方法としては、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、及びまとまり感を向上させる観点から、前記（３－１）の方法において、＜（３－１－ｉｉ）結晶性の高いセルロース含有原料、例えばパルプを使用するＣ－ＨＰＣの製造＞に記載の方法（下記ａ

法）、及び（３－２）に記載の方法（下記ｂ法及びｃ法）が好ましい。

具体的には、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、及びまとまり感を向上させる観点から、Ｃ－ＨＰＣは、下記工程（ａ－１）～（ａ－３）を有する方法によって得られるもの、又は下記工程（ａ－４）及び（ａ－５）を有する方法によって得られるもの、又は下記工程（ｂ１）～（ｂ４）を有する方法によって得られるもの、又は下記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する方法によって得られるものが好ましく、下記ａ法：工程（ａ－１）～（ａ－３）を有する方法によって得られるもの、下記ｂ法：工程（ｂ－１）～（ｂ－４）を有する方法によって得られるもの、又は下記ｃ法：工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する方法によって得られるものがより好ましい。

[0062] ａ法：

工程（ａ－１）：セルロース含有原料にカチオン化剤を添加して粉砕機処理を行う工程

工程（ａ－２）：工程（ａ－１）で得られた粉砕機処理物に塩基を添加して粉砕機処理を行いながらセルロース含有原料とカチオン化剤の反応を行ってカチオン化セルロースを得る工程

工程（ａ－３）：工程（ａ－２）で得られたカチオン化セルロースと酸化プロピレンとを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

[0063] 工程（ａ－４）：セルロース含有原料に塩基を添加して粉砕機処理による低結晶化を行い、その後カチオン化剤を添加して粉砕機処理による低結晶化を行いながらセルロース含有原料とカチオン化剤の反応を行ってカチオン化セルロースを得る工程

工程（ａ－５）：工程（ａ－４）で得られたカチオン化セルロースと酸化プロピレンとを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロースを得る工程

[0064] ｂ法：

工程（ｂ－１）：セルロース含有原料を粉砕機処理して、結晶化度が１０～５０％であるセルロースを含有するセルロース含有原料を得る工程

工程（ｂ－２）：工程（ｂ－１）で得られたセルロース含有原料に対して、該セルロースを構成するＡＧＵ１モルあたり０．６～１．５倍モルの塩基、及び該セルロース含有原料中のセルロースに対して２０～１００質量％の水を添加してアルカリセルロースを得る工程

工程（ｂ－３）：工程（ｂ－２）で得られたアルカリセルロースと酸化プロピレンとを反応させてヒドロキシプロピルセルロースを得る工程

工程（ｂ－４）：工程（ｂ－３）で得られたヒドロキシプロピルセルロースとカチオン化剤とを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

[0065] ｃ法：

工程（ｃ－１）：セルロース含有原料及びセルロース含有原料中のセルロースを構成するＡＧＵ１モルあたり０．６～１．５倍モルの塩基との混合物を、該セルロース含有原料中のセルロースに対する水分量が１０重量％以下の条件下で粉砕機処理し、セルロースの平均粒径が１０～１５０μｍであるセルロース・塩基混合粉砕物を得る工程

工程（ｃ－２）：工程（ｃ－１）で得られたセルロース・塩基混合粉砕物に水を添加し、該セルロース・塩基混合粉砕物中の水分量を、工程（ｃ－１）で用いたセルロース含有原料中のセルロースに対して３０～１００質量％に調整して、アルカリセルロースを得る工程

工程（ｃ－３）：工程（ｃ－２）で得られたアルカリセルロースと酸化プロピレンとを反応させてヒドロキシプロピルセルロースを得る工程

工程（ｃ－４）：工程（ｃ－３）で得られたヒドロキシプロピルセルロースとカチオン化剤とを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

[0066] ＜２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）＞

本発明で用いられる成分（Ｂ）：２０℃における水１００ｇに対する溶解

量が０～１ｇである油剤（Ｂ）としては、通常、医薬品、医薬部外品、化粧料、トイレタリー、雑貨等で用いられる油性成分であって、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである難水溶性又は非水溶性の油剤であれば、いずれも用いることができる。油剤（Ｂ）は本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪に顕著なまとまり感を付与することができる。

油剤（Ｂ）の具体例としては、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである（ｉ）エステル油、（ｉｉ）シリコーン油、（ｉｉｉ）エーテル油、（ｉｖ）炭化水素油、（ｖ）高級アルコール、及び（ｖｉ）水酸基が置換していてもよい炭素数１７～２３の炭化水素基を有するカルボン酸等が挙げられる。

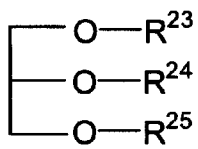
[0067] （ｉ）エステル油としては、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、下記一般式（１１）又は（１２）で表されるエステル油、及びジペンタエリスリトールの疎水性カルボン酸エステルが好ましい。

$R^{21}-COO-R^{22}$ （１１）

（式中、R^{21}は炭素数８～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。R^{22}は炭素数１～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。）

一般式（１１）において、毛髪のまとまり感の観点から、R^{21}の炭素数は１０～２０が好ましく、１２～１８がより好ましい。同様の観点から、R^{22}は炭素数１～２０が好ましく、１～１８がより好ましい。R^{22}は、プロピレンオキシ基、又はフェニル基で分断されていてもよい炭素数１～１８の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基が更に好ましい。

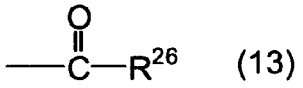
[0068] [化10]



(12)

[0069] （式中、R^{23}、R^{24}及びR^{25}は、それぞれ独立に水素原子、又は一般式（１３）で示される基であって、全てが水素原子であることはない。）

[化11]



(13)

[0070] （式中、R^{26}は、カルボン酸エステル基で分断されていてもよく、水酸基が置換していてもよい炭素数８～２２の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基である。）

一般式（１３）において、毛髪のまとまり感の観点から、R^{26}の炭素数は８～２０が好ましく、８～１８がより好ましい。

[0071] 一般式（１１）又は（１２）で表される（ｉ）エステル油の具体例としては、ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボカド油、オリーブ油、ヒマワリ油、ツバキ油、キョウニン油、アーモンド油、コムギ胚芽油、テオブロマグンジフロルム種子油、ブドウ種子油、ババス油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ユチャ油、シア脂油、トウツバキ種子油、メドウフォーム油、ミツロウ、ラノリン、還元ラノリン、ラノリン脂肪酸オクチルドデシル、エイコセン酸カプリリル、ダイマー酸ジイソプロピル、２－エチルヘキサン酸ミリスチル、２－エチルヘキサン酸セチル、２－エチルヘキサン酸ステアリル、オクタン酸オクチル、オクタン酸ラウリル、オクタン酸ミリスチル、オクタン酸イソセチル、プロピルヘプチル酸オクチル、イソノナン酸セトステアリル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソトリデシル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸ヘキシル、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチル、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、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸２－エチルヘキシル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸セチル、オレイン酸メチル、オレイン酸オレイル、オレイン酸デシル、オレイン酸イソブチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸２－エチルヘキシル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソトリデシル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸イソセチ

ル、イソステアリン酸イソステアリル、イソステアリン酸プロピレングリコール、ヒドロキシステアリン酸２－エチルヘキシル、エルカ酸オレイル、プロパンジオールジカプリン酸エステル、アジピン酸ジイソプロピル、コハク酸ジエトキシエチル、コハク酸２－エチルヘキシル、ポリダイズ脂肪酸スクロース、ポリベヘン酸スクロース、テトライソステアリン酸スクロース、トリベヘン酸グリセリル、ヒドロキシアルキル（Ｃ１６－１８）ヒドロキシダイマージリノレイルエーテル、トリイソステアリン、テトラステアリン酸ペンタエリスチル等が挙げられる。

これらの中では、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪の良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、ヒマワリ油、アボカド油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、シア脂油、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸２－エチルヘキシル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸２－エチルヘキシル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソトリデシルが好ましく、ヒマワリ油、アボカド油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、シア脂油、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸イソステアリル、及びイソステアリン酸イソステアリルから選ばれる１種以上がより好ましい。

[0072] ジペンタエリスリトールの疎水性カルボン酸エステルとは、ジペンタエリスリトールと１つ以上の疎水性カルボン酸の脱水縮合により得られる化合物をいい、ここで疎水性カルボン酸とは、水酸基を有していても良い炭素数１６～２４の炭化水素基を有するカルボン酸を言う。疎水性カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ロジン酸等が挙げられる。

入手性の観点から、ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸及びロジン酸の混合酸とジペンタエリスリトールからなるエステルが好ましい。

[0073] （ii）シリコーン油としては、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、ジメチルポリシロキサン、ジメチコノール（末端にヒドロキシル基を有するジメチルポリシロキサン）、及びアミノ変性シリコーン（分子内にアミノ基を有するジメチルポリシロキサン）、ポリエーテル変性シリコーン、グリセリル変性シリコーン、アミノ誘導体シリコーン、シリコーンワックス、シリコーンエラストマーから選ばれる１種以上が好ましい。

（ii）シリコーン油の粘度は、毛髪の指通り性、まとまり感、及び毛髪化粧料調製時の分散性の観点から、１０～１５００万mm^2／ｓが好ましい。

[0074] （iii）エーテル油としては、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、下記一般式（１４）で表されるものが好ましい。

$R^{27}-O-(PO)_t(EO)_u-H$ （１４）

（式中、R^{27}は炭素数６～２２の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基を示す。ＰＯはプロピレンオキシ基を示し、ＥＯはエチレンオキシ基を示す。また、ＰＯの平均付加モル数ｔは０．１～１５の数を示し、ＥＯの平均付加モル数ｕは０～１０の数を示す。ｕが０でない場合、ＰＯ及びＥＯの付加形式は、ランダムであってもブロックであってもよく、ＰＯとＥＯの付加順序も問わない。）

一般式（１４）において、毛髪のまとまり感の観点から、R^{27}の炭素数は６～２０が好ましく、炭素数６～１８がより好ましく、炭素数８～１８が更に好ましい。

また、平均付加モル数ｔは、１～１５が好ましく、２～１３がより好ましい。

[0075] （iii）エーテル油の具体例としては、プロピレンオキシ基の平均付加モル数が、３～１５であるポリオキシプロピレンヘキシルエーテル、ポリオキシ

プロピレンオクチルエーテル、ポリオキシプロピレン２－エチルヘキシルエーテル、ポリオキシプロピレンデシルエーテル、ポリオキシプロピレンイソデシルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンミリスチルエーテル、ポリオキシプロピレンパルミチルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンイソステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンオクチルデシルエーテル、ポリオキシプロピレンイコシルエーテル、ポリオキシプロピレンベヘニルエーテルが挙げられる。

これらの中では、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪の良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、プロピレンオキシ基の平均付加モル数が、３～１０であるポリオキシプロピレンオクチルエーテル、ポリオキシプロピレンデシルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテルから選ばれる１種以上がより好ましい。

（iv）炭化水素油としては、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のまとまり感の観点から、炭素数２０以上の飽和又は不飽和の炭化水素が好ましい。

（iv）炭化水素油の具体例としては、スクワレン、スクワラン、流動パラフィン、流動イソパラフィン、重質流動イソパラフィン、α－オレフィンオリゴマー、シクロパラフィン、ポリブテン、ワセリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、セレシンが挙げられ、毛髪のまとまり間の観点から、スクワラン、スクワレン、流動パラフィン、パラフィンワックスが好ましく、スクワラン、流動パラフィン、パラフィンワックスから選ばれる１種以上が更に好ましい。

[0076] （v）高級アルコールとしては、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のまとまり感の観点から、炭素数６～２２の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基を有するアルコールが好ましく、該アルキル基又は該アルケニル基の炭素数は８～２０がより好ましく、１２～１８が更に好ましい。

（v）高級アルコールの具体例としては、ヘキシルアルコール、２－エチル

ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、イソデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、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、２－オクチルドデカノール、イコシルアルコール、ベヘニルアルコールが挙げられる。

これらの中では、毛髪の指通り性、まとまり感の観点からラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、２－オクチルドデカノールが好ましく、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、２－オクチルドデカノールがより好ましく、セチルアルコール、ステアリルアルコール及び２－オクチルドデカノールから選ばれる１種以上が更に好ましい。

（vi）水酸基が置換していてもよい炭素数１７～２３の炭化水素基を有するカルボン酸の炭化水素基としては、直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましい。

水酸基が置換していてもよい炭素数１７～２３の炭化水素基を有するカルボン酸の具体例としては、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘニン酸、ロジン酸等が挙げられる。これらの中では、毛髪の指通り性、まとまり感の観点から、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘニン酸が好ましく、オレイン酸、イソステアリン酸がより好ましい。

[0077] 本発明の毛髪化粧料は、毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感を向上させる観点から、油剤（Ｂ）として、一般式（４）で表されるエステル化合物、一般式（５）で表されるジアルキルカーボネート化合物、及び一般式（６）で表されるジアルキルエーテル化合物から選ばれる１種以上の化合物を含有していることが好ましい。

（一般式（４）で表されるエステル化合物）

下記一般式（４）で表されるエステル化合物は、芳香族アルコールアルキ

レンオキシド付加物と脂肪族カルボン酸のエステル化反応により得られるエステル化合物である。

$R^7O-(AO)_m-COR^8$ （４）

（式中、R^7は置換又は無置換である少なくとも１つの芳香環を含有する炭素数６～２０の炭素水素基を示し、R^8は炭素数１～２５の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。ＡＯは、炭素数２～４のアルキレンオキシ基を示し、ｍは１～５０の数である。ｍが２以上の場合、ｍ個のＡＯ基は、同一でも異なっていてもよい。）

一般式（４）のR^7は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感を向上させる観点から、炭素数６～１２の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数６～１０の芳香族炭化水素基がより好ましく、ベンジル基が更に好ましい。

R^8は、上記と同様の観点から、炭素数７～２１のアルキル基が好ましく、炭素数１１～１５のアルキル基がより好ましい。

上記と同様の観点から、ＡＯ基はプロピレンオキシ基が好ましく、ｍは１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

一般式（４）で表されるエステル化合物の好適例としては、ベンジルアルコールのプロピレンオキシド３モル付加体とミリスチン酸のエステル（クローダ社製、商品名：クロダモルＳＴＳ）、ベンジルアルコールのプロピレンオキシド３モル付加体と２－エチルヘキシル酸のエステル（クローダ社製、商品名：クロダモルＳＦＸ）等が挙げられる。

[0078] （一般式（５）で表されるジアルキルカーボネート化合物）

$R^9O(CH_2CH_2O)_rCO(OCH_2CH_2)_s-OR^{10}$ （５）

（式中、R^9及びR^{10}は、それぞれ炭素数６～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基及び／又はアルケニル基を示し、ｒ及びｓはそれぞれ０又は１～５０の数である。）

一般式（５）で表される化合物において、R^9及びR^{10}は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感を

向上させる観点から、炭素数６～１８のアルキル基が好ましく、炭素数８～１２のアルキル基がより好ましい。

ｒ及びｓは、上記と同様の観点から、０又は１～５の数が好ましく、０がより好ましい。

一般式（５）で表されるジアルキルカーボネート化合物の好適例としては、ジオクチルカーボネート（コグニス社製、商品名：セチオールＣＣ）等が挙げられる。

[0079] （下記一般式（６）で表されるジアルキルエーテル化合物）

$R^{11}-O-R^{12}$ （６）

（式中、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ炭素数６～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基及び／又はアルケニル基を示す。）

一般式（６）で表されるジアルキルエーテル化合物において、R^{11}及びR^{12}は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感を向上させる観点から、炭素数６～１８のアルキル基が好ましく、炭素数８～１２のアルキル基がより好ましい。

一般式（６）で表されるジアルキルエーテル化合物の好適例としては、ジオクチルエーテル（コグニス社製、商品名：セチオールＯＥ）等が挙げられる。

一般式（４）～（６）で表される化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0080] 本発明で用いられる油剤（Ｂ）は、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のまとまり感の観点から、２０℃の水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇであるが、０～０．５ｇが好ましく、０～０．１ｇがより好ましい。

油剤（Ｂ）の含有量は、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪の良好な指通り性、まとまり感を付与する観点から、毛髪化粧料中、０．０１質量％以上が好ましく、０．０３質量％以上がより好ましく、０．０５質量％以上が更に好ましく、０．１質量％以上がより更に好ましい。本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制する観点から、３０質量

％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１５質量％以下が更に好ましく、１０質量％以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、０．０１～３０質量％が好ましく、０．０３～２０質量％がより好ましく、０．０５～１５質量％が更に好ましく、０．１～１０質量％以下がより更に好ましい。

毛髪化粧料がシャンプーである場合、油剤（Ｂ）の含有量は、同様の観点から０．１～１０質量％が更に好ましく、０．５～８質量％がより更に好ましく、３～６質量％が更に好ましい。

また、本発明の毛髪化粧料は、大量の油剤を配合しても安定した乳化が可能である。油剤を高配合するときの毛髪化粧料中の油剤（Ｂ）の含有量は、毛髪化粧料中５～５０質量％が好ましく、より好ましくは１０～４０質量％、更に好ましくは１５～３０質量％である。

[0081] また、油剤（Ｂ）として、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである前記油剤（以下、「油剤（Ｂ１）」ともいう）と、一般式（４）で表されるエステル化合物、一般式（５）で表されるジアルキルカーボネート化合物、及び一般式（６）で表されるジアルキルエーテル化合物から選ばれる１種以上の化合物（以下、「油剤（Ｂ２）」ともいう）とを併用する場合、油剤（Ｂ１）の含有量は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、毛髪化粧料中、０．１質量％以上が好ましく、０．３質量％以上がより好ましく、０．５質量％以上が更に好ましい。また、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、指通り性を向上させる観点から、油剤（Ｂ１）の含有量は、毛髪化粧料中、１０質量％以下が好ましく、８質量％以下がより好ましく、５質量％以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、油剤（Ｂ１）の含有量は、毛髪化粧料中、０．１～１０質量％が好ましく、０．３～８質量％がより好ましく、０．５～５質量％が更に好ましい。

さらに、その他の油剤として、シリコーン油を０．５～５質量％含有することが更に好ましい。

[0082] 本発明の毛髪化粧料をシャンプー等に用いる場合、油剤（Ｂ１）と油剤（Ｂ２）の合計含有量は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、毛髪化粧料中、０．２質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上が更に好ましい。また、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、指通り性を向上させる観点から、毛髪化粧料中、１０質量％以下が好ましく、８質量％以下がより好ましく、６質量％以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、油剤（Ｂ１）と油剤（Ｂ２）の合計含有量は、毛髪化粧料中、０．２～１０質量％が好ましく、０．５～８質量％がより好ましく、１～６質量％が更に好ましい。

また、油剤（Ｂ）として、油剤（Ｂ２）をシャンプー等に用いる場合、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）に対する油剤（Ｂ２）の質量比［油剤（Ｂ２）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性を向上させる観点から、０．０５～１５０が好ましく、０．１～５０がより好ましく、０．５～２５がより好ましく、１．５～１２が更に好ましい。

[0083] 毛髪化粧料がコンディショナーである場合、成分（Ｂ）の含有量は、同様の観点から１～１５質量％が更に好ましく、３～１２質量％がより更に好ましい。毛髪化粧料がアウトバストリートメントである場合、同様の観点から０．１～５質量％が更に好ましく、０．３～１質量％がより更に好ましい。

また、油剤（Ｂ）として、油剤（Ｂ２）をコンディショナー、ヘアリンス、トリートメント等に用いる場合、その含有量は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感を向上させる観点から、毛髪化粧料中、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、０．８質量％以上が更に好ましい。また、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制する観点から、毛髪化粧料中、１０質量％以下が好ましく、８質量％以下がより好ましく、２質量％以下がさらに好ましい。これらの観点を総合すると、油剤（Ｂ２）の含有

量は、毛髪化粧料中、０．１～１０質量％が好ましく、０．５～８質量％がより好ましく、０．８～２質量％が更に好ましい。

油剤（Ｂ２）を油剤（Ｂ１）と併用する場合、油剤（Ｂ１）の油剤の含有量は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、毛髪化粧料中、１質量％以上が好ましく、２質量％以上がより好ましく、３質量％以上が更に好ましい。また、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、指通り性を向上させる観点から、毛髪化粧料中、１０質量％以下が好ましく、８質量％以下がより好ましく、５質量％以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、その他の油剤の含有量は、毛髪化粧料中、１～１０質量％が好ましく、２～８質量％がより好ましく、３～５質量％が更に好ましい。

さらに、その他の油剤として、高級アルコールを３～５質量％含有することが更に好ましい。

[0084] 本発明の毛髪化粧料をコンディショナー、ヘアリンス、トリートメント等に用いる場合、油剤（Ｂ）として、油剤（Ｂ１）と油剤（Ｂ２）の合計含有量は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、毛髪化粧料中、１質量％以上が好ましく、２質量％以上がより好ましく、４質量％以上が更に好ましい。また、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制する観点から、毛髪化粧料中、２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましく、６質量％以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、油剤（Ｂ１）と油剤（Ｂ２）の合計含有量は、毛髪化粧料中、１～２０質量％が好ましく、２～１０質量％がより好ましく、４～６質量％が更に好ましい。

油剤（Ｂ）として、油剤（Ｂ２）をコンディショナー、ヘアリンス、トリートメント等に用いる場合、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）に対する油剤（Ｂ２）の質量比［油剤（Ｂ２）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感を向上させる観点から、０．１～１５０が好ましく、０．５～５０がより好ましく、１．５

～２５がより好ましく、３～１２が更に好ましい。

[0085] ＜界面活性剤（Ｃ）＞

本発明の毛髪化粧料は、界面活性剤（Ｃ）を含有する。

本発明で用いられる界面活性剤（Ｃ）としては、前記一般式（１４）で示される化合物、及び水酸基が置換していてもよい炭素数１７以上の炭化水素基を有するカルボン酸の塩を除き、通常、医薬品、医薬部外品、化粧料、トイレタリー、雑貨等で用いられる界面活性剤であればいずれも用いることができる。具体的には陰イオン性界面活性剤（Ｃ’）、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤が挙げられるが、毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のまとまり感の観点からは、陰イオン性界面活性剤（Ｃ’）、両性界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤等のイオン性界面活性剤を用いることが好ましい。

[0086] 本発明の毛髪化粧料をヘアシャンプー等として用いる場合には、洗浄性、起泡性及び泡質の観点から、陰イオン性界面活性剤（Ｃ’）及び／又は両性界面活性剤を用いることがより好ましい。

また、本発明の毛髪化粧料をヘアトリートメント、ヘアリンス、ヘアコンディショナー又はヘアクリーム等として用いる場合は、毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪の指どおり性等の感触の観点から、陽イオン性界面活性剤及び／又は非イオン性界面活性剤を用いることが好ましく、陽イオン性界面活性剤を用いることがより好ましい。

[0087] 陰イオン性界面活性剤（Ｃ’）としては、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、リン酸エステル塩及びアミノ酸塩のものが好ましい。

具体的には、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩；スルホコハク酸アルキルエステル塩、ポリオキシアルキレンスルホコハク酸アルキルエステル塩、アルカンスルホン酸塩、アシルイセチオネート、アシルメチルタウレート等のスルホン酸塩；炭素数８～１６の高級脂肪酸塩

、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸塩等のカルボン酸塩；アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩等のリン酸エステル塩；アシルグルタミン酸塩、アラニン誘導体、グリシン誘導体、アルギニン誘導体等のアミノ酸塩等が挙げられる。

陰イオン性界面活性剤（Ｃ’）は、毛髪化粧料の洗浄性、起泡性及び泡質の観点、及び毛髪の乾燥後の指通り性、及びまとまり感を得る観点から、疎水性部位として炭素数８～２０のアルキル基又はアルケニル基を有することが好ましく、炭素数１０～１６のアルキル基又はアルケニル基を有することがより好ましい。

[0088] これらの中では、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ラウリン酸カリウム等の高級脂肪酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸アルキルエステル塩、Ｎ－アシル－Ｌ－グルタミン酸ナトリウム等のアシルグルタミン酸塩、アシルサルコシン塩、アシルグリシン塩、アシルイセチオン酸塩、アシルメチルタウレート、アルキルリン酸塩が好ましく、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（１）ラウリルエーテル硫酸アンモニウム（ラウレス－１硫酸アンモニウム）ポリオキシエチレン（２）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム（ラウレス－２硫酸ナトリウム）、ラウリン酸カリウム、ポリオキシエチレン（４．５）ラウリルエーテル酢酸ナトリウム（ラウレス－４．５酢酸ナトリウム）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（２）スルホコハク酸ナトリウム（ラウレス－２スルホコハク酸ナトリウム）、ココイルグルタミン酸ナトリウムがより好ましい。

[0089] 非イオン性界面活性剤としては、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ット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、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、ポリオキシアルキレン（硬化）ヒマシ油等のポリエチレングリコール型と、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルグリコシド等の多価アルコール型及び脂肪酸アルカノールアミドが挙げられる。

非イオン性界面活性剤は、本発明の毛髪化粧料の洗浄性及び洗浄時の泡量、泡質の観点及び毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、及びまとまり感を得る観点から、疎水性部位として炭素数８～２０のアルキル基又はアルケニル基を有することが好ましい。

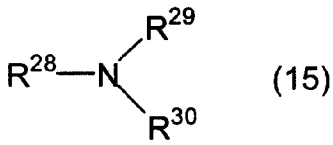
これらの中では、デシルグルコシド等の炭素数８～１８、好ましくは炭素数８～１２のアルキルグルコシド、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド等の脂肪酸モノアルカノールアミドが好ましく、デシルグルコシド、ポリオキシエチレン（３）ラウリルエーテル（ラウレス－３）、ポリオキシエチレン（１６）ミリスチルエーテル（セテアレス－１６）、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸Ｎ－メチルモノエタノールアミドがより好ましい。

[0090] 両性界面活性剤としては、イミダゾリン系ベタイン、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ベタイン、スルホベタイン等のベタイン系界面活性剤及びアルキルジメチルアミンオキサイド等のアミンオキサイド型界面活性剤等が挙げられる。これらの中では、本発明の毛髪化粧料の洗浄性及び洗浄時の泡量、泡質の観点、及び毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、イミダゾリン系ベタイン、スルホベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン等が好ましく、具体的には、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ラウリルカルボメトキシメチルヒドロキシイミダゾリウムベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタインがより好ましい。

[0091] 陽イオン性界面活性剤としては、下記一般式（１５）で表される３級アミンの鉱酸又は有機酸の塩、及び下記一般式（１６）で表される四級アンモニ

ウム塩型界面活性剤が挙げられる。

[0092] [化12]



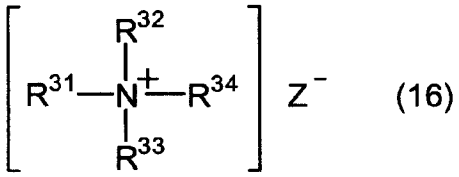
(15)

[0093] （式中、R^{28}は、アミド基、エステル基又はエーテル基で分断されていてもよい炭素数６～２８の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、R^{29}は、アミド基、エステル基又はエーテル基で分断されていてもよい炭素数１～２８の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、アルケニル基又はアルカノール基を示し、R^{30}は炭素数１～３の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルカノール基を示す。）

一般式（１５）において、R^{28}の炭素数は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、１２～２８が好ましく、１４～２５がより好ましく、１６～２５が更に好ましい。R^{29}の炭素数は、同様の観点から、好ましくは１２～２８、より好ましくは１４～２５、更に好ましくは１６～２５であり、又はメチル基、エチル基、又はヒドロキシルエチル基が好ましい。R^{30}は、同様の観点から、メチル基、エチル基、又はヒドロキシルエチル基が好ましい。

一般式（１５）で表される３級アミンと塩を形成する鉱酸又は有機酸は特に限定されないが、界面活性剤の分散安定性の観点から、ハロゲン化水素、硫酸、酢酸、クエン酸、乳酸、グルタミン酸及び炭素数１～３のアルキル硫酸が好ましく、ハロゲン化水素としては、化学的安定性の観点から塩化水素が好ましい。

[0094] [化13]



(16)

[0095] （式中、R^{31}は、アミド基、エステル基又はエーテル基で分断されていてもよい炭素数６～２８の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、R^{32}は、アミド基、エステル基又はエーテル基で分断されていてもよい炭素数１～２８の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、アルケニル基又はアルカノール基を示し、R^{33}及びR^{34}は、炭素数１～３の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、Z^-は、アンモニウム塩の対イオンであるアニオン性基を示す。）

一般式（１６）において、R^{31}の好ましい態様は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、一般式（１５）におけるR^{28}の好ましい態様と同じである。同様の観点から、R^{32}の好ましい態様は、一般式（１５）におけるR^{29}の好ましい態様と同じである。また、同様の観点から、R^{33}及びR^{34}は、メチル基、エチル基が好ましい。

Z^-はアニオン性基であれば特に限定されない。その具体例としてはアルキル硫酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、アルキルカルボキシレート、及びハロゲン化物イオン等が挙げられる。これらの中では、製造の容易さ及び入手性の観点から、ハロゲン化物イオンが好ましい。ハロゲン化物イオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン及びヨウ化物イオンが挙げられるが、化学的安定性の観点から、塩化物イオン、臭化物イオンが好ましく、塩化物イオンがより好ましい。

[0096] 一般式（１５）で表される３級アミンの鉱酸又は有機酸の塩、及び一般式（１６）で表される四級アンモニウム塩型界面活性剤としては、塩化モノ長鎖アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジ長鎖アルキルジメチルアンモニウム及び長鎖３級アミン塩が挙げられる。具体的には、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアロキシプロピルトリメチルアンモニウム等の塩化モノ長鎖アルキルトリメチルアンモニウム；塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジイソステアリルジメチルアンモニウム等の塩化ジ長鎖アルキルジメチルアンモニウム；ステアリルジメチルアミン、ベヘニルジメチルアミン、オクタデシロキシプロピルジメチルアミン、ステアラミド

エチルジエチルアミン、ステアラミドプロピルジメチルアミン、ベヘナミドプロピルジメチルアミン等のモノ長鎖ジメチルアミン、モノ長鎖ジエチルアミンのグルタミン酸、塩酸、クエン酸、又は乳酸塩等が挙げられ、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、まとまり感を向上させる観点から、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアロキシプロピルトリメチルアンモニウム、ステアリルジメチルアミン、ステアラミドプロピルジメチルアミン、ベヘナミドプロピルジメチルアミンが好ましい。

[0097] 本発明で用いられる界面活性剤（Ｃ）の含有量は、本発明の毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制し、良好な指通り性、まとまり感の観点から、毛髪化粧料中、５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましく、３０質量％以下がより好ましく、２５質量％以下が更に好ましい。また、毛髪化粧料による処理乾燥後の毛髪のべたつき感を抑制する観点から、０．０１質量％以上が好ましく、０．０５質量％以上がより好ましく、０．０８質量％以上がより好ましく、０．１質量％以上が更に好ましい。以上の観点を総合すると、０．０１～５０質量％が好ましく、０．０５～４０質量％がより好ましく、０．０８～３０質量％がより好ましく、０．１～２５質量％が更に好ましい。

毛髪化粧料がシャンプーである場合、界面活性剤（Ｃ）の含有量は、同様の観点から３～２２質量％が好ましく、８～２０質量％がより好ましい。

毛髪化粧料がコンディショナーである場合、界面活性剤（Ｃ）の含有量は、同様の観点から０．３～１０質量％が好ましく、０．５～５質量％がより好ましく、０．７～３質量％が更に好ましい。

毛髪化粧料がアウトバストリートメントである場合、界面活性剤（Ｃ）の含有量は、同様の観点から０．１～５質量％が好ましく、０．１～１質量％がより好ましい。

[0098] 本発明の毛髪化粧料において、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）、油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）の質量比は、毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感

のなさ、まとまり性を得る観点から、以下のとおりである。

Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）に対する油剤（Ｂ）の質量比［油剤（Ｂ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、０．１～５０００が好ましい。

毛髪化粧料がシャンプーである場合、質量比［油剤（Ｂ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感を向上させる観点から、０．１～２００が好ましく、０．５～２０がより好ましく、１～１５が更に好ましい。

毛髪化粧料がコンディショナーである場合、質量比［油剤（Ｂ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、同様の観点から、１～４０００が好ましく、３～５００がより好ましく、５～１００が更に好ましく、６～５０がより更に好ましい。

毛髪化粧料がアウトバストリートメントである場合、質量比［油剤（Ｂ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、同様の観点から、１～１００が好ましく、５～５０がより好ましく、７～２０が更に好ましい。

[0099] Ｃ－ＨＰＣに対する界面活性剤（Ｃ）の質量比［界面活性剤（Ｃ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、０．１～２０００が好ましい。

毛髪化粧料がシャンプーである場合、質量比［界面活性剤（Ｃ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感を向上させる観点から、１～１５００が好ましく、１０～１５０がより好ましく、２０～１５０が更に好ましい。

毛髪化粧料がコンディショナーである場合、質量比［界面活性剤（Ｃ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、同様の観点から、０．１～２０００が好ましく、１～２００がより好ましく、２～２０が更に好ましい。

毛髪化粧料がアウトバストリートメントである場合、質量比［界面活性剤（Ｃ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、同様の観点から、０．１～１００が好ましく、０．５～５０がより好ましく、２～２０が更に好ましい。

[0100] ＜その他の成分＞

本発明の毛髪化粧料においては、前記Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）、油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）以外に、通常の化粧品原料として用いられる他の成分を

含有することができる。このような任意成分としては、感触向上剤、増粘剤、界面活性剤、油剤、香料、紫外線吸収剤、可視光吸収剤、キレート剤、酸化防止剤、着色剤、防腐剤、ｐＨ調整剤、粘度調整剤、パール光沢剤、湿潤剤等が挙げられる。

[0101] ［毛髪化粧料の製造方法］

本発明の毛髪化粧料の製造方法は、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有する毛髪化粧料の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、前記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０であり、前記工程（ａ－１）～（ａ－３）、前記工程（ａ－４）～（ａ－５）、前記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）、又は前記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する。

本発明の製造方法は、毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後の指通り性、及びまとまり感を向上させる観点から、前記工程（ａ－１）～（ａ－３）、前記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）又は前記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有することが好ましく、さらにＣ－ＨＰＣの分子量の低下を抑制する観点から、前記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）又は前記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有することがより好ましい。

[0102] 本発明の毛髪化粧料は、本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪の乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感を向上させ、さらに乾燥後のしっとり感を向上させる観点から、下記工程（Ｉ）～工程（III）により製造されることが好ましい。したがって、本発明によれば、下記工程（Ｉ）～工程（III）を有する、前記毛髪化粧料の製造方法が提供される。

工程（Ｉ）：カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）と、陰イオン界面活性剤（Ｃ’）とを混合し、混合物を得る工程

工程（II）：工程（Ｉ）により得られた混合物と油剤（Ｂ）とを混合してエ

マルションを得る工程

工程（III）：工程（II）により得られたエマルションと、界面活性剤及び水とを混合して毛髪化粧料を得る工程

[0103]（工程（Ｉ））

工程（Ｉ）は、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）と、陰イオン界面活性剤（Ｃ’）とを混合する工程である。この工程（Ｉ）により、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）と陰イオン界面活性剤（Ｃ’）のコンプレックスが効率よく形成されると考えられる。

工程（Ｉ）において使用される陰イオン界面活性剤（Ｃ’）としては、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）と陰イオン界面活性剤（Ｃ’）のコンプレックスを効率よく形成する観点、乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感、しっとり感を向上させる観点から、前述の界面活性剤（Ｃ）で例示した陰イオン界面活性剤（Ｃ’）が好ましく、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、リン酸エステル塩及びアミノ酸塩がより好ましく、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（１）ラウリルエーテル硫酸アンモニウム（ラウレス－１硫酸アンモニウム）ポリオキシエチレン（２）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム（ラウレス－２硫酸ナトリウム）、ラウリン酸カリウム、ポリオキシエチレン（４．５）ラウリルエーテル酢酸ナトリウム（ラウレス－４．５酢酸ナトリウム）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（２）スルホコハク酸ナトリウム（ラウレス－２スルホコハク酸ナトリウム）、ココイルグルタミン酸ナトリウムが更に好ましい。

工程（Ｉ）において、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を水溶液にしてから、陰イオン界面活性剤（Ｃ’）と混合するのが好ましい。カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）と陰イオン界面活性剤（Ｃ’）のコンプレックスが効率よく形成される観点から、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース水溶液の濃度は、１．０～１０．０質量％が好ましい。

工程（Ｉ）における、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）に対する陰イオン界面活性剤（Ｃ

’）の質量比［陰イオン界面活性剤（C’）／C－HPC（A）］は、上記と同様の観点から、０．０１～１．０が好ましく、０．０２～０．７がより好ましく、０．０３～０．５が更に好ましい。

工程（Ｉ）における混合時間は、１～６０分間が好ましい。

[0104]（工程（II））

工程（II）は、工程（Ｉ）により得られた混合物と油剤（Ｂ）とを混合してエマルションを得る工程である。この工程（II）により、エマルションが効率よく形成されると考えられる。

前記エマルション中の油剤（Ｂ）の含有量は、乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感、しっとり感を向上させる観点から、好ましくは１０～８０質量%、より好ましくは２０～７０質量%、更に好ましくは３０～６０質量%である。

また、エマルション中に形成される油滴の平均粒径は、乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感、しっとり感を向上させる観点から、０．１～３５μｍが好ましく、より好ましくは０．５～３０μｍ、更に好ましくは１～２０μｍである。ここで、前記油滴の平均粒径とは、実施例に記載の方法により測定される値である。

前記混合物と油剤（Ｂ）との混合は、少量ずつ添加もしくは、一括添加どちらでもよい。混合時の撹拌速度は、安定なエマルションを調整する観点から、５０～３０００ｒｐｍが好ましく、１００～１０００ｒｐｍがより好ましく、１５０～６００ｒｐｍが更に好ましく、２００～４００ｒｐｍがより更に好ましい。また、混合時の周速度は、同様の観点から、０．１～８ｍ／ｓが好ましく、０．３～３ｍ／ｓがより好ましく、０．４～２ｍ／ｓが更に好ましい。

工程（ＩＩ）における混合時間は、１～６０分間が好ましい。

[0105]（工程（III））

工程（III）は、工程（II）により得られたエマルションと、界面活性剤（Ｃ）及び水とを混合して毛髪化粧料を得る工程である。この工程（III）によ

り、油剤（Ｂ）を毛髪に効率的に残留させ、乾燥後の毛髪にしっとり感を付与することができると考えられる。

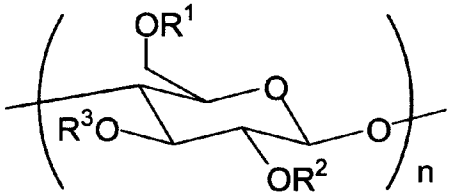
工程（III）では、前記エマルションと、界面活性剤（Ｃ）及び水とを混合する。さらに、前述した従来公知の添加剤を混合してもよい。前記エマルションと界面活性剤（Ｃ）、水、及び添加剤との混合の順序は、特に制限されない。

以上の工程（Ｉ）～工程（III）を有する製造方法により、乾燥後のべたつき感を抑制し、指通り性、まとまり感、しっとり感が向上する毛髪化粧料を効率よく製造することができる。

[0106] 上述した実施形態に関し、本発明は以下の毛髪化粧料及び該組成物の製造方法等を開示する。

[１]カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇ、好ましくは０～０．５ｇ、より好ましくは０～０．１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有する毛髪化粧料であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９、好ましくは０．１～２．５、より好ましくは０．２～２．０、更に好ましくは０．３～１．５、更に好ましくは０．８～１．２であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０、好ましくは０．２～３．０、好ましくは０．３～２．８、より好ましくは０．６～２．５、更に好ましくは１．０～２．０、である毛髪化粧料。

[0107] [化14]

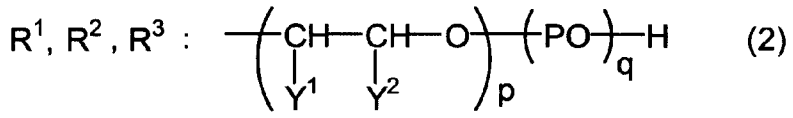


(1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ独立に下記一般式（２）で表されるカチ

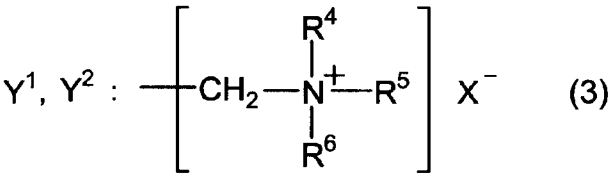
オン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する置換基を示し、ｎはアンヒドログルコースの平均重合度を示し、５０～５０００、好ましくは１００～３０００、より好ましくは２００～２０００、更に好ましくは３００～１５００である。）

[0108] [化15]



（式中、Ｙ[1]及びＹ[2]は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（３）で表されるカチオン性基を示し、ＰＯはプロピレンオキシ基を示す。ｐは一般式（２）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－ＣＨ（Ｙ[1]）－ＣＨ（Ｙ[2]）－Ｏ－）の数を、ｑはプロピレンオキシ基（－ＰＯ－）の数を示し、それぞれ０又は正の整数、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１である。ｐ及びｑのどちらもが０でない場合、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、更にｐ及び／又はｑが２以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。）

[0109] [化16]



（式中、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、それぞれ独立に炭素数１～３の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基、より好ましくはメチル基を示し、Ｘ[-]はアニオン性基、好ましくはハロゲン化物イオンを示す。）

[２]カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）の含有量が０．００１～１０質量％、好ましくは０．００５～５質量％、より好ましくは０．０１～２質量％、更に好ましくは０．０５～１質量％、更に好ましくは０．０７～０．７質量％である、上記[１]に記載の毛髪化粧料。

[0110] [３]一般式（１）におけるアンヒドログルコースの平均重合度ｎが３００～１５００である、上記[１]又は[２]に記載の毛髪化粧料。

[４]カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ｃ－ＨＰＣ）（Ａ）に対する油剤（Ｂ）の質量比［油剤（Ｂ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］が、０．１～５０００である、上記[１]～[３]いずれかに記載の毛髪化粧料。

[５]Ｃ－ＨＰＣに対する界面活性剤（Ｃ）の質量比［界面活性剤（Ｃ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］が、０．１～２０００である、上記[１]～[４]いずれかに記載の毛髪化粧料。

[６]油剤（Ｂ）が、下記一般式（４）で表されるエステル化合物、下記一般式（５）で表されるジアルキルカーボネート化合物、及び下記一般式（６）で表されるジアルキルエーテル化合物から選ばれる１種以上の化合物である、上記[１]～[５]いずれかに記載の毛髪化粧料。

$R^7O-(AO)_m-COR^8$ （４）

（式中、R^7は置換又は無置換である少なくとも１つの芳香環を含有する炭素数６～２０の炭素水素基、好ましくは炭素数６～１２の芳香族炭化水素基、より好ましくは炭素数６～１０の芳香族炭化水素基、更に好ましくはベンジル基を示し、R^8は炭素数１～２５の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、好ましくは炭素数７～２１のアルキル基、より好ましくは炭素数１１～１５のアルキル基を示す。ＡＯは、炭素数２～４のアルキレンオキシ基を示し、ｍは１～５０の数、好ましくは１～１０の数、より好ましく、１～５の数である。ｍが２以上の場合、ｍ個のＡＯ基は、同一でも異なっていてもよい。）

$R^9O(CH_2CH_2O)_rCO(OCH_2CH_2)_s-OR^{10}$ （５）

（式中、R^9及びR^{10}は、それぞれ炭素数６～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基及び／又はアルケニル基、好ましくは炭素数６～１８のアルキル基、より好ましくは炭素数８～１２のアルキル基を示し、ｒ及びｓはそれぞれ０又は１～５０の数、好ましくは０又は１～５の数、より好ましくは０である。）

$R^{11}-O-R^{12}$ （６）

（式中、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ炭素数６～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基及び／又はアルケニル基、好ましくは炭素数６～１８のアルキル基、より好ましくは炭素数８～１２のアルキル基を示す。）

[0111] ［７］カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ａ－１）～（ａ－３）によって得られるものである、上記［１］～［６］いずれかに記載の毛髪化粧料。

工程（ａ－１）：セルロース含有原料にカチオン化剤を添加して粉砕機処理を行う工程

工程（ａ－２）：工程（ａ－１）で得られた粉砕機処理物に塩基を添加して粉砕機処理を行いながらセルロース含有原料とカチオン化剤の反応を行ってカチオン化セルロースを得る工程

工程（ａ－３）：工程（ａ－２）で得られたカチオン化セルロースと酸化プロピレンとを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

［８］カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）によって得られるものである、上記［１］～［６］いずれかに記載の毛髪化粧料。

工程（ｂ－１）：セルロース含有原料を粉砕機処理して、結晶化度が１０～５０％であるセルロースを含有するセルロース含有原料を得る工程

工程（ｂ－２）：工程（ｂ－１）で得られたセルロース含有原料に対して、該セルロースを構成するアンヒドログルコース単位１モルあたり０．６～１．５倍モルの塩基、及び該セルロース含有原料中のセルロースに対して２０～１００質量％の水を添加して、アルカリセルロースを得る工程

工程（ｂ－３）：工程（ｂ－２）で得られたアルカリセルロースと酸化プロピレンとを反応させてヒドロキシプロピルセルロースを得る工程

工程（ｂ－４）：工程（ｂ－３）で得られたヒドロキシプロピルセルロースとカチオン化剤とを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

[９]カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）によって得られるものである、上記[１]～[６]いずれかに記載の毛髪化粧料。

工程（ｃ－１）：セルロース含有原料及びセルロース含有原料中のセルロースを構成するアンヒドログルコース単位１モルあたり０．６～１．５倍モルの塩基化合物との混合物を、該セルロース含有原料中のセルロースに対する水分量が１０重量％以下の条件下で粉砕機処理し、セルロースの平均粒径が１０～１５０μｍであるセルロース・塩基混合粉砕物を得る工程

工程（ｃ－２）：工程（ｃ－１）で得られたセルロース・塩基混合粉砕物に水を添加し、該セルロース・塩基混合粉砕物中の水分量を、工程（ｃ－１）で用いたセルロース含有原料中のセルロースに対して３０～１００質量％に調整して、アルカリセルロースを得る工程

工程（ｃ－３）：工程（ｃ－２）で得られたアルカリセルロースと酸化プロピレンとを反応させてヒドロキシプロピルセルロースを得る工程

工程（ｃ－４）：工程（ｃ－３）で得られたヒドロキシプロピルセルロースとカチオン化剤とを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

[0112] [１０]カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有する毛髪化粧料の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、前記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０であり、上記[７]に記載の工程（ａ－１）～（ａ－３）、上記[８]に記載の工程（ｂ－１）～（ｂ－４）又は上記[９]に記載の工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する、毛髪化粧料の製造方法。

[１１]下記工程（Ｉ）～工程（III）を有する毛髪化粧料の製造方法。

工程（Ｉ）：カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）と、陰イオン

界面活性剤（C’）とを混合し、混合物を得る工程

工程（II）：工程（Ｉ）により得られた混合物と油剤（Ｂ）を混合し、エマルションを得る工程

工程（III）：工程（II）により得られたエマルションと、界面活性剤（Ｃ）及び水とを混合し、毛髪化粧料を得る工程

[１２]上記[１]～[６]いずれかに記載の毛髪化粧料の毛髪化粧料としての使用。

[１３]毛髪化粧料がシャンプーである、上記[１２]記載の使用。

[１４]毛髪化粧料が、コンディショナー、ヘアリンス又はトリートメントである、上記[１２]記載の使用。

[１５]毛髪化粧料がアウトバストリートメントである、上記[１２]記載の使用。

実施例

[0113] 以下の実施例及び比較例において、特記しない限り、「部」は「質量部」、「％」は「質量％」を意味する。また、各種物性の測定法は以下のとおりである。

[0114] （１）パルプ及び粉末セルロースの水分含量の測定

パルプ、粉末セルロースの水分量は、赤外線水分計（株式会社ケット科学研究所製、「ＦＤ－６１０」）を使用した。測定温度１２０℃で、３０秒間の重量変化率が０．１％以下となる点を測定の終点とした。

（２）パルプ及び粉末セルロースの結晶化度の算出

株式会社リガク製「Rigaku RINT 2500VC X-RAY diffractometer」を用いて、以下の条件で測定した回折スペクトルのピーク強度から、前記計算式（１）に基づいて算出した。

Ｘ線源：Ｃｕ／Ｋα－ｒａｄｉａｔｉｏｎ、管電圧：４０ｋＶ、管電流：１２０ｍＡ

測定範囲：２θ＝５～４５°

測定サンプル：面積３２０ｍｍ２×厚さ１ｍｍのペレットを圧縮して作成

Ｘ線のスキャンスピード：１０°／ｍｉｎ

得られた結晶化度が負の値をとった場合は、全て結晶化度０％とした。

（３）粉末セルロース、セルロース・塩基混合粉砕物中のセルロースの平均粒径の測定　粉末セルロースの平均粒径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「ＬＡ－９２０」（株式会社堀場製作所製）を用いて測定した。測定試料として粉末セルロース０．１ｇを５ｍＬの水に加え、超音波で１分間処理した試料分散液を用いた。体積基準のメジアン径を、温度２５℃にて測定し、これを平均粒径とした。

セルロース・塩基混合粉砕物中のセルロースの平均粒径は、同様の測定装置を用い、セルロース・塩基混合粉砕物にエタノールに加え、透過率が７０-９５％の範囲に入るように濃度に調節し、超音波で１分間処理し、ＮａＯＨを溶解させた試料分散液を用いた。

[0115] （４）Ｃ－ＨＰＣの置換度の算出

製造例で得られたＣ－ＨＰＣを透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液を凍結乾燥して精製Ｃ－ＨＰＣを得た。得られた精製Ｃ－ＨＰＣの塩素含有量（％）を元素分析によって測定し、Ｃ－ＨＰＣ中に含まれるカチオン性基の数と対イオンである塩化物イオンの数を同数であると近似して、下記計算式（２）から、Ｃ－ＨＰＣ単位質量中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－ＣＨ（Y^1）－ＣＨ（Y^2）Ｏ－）の量（ａ（モル／ｇ））を求めた。

ａ（モル／ｇ）＝元素分析から求められる塩素含有量（％）／（３５．５×１００）　（２）

分析対象がヒドロキシプロピルセルロースではなく精製Ｃ－ＨＰＣであることを除き、日本薬局方記載の「ヒドロキシプロピルセルロースの分析法」に従って、ヒドロキシプロポキシ基含有量（％）を測定した。下記計算式（３）から、ヒドロキシプロポキシ基含有量〔式量（OC_3H_6OH＝７５．０９〕（ｂモル／ｇ）を求めた。

ｂ（モル／ｇ）＝ガスクロ分析から求められるヒドロキシプロポキシ基含

有量（%）／（７５．０９×１００）　　（３）

得られたａ及びｂと下記計算式（４）、（５）からカチオン化エチレンオキシ基の置換度（ｋ）及びプロピレンオキシ基の置換度（ｍ）を算出した。

ａ＝ｋ／（１６２＋ｋ×Ｋ＋ｍ×５８）　　（４）

ｂ＝ｍ／（１６２＋ｋ×Ｋ＋ｍ×５８）　　（５）

〔式中、ｋ及びＫは、それぞれ、カチオン化エチレンオキシ基の置換度及び式量を示し、ｍはプロピレンオキシ基の置換度を示す。〕

[0116] （５）平均重合度の測定（銅アンモニア法）

（５－１）パルプ及び粉末セルロースの粘度平均重合度の測定

（ｉ）測定用溶液の調製

メスフラスコ（１００ｍＬ）に塩化第一銅０．５ｇ、２５％アンモニア水２０～３０ｍＬを加え、完全に溶解した後に、水酸化第二銅１．０ｇ、及び２５％アンモニア水を加えて標線の一寸手前までの量とした。これを３０～４０分撹拌して、完全に溶解した。その後、精秤したセルロースを加え、標線まで上記アンモニア水を満たした。空気の入らないように密封し、１２時間、マグネチックスターラーで撹拌して溶解し、測定用溶液を調製した。添加するセルロース量を２０～５００ｍｇの範囲で変えて、異なる濃度の測定用溶液を調製した。

（ｉｉ）粘度平均重合度の測定

上記（ｉ）得られた測定用溶液（銅アンモニア溶液）をウベローデ粘度計に入れ、恒温槽（２０±０．１℃）中で１時間静置した後、液の流下速度を測定した。種々のセルロース濃度（ｇ／ｄＬ）の銅アンモニア溶液の流下時間（ｔ（秒））とセルロース無添加の銅アンモニア水溶液の流下時間（t_0（秒））から、下記式により、それぞれの濃度における還元粘度（η_{sp}／ｃ）を下記式により求めた。

$$\eta_{sp}/c = \{(t - t_0)/t_0\}/c$$

（ｃ：セルロース濃度（ｇ／ｄＬ）

更に、還元粘度をｃ＝０に外挿して固有粘度［η］（ｄＬ／ｇ）を求め、

下記式により粘度平均重合度（ＤＰ）を求めた。

ＤＰ＝２０００×［η］

[0117] （５－２）Ｃ－ＨＰＣの粘度平均重合度の測定

（iii)測定溶液の調製

精秤したセルロースの替わりに精秤したＣ－ＨＰＣを用いた点を除き、上記（i)の測定溶液の調製と同様にして測定溶液を調製した。

（iv）粘度平均重合度の測定

測定溶液の濃度としてセルロース換算濃度（ｇ／ｄＬ）を用いた点を除き、上記（ii)の粘度平均重合度の測定と同様にして測定した。

ここで、セルロース換算濃度（c_{cell}）とは、測定溶液１ｄＬ中に含まれるセルロース骨格部分の質量（ｇ）をいい、下記計算式（６）で定義する。

c_{cell}＝ｕ×１６２／（１６２＋ｋ×Ｋ＋ｍ×５８）　　（６）

〔式中、ｕは測定溶液の調製時に用いた精秤したＣ－ＨＰＣの質量（ｇ）を示し、ｋ、Ｋ、ｍは、それぞれ前記計算式（４）及び（５）と同じ意味を表す。〕

[0118] （６）２％粘度の測定

２５℃の水に、Ｃ－ＨＰＣを撹拌しながら加え、２質量％のＣ－ＨＰＣ水溶液を調製した。これを泡が入らないように注意しながら粘度管に入れ、パラフィルムでシールし、３０℃の水浴中に約1時間静置した。次いで、試料の粘度に応じたローター（Ｎｏ．Ｍ１～Ｍ４）及び回転数（６～６０ｒｐｍ）を選び、東機産業（株）製のＢ型粘度計（型式　ＴＶＢ－１０）を用いて、ローターを１分間回転させときの粘度計の指示値を読み取り、粘度を算出した。

[0119] 製造例Ｉ－１〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１）の製造〕

（１）チップ化工程

シート状木材パルプ〔テンベック社製Ｂｉｏｆｌｏｃ　ＨＶ＋、平均重合度１７７０、結晶化度７４％、水分含量７．０％〕をシートペレタイザー（株式会社ホーライ製、「ＳＧＧ－２２０」）で処理して３～５ｍｍ角のチッ

プ状にした。

（２）カチオン化工程（１）

上記（１）で得られたチップ状パルプ１００ｇに、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液（阪本薬品工業株式会社製、含水量２０％、純度９０％以上）（以下「ＧＭＡＣ」という）２３．４ｇ〔セルロースのＡＧＵ１モルあたり０．２モル相当量〕を乳鉢で混合した後、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＭＢ－１」：容器全容積３．５Ｌ、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ２１８ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド１３本、充填率５７％）に投入した。３０分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度３０～７０℃）を行い、セルロースとＧＭＡＣの粉末状混合物を得た。

得られた粉末状混合物に、２４．７％水酸化ナトリウム水溶液２０ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．２モル相当量）を乳鉢で混合した後、前記バッチ式振動ミルに投入した。同様の条件にて６０分間粉砕処理を行い、カチオン化セルロース（ｉ）１５１ｇを得た。

（３）カチオン化工程（２）

上記（２）で得られたカチオン化セルロース（ｉ）１２８ｇに、ＧＭＡＣ３１．３ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．３２モル相当量）を加えて乳鉢で混合した後、得られた混合物を、還流管を取り付けた１Ｌニーダー（株式会社入江商会製、ＰＮＶ－１型）に仕込み、５０℃、窒素雰囲気下、５０ｒｐｍで攪拌しながら５時間熟成を行い、カチオン化セルロース（ii）を得た。

（４）ヒドロキシプロピル化工程

熟成後に得られたカチオン化セルロース（ii）１５２．６ｇ（未中和・未精製品）の入ったニーダーを７０℃に昇温し、酸化プロピレン７２．５ｇ（ＡＧＵ １モルあたり２．５モル相当量、関東化学株式会社製、特級試薬）を攪拌しながら滴下して、酸化プロピレンが消費され還流が止むまで２０時間反応を行った。

[0120] 反応終了混合物をニーダーから取り出し、薄褐色の粗Ｃ－ＨＰＣ粉末２１

０．６ｇを得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末１０．０ｇを採取して酢酸で中和した。プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、中和物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１）の元素分析より、塩素含有量は３．４％であった。また、前記「ヒドロキシプロピルセルロースの分析法」によるヒドロキシプロポキシ基含有量は４３．３％であった。カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．３０、及び１．８であった。精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１）の平均重合度は７３９であった。結果を表１に示す。

[0121] 製造例Ｉ－２〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－２）の製造〕

カチオン化工程（１）を表１に示す条件に変え、カチオン化工程（２）を行なわず、ヒドロキシプロピル化工程を表１に示す条件に変えた以外は製造例Ｉ－１と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－２）の結果を表１に示す。

製造例Ｉ－３〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－３）の製造〕

カチオン化工程（１）及びカチオン化工程（２）、及びヒドロキシプロピル化工程を表１に示す条件に変えた以外は製造例Ｉ－１と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－３）の結果を表１に示す。

製造例Ｉ－４〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－４）の製造〕

カチオン化工程（１）を表１に示す条件に変え、カチオン化工程（２）を行なわず、ヒドロキシプロピル化工程を表１に示す条件に変えた以外は製造例Ｉ－１と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－４）の結果を表１に示す。

製造例Ｉ－５〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－５）の製造〕

カチオン化工程（１）、カチオン化工程（２）、及びヒドロキシプロピル化工程を表１に示す条件に変えた以外は製造例Ｉ－１と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－５）の結果を表１に示す。

[0122] [表1]

表 1

	原料パルプ				カチオン化工程(1)						カチオン化工程(2)				ヒドロキシプロピル化工程			C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	使用パルプ量(g)	振動ミル	GMAC添加量(g)	粉砕時間(分)	24.7% NaOH添加量(g)	48% NaOH添加量(g)	粉砕時間(分)	カチオン化セルロース(i)使用量(g)	GMAC添加量(g)	熟成温度(℃)	熟成時間(hr)	カチオン化セルロース(ii)使用量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	反応時間(hr)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例I-1	74	1770	7.0	100	MB-1	23.4	30	20	-	60	128	31.3	50	5	152.6	72.5	20	739	3.4	43.3
製造例I-2	74	1770	7.0	100	MB-1	60.8	12	-	14.8	120	-	-	-	-	100 *1	40.8	8	539	3.0	32.5
製造例I-3	74	1770	7.0	100	MB-1	23.4	12	-	6.2	60	175	-	50	5	100	150	18	1230	1.1	62.7
製造例I-4	74	1770	7.0	100	MB-1	109	12	-	47.9	120	-	-	-	-	220 *1	153	5	964	3.3	54.4
製造例I-5	74	1770	7.0	86	MB-1	20	12	-	8.8	60	110	132	50	5	140	20	9	1326	9.3	5.2

*1: カチオン化セルロース(ii)の代わりにカチオン化セルロース(i)を用いた。

[0123] 製造例Ｉ－６〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－６）の製造〕

（１）チップ化工程

セルロースとして、シート状木材パルプ〔テンベック社製Ｂｉｏｆｌｏｃ ＨＶ１０、平均重合度１５０８、結晶化度７４％、水分量７．０％〕をシートペレタイザ（株式会社ホーライ製、「ＳＧＧ－２２０」）で処理して３～５ｍｍ角のチップ状にした。

（２）カチオン化工程（１）

上記（１）で得られたチップ状パルプ９８９ｇ（水分量７．０％）に、ＧＭＡＣ５５９ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．５２モル相当量）とイオン交換水２４ｇを加え、ポリ袋中で混合を行った後、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＦＶ－１０」、容器全容量；３５Ｌ、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ５１０ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド６３本、充填率６４％）に投入した。１２分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度１０～４０℃）を行い、セルロースとＧＭＡＣの粉状混合物を得た。

更に振動ミル内に顆粒状水酸化ナトリウム（有効分１００％）１３６．２ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．６０モル相当量）を投入した。再び１１２分間粉砕処理を行いカチオン化セルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化工程

上記（２）で得られたカチオン化セルロース９５．０ｇを製造例Ｉ－１で用いた還流管を取り付けたニーダーに仕込み、ニーダーを７０℃に昇温し、酸化プロピレン３５．４ｇ（ＡＧＵ １モルあたり２．０モル相当量）を攪拌しながら滴下して、酸化プロピレンが消費され還流が止むまで７時間反応を行った。反応終了混合物をニーダーから取り出し、薄褐色の粗Ｃ－ＨＰＣ粉末１２０．６ｇを得た。

（４）カチオン化工程（２）

上記（３）で得られた粗Ｃ－ＨＰＣ粉末１０．６ｇにＧＭＡＣ １６．２ｇ（ＡＧＵ １モルあたり３．５モル相当量）を添加し、乳鉢で混合を行った後、恒温槽中５０℃にて２４時間熟成を行った。得られた粗Ｃ－ＨＰＣに水：

エタノール：イソプロピルアルコール＝５：４５：５０（重量比）の混合溶媒１００ｇを用いて分散を行い、酢酸を加え中和し、沈殿精製を行った。沈殿物をろ過収集し乾燥機中６０℃にて一晩減圧乾燥を行い、薄褐色塊状の粗Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－６）を得た。

プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、生成物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－６）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－６）の元素分析より、塩素含有量は９．１％であった。また、ヒドロキシプロポキシ基含有量は、２５．１％であった。カチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ１．００、及び１．３と算出した。精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－６）の平均重合度は４６４であった。結果を表２に示す。

[0124] 製造例Ｉ－７〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－７）の製造〕

原料パルプを表２に示す原料パルプに変え、カチオン化工程（１）、ヒドロキシプロピル化工程、及びカチオン化工程（２）を表２に示す量に変えた以外は製造例Ｉ－６と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－７）の結果を表２に示す。

[0125]

[表2]

表 2

	原料パルプ				カチオン化工程(1)						ヒドロキシプロピル化工程			カチオン化工程(2)				C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	使用パルプ量(g)	振動ミル	GMAC添加量(g)	粉砕時間(分)	48% NaOH添加量(g)	顆粒NaOH添加量(g)	粉砕時間(分)	カチオン化セルロース使用量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	反応時間(hr)	粗C-HPC粉末使用量(g)	GMAC添加量(g)	熟成温度(℃)	熟成時間(hr)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例I-6	74	1508	7.0	989	FV-10	559	12	-	136.2	112	95	35.4	7	10.6	16.2	50	24	464	9.1	25.1
製造例I-7	77	191	7.0	100	MB-1	60.8	12	29.8	-	140	190	18	2	45	152	50	24	214	15.7	3.3

[0126] 製造例Ｉ－８〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－８）の製造〕

（１）低結晶性粉末セルロースの製造工程

シート状木材パルプ（テンベック社製Ｂｉｏｆｌｏｃ ＨＶ＋、平均重合度１７７０、結晶化度７４％、水分含量７．０％）をシュレッダー（株式会社明光商会製、「ＭＳＸ２０００－ＩＶＰ４４０Ｆ」）にかけて３～５ｍｍ角のチップ状にした。その後、５０℃減圧下で１２時間乾燥処理を行い、チップ状の乾燥パルプ（水分含量０．４％）を得た。

次に、得られたチップ状の乾燥パルプ１００ｇを、製造例Ｉ－１で使用したバッチ式振動ミルに投入した。振動数２０Ｈｚ，全振幅８ｍｍ，温度３０～７０℃の範囲で３５分粉砕処理を行い、粉末セルロース（結晶化度０％、平均重合度８３６、平均粒径５２μｍ、水分含量１．０％）を得た。

（２）カチオン化工程

上記（１）で得られた粉末セルロース１００ｇに、ＧＭＡＣ ４６．９ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．４モル相当量）を添加し、乳鉢で混合した。その後、４８％水酸化ナトリウム水溶液５．１４ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．１モル相当量）、イオン交換水１８ｇを添加し、混合した。製造例Ｉ－１で使用したニーダーに、得られた混合物を仕込み、５０℃で４時間撹拌し、カチオン化セルロース１７０ｇを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化工程

上記（２）で得られたカチオン化セルロース１７０ｇを７０℃に加温し、攪拌しながら４８％水酸化ナトリウム水溶液を４．７ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．１モル相当量）、イオン交換水を１６．４ｇ加えた。更に、酸化プロピレン１０１ｇ（ＡＧＵ １モルあたり３．０モル相当量）を滴下して、酸化プロピレンが消費され還流が止むまで２４時間反応を行った。反応後、セルロースは流動性のある粉末状態を保っていた。この反応終了品１０．０ｇを採取して酢酸で中和し、薄褐色固体を得た。中和物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－８）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－８）の元素分析より、塩素含有量は２．１

％であった。また、ヒドロキシプロポキシ基含有量は、４９．２％であった。カチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１８及び２．０と算出した。精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－８）の平均重合度は８３２であった。結果を表３に示す。

[0127] 製造例Ｉ－９〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－９）の製造〕

原料パルプを表３に示す原料パルプに変え、低結晶性粉末セルロースの製造工程、カチオン化工程、及びヒドロキシプロピル化工程を表３示す条件に変えたこと以外は製造例Ｉ－８と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－９）の結果を表３に示す。

製造例Ｉ－１０〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１０）の製造〕

ヒドロキシプロピル化工程を表３に示す条件に変えたこと以外は製造例Ｉ－８と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１０）の結果を表３に示す。

[0128]

[表3]

表 3

	原料パルプ			低結晶性粉末セルロース製造工程			粉末セルロースの物性				カチオン化工程			ヒドロキシプロピル化工程		C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	シュレッダー粉砕工程 乾燥工程	チップ状乾燥パルプ 水分含有量(%)	粉砕工程 粉砕時間(分)	結晶化度(%)	平均重合度	平均粒径(μm)	水分含有量(%)	粉末セルロース使用量(g)	48% NaOH添加量(g)	GMAC添加量(g)	48% NaOH添加量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例I-8	76	1770	7.0	50℃減圧下12時間	0.4	35	0	836	52	1.0	100	5.1	46.9	4.7	101	832	2.1	49.2
製造例I-9	76	1420	7.0	50℃減圧下12時間	0.4	20	0	574	52	1.0	100	10.2	33.6	-	53.2	646	2.3	37.1
製造例I-10	76	1770	7.0	50℃減圧下12時間	0.4	35	0	836	52	1.0	100	5.1	46.9	4.7	89	779	2.2	45.7

[0129] 製造例Ｉ－１１〔カチオン化セルロース（Ｉ－１）の製造〕

酸化プロピレンの付加反応を行なわなかったこと以外は、製造例Ｉ－５と

同様に行い、カチオン化セルロース（Ｉ－１）を得た。

[0130] 製造例Ｉ－１２〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１１）の製造〕

（１）チップ化工程

シート状木材パルプ〔テンベック社製Ｂｉｏｆｌｏｃ　ＨＶ＋、平均重合度１４８１、結晶化度７４％、水分含量４．６％〕をシートペレタイザー（株式会社ホーライ製、「ＳＧＧ－２２０」）で処理して３～５ｍｍ角のチップ状にした。

（２）アルカリセルロース化工程

上記工程（１）で得られたチップ状パルプ１００ｇと０．７ｍｍ粒状のＮａＯＨ２３．６ｇ（ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量）を、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＭＢ－１」：容器全容積３．５Ｌ、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ２１８ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド１３本、充填率５７％）に投入し、１５分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度３０～７０℃）を行った。得られたセルロース・ＮａＯＨ混合粉砕物（セルロースの平均粒径：６５μｍ）を乳鉢に移し、水５０ｇを噴霧にて添加した。セルロース・ＮａＯＨ混合粉砕物の水分量は、セルロースに対して５７％であった。２０℃にて乳棒で５分間混合し、アルカリセルロースを得た（平均重合度：１１７５）。

（３）ヒドロキシプロピル化反応工程

上記工程（２）で得られたアルカリセルロースを還流管と滴下ロートを取り付けたニーダー（株式会社入江商会製、ＰＮＶ－１型、容積１．０Ｌ）に仕込み、酸化プロピレン８５．７ｇ（ＡＧＵ１モルあたり２．５モル相当量）を投入し、攪拌を行いながら５０℃にて６時間反応させた。反応は、酸化プロピレンを５時間かけて滴下した後、1時間熟成を行った。

（４）カチオン化反応工程

上記工程（３）で得られた反応混合物５．８ｇを乳鉢にとり、６５％ 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液（四日市合成株式会社製）２．１０ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．５０モル相当

量）を添加して、５分間混合後、５０ｍｌガラス瓶に移し、５０℃、７時間反応させることで粗Ｃ－ＨＰＣを製造した。

この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末５．０ｇを採取して乳酸で中和した。プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、中和物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１１）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１１）の元素分析より、塩素元素含有量は３．３％であり、ヒドロキシプロポキシ基含有量は３８．８％であった。また、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．２７、１．５と算出された。また、平均重合度は、６４３であった。結果を表４に示す。

[0131]

［表4］

表 4

	原料パルプ			アルカリセルロース化工程					アルカリセルロースの物性		ヒドロキシプロピル化工程			カチオン化工程				C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	振動ミル	パルプ使用量(g)	粉砕時間(分)	粒状NaOH使用量(g)	水添加量(g)	粒径(μm)	平均重合度	酸化プロピレン添加量(g)	反応温度(℃)	反応時間(hr)	反応混合物使用量(g)	アンモニウムクロライド水溶液使用量(g)*1	反応温度(℃)	反応時間(hr)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例I-12	74	1481	4.6	MB-1	100	15	23.6	50	65	1175	85.7	50	6	5.8	2.10	50	7	643	3.3	38.8

*1: 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液の使用量(g)

[0132] 製造例Ｉ－１３〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１２）の製造〕

（１）低結晶性粉末セルロース製造工程

製造例Ｉ－１２（１）と同様に行い、３～５ｍｍ角のチップ状パルプを得た。得られたチップ状パルプ１ｋｇを、乾燥器（アドバンテック東洋株式会社製、商品名；ＶＯ－４０２）に投入し、１０５℃で２時間乾燥して、乾燥チップ状パルプ（水分含有量０．８％）を得た。

得られた乾燥チップ状パルプ９２０ｇをバッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製、「ＦＶ－１０」：全容器量３５Ｌ、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ５１０ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド６３本、充填率６５％）に投入した。１０分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度１０～４０℃）を行い、粉末セルロース（結晶化度１４％、平均重合度１１９８、水分含有量１．０％）を得た。

（２）アルカリセルロース化工程

上記工程（１）で得られた粉末セルロース３６９ｇを混合機（株式会社マツボー製、「レディゲミキサー」、容量５Ｌ）に投入し、主翼２５０ｒｐｍ、チョッパー翼２５００ｒｐｍで撹拌しながら、４２．５％水酸化ナトリウム水溶液２１２ｇ（ＮａＯＨ：ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量、水：セルロースに対して３３％）を１．５分間で噴霧添加した。噴霧後、内温を５０℃に昇温し、３時間熟成し、アルカリセルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化反応工程

上記工程（２）で得られたアルカリセルロース６０７ｇを、上記レディゲミキサー内で、主翼５０ｒｐｍ、チョッパー翼４００ｒｐｍで撹拌しながら５０℃まで昇温し、その後、酸化プロピレン１８７ｇ（ＡＧＵ１モルあたり１．６モル相当量）を３．５時間で滴下した。滴下終了後５０℃で２時間熟成した。

（４）カチオン化反応工程

上記工程（３）で得られた反応混合物１１．４ｇを乳鉢にとり、６５％ ３-クロロ-２-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液４

．３１ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．５モル相当量）とイオン交換水０．８４ｇを添加して、５分間混合後、５０ｍｌガラス瓶に移し、５０℃、５時間反応させ粗Ｃ－ＨＰＣを得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を製造例Ｉ－１２（４）と同様に、中和、精製、凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１２）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１２）の元素分析より、塩素元素含有量は４．３％であり、ヒドロキシプロポキシ基含有量は２４．３％であった。また、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．２５、０．８と算出された。また、平均重合度は、６５９であった。結果を表５に示す。

[0133] 製造例Ｉ－１４〔Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１３）の製造〕

（１）低結晶性粉末セルロース製造工程

製造例Ｉ－１３（１）と同様に行い、粉末セルロース（結晶化度１４％、平均重合度１１９８、水分含有量１．０％）を得た。

（２）アルカリセルロース化工程

上記工程（１）で得られた粉末セルロース５３０．５ｇ及び４２．５％水酸化ナトリウム水溶液３０７ｇ（ＮａＯＨ：ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量、水：セルロースに対して３４％）を用いた以外は、製造例Ｉ－１３（２）と同様に行い、アルカリセルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化反応工程

上記工程（２）で得られたアルカリセルロース８２５ｇを、上記レディゲミキサー内で、主翼５０ｒｐｍ、チョッパー翼４００ｒｐｍで撹拌しながら５０℃まで昇温し、その後、酸化プロピレン４６７ｇ（ＡＧＵ１モルあたり２．６モル相当量）を６時間で滴下した。滴下終了後５０℃で２時間熟成した。

（４）カチオン化反応工程

上記工程（３）で得られた反応混合物１２．３ｇを乳鉢にとり、６５％ ３-クロロ-２-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液４

．３１（ＡＧＵ１モルあたり０．５モル相当量）とイオン交換水０．８４ｇを添加して、５分間混合後、５０ｍｌガラス瓶に移し、５０℃、５時間反応させることで粗Ｃ－ＨＰＣを得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を製造例Ｉ－１２（４）と同様に、中和、精製、凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１３）を得た。

得られたＣ－ＨＰＣ（Ｉ－１３）の元素分析より、塩素元素含有量は２．５％であり、ヒドロキシプロポキシ基含有量は３８．５％であった。また、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１９、１．４と算出された。また、平均重合度は、１１８６であった。結果を表５に示す。

[0134]

［表5］

表 5

	原料パルプ			低結晶性粉末セルロース製造工程				粉末セルロース物性			アルカリセルロース化工程				ヒドロキシプロピル化工程				カチオン化工程				C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	振動ミル	乾燥時間(hr)	乾燥温度(℃)	粉砕時間(分)	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	粉末セルロース使用量(g)	42.5% NaOH水溶液使用量(g)	熟成温度(℃)	熟成時間(分)	アルカリセルロース使用量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	反応温度(℃)	反応時間(hr)	反応混合物使用量(g)	アンモニウムクロライド水溶液使用量(g)*1	反応温度(℃)	反応時間(hr)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例I-13	74	1481	4.6	FV-10	2	105	10	14	1198	1	369	212	50	3	607	187	50	5.5	11.4	4.31	50	5	659	4.3	24.3
製造例I-14	74	1481	4.6	FV-10	2	105	10	14	1198	1	530.5	307	50	3	825	467	50	8	12.3	4.31	50	5	1186	2.5	38.5

*1: 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液の使用量(g)

[0135] 製造例Ｉ－１～１０、１２～１４で得られたＣ－ＨＰＣの平均重合度、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度と、カチオン化セルロース（Ｉ－１）の平均重合度、カチオン化エチレンオキシ基の置換度を合わせて表６に示す。

[0136] [表6]

表 6

		平均重合度	カチオン化EO置換度 *1	PO置換度 *2	2%粘度 *3
製造例I-1	C－HPC (I-1)	739	0.30	1.8	-
製造例I-2	C－HPC (I-2)	539	0.22	1.1	171
製造例I-3	C－HPC (I-3)	1230	0.11	2.9	-
製造例I-4	C－HPC (I-4)	964	0.35	2.7	23
製造例I-5	C－HPC (I-5)	1326	0.75	0.2	13600
製造例I-6	C－HPC (I-6)	464	1.00	1.3	32
製造例I-7	C－HPC (I-7)	214	2.36	0.2	9
製造例I-8	C－HPC (I-8)	832	0.18	2.0	-
製造例I-9	C－HPC (I-9)	646	0.17	1.3	-
製造例I-10	C－HPC (I-10)	779	0.18	1.8	-
製造例I-11	カチオン化セルロース(I-1)	1288	0.77	0.0	1049
製造例I-12	C－HPC (I-11)	643	0.27	1.5	-
製造例I-13	C－HPC (I-12)	659	0.25	0.8	-
製造例I-14	C－HPC (I-13)	1186	0.25	1.5	-

*1: カチオン化エチレンオキシ基の置換度
*2: プロピレンオキシ基の置換度
*3: C-HPCの2%粘度(mPa・S)

[0137] 実施例Ｉ－１～３８、７７～７９（コンディショナーの製造、評価）

成分（Ａ）としてＣ－ＨＰＣ（Ｉ－１）～（Ｉ－１３）を用いて、表５～９、に示す組成となるコンディショナーを常法により調製した。

具体的には、実施例Ｉ－１～２６、７７～７９に関しては、成分（Ａ）を水に溶解又は均一分散させ、２％ポリマー水溶液を調製した。適量の水及び界面活性剤（Ｃ）をビーカーに取り、８０℃に加温して混合した水溶液を、前記ポリマー水溶液を加え、均一混合した。そこに融解させた油剤（Ｂ）を加え、３０分間撹拌乳化し冷却した。最後に、加温により蒸発した水分を補充し、ｐＨを測定した。ｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液）でｐＨを５に

調整した。

実施例Ｉ－２７～３３に関しては、成分（Ａ）を水に溶解又は均一分散させ、２％ポリマー溶液を調製した。水及び界面活性剤（Ｃ）をビーカーに取り、８０℃に加温して混合した水溶液を、前記ポリマー溶液を加え、均一混合した。そこに融解させたセチルアルコール及びステアリルアルコールを加え、３０分間撹拌乳化し５０～６０℃まで冷却した。次に、シリコーンのエマルションを加えて均一に混合し、冷却した。最後に、加温により蒸発した水分を補充し、ｐＨを測定した。ｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液）でｐＨを５に調整した。

実施例Ｉ－３６～３８に関しては、成分（Ａ）を水に溶解又は均一分散させ、２％ポリマー溶液を調製した。そこに適量の水と界面活性剤（Ｃ）と等モルのｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液）を加え、均一に混合し、８０℃に加温した。そこに、融解させた油剤（Ｂ）及び成分（Ｃ）を加え、３０分間撹拌乳化し冷却した。最後に、加温により蒸発した水分を補充し、ｐＨを測定した。ｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液）でｐＨを５に調整した。

[0138] 下記に示すプレーンシャンプーで毛束を洗浄し、３５～４０℃の温水で十分に湿らせた後、実施例Ｉ－１～３８、７７～７９のコンディショナー１ｇを塗布し、なじませた。その後、温水で３０秒間すすぎ、タオルで水分を取り、櫛で毛束を整え、更にドライヤーの温風で乾燥させ、仕上げに櫛で毛束を整え、評価用トレスを得た。

５人のパネラーが、以下に示す評価基準、評価方法により、毛髪の指通り性、べたつき感、まとまり感の評価を行った。結果を表７～１１示す。

[0139] （プレーンシャンプーの組成）

（成分）	（％）
ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸Ｎａ（エマールＥ－２７Ｃ（花王株式会社製、有効分２７重量％）として４２．０％）	１１．３
ヤシ油脂肪酸Ｎ－メチルエタノールアミド	３．０

（アミノーン　Ｃ－１１Ｓ（花王株式会社製））	
クエン酸	０．２
メチルパラベン	０．３
精製水	バランス
計	１００．０

[0140] （プレーンシャンプーの製造）

各成分をビーカーに取り、８０℃に加温後、混合し、均一に溶解したことを確認した後、冷却して、プレーンシャンプーを得た。

[0141] （評価基準・評価方法）

・指通り性

５：指通りが非常に良い

４：指通りが良い

３：指通りが普通（比較例Ｉ－７の指通りを基準）

２：指通りが悪い

１：指通りが非常に悪い

・べたつき感

５：べたつかない

４：あまりべたつかない

３：普通（比較例Ｉ－７のべたつき感を基準）

２：ややべたつく

１：べたつく

・まとまり感

５：髪のまとまりが非常によい

４：髪のまとまりがよい

３：普通（比較例Ｉ－７のまとまり感を基準）

２：髪のまとまりが悪い

１：髪が全くまとまらない

比較例Ｉ－７の指通り性、べたつき感、まとまり感を基準スコア３とし、

５人のパネラーの評価結果を平均して評点を求めた。

評点が３．４以上であれば、その評価において明らかに優れた性能を有するといえる。

[0142] 比較例Ｉ－１～１２

実施例Ｉ－１の成分（Ａ）を添加しない（比較例Ｉ－１０～１２）、あるいは成分（Ａ）に代えて表５に示す種々のポリマーを用いて（比較例Ｉ－１～９）、表７～９に示す組成となるコンディショナーを実施例Ｉ－１と同様に調製した。なお、比較例Ｉ－１～９のコンディショナーのｐＨは５に調製した。比較例Ｉ－１～１２のコンデョショナーを実施例Ｉ－１～３８、７７～７９と同様に評価した。結果をまとめて表７～９に示す。

[0143]

[表7]

表 7

			実施例														比較例								
	毛髪化粧料(コンディショナー)		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-77	I-78	I-79	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9
配合組成（質量部）	成分(A)	C-HPC(I-1)	0.5																					
		C-HPC(I-2)		0.5																				
		C-HPC(I-3)			0.5																			
		C-HPC(I-4)				0.5																		
		C-HPC(I-5)					0.5																	
		C-HPC(I-6)						0.5																
		C-HPC(I-7)							0.5															
		C-HPC(I-8)								0.5														
		C-HPC(I-9)									0.5													
		C-HPC(I-10)										0.5												
		C-HPC(I-11)											0.5											
		C-HPC(I-12)												0.5										
		C-HPC(I-13)													0.5									
	カチオン化セルロース(I-1)															0.5								
	カチオン化ヒドロキシエチルセルロース *1																0.5							
	ヒドロキシエチルセルロース *2																	0.5						
	ヒドロキシプロピルセルロース *3																		0.5					
	塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体 *4																			0.5				
	塩化ジメチルジアリルアンモニウム・ビニルピロリドン・ビニルイミダゾール共重合体 *5																				0.5			
	カチオン化スターチ *6																					0.5		
	カチオン化グアーガム *7																						0.5	
	カチオン化ヒドロキシプロピルグアーガム *8																							0.5
	成分(B)	セチルアルコール	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	成分(C)	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	pH調整剤		適量																					
	精製水		バランス																					
評価結果(乾燥後)	指通り性		5.0	5.0	3.6	4.0	4.0	5.0	3.6	3.6	3.4	3.6	5	4.6	5	2.0	3.6	2.6	2.6	3.0	3.6	3.0	3.0	3.0
	べたつき感		5.0	5.0	5.0	4.6	5.0	5.0	4.4	4.4	3.4	3.4	4.6	4.6	5	4.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.4	2.0
	まとまり感		4.0	4.0	3.6	4.0	4.0	5.0	3.6	3.6	3.4	3.6	3.6	3.6	4	2.0	3.6	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.4	2.6

*1 ナルコ社製、商品名：マーコート10
*2 ダイセル化学工業株式会社製、商品名：HEC－SE850K
*3 日本曹達株式会社製、商品名：セルニー(CELNY)M
*4 ナルコ社製、商品名：マーコート550
*5 BASF社製、商品名：ルビカットSensation
*6 ナルコ社製、商品名：センサマーCI50
*7 三晶株式会社製、商品名：ジャガーC13S
*8 三晶株式会社製、商品名：ジャガーC162

[0144]

[表8]

表 8

毛髪化粧料(コンディショナー)			実施例						比較例
			I-11	I-12	I-13	I-14	I-15	I-16	I-10
配合(質量部)	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.001	0.01	0.1	0.3	1	3	
	成分(B)	セチルアルコール	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	成分(C)	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		pH調整剤	適量						
		精製水	バランス						
評価結果(乾燥後)		指通り性	3.6	4.0	5.0	5.0	5.0	4.0	2.4
		べたつき感	4.0	5.0	5.0	5.0	3.6	3.6	3.0
		まとまり感	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.6	3.0

[0145]

[表9]

表 9

毛髪化粧料(コンディショナー)			実施例																比較例	
			I-17	I-18	I-19	I-20	I-21	I-22	I-23	I-24	I-25	I-26	I-27	I-28	I-29	I-30	I-11	I-12
配合組成（質量部）	成分(A)	C-HPC(I-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5						
		C-HPC(I-2)											0.5	0.5	0.5	0.5		
	成分(B)	セチルアルコール											1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	
		ステアリルアルコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	4.0
		パルミチン酸イソプロピル	1.0															
		ヒマワリ油＊1		1.0														
		スクワラン＊2			1.0													
		ポリオキシプロピレン(Pop=3)n-オクチルエーテル				1.0												
		ポリオキシプロピレン(Pop=10)テトラリルエーテル					1.0											
		パラフィンワックス＊3						1.0										
		ミリスチン酸ミリスチル							1.0									
		パルミチン酸セチル								1.0								
		ステアリン酸ステアリル									1.0							
		高重合ジメチルシロキサン＊4											1.0				1.0	1.0
		高重合ジメチルシロキサン＊5												1.0				
		高重合ジメチルシロキサン＊6													1.0			
		アミノ変性高重合ジメチルポリシロキサン ＊7										1.0				1.0		
	成分(C)	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	pH調整剤		適量															
	精製水		バランス															
評価結果(乾燥後)	指通り性		4.6	4.0	4.6	5.0	4.6	5.0	5.0	5.0	4.0	5.0	4.6	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0
	べたつき感		4.4	4.0	4.0	5.0	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	4.0	4.6	4.0	4.0	4.0	1.4	1.4
	まとまり感		4.6	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.6	3.6

＊1 日本流通産業株式会社製：食用ひまわり油
＊2 日光ケミカルズ株式会社製、商品名：スクワラン
＊3 日本精蝋株式会社製、商品名：PARAFFIN WAX125
＊4 東レダウコーニング株式会社製、商品名：BY22－029（有効成分50%）
＊5 信越化学工業株式会社製、商品名：KM-902（有効成分50%）
＊6 東レダウコーニング株式会社製、商品名：BY22－060（有効成分60%）
＊7 東レダウコーニング株式会社製、商品名：SM8904（有効成分40%）

[0146]

[表10]

表 10

毛髪化粧料(コンディショナー)			実施例		
			I-31	I-32	I-33
配合組成（質量部）	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.5	0.5	0.5
	成分(B)	セチルアルコール	1.3	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6	2.6
		高重合ｼﾞﾒﾁﾙｼﾛｷｻﾝ＊1	0.1	4.0	10.0
	成分(C)	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	1.5	1.5	1.5
		pH調整剤	適量		
		精製水	バランス		
評価結果（乾燥後）		指通り性	4.6	5.0	5.0
		べたつき感	4.0	3.8	3.6
		まとまり感	4.0	4.0	5.0

＊1　信越化学工業株式会社製、商品名：KM-902（有効成分50%）

[0147] [表11]

表 11

毛髪化粧料(コンディショナー)			実施例				
			I-34	I-35	I-36	I-37	I-38
配合組成（質量部）	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	成分(B)	セチルアルコール	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	成分(C)	塩化セチルトリメチルアンモニウム	1.5				
		塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム					
		塩化ステアロキシプロピルトリメチルアンモニウム＊9		1.5			
		ステアラミドプロピルジメチルアミン＊10			1.5		
		ベヘナミドプロピルジメチルアミン＊11				1.5	
		ステアリルジメチルアミン					1.5
		pH調整剤	適量				
		精製水	バランス				
評価結果（乾燥後）		指通り性	4.6	4.6	4.6	5.0	5.0
		べたつき感	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		まとまり感	4.2	5.0	5.0	5.0	5.0

＊9　花王株式会社製、商品名：コータミンE－80K(有効成分：45%)
＊10　東邦工業株式会社製、商品名：カチナールMPAS
＊11　花王株式会社製、商品名：ファーミンDM-220A

[0148]　表７～１１から実施例Ｉ－１～３８、７７～７９のコンディショナーは、乾燥後の油っぽいべたつき感のなさ、良好な指通り性とまとまり感の全てを満足する優れたコンディショナーであることが分かる。

[0149] 実施例Ｉ－３９～７０（シャンプーの製造、評価）

製造例Ｉ－２で得られたＣ－ＨＰＣ（Ｉ－２）を用いて、表１２～１６の実施例Ｉ－３９～７０に示す組成となるシャンプーを常法により調製した。具体的には、成分（Ｃ）及び適量の水をビーカーに取り、６０℃に加温し溶解させた。５０℃まで冷却し、実施例Ｉ－１と同様の方法で調製したポリマー液を加え、均一混合した。そこに成分（Ｂ）を加え、３０分間撹拌乳化して冷却した。最後に、加温により蒸発した水分を補充し、ｐＨを測定した。必要に応じてｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液及び４８％水酸化ナトリウム水溶液）でｐＨを７に調整した。

実施例Ｉ－１で用いたプレーンシャンプーで洗浄した毛束を３５～４０℃の温水で十分に湿らせた後、実施例Ｉ－３９～７０のシャンプーで洗浄し、温水ですすぎ、タオルで水分を取り、櫛で毛束を整えた。その後、ドライヤーの温風で乾燥させ、仕上げに櫛で毛束を整え、評価用トレスを得た。５人のパネラーが、実施例Ｉ－１～３８と同様の評価基準、評価方法により、毛髪の指通り性、べたつき感、まとまり感を評価した。結果を表１２～１６に示す。

なお、評価は、比較例Ｉ－１６の指通り性、べたつき感、まとまり感を基準スコア３とし、５人のパネラーの評価結果を平均して評点を求めた。

評点が３．４以上であれば、その評価において明らかに優れた性能を有するといえる。

[0150] 比較例Ｉ－１３～１８

製造例Ｉ－２で得られたＣ－ＨＰＣ（Ｉ－２）に代えて、成分（Ａ）を添加しない（比較例Ｉ-１７）、もしくは表１２～１４に示す種々のポリマーを用いて、表１２～１４に示す組成となるシャンプーを実施例Ｉ－３９と同様にして調製し、評価した。なお、比較例Ｉ－１３～１８のシャンプーのｐＨは７に調製した。結果を表１２～１４に示す。

[0151]

[表12]

表 12

毛髪化粧料(シャンプー)			実施例	比較例			
			I-39	I-13	I-14	I-15	I-16
配合組成(質量部)	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.5				
		カチオン化グアーガム＊1		0.5			
		カチオン化ヒドロキシエチルセルロース＊2			0.5		
		ヒドロキシプロピルセルロース＊3				0.5	
		塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体＊4					0.5
	成分(B)	高重合ジメチルシロキサン＊5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	成分(C)	ラウレス-2硫酸ナトリウム	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
		ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
		pH調整剤	適 量				
		精製水	バランス				
評価結果(乾燥後)		指通り性	5.0	3.0	2.4	2.0	3.0
		べたつき感	4.6	2.0	2.0	4.0	3.0
		まとまり感	5.0	2.0	2.0	3.0	3.0

＊1 三晶株式会社製、商品名:ジャガーC13S
＊2 ナルコ社製、商品名:マーコート10
＊3 日本曹達株式会社製、商品名:セルニー(CELNY)M
＊4 ナルコ社製、商品名:マーコート550
＊5 信越化学工業株式会社製、商品名:KM-902(有効成分50%)

[0152] [表13]

表 13

毛髪化粧料(シャンプー)			実 施 例					比較例
			I-40	I-41	I-42	I-43	I-44	I-17
配合組成(質量部)	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.01	0.1	0.3	1	3	
	成分(B)	高重合ジメチルポリシロキサン＊1	1	1	1	1	1	1
	成分(C)	ラウレス-2硫酸ナトリウム	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
		ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
		pH調整剤	適 量					
		精製水	バランス					
評価結果(乾燥後)		指通り性	4.0	5.0	5.0	4.6	3.6	3.0
		べたつき感	3.6	4.6	4.6	4.6	4.6	2.0
		まとまり感	4.0	5.0	5.0	4.6	4.0	2.0

＊1 信越化学工業株式会社製、商品名:KM-902(有効成分50%)

[0153]

[表14]

表 14

毛髪化粧料(シャンプー)			実施例										比較例
			I-45	I-46	I-47	I-48	I-49	I-50	I-51	I-52	I-53	I-54	I-18
配合組成(質量部)	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	成分(B)	オレイン酸	1										
		イソステアリン酸		1									
		マカデミアンナッツ油＊1			1								
		流動パラフィン＊2				1							
		アボカド油＊3					1						
		(ヒドロキシステアリン酸/ステアリン酸/ロジン酸)ジペンタエリスリチル＊4						1					
		2－オクチルドデカノール							1				
		ジメチコノール＊5								1			
		ポリエーテル変性シリコーン＊6									1		
		ポリエーテル変性シリコーン＊7										1	
	成分(C)	ラウレス－2硫酸ナトリウム	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
		ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
		pH調整剤	適量										
		精製水	バランス										
評価結果(乾燥後)		指通り性	3.6	4.0	4.6	4.6	4.0	4.0	4.6	4.0	3.6	4.0	3.0
		べたつき感	4.0	4.0	4.0	4.6	4.0	3.6	4.6	4.0	4.6	5.0	5.0
		まとまり感	4.6	4.6	4.6	4.0	4.6	4.6	3.6	4.0	4.0	4.0	2.4

＊1 日光ケミカルズ株式会社製、商品名:マカデミアンナッツ油
＊2 カネダ社製、商品名:ハイコールK-230
＊3 日光ケミカルズ株式会社製、商品名:精製アボカド油
＊4 日清オイリオ株式会社製、商品名:コスモール168ARV
＊5 東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名:1785EMULSION(有効成分60%)
＊6 信越化学工業株式会社製、商品名:KF6011
＊7 花王株式会社製、商品名:ソフケアGS－G

[0154] [表15]

表 15

毛髪化粧料(シャンプー)			実施例		
			I-55	I-56	I-57
配合組成(質量部)	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.5	0.5	0.5
	成分(B)	高重合ジメチルシロキサン＊1	0.1	5	10
	成分(C)	ラウレス－2硫酸ナトリウム	7.5	7.5	7.5
		ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	4.5	4.5	4.5
		pH調整剤	適量		
		精製水	バランス		
評価結果(乾燥後)		指通り性	4.0	5.0	4.6
		べたつき感	3.6	4.6	4.4
		まとまり感	4.0	5.0	4.6

＊1 信越化学工業株式会社製、商品名:KM-902(有効成分50%)

[0155]

[表16]

表16

毛髪化粧料(シャンプー)			実施例														
			I-58	I-59	I-60	I-61	I-62	I-63	I-64	I-65	I-66	I-67	I-68	I-69	I-70		
配合組成(質量部)	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	成分(C)	ラウリル硫酸ナトリウム	10														
		ラウレス-1硫酸アンモニウム		10													
		ラウレス-2硫酸ナトリウム			10						10	10	10	10	10		
		ラウレス-4.5酢酸ナトリウム				10											
		ラウレス-2スルホコハク酸ナトリウム					10										
		ココイルグルタミン酸ナトリウム*1						10									
		ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド									2						
		ヤシ油脂肪酸メチルエタノールアミド*2										2					
		ラウリルカルボキシメチルヒドロキシイミダゾリウムベタイン*3							10								
		ラウリルヒドロキシスルホベタイン*4											2				
		ラウレス-3												2			
		セデアレス-16													2		
		アルキルグルコシド*5								10							
	成分(B)	高重合ジメチルシロキサン*6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	pH調整剤		適量														
	精製水		バランス														
評価結果(乾燥後)	指通り性		4.6	5.0	5.0	5.0	4.2	4.0	4.8	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	べたつき感		4.0	4.6	4.6	3.4	4.2	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6		
	まとまり感		4.0	4.6	4.6	4.2	4.0	4.0	4.0	3.6	4.2	5.0	5.0	4.6	4.6		

*1 味の素株式会社製、商品名:アミソフトCS-11
*2 花王株式会社製、商品名:アミノーンC11S
*3 花王株式会社製、商品名:アンヒトール20YB(有効成分40%)
*4 花王株式会社製、商品名:アンヒトール20HD(有効成分30%)
*5 花王株式会社製、商品名:マイドール10(有効成分40%)
*6 信越化学工業株式会社製、商品名:KM-902(有効成分50%)

[0156] 表１２～１６から、実施例Ｉ－３９～７０のシャンプーは、乾燥後の油っぽいべたつき感のなさ、良好な指通り性とまとまり感の全てを満足する優れたシャンプーであることが分かる。

[0157] 実施例Ｉ－７１～７５（アウトバストリートメントの製造、評価）

製造例Ｉ－１で得られたＣ－ＨＰＣ（Ｉ－１）を用いて、表１７の実施例Ｉ－７１～７５に示す組成となるアウトバストリートメントを、実施例Ｉ－１に記載のコンディショナーの製造方法と同様の方法で調製した。

実施例Ｉ－１で用いたプレーンシャンプーで洗浄した毛束を３５～４０℃の温水で十分に湿らせた後、毛束の水を切り、アウトバストリートメントを塗布し、なじませた後に、櫛で毛束を整えた。その後、ドライヤーの温風で乾燥させ、仕上げに櫛で毛束を整えたものを、評価用トレスとして用いた。５人のパネラーが、以下に示す評価基準、評価方法により、毛髪の指通り性、べたつき感、まとまり感を評価した。結果を表１７に示す。

なお、評価は、比較例Ｉ－１９の指通り性、べたつき感、まとまり感を基準スコア３とし、５人のパネラーの評価結果を平均して評点を求めた。

評点が３．４以上であれば、その評価において明らかに優れた性能を有するといえる。

[0158] 比較例Ｉ－１９～２６

カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を添加しない（比較例Ｉ－１９～２３）、又は製造例Ｉ－１で得られたＣ－ＨＰＣ（Ｉ－１）に代えて、表１７に示す種々のポリマーを用いて（比較例Ｉ－２４～２６）、表１７に示す組成となるアウトバストリートメントを調製し、同様にして評価した。結果を表１７に示す。

表１７から、実施例Ｉ－７１～７５のアウトバストリートメントは、乾燥後の油っぽいべたつき感のなさ、良好な指通り性とまとまり感の全てを満足する優れたアウトバストリートメントであることが分かる。

[0159]

[表17]

表 17

毛髪化粧料(アウトバストリートメント)			実施例						比較例							
			I-71	I-72	I-73	I-74	I-75	I-19	I-20	I-21	I-22	I-23	I-24	I-25	I-26
配合組成（質量部）	成分(A)	C-HPC (I-1)	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05								
		カチオン化ヒドロキシセルロース*1											0.05		
		ヒドロキシエチルセルロース*2												0.05	
		ヒドロキシプロピルセルロース*3													0.05
	成分(B)	ステアリルアルコール	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
		ポリオキシプロピレン(Pop=3)n-オクチルエーテル	0.1					0.1							
		ミリスチン酸ミリスチル		0.1		0.1			0.1		0.1		0.1	0.1	0.1
		高重合ジメチルシロキサン*4			0.1		0.1			0.1		0.1			
	成分(C)	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	0.15	0.15	0.15			0.15	0.15	0.15			0.15	0.15	0.15
		塩化セチルトリメチルアンモニウム				0.12	0.12				1.20	1.20			
		pH調整剤	適量												
		精製水	バランス												
評価結果(乾燥後)		指通り性	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0	3.6	3.0	3.6	2.6	2.0	2.0
		べたつき感	5.0	5.0	4.2	4.6	5.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0
		まとまり感	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

*1:ナルコ社製、商品名:マーコート10
*2:ダイセル化学工業株式会社製、商品名:HEC-SE850K
*3:日本曹達株式会社製、商品名:セルニー(CELNY)M
*1:東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名:BY22-060(有効成分60%)

[0160] 実施例Ｉ－７６

実施例Ｉ－７５と同様にして下記組成のアウトバストリートメントを調製した。

（成分）	（%）
Ｃ－ＨＰＣ（Ｉ－１）	０．５
ステアリルアルコール	４．０
高重合ジメチルシロキサン　*1	４．０

塩化セチルトリメチルアンモニウム	５．０
ｐＨ調製剤	適量
精製水	バランス
計	１００．０

*1：東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名；ＢＹ２２－０６０（有効分６０％）を
６．７％添加

[0161] 実施例Ｉ－１で用いたプレーンシャンプーで洗浄した毛束を３５～４０℃の温水で十分に湿らせた後、毛束の水を切り、ドライヤーの温風で乾燥させ、櫛で毛束を整えた。この毛束の毛先１ｃｍに実施例Ｉ－７５のアウトバストリートメント０．１ｇを塗布し、なじませた。室温で乾燥後、毛束の官能評価を行なった。

このアウトバストリートメントは、乾燥後に油っぽいべたつき感がなく、良好な指通り性とまとまり感を付与できた。

[0162] 製造例II－１〔Ｃ－ＨＰＣ（II－１）の製造〕

（１）チップ化工程

シート状木材パルプ〔テンベック社製Ｂｉｏｆｌｏｃ　ＨＶ＋、平均重合度１７７０、結晶化度７４％、水分含量７．０％〕をシートペレタイザー（株式会社ホーライ製、「ＳＧＧ－２２０」）で処理して３～５ｍｍ角のチップ状にした。

（２）カチオン化工程（１）

上記（１）で得られたチップ状パルプ１００ｇに、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液（阪本薬品工業株式会社製、含水量２０％、純度９０％以上）（以下「ＧＭＡＣ」という）２３．４ｇ〔セルロースのＡＧＵ１モルあたり０．２モル相当量〕を乳鉢で混合した後、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＭＢ－１」：容器全容積３．５Ｌ、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ２１８ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド１３本、充填率５７％）に投入した。３０分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振

幅８ｍｍ、温度３０～７０℃）を行い、セルロースとＧＭＡＣの粉末状混合物を得た。

得られた粉末状混合物に、２４．７％水酸化ナトリウム水溶液２０ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．２モル相当量）を乳鉢で混合した後、前記バッチ式振動ミルに投入した。同様の条件にて６０分間粉砕処理を行い、カチオン化セルロース（ｉ）１５１ｇを得た。

（３）カチオン化工程（２）

上記（２）で得られたカチオン化セルロース（ｉ）１２８ｇに、ＧＭＡＣ３１．３ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．３２モル相当量）を加えて乳鉢で混合した後、得られた混合物を、還流管を取り付けた１Ｌニーダー（株式会社入江商会製、ＰＮＶ－１型）に仕込み、５０℃、窒素雰囲気下、５０ｒｐｍで攪拌しながら５時間熟成を行い、カチオン化セルロース（ii）を得た。

（４）ヒドロキシプロピル化工程

熟成後に得られたカチオン化セルロース（ii）１５２．６ｇ（未中和・未精製品）の入ったニーダーを７０℃に昇温し、酸化プロピレン７２．５ｇ（ＡＧＵ １モルあたり２．５モル相当量、関東化学株式会社製、特級試薬）を攪拌しながら滴下して、酸化プロピレンが消費され還流が止むまで２０時間反応を行った。

[0163] 反応終了混合物をニーダーから取り出し、薄褐色の粗Ｃ－ＨＰＣ粉末２１０．６ｇを得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末１０．０ｇを採取して酢酸で中和した。プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、中和物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（II－１）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－１）の元素分析より、塩素含有量は３．４％であった。また、前記「ヒドロキシプロピルセルロースの分析法」によるヒドロキシプロポキシ基含有量は４３．３％であった。カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．３０、及び１．８であった。精製Ｃ－ＨＰＣ（II－１）の平均重合度は７３９で

あった。結果を表１８に示す。

[0164] 製造例II－２〔Ｃ－ＨＰＣ（II－２）の製造〕

カチオン化工程（１）を表１８に示す条件に変え、カチオン化工程（２）を行なわず、ヒドロキシプロピル化工程を表１８に示す条件に変えたこと以外は製造例II－１と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－２）の結果を表１８に示す。

製造例II－３〔Ｃ－ＨＰＣ（II－３）の製造〕

カチオン化工程（１）、カチオン化工程（２）、及びヒドロキシプロピル化工程を表１８に示す条件に変えたこと以外は製造例II－１と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－３）の結果を表１８に示す。

製造例II－４〔Ｃ－ＨＰＣ（II－４）の製造〕

カチオン化工程（１）を表１８に示す条件に変え、カチオン化工程（２）を行なわず、ヒドロキシプロピル化工程を表１８に示す条件に変えたこと以外は製造例II－１と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－４）の結果を表１８に示す。

製造例II－５〔Ｃ－ＨＰＣ（II－５）の製造〕

カチオン化工程（１）、カチオン化工程（２）、及びヒドロキシプロピル化工程を表１８に示す条件に変えたこと以外は製造例II－１と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－５）の結果を表１８に示す。

[0165]

[表18]

表 18

	原料パルプ				カチオン化工程(1)						カチオン化工程(2)				ヒドロキシプロピル化工程			C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	使用パルプ量(g)	振動ミル	GMAC添加量(g)	粉砕時間(分)	24.7% NaOH添加量(g)	48% NaOH添加量(g)	粉砕時間(分)	カチオン化セルロース(i)使用量(g)	GMAC添加量(g)	熟成温度(℃)	熟成時間(hr)	カチオン化セルロース(ii)使用量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	反応時間(hr)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例II-1	74	1770	7.0	100	MB-1	23.4	30	20	-	60	128	31.3	50	5	152.6	72.5	20	739	3.4	43.3
製造例II-2	74	1770	7.0	100	MB-1	60.8	12	-	14.8	120	-	-	-	-	100 *1	40.8	8	539	3.0	32.5
製造例II-3	74	1770	7.0	100	MB-1	23.4	12	-	6.2	60	175	-	50	5	100	150	18	1230	1.1	62.7
製造例II-4	74	1770	7.0	100	MB-1	109	12	-	47.9	120	-	-	-	-	220 *1	153	5	964	3.3	54.4
製造例II-5	74	1770	7.0	86	MB-1	20	12	-	8.8	60	110	132	50	5	140	20	9	1326	9.3	5.2

*1: カチオン化セルロース(i)の代わりにカチオン化セルロース(ii)を用いた。

[0166] 製造例II－６〔Ｃ－ＨＰＣ（II－６）の製造〕

（１）チップ化工程

セルロースとして、シート状木材パルプ〔テンベック社製Ｂｉｏｆｌｏｃ ＨＶ１０、平均重合度１５０８、結晶化度７４％、水分量７．０％〕をシートペレタイザ（株式会社ホーライ製、「ＳＧＧ－２２０」）で処理して３～５ｍｍ角のチップ状にした。

（２）カチオン化工程（１）

上記（１）で得られたチップ状パルプ９８９ｇ（水分量７．０％）に、ＧＭＡＣ５５９ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．５２モル相当量）とイオン交換水２４ｇを加え、ポリ袋中で混合を行った後、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＦＶ－１０」、容器全容量；３５Ｌ、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ５１０ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド６３本、充填率６４％）に投入した。１２分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度１０～４０℃）を行い、セルロースとＧＭＡＣの粉状混合物を得た。

更に振動ミル内に顆粒状水酸化ナトリウム（有効分１００％）１３６．２ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．６０モル相当量）を投入した。再び１１２分間粉砕処理を行いカチオン化セルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化工程

上記（２）で得られたカチオン化セルロース９５．０ｇを製造例II－１で用いた還流管を取り付けたニーダーに仕込み、ニーダーを７０℃に昇温し、酸化プロピレン３５．４ｇ（ＡＧＵ １モルあたり２．０モル相当量）を攪拌しながら滴下して、酸化プロピレンが消費され還流が止むまで７時間反応を行った。反応終了混合物をニーダーから取り出し、薄褐色の粗Ｃ－ＨＰＣ粉末１２０．６ｇを得た。

（４）カチオン化工程（２）

上記（３）で得られた粗Ｃ－ＨＰＣ粉末１０．６ｇにＧＭＡＣ １６．２ｇ（ＡＧＵ １モルあたり３．５モル相当量）を添加し、乳鉢で混合を行った後、恒温槽中５０℃にて２４時間熟成を行った。得られた粗Ｃ－ＨＰＣに水：

エタノール：イソプロピルアルコール＝５：４５：５０（重量比）の混合溶媒１００ｇを用いて分散を行い、酢酸を加え中和し、沈殿精製を行った。沈殿物をろ過収集し乾燥機中６０℃にて一晩減圧乾燥を行い、薄褐色塊状の粗Ｃ－ＨＰＣ（II－６）を得た。

プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、生成物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（II－６）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－６）の元素分析より、塩素含有量は９．１％であった。また、ヒドロキシプロポキシ基含有量は、２５．１％であった。カチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ１．００、及び１．３と算出した。精製Ｃ－ＨＰＣ（II－６）の平均重合度は４６４であった。結果を表１９に示す。

[0167] 製造例II－７〔Ｃ－ＨＰＣ（II－７）の製造〕

原料パルプを表１９に示す原料パルプに変え、カチオン化工程（１）、ヒドロキシプロピル化工程、及びカチオン化工程（２）を表１９に示す量に変えた以外は製造例II－６と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－７）の結果を表１９に示す。

[0168]

[表19]

表 19

	原料パルプ				カチオン化工程(1)					ヒドロキシプロピル化工程			カチオン化工程(2)				C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	使用パルプ量(g)	振動ミル	GMAC添加量(g)	粉砕時間(分)	48% NaOH添加量(g)	顆粒NaOH添加量(g)	粉砕時間(分)	カチオン化セルロース使用量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	反応時間(hr)	粗C-HPC粉末使用量(g)	GMAC添加量(g)	熟成温度(℃)	熟成時間(hr)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例II-6	74	1508	7.0	989	FV-10	559	12	-	136.2	112	95	35.4	7	10.6	16.2	50	24	464	9.1	25.1
製造例II-7	77	191	7.0	100	MB-1	60.8	12	29.8	-	140	190	18	2	45	152	50	24	214	15.7	3.3

[0169] 製造例II－８〔Ｃ－ＨＰＣ（II－８）の製造〕

（１）低結晶性粉末セルロースの製造工程

シート状木材パルプ（テンベック社製Ｂｉｏｆｌｏｃ ＨＶ＋、平均重合度１７７０、結晶化度７４％、水分含量７．０％）をシュレッダー（株式会社明光商会製、「ＭＳＸ２０００－ＩＶＰ４４０Ｆ」）にかけて３～５ｍｍ角のチップ状にした。その後、５０℃減圧下で１２時間乾燥処理を行い、チップ状の乾燥パルプ（水分含量０．４％）を得た。

次に、得られたチップ状の乾燥パルプ１００ｇを、製造例II－１で使用したバッチ式振動ミルに投入した。振動数２０Ｈｚ，全振幅８ｍｍ，温度３０～７０℃の範囲で３５分粉砕処理を行い、粉末セルロース（結晶化度０％、平均重合度８３６、平均粒径５２μｍ、水分含量１．０％）を得た。

（２）カチオン化工程

上記（１）で得られた粉末セルロース１００ｇに、ＧＭＡＣ ４６．９ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．４モル相当量）を添加し、乳鉢で混合した。その後、４８％水酸化ナトリウム水溶液５．１４ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．１モル相当量）、イオン交換水１８ｇを添加し、混合した。製造例II－１で使用したニーダーに、得られた混合物を仕込み、５０℃で４時間撹拌し、カチオン化セルロース１７０ｇを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化工程

上記（２）で得られたカチオン化セルロース１７０ｇを７０℃に加温し、撹拌しながら４８％水酸化ナトリウム水溶液を４．７ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．１モル相当量）、イオン交換水を１６．４ｇ加えた。更に、酸化プロピレン１０１ｇ（ＡＧＵ １モルあたり３．０モル相当量）を滴下して、酸化プロピレンが消費され還流が止むまで２４時間反応を行った。反応後、セルロースは流動性のある粉末状態を保っていた。この反応終了品１０．０ｇを採取して酢酸で中和し、薄褐色固体を得た。中和物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（II－８）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－８）の元素分析より、塩素含有量は２．１％であった。また、ヒドロキシプロポキシ基含有量は、４９．２％であった。カチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１８及び２．０と算出した。精製Ｃ－ＨＰＣ（II－８）の平均重合度は８３２であった。結果を表２０に示す。

[0170] 製造例II－９〔Ｃ－ＨＰＣ（II－９）の製造〕

原料パルプを表２０に示す原料パルプに変え、低結晶性粉末セルロースの製造工程、カチオン化工程、及びヒドロキシプロピル化工程を表２０に示す条件に変えたこと以外は製造例II－８と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－９）の結果を表２０に示す。

製造例II－１０〔Ｃ－ＨＰＣ（II－１０）の製造〕

ヒドロキシプロピル化工程を表２０に示す条件に変えたこと以外は製造例II－８と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－１０）の結果を表２０に示す。

[0171]

[表20]

表 20

	原料パルプ			低結晶性粉末セルロース製造工程			粉末セルロースの物性				カチオン化工程			ヒドロキシプロピル化工程		C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	シェルダー粉砕工程	乾燥工程	チップ状乾燥パルプ水分含有量(%)	粉砕工程 粉砕時間(分)	結晶化度(%)	平均重合度	平均粒径(μm)	水分含有量(%)	粉末セルロース使用量(g)	48% NaOH添加量(g)	GMAC添加量(g)	48% NaOH添加量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例II-8	74	1770	7.0		50℃減圧下12時間	0.4	35	0	836	52	1.0	100	5.1	46.9	4.7	101	832	2.1	49.2
製造例II-9	74	1420	7.0		50℃減圧下12時間	0.4	20	0	574	52	1.0	100	10.2	33.6	-	53.2	646	2.3	37.1
製造例II-10	74	1770	7.0		50℃減圧下12時間	0.4	35	0	836	52	1.0	100	5.1	46.9	4.7	89	779	2.2	45.7

[0172] 製造例II－１１〔カチオン化セルロース（II－１）の製造〕

酸化プロピレンの付加反応を行なわなかったこと以外は、製造例II－５と同様に行い、カチオン化セルロース（II－１）を得た。

[0173] 製造例II－１２〔Ｃ－ＨＰＣ（II－１１）の製造〕

（１）チップ化工程

シート状木材パルプ〔テンベック社製Ｂｉｏｆｌｏｃ　ＨＶ＋、平均重合度１４８１、結晶化度７４％、水分含量４．６％〕をシートペレタイザー（株式会社ホーライ製、「ＳＧＧ－２２０」）で処理して３～５ｍｍ角のチップ状にした。

（２）アルカリセルロース化工程

上記工程（１）で得られたチップ状パルプ１００ｇと０．７ｍｍ粒状のＮａＯＨ２３．６ｇ（ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量）を、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＭＢ－１」：容器全容積３．５Ｌ、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ２１８ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド１３本、充填率５７％）に投入し、１５分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度３０～７０℃）を行った。得られたセルロース・ＮａＯＨ混合粉砕物（セルロースの平均粒径：６５μｍ）を乳鉢に移し、水５０ｇを噴霧にて添加した。セルロース・ＮａＯＨ混合粉砕物の水分量は、セルロースに対して５７％であった。２０℃にて乳棒で５分間混合し、アルカリセルロースを得た（平均重合度：１１７５）。

（３）ヒドロキシプロピル化反応工程

上記工程（２）で得られたアルカリセルロースを還流管と滴下ロートを取り付けたニーダー（株式会社入江商会製、ＰＮＶ－１型、容積１．０Ｌ）に仕込み、酸化プロピレン８５．７ｇ（ＡＧＵ１モルあたり２．５モル相当量）を投入し、攪拌を行いながら５０℃にて６時間反応させた。反応は、酸化プロピレンを５時間かけて滴下した後、1時間熟成を行った。

（４）カチオン化反応工程

上記工程（３）で得られた反応混合物５．８ｇを乳鉢にとり、６５％ 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液（

四日市合成株式会社製）２．１０ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．５０モル相当量）を添加して、５分間混合後、５０ｍｌガラス瓶に移し、５０℃、７時間反応させることで粗Ｃ－ＨＰＣを製造した。

この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末５．０ｇを採取して乳酸で中和した。プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、中和物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（II－１１）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－１１）の元素分析より、塩素元素含有量は３．３％であり、ヒドロキシプロポキシ基含有量は３８．８％であった。また、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．２７、１．５と算出された。また、平均重合度は、６４３であった。結果を表２１に示す。

[0174]

[表21]

表 21

	原料パルプ			アルカリセルロース化工程					アルカリセルロースの物性		ヒドロキシプロピル化工程			カチオン化工程				C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	振動ミル	パルプ使用量(g)	粉砕時間(分)	粒状NaOH使用量(g)	水添加量(g)	粒径(μm)	平均重合度	酸化プロピレン添加量(g)	反応温度(℃)	反応時間(hr)	反応混合物使用量(g)	アンモニウムクロライド水溶液使用量(g)*1	反応温度(℃)	反応時間(hr)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例II-12	74	1481	4.6	MB-1	100	15	23.6	50	65	1175	85.7	50	6	5.8	2.10	50	7	643	3.3	38.8

*1: 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液の使用量(g)

[0175] 製造例II－１３〔Ｃ－ＨＰＣ（II－１２）の製造〕

（１）低結晶性粉末セルロース製造工程

製造例II－１２（１）と同様に行い、３～５ｍｍ角のチップ状パルプを得た。得られたチップ状パルプ１ｋｇを、乾燥器（アドバンテック東洋株式会社製、商品名；ＶＯ－４０２）に投入し、１０５℃で２時間乾燥して、乾燥チップ状パルプ（水分含有量０．８％）を得た。

得られた乾燥チップ状パルプ９２０ｇをバッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製、「ＦＶ－１０」：全容器量３５L、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ５１０ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド６３本、充填率６５％）に投入した。１０分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度１０～４０℃）を行い、粉末セルロース（結晶化度１４％、平均重合度１１９８、水分含有量１．０％）を得た。

（２）アルカリセルロース化工程

上記工程（１）で得られた粉末セルロース３６９ｇを混合機（株式会社マツボー製、「レディゲミキサー」、容量５Ｌ）に投入し、主翼２５０ｒｐｍ、チョッパー翼２５００ｒｐｍで撹拌しながら、４２．５％水酸化ナトリウム水溶液２１２ｇ（ＮａＯＨ:ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量、水：セルロースに対して３３％）を１．５分間で噴霧添加した。噴霧後、内温を５０℃に昇温し、３時間熟成し、アルカリセルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化反応工程

上記工程（２）で得られたアルカリセルロース６０７ｇを、上記レディゲミキサー内で、主翼５０ｒｐｍ、チョッパー翼４００ｒｐｍで撹拌しながら５０℃まで昇温し、その後、酸化プロピレン１８７ｇ（ＡＧＵ１モルあたり１．６モル相当量）を３．５時間で滴下した。滴下終了後５０℃で２時間熟成した。

（４）カチオン化反応工程

上記工程（３）で得られた反応混合物１１．４ｇを乳鉢にとり、６５％ ３-クロロ-２-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液４

．３１ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．５モル相当量）とイオン交換水０．８４ｇを添加して、５分間混合後、５０ｍｌガラス瓶に移し、５０℃、５時間反応させ粗Ｃ－ＨＰＣを得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を製造例II－１２（４）と同様に、中和、精製、凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（II－１２）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（II－１２）の元素分析より、塩素元素含有量は４．３％であり、ヒドロキシプロポキシ基含有量は２４．３％であった。また、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．２５、０．８と算出された。また、平均重合度は、６５９であった。結果を表２２に示す。

[0176] 製造例II－１４〔Ｃ－ＨＰＣ（II－１３）の製造〕

（１）低結晶性粉末セルロース製造工程

製造例II－１３（１）と同様に行い、粉末セルロース（結晶化度１４％、平均重合度１１９８、水分含有量１．０％）を得た。

（２）アルカリセルロース化工程

上記工程（１）で得られた粉末セルロース５３０．５ｇ及び４２．５％水酸化ナトリウム水溶液３０７ｇ（ＮａＯＨ：ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量、水：セルロースに対して３４％）を用いた以外は、製造例II－１３（２）と同様に行い、アルカリセルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化反応工程

上記工程（２）で得られたアルカリセルロース８２５ｇを、上記レディゲミキサー内で、主翼５０ｒｐｍ、チョッパー翼４００ｒｐｍで撹拌しながら５０℃まで昇温し、その後、酸化プロピレン４６７ｇ（ＡＧＵ１モルあたり２．６モル相当量）を６時間で滴下した。滴下終了後５０℃で２時間熟成した。

（４）カチオン化反応工程

上記工程（３）で得られた反応混合物１２．３ｇを乳鉢にとり、６５％ ３-クロロ-２-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液４

．３１（ＡＧＵ１モルあたり０．５モル相当量）とイオン交換水０．８４ｇを添加して、５分間混合後、５０ｍｌガラス瓶に移し、５０℃、５時間反応させることで粗Ｃ－ＨＰＣを得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を製造例II－１３（４）と同様に、中和、精製、凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（II－１３）を得た。

得られたＣ－ＨＰＣ（II－１３）の元素分析より、塩素元素含有量は２．５％であり、ヒドロキシプロポキシ基含有量は３８．５％であった。また、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１９、１．４と算出された。また、平均重合度は、１１８６であった。結果を表２２に示す。

[0177]

[表22]

表 22

	原料パルプ			低結晶性粉末セルロース製造工程				粉末セルロース物性			アルカリセルロース化工程				ヒドロキシプロピル化工程				カチオン化工程				C-HPCの物性		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	振動ミル	乾燥時間(hr)	乾燥温度(℃)	粉砕時間(分)	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	粉末セルロース使用量(g)	42.5% NaOH水溶液使用量(g)	熟成温度(℃)	熟成時間(分)	アルカリセルロース使用量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	反応温度(℃)	反応時間(hr)	反応混合物使用量(g)	アンモニウムクロライド水溶液使用量(g)*1	反応温度(℃)	反応時間(hr)	平均重合度	塩素含有量(%)	ヒドロキシプロポキシ基含有量(%)
製造例II-13	74	1481	4.6	FV-10	2	105	10	14	1198	1	369	212	50	3	607	187	50	5.5	11.4	4.31	50	5	659	4.3	24.3
製造例II-14	74	1481	4.6	FV-10	2	105	10	14	1198	1	530.5	307	50	3	825	467	50	8	12.3	4.31	50	5	1186	2.5	38.5

*1: 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液の使用量(g)

[0178] 製造例II－１～１０、１２～１４で得られたＣ－ＨＰＣの平均重合度、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度と、カチオン化セルロース（II－１）の平均重合度及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を合わせて表２３に示す。

[0179] [表23]

表 23

		平均重合度	カチオン化EO置換度 *1	PO置換度 *2	2%粘度 *3
製造例II-1	C－HPC (1)	739	0.30	1.8	-
製造例II-2	C－HPC (2)	539	0.22	1.1	171
製造例II-3	C－HPC (3)	1230	0.11	2.9	-
製造例II-4	C－HPC (4)	964	0.35	2.7	23
製造例II-5	C－HPC (5)	1326	0.75	0.2	13600
製造例II-6	C－HPC (6)	464	1.00	1.3	32
製造例II-7	C－HPC (7)	214	2.36	0.2	9
製造例II-8	C－HPC (8)	832	0.18	2.0	-
製造例II-9	C－HPC (9)	646	0.17	1.3	-
製造例II-10	C－HPC (10)	779	0.18	1.8	-
製造例II-11	カチオン化セルロース(1)	1288	0.77	0.0	1049
製造例II-12	C－HPC (11)	643	0.27	1.5	-
製造例II-13	C－HPC (12)	659	0.25	0.8	-
製造例II-14	C－HPC (13)	1186	0.19	1.4	-

*1: カチオン化エチレンオキシ基の置換度
*2: プロピレンオキシ基の置換度
*3: C-HPCの2%粘度(mPa・S)

[0180] 実施例II－１～２３、５０～５２（コンディショナーの製造、評価）

成分（Ａ）としてＣ－ＨＰＣ（II－１）～（II－１３）を用いて、表２２～２５に示す組成となるコンディショナーを常法により調製した。

具体的には、成分（Ａ）を水に溶解又は均一分散させ、２％ポリマー水溶液を調製した。適量の水及び界面活性剤（Ｃ）をビーカーに取り、８０℃に加温して混合した水溶液を、前記ポリマー水溶液を加え、均一混合した。そこに融解させた油分（Ｂ）、セチルアルコール及びステアリルアルコールを加え、３０分間撹拌乳化し冷却した。最後に、加温により蒸発した水分を補

充し、ｐＨを測定した。ｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液）でｐＨを５に調整した。

[0181] 実施例II－２４～２６

成分（Ａ）を水に溶解又は均一分散させ、２％ポリマー水溶液を調製した。このポリマー水溶液に、適量の水と界面活性剤（Ｃ）と等モル量のｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液）を加え、８０℃に加温した。そこに融解させた油分（Ｂ）、セチルアルコール、ステアリルアルコール及び界面活性剤（Ｃ）を加え、３０分間撹拌乳化し冷却した。最後に、加温により蒸発した水分を補充し、ｐＨを測定した。ｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液）でｐＨを５に調整した。

[0182] 下記に示すプレーンシャンプーで毛束を洗浄し、３５～４０℃の温水で十分に湿らせた後、実施例II－１～２６、５０～５２のコンディショナー１ｇを塗布し、なじませた。その後、温水で３０秒間すすぎ、タオルで水分を取り、櫛で毛束を整え、更にドライヤーの温風で乾燥させ、仕上げに櫛で毛束を整え、評価用トレスを得た。

５人のパネラーが、以下に示す評価基準、評価方法により、毛髪の指通り性、べたつき感、まとまり感の評価を行った。結果を表２４～２７に示す。

[0183] （プレーンシャンプーの組成）

（成分）	（％）
ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸Ｎａ（エマールＥ－２７Ｃ（花王株式会社製、有効分２７重量％）として４２．０％）	１１．３
ヤシ油脂肪酸Ｎ－メチルエタノールアミド（アミノーン　Ｃ－１１Ｓ（花王株式会社製））	３．０
クエン酸	０．２
メチルパラベン	０．３
精製水	バランス
計	１００．０

[0184] （プレーンシャンプーの製造）

各成分をビーカーに取り、８０℃に加温後、混合し、均一に溶解したことを確認した後、冷却して、プレーンシャンプーを得た。

[0185] （評価基準・評価方法）

・指通り性

５：指通りが非常に良い

４：指通りが良い

３：指通りが普通

２：指通りが悪い

１：指通りが非常に悪い

・べたつき感

５：べたつかない

４：あまりべたつかない

３：普通

２：ややべたつく

１：べたつく

・まとまり感

５：髪のまとまりが非常によい

４：髪のまとまりがよい

３：普通

２：髪のまとまりが悪い

１：髪が全くまとまらない

比較例II－６の指通り性、べたつき感、まとまり感を基準スコア３とし、５人のパネラーの評価結果を平均して評点を求めた。

[0186] 比較例II－１～８

実施例II－１の成分（Ａ）を添加しない（比較例II－１）、あるいは成分（Ａ）に代えて表２４に示す種々のポリマーを用いて（比較例II－２～８）、表２４に示す組成となるコンディショナーを実施例II－１と同様に調製し

た。なお、比較例II－１～８のコンディショナーのｐＨをｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液）で５に調製した。比較例II－１～８のコンデョショナーを実施例II－１～２６と同様に評価した。結果をまとめて表２４に示す。

[0187] [表24]

表24

			実施例															比較例							
			II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9	II-10	II-50	II-51	II-52	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8
毛髪化粧料(コンディショナー)																							
配合組成（質量部）	成分(A)	C-HPC(II-1)	0.5																				
		C-HPC(II-2)		0.5																			
		C-HPC(II-3)			0.5																		
		C-HPC(II-4)				0.5																	
		C-HPC(II-5)					0.5																
		C-HPC(II-6)						0.5															
		C-HPC(II-7)							0.5														
		C-HPC(II-8)								0.5													
		C-HPC(II-9)									0.5												
		C-HPC(II-10)										0.5											
		C-HPC(II-11)											0.5										
		C-HPC(II-12)												0.5									
		C-HPC(II-13)													0.5								
		カチオン化セルロース(II-1)														0.5							
		カチオン化ヒドロキシエチルセルロース*1																0.5					
		カチオン化グアーガム*2																	0.5				
		ヒドロキシエチルセルロース*3																		0.5			
		ヒドロキシプロピルセルロース*4																			0.5		
		塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体*5																				0.5	
		塩化ジメチルジアリルアンモニウム・ビニルピロリドン・ビニルイミダゾール共重合体*6																					0.5
	成分(B)	ジオクチルエーテル *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		セチルアルコール	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	成分(C)	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	pH調整剤		適量																				
	精製水*8		バランス																				
評価結果（乾燥後）	指通り性		5.0	5.0	3.8	5.0	4.6	5.0	4.0	3.4	3.8	3.4	5	4.6	5	2.4	1.8	2.2	2.0	2.4	3.0	3.0	3.6
	べたつき感		4.6	4.6	4.6	4.6	4.4	4.6	3.4	3.4	3.8	3.4	4.6	4.2	4.6	1.8	3.4	3.6	3.0	2.0	3.0	2.6	2.6
	まとまり感		4.6	4.6	3.8	4.6	4.4	4.6	4.0	3.6	3.4	3.6	4.6	4.6	4.6	1.8	2.2	2.8	2.6	2.0	3.0	2.6	2.6

*1 ナルコ社製、マーコート10
*2 三晶株式会社製、ジャガーC13S
*3 ダイセル化学工業株式会社製、HEC－SE850K
*4 日本曹達株式会社製、セルニー(CELNY)M
*5 ナルコ社製、マーコート550
*6 BASF社製、ルビカットSensation
*7 ゴグニス社製 セチオールOE
*8 全量100質量部となるように調整

[0188]

[表25]

表 25

毛髪化粧料(コンディショナー)			実施例						
			II-11	II-12	II-13	II-14	II-2	II-15	II-16
配合組成(質量部)	成分(A)	C-HPC(II-2)	0.001	0.01	0.1	0.3	0.5	1.0	3.0
	成分(B)	ジオクチルエーテル *1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		セチルアルコール	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	成分(C)	塩化ベヘニル トリメチルアンモニウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		pH調整剤(クエン酸)	適量						
		精製水 *2	バランス						
	成分(B)/成分(A)		1000	100	10	3.3	2	1	0.33
評価結果(乾燥後)		指通り性	3.2	4.2	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0
		べたつき感	3.6	3.6	4.6	4.6	4.6	4.0	4.0
		まとまり感	3.2	3.8	5.0	5.0	4.6	4.0	3.4

*1 コグニス社製 セチオールOE
*2 全量100質量部となるように調整

[0189] [表26]

表 26

毛髪化粧料(コンディショナー)			実施例					
			II-2	II-17	II-18	II-19	II-20	II-21
配合組成(質量部)	成分(A)	C-HPC(II-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	成分(B)	ジオクチルエーテル *1	1.0			3.0	5.0	10.0
		ジオクチルカーボネート *2		1.0				
		PPG-3ベンジルエーテル ミリステート *3			1.0			
		セチルアルコール	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	成分(C)	塩化ベヘニル トリメチルアンモニウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		pH調整剤(クエン酸)	適量					
		精製水 *4	バランス					
	成分(B)/成分(A)		2.0	2.0	2.0	6.0	10	20
評価結果(乾燥後)		指通り性	5.0	5.0	4.6	5.0	5.0	5.0
		べたつき感	4.6	5.0	4.0	3.6	3.6	3.0
		まとまり感	4.6	4.6	4.0	5.0	5.0	5.0

*1 コグニス社製 セチオールOE
*2 コグニス社製 セチオールCC
*3 クローダ社製 クロダモルSTS
*4 全量100質量部となるように調整

[0190]

[表27]

表 27

毛髪化粧料(コンディショナー)			実施例					
			II-2	II-22	II-23	II-24	II-25	II-26
配合組成（質量部）	成分(A)	C-HPC(II-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	成分(B)	ジオクチルエーテル *1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		セチルアルコール	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	成分(C)	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	1.5					
		塩化セチルトリメチルアンモニウム		1.5				
		塩化ステアロキシプロピルトリメチルアンモニウム *2			1.5			
		ステアラミドプロピルジメチルアミン *3				1.5		
		ベヘナミドプロピルジメチルアミン *4					1.5	
		ステアリルジメチルアミン						1.5
		pH調整剤(クエン酸)	適量					
		精製水 *5	バランス					
評価結果（乾燥後）		指通り性	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		べたつき感	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
		まとまり感	4.6	4.6	5.0	5.0	5.0	5.0

*1 ゴグニス社製 セチオールOE
*2 花王株式会社製、コータミンE－80K(有効成分:45%)を3.3質量部添加
*3 東邦工業株式会社製、カチナールMPAS
*4 花王株式会社製、ファーミンDM-220A
*5 全量100質量部となるように調整

[0191] 表２４～２７から、実施例II－１～２６、５０～５２のコンディショナーは、比較例II－１～８のコンディショナーに比べ、乾燥後に油っぽいべたつき感がなく、良好な指通り性とまとまり感を付与できたことが分かる。

[0192] 実施例II－２７～４９（シャンプーの製造、評価）

成分（Ａ）としてＣ－ＨＰＣ（II－２）を用いて、表２８～３０に示す組成となるシャンプーを常法により調製した。

具体的には、界面活性剤（Ｃ）及び適量の水をビーカーに取り、６０℃に加温し溶解させた。５０℃まで冷却し、実施例II－１と同様の方法で調製したポリマー液を加え、均一混合した。そこに油剤（Ｂ）を加え、３０分間撹拌乳化し冷却した。最後に、加温により蒸発した水分を補充し、ｐＨを測定した。必要に応じてｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液及び４８％水酸化ナトリウム水溶液）でｐＨを７に調整した。

実施例II－１で用いたプレーンシャンプーで洗浄した毛束を３５～４０℃の温水で十分に湿らせた後、実施例II－２７～４９のシャンプーで洗浄し、温水ですすぎ、タオルで水分を取り、櫛で毛束を整えた。その後、ドライヤーの温風で乾燥させ、仕上げに櫛で毛束を整え、評価用トレスを得た。評価は、比較例II－１２の指通り性、べたつき感、まとまり感を基準スコア３とし、５人のパネラーの評価結果を平均して評点を求めた。結果を表２８～３０に示す。

[0193] 比較例II－９～１３

実施例II－２７の成分（Ａ）に代えて、表２６に示す種々のポリマーを用いて、表２６に示す組成となるシャンプーを実施例II－２７と同様に調製した。なお、必要に応じてｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液及び４８％水酸化ナトリウム水溶液）で、比較例II－９～１３のシャンプーのｐＨを７に調製した。比較例II－９～１３のシャンプーを実施例II－２７と同様に評価を行った。結果を表２８に示す。

[0194] 比較例II－１４

油剤（Ｂ）を添加しないこと以外は実施例II－２７と同様に行い、比較例II－１４のシャンプーを調製した。調製した比較例II－１４のシャンプーを実施例II－２７のシャンプーと同様に評価を行った。結果を表２９に示す。

[0195]

[表28]

表 28

毛髪化粧料(シャンプー)			実施例	比較例				
			II-27	II-9	II-10	II-11	II-12	II-13
配合組成(質量部)	成分(A)	C-HPC(II-2)	0.5					
		カチオン化グアーガム *1		0.5				
		カチオン化ヒドロキシエチルセルロース *2			0.5			
		塩化ジメチルジアリルアンモニウムーアクリルアミド共重合体 *3				0.5		
		塩化ジメチルジアリルアンモニウム・ビニルピロリドン・ビニルイミダゾール共重合体 *4					0.5	
		カチオン化スターチ *5						0.5
	成分(B)	ジオクチルカーボネート *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	成分(C)	ラウレス-2硫酸ナトリウム	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
		ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
		pH調整剤	適量					
		精製水 *7	バランス					
評価結果(乾燥後)		指通り性	4.6	2.6	2.0	2.0	3.0	3.0
		べたつき感	5.0	2.6	2.6	2.0	3.0	3.6
		まとまり感	4.0	3.0	3.6	3.6	3.0	2.6

*1 三晶株式会社製、ジャガーC13S
*2 ナルコ社製、マーコート10
*3 ナルコ社製、マーコート550
*4 BASF社製、ルビカットSensation
*5 ナルコ社製、センサマーCI50
*6 コグニス社製、セチオールCC
*7 全量100質量部となるように調整

[0196]

[表29]

表 29

毛髪化粧料(シャンプー)		実施例										比較例
		II-28	II-27	II-29	II-30	II-31	II-32	II-33	II-34	II-35	II-36	II-14
配合組成（質量部）	成分(A) C-HPC(II-2)	0.5	0.5	0.5	0.01	0.1	1.0	3	0.5	0.5	0.5	0.5
	成分(B) ジオクチルエーテル *1	1.0			1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	5.0	10	
	成分(B) ジオクチルカーボネート *2		1.0									
	成分(B) PPG-3ベンジルエーテルミリステート *3			1.0								
	成分(C) ラウレス-2硫酸ナトリウム	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	成分(C) ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	pH調整剤	適量										
	精製水 *4	バランス										
	成分(B)／成分(A)	2.0	2.0	2.0	100	10	1.0	0.33	0.2	10	20	—
評価結果(乾燥後)	指通り性	5.0	4.6	4.0	4.6	5.0	4.6	3.6	4.0	5.0	4.6	3.0
	べたつき感	4.6	5.0	4.0	4.0	4.6	4.6	4.0	4.6	4.6	4.0	5.0
	まとまり感	4.6	4.0	4.6	4.0	4.6	4.6	4.0	3.6	5.0	5.0	2.6

*1 コグニス社製、セチオールOE
*2 コグニス社製、セチオールCC
*3 クローダ社製、クロダモルSTS
*4 全量100質量部となるように調整

[0197]

[表30]

表 30

毛髪化粧料(シャンプー)			実施例																
			II-37	II-38	II-39	II-40	II-41	II-42	II-43	II-44	II-45	II-46	II-47	II-48	II-49				
配合組成（質量部）	成分(A)	C-HPC(II-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
	成分(B)	ジオクチルエーテル*1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0				
	成分(C)	ラウレス-1硫酸ナトリウム	10																
		ラウレス-2硫酸ナトリウム		10						10	10	10	10	10	10				
		ラウレス-4.5酢酸ナトリウム			10														
		ラウレス-2スルホコハク酸ナトリウム				10													
		アルキルグルタミン酸ナトリウム*2					10												
		ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン								2									
		ラウリルカルボキシメチルヒドロキシイミダゾリウムベタイン*3						10											
		ラウリルヒドロキシスルホベタイン*4									2								
		ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド										2							
		ヤシ油脂肪酸メチルエタノールアミド*5											2						
		ラウレス(3)												2					
		セテアレス(16)													2				
		アルキルグルコシド*6							10										
	pH調整剤		適量																
	精製水*7		バランス																
評価結果(乾燥後)	指通り性		4.0	4.6	4.6	4.6	4.6	4.0	4.6	4.4	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6				
	べたつき感		4.0	4.4	4.4	3.4	4.6	4.6	4.4	4.4	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6				
	まとまり感		4.0	4.6	4.6	4.6	4.0	4.0	4.0	3.6	4.0	5.0	5.0	4.4	4.4				

*1 コグニス社製、セチオールOE
*2 味の素株式会社製、アミソフトCS-11
*3 花王株式会社製、アンヒトール20YB(有効成分40%)を25質量部添加
*4 花王株式会社製、アンヒトール20HD(有効成分30%)を6.7質量部添加
*5 花王株式会社製、アミノーンC11S
*6 花王株式会社製、マイドール10(有効成分40%)を25質量部添加
*7 全量100質量部となるように調整

[0198] 表２８～３０から明らかなように、実施例II－２７～４９のシャンプーは、比較例II－９～１４のシャンプーに比べ、乾燥後に油っぽいべたつき感がなく、良好な指通り性とまとまり感を付与できた。

[0199] （１）実施例III－１～７、比較例III－１、２（エマルションの調製）

成分（Ａ）として製造例Ｉ－２で製造したＣ－ＨＰＣ（Ｉ－２）を用いて、表３１に示す組成のエマルションを調整した。

（工程（Ｉ））

１０質量％Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）水溶液（比較例III－１、２に示すカチオン化ヒドロキシエチルセルロース、カチオン化グアーガムについては１質量％水溶液）及び陰イオン界面活性剤（Ｃ’）をビーカーに取り、均一になるまで混合し、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）と陰イオン界面活性剤（Ｃ’）との混合物を調製した。

（工程（II））

上記混合物に、油剤（Ｂ）を加え、３００ｒｐｍ（０．７８ｍ／ｓ）で撹拌しながら６０分間乳化し、最後に残りの水を加えてエマルションを調整した。

[0200] （２）油滴の平均粒径の測定

油滴の平均粒径は、動的光散乱粒径測定装置ＬＡ－９５０（株式会社堀場製作所製）を用いて測定した。測定時の泡の混入を防ぐ為、ＬＡ－９５０のセル中で乳化物を完全に分散後（測定条件；攪拌７、循環７）、撹拌および循環を停止させてから測定した。体積基準のメジアン径を、温度２５℃にて測定し、これを平均粒径とした。

油滴の平均粒径が小さいほど、油剤（Ｃ）の乳化力が大きく、粒径が大きいほど、乳化力が小さいことを意味している。

[0201] （３）乳化状態の評価

（１）で調整したエマルションを適量の水で希釈し、５質量％水溶液とした。このエマルションの外観から下記の評価基準により評価した。結果を表３１に示す。

（評価基準）

・乳化状態

Ａ：乳化可能

Ｂ：乳化不可能（油滴合一）

[0202]

[表31]

表31

			実施例							比較例	
エマルション調製			III-1	III-2	III-3	III-4	III-5	III-6	III-7	III-1	III-2
配合組成（質量部）	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.5	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0		
		カチオン化ヒドロキシエチルセルロース＊1								1.0	
		カチオン化グアーガム＊2									1.0
	成分(B)	ジメチコン＊3	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	成分(C')	ラウレス-2硫酸ナトリウム	0.05	0.10	0.20	0.30				0.10	0.10
		ラウレス-4.5酢酸ナトリウム					0.40	0.80	1.20		
		精製水＊4	バランス								
評価結果		油滴の平均粒径(μm)	7.5	5.7	8.6	11.6	5.9	8.6	10.1	39.7	86.4
		乳化状態	A	A	A	A	A	A	A	B	B

＊1 ナルコ社製、マーコート10
＊2 三晶株式会社製、ジャガーC13S
＊3 信越化学工業株式会社製、KF-96H-100,000cs
＊4 全量100質量部となるように調整

[0203] 実施例III－８～１６、比較例III－３～６（コンディショナーの製造、評価）

（工程（III））

適量の水及び界面活性剤（Ｃ）をビーカーに取り、８０℃に加温して混合した水溶液を、前記ポリマー水溶液に加え、均一混合した。そこに融解させた油分（Ｂ）、セチルアルコール、ステアリルアルコールを加え、３０分間撹拌乳化し冷却した。その後、表３１に示す組成のエマルションを添加し、均一に混合した。最後に、加温により蒸発した水分を補充し、ｐＨを測定した。ｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液）でｐＨを５に調整した。なお、比較例III－３では、表３１に示すエマルションに代えて、市販のエマルション（東レダウコーニング社製、BY22-029）を用いた。

[0204] 下記に示すプレーンシャンプーで毛束を洗浄し、３５～４０℃の温水で十分に湿らせた後、実施例III－８～１６、のコンディショナー１ｇを塗布し、なじませた。その後、温水で３０秒間すすぎ、タオルで水分を取り、櫛で毛束を整え、更にドライヤーの温風で乾燥させ、仕上げに櫛で毛束を整え、評価用トレスを得た。

５人のパネラーが、以下に示す評価基準、評価方法により、毛髪の指通り

性、べたつき感、まとまり感、しっとり感の評価を行った。結果を表３２、３３に示す。

[0205] （プレーンシャンプーの組成）

（成分）	（％）
ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸Ｎａ（エマールＥ－２７Ｃ（花王株式会社製、有効分２７重量％）として４２．０％）	１１．３
ヤシ油脂肪酸Ｎ－メチルエタノールアミド（アミノーン　Ｃ－１１Ｓ（花王株式会社製））	３．０
クエン酸	０．２
メチルパラベン	０．３
精製水	バランス
計	１００．０

[0206] （プレーンシャンプーの製造）

各成分をビーカーに取り、８０℃に加温後、混合し、均一に溶解したことを確認した後、冷却して、プレーンシャンプーを得た。

[0207] （評価基準・評価方法）

・指通り性

５：指通りが非常に良い

４：指通りが良い

３：指通りが普通

２：指通りが悪い

１：指通りが非常に悪い

・べたつき感

５：べたつかない

４：あまりべたつかない

３：普通

２：ややべたつく

１：べたつく

・まとまり感

５：髪のまとまりが非常によい

４：髪のまとまりがよい

３：普通

２：髪のまとまりが悪い

１：髪が全くまとまらない

・しっとり感

５：強く感じられる

４：感じられる

３：普通

２：あまり感じられない

１：全く感じられない

比較例III－３の指通り性、べたつき感、まとまり感、しっとり感を基準スコア３とし、５人のパネラーの評価結果を平均して評点を求めた。

[0208]

[表32]

表32

			実施例							比較例		
			III-8	III-9	III-10	III-11	III-12	III-13	III-14	III-3	III-4	III-5
毛髪化粧料(コンディショナー)												
配合組成（質量部）	使用したエマルション		80	81	82	83	84	85	86		27	28
	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.02	0.04	0.08	0.12	0.04	0.08	0.12			
		カチオン化ヒドロキシエチルセルロース ＊1									0.02	
		カチオン化グアーガム ＊2										0.02
	成分(B)	セチルアルコール	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
		ジメチコン＊3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0
		ジメチコン＊4								2.0		
	成分(C)	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		ラウレス－2硫酸ナトリウム	0.002	0.004	0.008	0.012					0.002	0.002
		ラウレス－4．5カルボン酸ナトリウム					0.016	0.032	0.048			
	pH調整剤		適量									
	精製水＊5		バランス									
評価結果(乾燥後)	指通り性		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.6	4.6	3.0	2.4	2.4
	べたつきのなさ		3.0	3.6	3.6	3.8	3.8	4.0	3.6	3.0	4.0	2.0
	まとまり感		3.6	3.6	3.6	4.0	3.6	3.6	3.6	3.0	3.0	3.0
	しっとり感		3.6	3.6	4.0	3.6	3.6	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0

＊1 ナルコ社製、マーコート10
＊2 三晶株式会社製、ジャガーC13S
＊3 信越化学工業株式会社製、KF-96H-100,000cs
＊4 東レダウコーニング社製、BY22-029
＊5 全量100質量部となるように調整

[0209]

[表33]

表33

			実施例	
毛髪化粧料(コンディショナー)			III-15	III-16
配合組成(質量部)	使用したエマルション		85	85
	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.02	0.04
	成分(B)	セチルアルコール	1.3	1.3
		ステアリルアルコール	2.6	2.6
		ジメチコン＊1	0.5	1.0
	成分(C)	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	1.5	1.5
		ラウレス−4．5カルボン酸ナトリウム	0.008	0.016
		pH調整剤	適量	
		精製水＊2	バランス	
評価結果(乾燥後)		指通り性	4.0	3.6
		まとまり感	3.6	3.6
		べたつきのなさ	4.0	4.0
		しっとり感	3.6	3.2

＊1 信越化学工業株式会社製、KF-96H-100,000cs
＊2 全量100質量部となるように調整

[0210] 表３２、３３から明らかなように、実施例III－８～１６のコンディショナーは、比較例III－３～５のコンディショナーに比べ、油っぽいべたつきがなく、良好な指通り性、しっとり感及びまとまり感を付与できた。

[0211] 実施例III－１７～２２（シャンプーの製造、評価）

成分（Ａ）としてＣ－ＨＰＣ（Ｉ－２）を用いて、表３４に示す組成となるシャンプーを調製した。

具体的には、カチオン化グアーガムをと適量の水をビーカーに取り、均一に溶解させた。そこに界面活性剤（Ｃ）を加え、６０℃に加温し溶解させた。４５℃まで冷却し、そこにエチレングリコールジステアレート（Ｂ）及び、表３１に示す組成のエマルションを加え、３０分間撹拌乳化し冷却した。最後に、加温により蒸発した水分を補充し、ｐＨを測定した。必要に応じてｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液及び４８％水酸化ナトリウム水溶液）でｐＨを７に調整した。実施例Ｉ－１と同様の評価方法により、毛髪の指通り性、べたつきのなさ、まとまり感、しっとり感の評価を行った。結果を表３４に示す。なお、評価は、比較例III－６の指通り性、べたつきのなさ、まとまり感、しっとり感を基準スコア３とし、５人のパネラーの評価結果を平均

して評点を求めた。

[0212] 比較例III－６

配合したエマルションを市販のエマルション（東レダウコーニング株式会社製、BY22-029）に変えた以外は実施例III－１７～２２と同様に調製した。なお、シャンプーのｐＨは、ｐＨ調整剤（５０％クエン酸水溶液及び４８％水酸化ナトリウム水溶液）を用いて７に調製した。

[0213] [表34]

表34

			実施例						比較例
毛髪化粧料(シャンプー)			III-17	III-18	III-19	III-20	III-21	III-22	III-6
配合組成（質量部）	使用したエマルション		81	82	83	84	85	86	
	成分(A)	C-HPC(I-2)	0.04	0.08	0.12	0.04	0.08	0.12	
		カチオン化グアーガム ＊1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	成分(B)	ジメチコン＊2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
		ジメチコン＊3							2.0
		エチレングリコールジステアレート ＊4	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	成分(C)	ラウレス－1硫酸ナトリウム	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
		ラウレス－2硫酸ナトリウム	0.004	0.008	0.012				
		ラウレス－4．5酢酸ナトリウム				0.016	0.032	0.048	
		コカミドプロピルベタイン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		NaCl	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		pH調整剤	適量						
		精製水＊5	バランス						
評価結果（乾燥後）		指通り性	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.0
		べたつきのなさ	4.0	4.0	4.0	3.6	4.0	4.0	3.0
		まとまり感	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.0
		しっとり感	3.6	3.2	3.2	3.6	3.6	4.0	3.0

＊1 三晶株式会社製、ジャガーC13S
＊2 信越化学工業株式会社製、KF-96H-100,000cs
＊3 東レダウコーニング社製、BY22-029
＊4 花王株式会社製、SA－M2
＊5 全量100質量部となるように調整

[0214] 表３４から明らかなように、実施例III－１７～２２のシャンプーは、比較例III－６のシャンプーに比べ、油っぽいべたつきがなく、良好な指通り性、しっとり感及びまとまり感を付与できた。

産業上の利用可能性

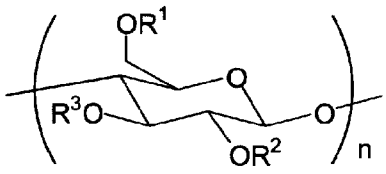
[0215] 本発明の毛髪化粧料は、ヘアシャンプー、ヘアリンス、トリートメント、コンディショナー、洗い流さないタイプのヘアコンディショナー、ヘアクリ

ーム、ブローローション、ヘアパック、ヘアカラー、コンディショニングジェル、コンディショニングフォーム等の分野で好適に利用することができる。

請求の範囲

［請求項1］ カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有する毛髪化粧料であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０である毛髪化粧料。

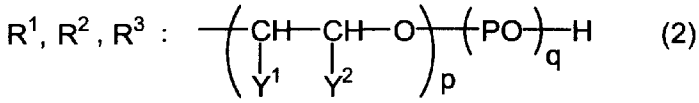
［化1］



(1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ独立に下記一般式（２）で表されるカチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する置換基を示し、ｎはアンヒドログルコースの平均重合度を示し、５０～５０００である。）

［化2］

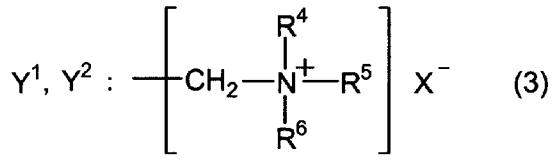


(2)

（式中、Ｙ[1]及びＹ[2]は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（３）で表されるカチオン性基を示し、ＰＯはプロピレンオキシ基を示す。ｐは一般式（２）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－ＣＨ（Ｙ[1]）－ＣＨ（Ｙ[2]）－Ｏ－）の数を、ｑはプロピレンオキシ基（－ＰＯ－）の数を示し、それぞれ０又は正の整数である。ｐ及びｑのどちらもが０でない場合、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、更にｐ及び／又はｑが２以上である

場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。）

[化3]



（式中、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ独立に炭素数１～３の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、X^-はアニオン性基を示す。）

[請求項2] カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）の含有量が０．００１～１０質量％である、請求項１に記載の毛髪化粧料。

[請求項3] 一般式（１）におけるアンヒドログルコースの平均重合度ｎが３００～１５００である、請求項１又は２に記載の毛髪化粧料。

[請求項4] カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）に対する油剤（Ｂ）の質量比［油剤（Ｂ）／カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）］が、０．１～５０００である、請求項１～３いずれかに記載の毛髪化粧料。

[請求項5] カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）に対する界面活性剤（Ｃ）の質量比［界面活性剤（Ｃ）／カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）］が、０．１～２０００である、請求項１～４いずれか１項に記載の毛髪化粧料。

[請求項6] 油剤（Ｂ）が、下記一般式（４）で表されるエステル化合物、下記一般式（５）で表されるジアルキルカーボネート化合物、及び下記一般式（６）で表されるジアルキルエーテル化合物から選ばれる１種以上の化合物である、請求項１～５のいずれかに記載の毛髪化粧料。

$R^7O-(AO)_m-COR^8$ （４）

（式中、R^7は置換又は無置換である少なくとも１つの芳香環を含有する炭素数６～２０の炭素水素基を示し、R^8は炭素数１～２５の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。ＡＯは、炭素数

２～４のアルキレンオキシ基を示し、ｍは１～５０の数である。ｍが２以上の場合、ｍ個のＡＯ基は、同一でも異なっていてもよい。）

$R^9O(CH_2CH_2O)_rCO(OCH_2CH_2)_s-OR^{10}$　（５）

（式中、R^9及びR^{10}は、それぞれ炭素数６～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基及び／又はアルケニル基を示し、ｒ及びｓはそれぞれ０又は１～５０の数である。）

$R^{11}-O-R^{12}$　（６）

（式中、R^{11}及びR^{12}は、それぞれ炭素数６～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基及び／又はアルケニル基を示す。）

［請求項7］　カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ａ－１）～（ａ－３）によって得られるものである、請求項１～６のいずれかに記載の毛髪化粧料。

工程（ａ－１）：セルロース含有原料にカチオン化剤を添加して粉砕機処理を行う工程

工程（ａ－２）：工程（ａ－１）で得られた粉砕機処理物に塩基を添加して粉砕機処理を行いながらセルロース含有原料とカチオン化剤の反応を行ってカチオン化セルロースを得る工程

工程（ａ－３）：工程（ａ－２）で得られたカチオン化セルロースと酸化プロピレンとを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

［請求項8］　カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）によって得られるものである、請求項１～６のいずれかに記載の毛髪化粧料。

工程（ｂ－１）：セルロース含有原料を粉砕機処理して、結晶化度が１０～５０％であるセルロースを含有するセルロース含有原料を得る工程

工程（ｂ－２）：工程（ｂ－１）で得られたセルロース含有原料に対して、該セルロースを構成するアンヒドログルコース単位１モルあ

たり０．６～１．５倍モルの塩基、及び該セルロース含有原料中のセルロースに対して２０～１００質量％の水を添加して、アルカリセルロースを得る工程

工程（ｂ－３）：工程（ｂ－２）で得られたアルカリセルロースと酸化プロピレンとを反応させてヒドロキシプロピルセルロースを得る工程

工程（ｂ－４）：工程（ｂ－３）で得られたヒドロキシプロピルセルロースとカチオン化剤とを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

［請求項9］ カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）によって得られるものである、請求項１～６のいずれかに記載の毛髪化粧料。

工程（ｃ－１）：セルロース含有原料及びセルロース含有原料中のセルロースを構成するアンヒドログルコース単位１モルあたり０．６～１．５倍モルの塩基化合物との混合物を、該セルロース含有原料中のセルロースに対する水分量が１０重量％以下の条件下で粉砕機処理し、セルロースの平均粒径が１０～１５０μｍであるセルロース・塩基混合粉砕物を得る工程

工程（ｃ－２）：工程（ｃ－１）で得られたセルロース・塩基混合粉砕物に水を添加し、該セルロース・塩基混合粉砕物中の水分量を、工程（ｃ－１）で用いたセルロース含有原料中のセルロースに対して３０～１００質量％に調整して、アルカリセルロースを得る工程

工程（ｃ－３）：工程（ｃ－２）で得られたアルカリセルロースと酸化プロピレンとを反応させてヒドロキシプロピルセルロースを得る工程

工程（ｃ－４）：工程（ｃ－３）で得られたヒドロキシプロピルセルロースとカチオン化剤とを反応させてカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）を得る工程

[請求項10] カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである油剤（Ｂ）、及び界面活性剤（Ｃ）を含有する毛髪化粧料の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、前記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．１～４．０であり、請求項７に記載の工程（ａ－１）～（ａ－３）、請求項８に記載の工程（ｂ－１）～（ｂ－４）又は請求項９に記載の工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する、毛髪化粧料の製造方法。

[請求項11] 下記工程（Ｉ）～工程（III）を有する毛髪化粧料の製造方法。

工程（Ｉ）：カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）と、陰イオン界面活性剤（Ｃ’）とを混合し、混合物を得る工程

工程（II）：工程（Ｉ）により得られた混合物と油剤（Ｂ）を混合し、エマルションを得る工程

工程（III）：工程（II）により得られたエマルションと、界面活性剤（Ｃ）及び水とを混合し、毛髪化粧料を得る工程

[請求項12] 請求項１～８いずれかに記載の毛髪化粧料のシャンプーとしての使用。

[請求項13] 請求項１～８いずれかに記載の毛髪化粧料のコンディショナー、ヘアリンス又はトリートメントとしての使用。

[請求項14] 請求項１～８いずれかに記載の毛髪化粧料のアウトバストリートメントとしての使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/080346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K8/73(2006.01)i, *A61K8/33*(2006.01)i, *A61K8/39*(2006.01)i, *A61K8/92*(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)
A61K8/73, A61K8/33, A61K8/39, A61K8/92, A61Q5/00, A61Q5/02, A61Q5/12

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 59-42681 B2 (Lion Corp.), 17 October 1984 (17.10.1984), claim 1; column 1, line 35 to column 2, line 14; column 3, lines 11 to 19; column 3, line 44 to column 4, line 9; example 4; column 8 (Family: none)	1-5,7-14 6
Y A	Takatoshi SATO, Tatsuya ISHIDA, Koshohin Kagaku, 1st edition, 4th print, Asakura Publishing Co., Ltd., 20 September 2001 (20.09.2001), pages 126 to 131	1-5,7-14 6
Y	JP 45-20318 B1 (Union Carbide Corp.), 10 July 1970 (10.07.1970), claims 1, 2; column 9, lines 10 to 27 & DE 1593657 A1 & FR 1492597 A & US 3472840 A	7-10

☒ 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 10 April, 2012 (10.04.12)	Date of mailing of the international search report 17 April, 2012 (17.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/080346

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-143997 A (Kao Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), claim 1; paragraph [0010] & US 2010/0274001 A1 & EP 2204386 A1 & WO 2009/054373 A1	7-10
Y	Fumiaki MATSUZAKI, "Ko Bunshi Denkaishitsu Sakutai no Nyukazai to shite no Oyo", FRAGRANCE JOURNAL, 15 August 1998 (15.08.1998), vol.26, no.8, pages 42 to 46	11
P,X P,A	WO 2011/059063 A1 (Kao Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), entire text (Family: none)	1-5,7-10, 12-14 6,11
P,A	WO 2011/052733 A1 (Kao Corp.), 05 May 2011 (05.05.2011), entire text & JP 2011-94033 A	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０８０３４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/73(2006.01)i, A61K8/33(2006.01)i, A61K8/39(2006.01)i, A61K8/92(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.　A61K8/73, A61K8/33, A61K8/39, A61K8/92, A61Q5/00, A61Q5/02, A61Q5/12

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 59-42681 B2（ライオン株式会社）1984.10.17，請求項１、第１欄第３５行－第２欄第１４行、第３欄第１１－１９行、第３欄第４４行－第４欄第９行、実施例４、第８欄 (ファミリーなし)	1-5,7-14 6
Y A	佐藤孝俊、石田達也，香粧品科学，初版第４刷，株式会社朝倉書店，2001.09.20，第126-131頁	1-5,7-14 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
１０．０４．２０１２	１７．０４．２０１２

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　４７６６
八次　大二朗
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
Y	JP 45-20318 B1 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション) 1970.07.10, 請求項１，２、第９欄第１０－２７行 & DE 1593657 A1 & FR 1492597 A & US 3472840 A	7-10
Y	JP 2009-143997 A (花王株式会社) 2009.07.02, 請求項１、【００１０】 & US 2010/0274001 A1 & EP 2204386 A1 & WO 2009/054373 A1	7-10
Y	松崎　文昭, 高分子電解質錯体の乳化剤としての応用, FRAGRANCE JOURNAL, 1998.08.15, Vol.26, No.8, p.42-46	11
PX	WO 2011/059063 A1 (花王株式会社) 2011.05.19, 全文 (ファミリーなし)	1-5,7-10,12-14
PA		6,11
PA	WO 2011/052733 A1 (花王株式会社) 2011.05.05, 全文 & JP 2011-94033 A	1-14