

(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
2011 年 7 月 28 日(28.07.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/089709 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/73 (2006.01) C08B 15/02 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050800

(22) 国際出願日: 2010 年 1 月 22 日(22.01.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯貝 明 (ISOGAI Akira) [JP/JP]; 〒1138657 東京都文京区本駒込 1-26-10-1306 Tokyo (JP). 角 英行 (SUMI Hideyuki) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 後居 洋介 (GOI Yousuke) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 西藤 征彦 (SAITOH Yukihiro); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 2 番 7 号 シティ・コーポ南森町 8 0 2 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: VISCOUS COMPOSITION

(54) 発明の名称: 粘稠な組成物

(57) Abstract: Disclosed is a viscous composition comprising specific kinds of cellulose fibers (A), (A') and (A''), wherein these specific kinds of cellulose fibers (A), (A') and (A'') are optionally selected and employed depending on the use of the composition, i.e., as a cosmetic composition, a gel-type composition or a spray composition. In the case of using the aforesaid composition as a cosmetic composition, the obtained cosmetic composition has good shape retention ability, high dispersion stability and excellent salt tolerance to thereby satisfy requirements for the properties and performance of a cosmetic. In the case of using the aforesaid composition as a gel-type composition, the obtained gel-type composition can maintain the gel state without showing separation, water release or the like. In the case of using the aforesaid composition as a spray composition, the obtained spray composition can maintain the stable gel state over time even though containing a functional additive such as an electrolyte or an ionic substance, which makes it possible to add thereto, without any trouble, various functional additives that are needed for the use.

(57) 要約: 本発明の粘稠な組成物は、特殊なセルロース繊維 (A), (A') (A'') を含有しており、これら特殊なセルロース繊維 (A), (A') (A'') は化粧料組成物、ゲル状組成物、スプレー用組成物の用途に応じて適宜選択して用いられる。このため、化粧料組成物として用いる場合には、保形性能や分散安定性に優れるとともに、化粧料として要求される性状と性能を満足する耐塩性にも優れた化粧料組成物が得られる。また、ゲル状組成物として用いる場合には、分離や離水等を起こさずにゲル状態を保つことができる。さらに、スプレー用組成物として用いる場合には、電解質やイオン性物質等の機能性添加剤を含んでも、経時的に安定なゲル状態を保つことができるため、その用途において必要とされる各種の機能性添加剤を、何ら支障なく配合することができる。

WO 2011/089709 A1

明 細 書

発明の名称：粘稠な組成物

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース繊維を用いてなる粘稠な組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 粘稠な組成物として、各種の化粧品等に用いられる化粧品組成物があげられ、また、増粘性向上やゲル化に用いるゲル状組成物があげられ、さらに、スプレー噴霧に用いられるスプレー用組成物等があげられる。

[0003] 従来より、クリーム状、ゲル状、乳液状あるいは液体状の剤型を有する化粧品には、水やアルコール、油等の分散媒体に、高分子材料等を配合した組成物が用いられている。上記高分子材料は、増粘や分散安定性を維持するための保形成能（保形性）を付与する目的で使用されるものであり、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等の水溶性のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレングリコール等の合成高分子、クインスシード、ビーガム、キサントガム、ヒアルロン酸塩等の天然高分子多糖類等が用いられている。これら高分子材料の多くは水溶性であるため、糸引き性を示し使用感が悪く、また、耐塩性が悪いものが多い。

[0004] このような背景から、水溶性高分子特有の使用感がなく、分散安定性に優れた化粧品組成物が求められている。このような化粧品組成物としては、例えば、天然セルロースを再生処理することなく、加水分解と物理粉碎により得られるセルロース粒子を用いた化粧品組成物が提案されている（特許文献1）。このものは、脂肪分率を従来の化粧品組成物よりも低くした組成物であり、クリーム状あるいは乳液状の性状を達成できるが、粒子径の大きなものが含まれるため、分散性が不十分で、ざらつき感の原因となっている。

[0005] また、セルロースを高度に分散させる技術として、パルプの水懸濁液を高

圧ホモジナイザーで処理し、ミクロフィブリルレベルまで粉砕する微小繊維状セルロースの製法が提案されている（特許文献２）。この製法により得られるセルロースの高度分散物は、非常に多くのエネルギーを用いて処理する必要があり、また分散の程度も不十分であるため、特有のざらつき感を払拭することができない。さらに、従来の微細化セルロース分散物は、いずれも白色不透明性であり、透明性が要求される化粧品には適用できないという課題もある。

[0006] そこで、このような問題を解決するため、ナノサイズに微粒子化したセルロースを用いた化粧品組成物が提案されている（特許文献３）。このような特許文献記載のものでは、後述のように、上記の課題解決には不十分である。

[0007] 一方、従来の、増粘剤やゲル化剤としては、ジュランガム、カラギーナン、寒天、ゼランタンガム等の天然高分子化合物や、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等の非イオン性の水溶性セルロース、カルボキシメチルセルロース、カチオン化セルロース等のイオン性セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ソーダ、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレングリコール等の合成高分子、スメクタイト等の水膨潤性粘土鉱物等が使用されてきた。

[0008] しかし、上記天然高分子化合物は、水に対する溶解性が低いため、ゲル状組成物の製造工程中において水の加熱処理が必要となり、生産性に劣るという問題や、香料等を添加した場合にはその一部が揮発するという問題等があった。一方、上記非イオン性の水溶性セルロースは、水に対する溶解性が高いため、水の加熱処理は不要であるが、ゲル状物を得るためには大量に水溶性セルロースを添加する必要が生じるという問題があった。また、上記ポリアクリル酸ソーダやカルボキシビニルポリマー等の合成高分子は、分散・溶解する際に継粉（ママコ）にならないように留意したり、pH調整を行わなければならないという煩雑さがあった。また、上記ゼランタンガムは曳糸性が強く、化粧品等に使用した際にはべたつき感があることが開示されている（

非特許文献１）。これら天然高分子化合物、水溶性セルロース、合成高分子の多くは、共存する塩類により著しく粘度が低下したり、糸引き性を示すなど使用範囲や意匠性に問題が多かった。

[0009] そこで、カルボキシビニルポリマーをゲル化剤として使用した点鼻用ゲル剤が提案され、このものは液だれが改善され、薬効成分の吸収促進等の効果が認められることが開示されている（特許文献４）。また、数１０nmまでにダウンサイジング化されたセルロース粒子は、透明性が高く、少量の添加量で高い増粘性、分散・乳化安定性、構造安定性が得られることが開示されている（特許文献５）。このような特許文献記載のものでは、後述のように、上記の課題解決には不十分である。

[0010] また、一般に、スプレー製品は、ヘアケア製品、スキンケア製品、芳香剤、洗浄剤、各種コーティング剤、農薬などの広い分野の製品に使用されている。そして、多くのスプレー製品は、液状の組成物をスプレー装置に充填することにより、製品化されている。スプレー製品として望まれる特性は、通常のスプレー容器を使用して広い環境条件（温度や湿度等）でスプレー可能なこと、スプレーの液滴が、使用する用途に応じて好適な大きさとなり、かつ噴霧むらが生じないこと、垂直面や傾斜面などへ噴霧する際に液だれが発生しにくいこと等があげられる。

[0011] ところで、近年、スプレー可能なゲル状の組成物が、数多く提案されている（特許文献６～９参照）。これらのスプレー可能なゲル状の組成物は、垂直面や傾斜面へスプレーした際に液だれが発生しないという優れた特性を示す。

[0012] 例えば、上記特許文献６には、粘土鉱物であるスメクタイトを用いたゲル状ミスト化粧品が提案されており、上記特許文献７には、同じく粘土鉱物であるヘクトライトを用いたゲル状のスプレー用組成物が提案されている。これら粘土鉱物は粒子が非常に小さいため、水やその他溶媒により膨潤し、分散してゾル・ゲルを形成する。これらの粘土鉱物の分散液はチキソトロピー性を有しており、そのため一定以上の圧力（力）を加えると液化し、圧力（

力)を取り除くと直ちにゲル化する性質を示す。この粘土鉱物特有の性質を利用して、上記スプレー用組成物をスプレー容器と組み合わせることにより、液だれを発生させずにスプレーすることが可能となる。

[0013] また、上記特許文献8には、粘度の高い水性原液をミスト状に噴霧して液だれもなく均一に付着させるエアゾール組成物が提案されている。この水性原液にはセルロース系増粘剤と架橋型アクリル系増粘剤が使用されており、これらの増粘剤は高い粘度であっても糸引き性（曳糸性）を示すことなく、また高いチキソトロピー性を示すことから優れたゲル状のスプレー用組成物となりうる。

[0014] また、上記特許文献9には、平均重合度（DP）が100以下、セルロースI型結晶成分の分率が0.1以下、セルロースII型結晶成分の分率が0.4以下で、かつ、平均粒子径が2 μ m以下であるセルロース微粒子と、液状分散媒体とを含有する組成物であって、その組成物中のセルロース濃度が0.1～5.0重量%であり、かつ、その組成物のコーン・プレート型回転粘度計を用いて測定する少なくとも $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^2 \text{ S}^{-1}$ を含む速度領域で25℃で測定した粘度一ずり応力曲線における粘度の最大値（ $\eta_{\max}$ ）が、 $\eta_{\max} \geq 1 \times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とするスプレー剤用の組成物が提案されている。このスプレー剤組成物に使用されているセルロース微粒子は、天然セルロースまたは再生セルロースを酸加水分解処理して得ることができる。上記のようなセルロース粒子を用いたスプレー用組成物は、水性媒体中で透明であり、吹き付けられた表面に母液滴が良好に定着し、噴霧むらが生じにくく、母液滴の垂直面や傾斜面での液だれが発生しないなど優れた特性を有している。このような特許文献記載のものでは、後述のように、上記の課題解決には不十分である。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開平5-32519号公報

特許文献2：特開昭56-100801号公報

特許文献3：特開2000-26229号公報

特許文献4：特開2001-89359号公報

特許文献5：国際公開第99/28350号公報

特許文献6：特開平9-241115号公報

特許文献7：特開2000-51682公報

特許文献8：特開2006-321760公報

特許文献9：特開2003-73229公報

非特許文献

- [0016] 非特許文献1：柴山充弘、梶原莞爾監修「高分子ゲルの最新動向」シーエムシー出版、2004年4月30日、p. 216-226

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0017] ところで、前記化粧料組成物に関する前記特許文献のうち、最新の特許文献3に記載のものは、ナノ粒子化したセルロース微粒子を用いることにより皮膚に塗布した際のべとつき感や、ざらつき感がない使用感を得ることができる。しかしながら、セルロース微粒子の製造に大量の硫酸を必要とするため、環境負荷や作業性に問題がある。また、セルロース微粒子の分散物の耐塩性が低いため、適用範囲が大きく制限される等の課題もある。
- [0018] このように、従来の技術では、分散の程度が不十分であり、ざらつき感を払拭できなかったり、耐塩性が低く適用範囲が大きく制限される等、化粧料の素材として十分な性能を得ることができないという問題があった。
- [0019] また、従来の増粘剤やゲル化剤に関する前記特許文献4、5のうち、上記特許文献4に記載のものは、製剤の際に塩基性物質でpH調整が必要であること、高粘度化された基材に薬効成分を均一に混合分散するために強力な攪拌が必要である等の製造上の難点もある。また、上記特許文献5に記載のセルロース粒子は、塩類等の電解質や高濃度のイオン性界面活性剤の共存下では増粘性が低下するだけでなく、セルロース粒子が沈降し分散体としての形を取ることができない等の難点があった。

[0020] また、前記スプレー用組成物に関する前記特許文献6～8のうち、特許文献6および特許文献7のスプレー用組成物は、その粘土鉱物の分散によって分散液が不透明であり、しかも粘土鉱物独特の着色がみられるため、透明性が求められる用途には使用できないという問題がある。また、スプレーした塗膜を乾燥させると、粉吹きが生じやすいという問題もある。さらに、溶媒中にアルコールが存在すると、粘土鉱物が凝集し、スプレー特性（噴霧特性）が大きく低下する等の問題もある。

[0021] また、特許文献8のスプレー用組成物は、その増粘剤（特に、架橋型アクリル系増粘剤）が、電解質などの塩類やイオン性物質の存在下で機能低下するため、組成物の粘度が大きく低下する。そのため、粘度が要求されるスプレー用組成物として利用する場合、配合できる機能性添加剤（電解質やイオン性物質等）に制限があるという問題がある。

[0022] また、特許文献9のスプレー用組成物は、アニオン性活性剤、無機塩、カルボキシメチルセルロースなど、イオン性を有している物質を添加した場合、少量の添加であってもセルロース分子の水和が阻害されて凝集・沈降を起こす。スプレー用組成物には、通常、イオン性物質等の各種機能性添加剤を配合し、製品化されるが、特許文献9に記載のセルロース微粒子は、上記の事情から、配合できる機能性添加剤に制限があるという問題がある。

[0023] 以上のように、従来提案されているスプレー可能なゲル組成物は、総括すると、下記の（１）および（２）に示すような問題がある。

（１）使用する用途等が限定され、かつスプレーされた塗膜が乾燥すると、粉吹きが生じる。

（２）イオン性物質や電解質等の存在下で、粘度が大きく低下してゲル状態を保てなかったり、増粘剤自体の凝集・沈降がみられるようになる。

[0024] 本発明は、このような事情に鑑み、保形性能、分散安定性、耐塩性に優れた化粧料組成物として有用な粘稠な組成物、および塩やイオン性界面活性剤等の共存下でも高い粘性を保持することができるゲル状組成物として有用な粘稠な組成物ならびに電解質やイオン性物質等の機能性添加剤の存在下でも

粘度が低下せず、経時的に安定なゲル形状を保ち、かつ、スプレーすることが可能な、スプレー用組成物として有用な粘稠な組成物の提供をその課題とする。

課題を解決するための手段

[0025] 上記の目的を達成するために、本発明の粘稠な組成物は、下記の（Ａ）、（Ａ′）および（Ａ″）成分から選ばれた一つの成分と（Ｂ）成分を含有するという構成を第１の要旨とする。

（Ａ）最大繊維径が１０００ｎｍ以下で、数平均繊維径が２～１００ｎｍのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、カルボキシル基の量が０．６～２．２ｍｍｏｌ／ｇである、セルロース繊維。

（Ａ′）最大繊維径が１０００ｎｍ以下で、数平均繊維径が２～１５０ｎｍのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性され、上記アルデヒド基を０．０８～０．３ｍｍｏｌ／ｇおよび上記カルボキシル基を０．６～２．０ｍｍｏｌ／ｇ有する、セルロース繊維。

（Ａ″）最大繊維径が１０００ｎｍ以下で、数平均繊維径が２～１５０ｎｍのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性され、上記カルボキシル基を０．６～２．０ｍｍｏｌ／ｇおよび上記アルデヒド基を０．０５～０．３ｍｍｏｌ／ｇ有する、セルロース繊維。

（Ｂ）水。

[0026] また、本発明は、第１の要旨である粘稠な組成物によって化粧料組成物を調製したときに、下記の（Ａ）成分に加えて（Ｂ）および（Ｃ）成分を含有するという構成を第２の要旨とする。

(A) 最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～100nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、カルボキシル基の量が0.6～2.2mmol/gである、セルロース繊維。

(B) 水。

(C) 機能性添加剤。

[0027] さらに、本発明は、第1の要旨である粘稠な組成物によってゲル状組成物を調製したときに、下記の(A')成分に加えて(B)成分を用いてなり、(A')成分の含有割合がゲル状組成物全体の0.3～5.0重量%の範囲になっている構成を第3の要旨とする。

(A') 最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性され、上記アルデヒド基を0.08～0.3mmol/gおよび上記カルボキシル基を0.6～2.0mmol/g有する、セルロース繊維。

(B) 水。

[0028] また、本発明は第1の要旨である粘稠な組成物によってスプレー用組成物を調製したときに、下記の(A'')成分に加えて(B)成分を含有し、(A'')成分のセルロース繊維の含有割合が0.1～3.0重量%であり、かつ、コーン・プレート型回転粘度計の測定による、 $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$ を含む速度領域において、20℃で測定した粘度の最大値($\eta_{\max}$)が $\eta_{\max} \geq 1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、最小値($\eta_{\min}$)が $\eta_{\min} \leq 1 \times 10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である構成を第4の要旨とする。

(A'') 最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が

選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性され、上記カルボキシル基を0.6～2.0 mmol/g および上記アルデヒド基を0.05～0.3 mmol/g 有する、セルロース繊維。

(B) 水。

[0029] [発明に至る経緯]

[0030] 本発明者らは、上記化粧料用、増粘剤・ゲル化剤用、スプレー用等に用いる有用なセルロース繊維を見いだすため、一連の研究を行った。そのなかで、まず、保形性能、分散安定性、耐塩性に優れた化粧料組成物を得るため、鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、最大繊維径が1000 nm以下で、数平均繊維径が2～100 nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、カルボキシル基の量が0.6～2.2 mmol/gである、微細なセルロース繊維(A)を突き止めた。そして、この特定の微細セルロース繊維を、液状分散媒体である水に分散した分散体を用いることにより、保形性能、分散安定性、耐塩性に優れた化粧料組成物として有用な粘稠な組成物が得られることを見いだした。

[0031] また、本発明者らは、粘稠な組成物の中でも特に塩やイオン性界面活性剤等の共存下でも高い粘性を保持することができるゲル状組成物として有用な粘稠な組成物を得るため、さらに鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、最大繊維径が1000 nm以下、かつ数平均繊維径が2～150 nmであり、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されてなる微細セルロース繊維に着目した。そして、上記アルデヒド基を0.08～0.3 mmol/g および上記カルボキシル基を0.6～2.0 mmol/g 有する特定の微細セルロース繊維(水不溶性のセルロース繊維)(A')を、液状分散媒体である水と組み合わせてなるゲル状組成物を突き止めた。このゲル状組成物について、上記特定のセルロース繊

維の好ましい含有量について実験を重ねたところ、特定のセルロース繊維の含有量がゲル状組成物全体の0.3～5.0重量%の範囲である場合に、所期の目的を達成できることを見いだした。

[0032] さらにまた、本発明者らは、粘稠な組成物のうちスプレー用組成物に関し、本発明者らが開発した特殊な微細セルロース繊維を、スプレー用組成物の材料として用いることを想起した。この微細セルロース繊維（A''）は、最大繊維径が1000nm以下、数平均繊維径が2～150nmであり、分散媒体である水中でセルロース繊維の沈降を生じず、流動性を保持したまま透明のゲル状となるが、スプレーする際には、そのスプレー圧により直ちに液化するため、良好にスプレー塗布することができる。また、このセルロースは、I型結晶構造を有する天然由来のセルロース固体原料を表面酸化し微細化した繊維であり、スプレー塗布された母液滴は、再度ゲル化するため、定着性も良好であり、噴霧むらも生じにくく、母液滴の垂直面や傾斜面での液だれが発生しないといった特性を示す。さらに、そのセルロースの水酸基の一部（セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基）が、選択的に酸化されることによりカルボキシル基やアルデヒド基といった官能基となっており、この官能基量が特定の範囲に設定されているため、上記セルロースを少量添加するだけで、高粘度化を達成することができ、効率的にゲル状態を保つことができ、それとともに、電解質やイオン性物質の存在下であっても、分離や離水などを起こさずに、高い粘度でゲル状態を保つことから、所期の目的が達成できることを見いだした。

発明の効果

[0033] このように、本発明の粘稠な組成物は、上記（A）、（A'）、（A''）のような特殊なセルロース繊維を用いている。そして、それを、化粧品組成物として用いるときには、上記（A）成分のセルロース繊維と、（B）の水と、（C）の離水原料等の機能性添加剤とを組み合わせることにより保形性能や分散安定性に優れるとともに、化粧品として要求される性状と性能を満足する耐塩性にも優れた化粧品組成物が得られる。また、上記特定のセルロ

ース繊維（Ａ）が極めて微細であるため、皮膚に塗布した際のべたつき感、ざらつき感もなく、使用感に優れている。また、この化粧料組成物は、５０℃以上の高温においても粘度低下が起こらず、温度安定性にも優れている。

[0034] さらに、上記のようにセルロース繊維表面上のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が選択的にアルデヒド基およびカルボキシル基に酸化されたセルロース繊維を用いるため、この化粧料組成物は、従来のセルロース微粒子からは得られなかった塗布時の表面の滑らかさ、水溶性高分子特有のべとつき感のなさを容易に付与することができるようになる。また、従来のセルロース微粒子や水溶性高分子を用いた場合では困難であった、塩類を含有する化粧料組成物を増粘、分散安定させることが可能となり、耐塩性が向上する。

[0035] そして、上記（Ａ）成分のセルロース繊維が、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン（ＴＥＭＰＯ）等のＮ－オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いてセルロース繊維の水酸基の一部をアルデヒド基およびカルボキシル基に酸化されたものであると、数平均繊維径が２～１００ｎｍである微細なセルロース繊維を容易に得ることができるようになり、化粧料組成物の製造が容易になる。

[0036] また、本発明の粘稠な組成物をゲル状組成物として用いる場合には、上記特殊なセルロース繊維のうち、上記（Ａ′）のセルロース繊維と（Ｂ）の水とを組み合わせる。このようにしてなるゲル状組成物は、上記（Ａ′）の微細セルロース繊維の含有量が、ゲル状組成物全体の０．３～５．０重量％の範囲であるため、塩やイオン性界面活性剤等の共存下でも高粘度で、分離や離水等を起こさずにゲル状態を保つことができる。また、本発明に係るゲル状組成物は、曳糸性もなく、各種の機能性添加剤と混合しやすい等、使い勝手に優れている。

[0037] また、このゲル状組成物は、高温環境下でも十分に粘度を保持することができるため、例えば、車内温度が７０℃以上の高温になるような用途（自動車用の芳香剤、脱臭剤、消臭剤等）に用いることも可能である。なお、ゼラチン、アガロース等の天然多糖類ゲル化剤は、高温下ではゲル→ゾル転移を

起こし、ゲルとしての粘度を保持することができないため、このような用途には不向きである。

[0038] そして、上記特定のセルロース繊維および水（液状分散媒体）を用いてなる上記ゲル状組成物は、無機塩類、界面活性剤等の機能性添加剤との配合性にも富んでいることから、芳香剤等のトイレタリー用品ゲル基材として広く好適に利用することができる。

[0039] また、上記（A'）成分のセルロース繊維が、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて、セルロース繊維の水酸基の一部をカルボキシル基およびアルデヒド基に酸化されたものであると、共酸化剤の使用量および酸化時間を調整することにより、上記酸化され変性された官能基を特定の範囲に調整することができ、ゲル状組成物としてより良好な結果を得ることができるようになる。

[0040] また、本発明の粘稠な組成物をスプレー用組成物として用いるときには、上記（A''）の特殊なセルロース繊維と（B）の水とを組み合わせる。このようにしてなるスプレー用組成物は、電解質やイオン性物質等の機能性添加剤を含んでいても、経時的に安定なゲル状態を保つことができるため、その用途において必要とされる各種の機能性添加剤を、何ら支障なく配合することができる。また、このスプレー用組成物は、その必須成分のみで構成されたものは透明であり、しかも、スプレーする際には、そのスプレー圧により直ちに液化するため、良好にスプレー塗布することができる。そして、このようにスプレー塗布された母液滴は、再度ゲル化するため、定着性も良好であり、噴霧むらも生じにくく、母液滴の垂直面や傾斜面での液だれが発生しない。また、このスプレー用組成物により形成された塗膜は、乾燥しても粉吹きを生じない。

[0041] そして、このスプレー用組成物は、上記特殊なセルロース繊維の含有割合が0.1～3.0重量%であり、かつ、コーン・プレート型回転粘度計の測定による、 $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$ を含む速度領域において、 20°C で測定した粘度の最大値（ η_{max} ）が、 $\eta_{\text{max}} \geq 1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるこ

とから、液だれが発生せずに、良好なスプレー塗布が可能となる。また、この組成物は、上記粘度の最小値 ($\eta_{\min}$) が $\eta_{\min} \leq 1 \times 10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることから、微細な母液滴としてスプレーされ、むらが生じない。

[0042] また、上記特殊なセルロース繊維 (A'') が、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたものであると、そのセルロース繊維のカルボキシル基量やアルデヒド基量を、好適な範囲となるよう容易に設定することができ、スプレー用組成物として、より良好な結果を得ることができる。

[0043] そして、上記スプレー用組成物を収容してなるスプレー噴霧装置は、上記のような本発明のスプレー用組成物の特有の効果を、より有効に発揮することができる。

発明を実施するための形態

[0044] つぎに、本発明の粘稠な組成物について具体的に化粧料組成物、ゲル状組成物およびスプレー用組成物に項を分けて説明する。

[0045] [化粧料組成物]

まず、化粧料組成物の形態を詳しく説明する。

[0046] 本発明に係る化粧料組成物は、特定のセルロース繊維 (A成分) と、水 (B成分) と、機能性添加剤 (C成分) とを用いてなるものである。

[0047] ここで、本発明に係る化粧料組成物は、最大繊維径が 1000 nm 以下で、数平均繊維径が $2 \sim 100 \text{ nm}$ のセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロース I 型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットの C 6 位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、カルボキシル基の量が $0.6 \sim 2.2 \text{ mmol/g}$ である、微細なセルロース繊維 (A成分) を用いることが特徴である。これは、上記セルロース繊維が、I 型結晶構造を有する天然由来のセルロース固体原料を表面酸化し微細化した繊維であることを意味する。すなわち、天然セルロースの生合成の過程においては、ほぼ例外なくマイクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーがまず形成され、これらが多束化して高次な固体構造を構成するが、上記マイクロフィブリル間の強い凝集力の原動となっ

ている表面間の水素結合を弱めるために、その水酸基の一部が酸化され、アルデヒド基およびカルボキシル基に変換されているものである。

[0048] ここで、上記特定のセルロース繊維（A成分）を構成するセルロースがI型結晶構造を有することは、例えば、広角X線回折像測定により得られる回折プロファイルにおいて、 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と、 $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の2つの位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。

[0049] また、上記特定のセルロース繊維（A成分）は、最大繊維径が 1000 nm 以下で、かつ数平均繊維径が $2 \sim 100\text{ nm}$ であり、分散安定性の点から、好ましくは数平均繊維径が $3 \sim 80\text{ nm}$ である。すなわち、上記数平均繊維径が 2 nm 未満であると、本質的に分散媒体に溶解してしまい、逆に上記数平均繊維径が 100 nm を超えると、セルロース繊維が沈降してしまい、セルロース繊維を配合することによる機能性を発現することができないからである。また、同様に、上記最大繊維径が 1000 nm を超えると、セルロース繊維が沈降してしまい、セルロース繊維を配合することによる機能性を発現することができないからである。

[0050] 上記特定のセルロース繊維（A成分）の数平均繊維径・最大繊維径は、例えば、つぎのようにして測定することができる。すなわち、セルロース繊維に水を加え、セルロースの固形分を1重量%とする。これを、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、回転速度 $15,000\text{ rpm}$ 以上の能力を有するブレンダー等を用いて、分散させた後、凍結乾燥により試料を調製する。これを走査型電子顕微鏡（SEM）等により観察し、得られた画像からセルロース繊維の数平均繊維径・最大繊維径を測定・算出することができる。

[0051] そして、上記特定のセルロース繊維（A成分）は、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、カルボキシル基の量が $0.6 \sim 2.2\text{ mmol/g}$ となる。さらに、保形性能、分散安定性の点から、特に好まし

くは0.6～2.0 mmol/gの範囲である。すなわち、上記カルボキシル基量が0.6 mmol/g未満であると、セルロース繊維の分散安定性に乏しく、沈降を生じる場合があり、逆に上記カルボキシル基量が2.2 mmol/gを超えると、水溶性が強くなりべたついた使用感を与える傾向がみられるからである。

[0052] 上記特定のセルロース繊維（A成分）のカルボキシル基量の測定は、例えば、電位差滴定により行うことができる。すなわち、乾燥させたセルロース繊維を水に分散させ、0.01 Nの塩化ナトリウム水溶液を加えて、十分に攪拌してセルロース繊維を分散させる。つぎに、0.1 Nの塩酸溶液をpH 2.5～3.0になるまで加え、0.04 Nの水酸化ナトリウム水溶液を毎分0.1 mlの速度で滴下し、得られたpH曲線から過剰の塩酸の中和点と、このセルロース繊維由来のカルボキシル基の中和点との差から、カルボキシル基量を算出することができる。

[0053] なお、カルボキシル基量の調整は、後述するように、セルロース繊維の酸化工程で用いる共酸化剤の添加量や反応時間を制御することにより行うことができる。

[0054] 本発明における上記特定のセルロース繊維（A成分）は、セルロース繊維表面上のグルコースユニットのC6位の水酸基のみが選択的にアルデヒド基およびカルボキシル基に酸化されている。このセルロース繊維表面上のグルコースユニットのC6位の水酸基のみが選択的にアルデヒド基およびカルボキシル基に酸化されているかどうかは、例えば、¹³C-NMRチャートにより確認することができる。すなわち、酸化前のセルロースの¹³C-NMRチャートで確認できるグルコース単位の1級水酸基のC6位に相当する62 ppmのピークが、酸化反応後は消失し、代わりに178 ppmにカルボキシル基に由来するピークが現れる。このようにして、グルコース単位のC6位水酸基のみがアルデヒド基およびカルボキシル基に酸化されていることを確認することができる。

[0055] つぎに、本発明に係る化粧料組成物には、上記特定のセルロース繊維（A

成分)とともに、水(B成分)が用いられる。

[0056] 本発明に係る化粧料組成物には、上記特定のセルロース繊維(A成分)および水(B成分)に加えて、さらに機能性添加剤(C成分)が用いられる。上記機能性添加剤(C成分)としては、例えば、下記に示す油性原料、界面活性剤、アルコール類、機能性成分等が用いられ、これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。そして、これらA～C成分を配合することにより化粧料組成物となる。

[0057] [油性原料]

上記油性原料としては、例えば、ホホバ油、マカデミアナッツ油、アボガド油、月見草油、ミンク油、ナタネ油、ヒマシ油、ヒマワリ油、トウモロコシ油、カカオ油、ヤシ油、コメヌカ油、オリーブ油、アーモンド油、ごま油、サフラワー油、大豆油、椿油、パーシク油、綿花油、モクロウ、パーム油、パーム核油、卵黄油、ラノリン、スクワレン等の天然動植物油脂類；合成トリグリセライド、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、イソパラフィン等の炭化水素類；カルナバウロウ、パラフィンワックス、鯨ロウ、ミツロウ、キャンデリラワックス、ラノリン等のワックス類；セタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水添ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルドデカノール等の高級アルコール類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸、オキシステアリン酸、ウンデシレン酸、ラノリン脂肪酸、硬質ラノリン脂肪酸、軟質ラノリン脂肪酸等の高級脂肪酸類；コレステリルーオクチルドデシルーベヘニル等のコレステロールおよびその誘導体；イソプロピルミリスチン酸、イソプロピルパルミチン酸、イソプロピルステアリン酸、2-エチルヘキサン酸グリセロール、ブチルステアリン酸等のエステル類；ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンペンタエリトリールエーテル、ポリオ

キシプロピレンブチルエーテル、リノール酸エチル等の極性オイル等があげられる。また、上記油性原料としては、例えば、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、カルビノール変性シリコーン、メタクリル変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン、フェノール変性シリコーン、片末端反応性シリコーン、異種官能基変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、メチルスチリル変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、親水性特殊変性シリコーン、高級アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸含有シリコーン、フッ素変性シリコーン等があげられ、より具体的には、シリコーン樹脂、メチルフェニルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、メチルシクロポリシロキサン、オクタンメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ポリオキシエチレンーメチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシプロピレンーメチルポリシロキサン共重合体、ポリ（オキシエチレンーオキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体、メチルハイドロゲンポリシロキサン、テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、ステアロキシメチルポリシロキサン、セトキシメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサンエマルジョン、高重合メチルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、架橋型メチルポリシロキサン、架橋型メチルフェニルポリシロキサン、架橋型メチルフェニルポリシロキサン、架橋型メチルフェニルポリシロキサン等の各種誘導体を含むシリコーン類等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0058] 〔界面活性剤〕

上記界面活性剤としては、例えば、プロピレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、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フィトステロール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合体、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸（塩）等の非イオン界面活性剤やアルキル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のアニオン界面活性剤；塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム等のカチオン界面活性剤；レシチン、ラノリン、コレステロール、サポニン等の界面活性能を有する天然物；スルホコハク酸エステル類やエチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体等のような低刺激性界面活性剤；ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等の両性界面活性剤等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0059] 〔アルコール類〕

上記アルコールとしては、例えば、水に可溶なエタノール、イソプロパノール等の水溶性アルコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の水溶性多価アルコール、およびこれらの混合物等があげられる。

[0060] 〔機能性成分〕

上記機能性成分としては、例えば、パラアミノ安息香酸およびその誘導体、ホモメチルー7N-アセチルアラントイラニレート、ブチルメトキシベンゾイルメタン、ジーパラメトキシケイ皮酸-モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル、オクチルシンナメート等のパラメトキシケイ皮酸誘導体、アミノサリシレート等のサリチル酸誘導体、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノリン誘導体、ジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリンプロピオン酸エチルヘキシル、酢酸液状ラノリン、コガネバナ根抽出エキ

ス、トリアニリノー p-カルボエチルヘキシルオキシトリアジン等の紫外線吸収剤；アルブチン、コウジ酸、リン酸アスコルビン酸マグネシウム等のアスコルビン酸およびその誘導体、グルタチオン、甘草エキス、チョウジエキス、茶抽出物、アスタキサンチン、牛胎盤エキス、トコフェロールおよびその誘導体、トラネキサム酸およびその塩、アズレン、 γ -ヒドロキシ酪酸等の美白成分；マルチトール、ソルビトール、グリセリン、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリコール等の多価アルコール、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、酪酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム等の有機酸およびその塩、ヒアルロン酸ナトリウム等のヒアルロン酸およびその塩、酵母および酵母抽出液の加水分解物、酵母培養液、乳酸菌培養液等の醗酵代謝産物、コラーゲン、エラスチン、ケラチン、セリシン等の水溶性タンパク、コラーゲン加水分解物、カゼイン加水分解物、シルク加水分解物、ポリアスパラギン酸ナトリウム等のペプチド類およびその塩、トレハロース、キシロビオース、マルトース、ショ糖、ブドウ糖、植物性粘質多糖類の糖類、多糖類およびその誘導体、水溶性キチン、キトサン、ペクチン、コンドロイチン硫酸およびその塩等のグリコサミノグリカンおよびその塩、グリシン、セリン、スレオニン、アラニン、アスパラギン酸、チロシン、バリン、ロイシン、アルギニン、グルタミン、プロリン酸等のアミノ酸、アミノカルボニル反応物等の糖アミノ酸化合物、アロエ、マロニエ等の植物抽出液、トリメチルグリシン、尿素、尿酸、アンモニア、レシチン、ラノリン、スクワラン、スクワレン、グルコサミン、クレアチニン、DNA、RNA等の核酸関連物質等の保湿剤；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、メチルデンプン、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸、メチルセルロース、ヒドロキ

シエチルセルロース、アラビアガム、キサンタンガム、カラギーナン、ガラクトタン、ペクチン、マンナン、デンプン、デキストラン、サクシノグルカン、カードラン、ヒアルロン酸、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン、メトキシエチレン無水マレイン酸共重合体、両性メタクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジニウム、ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、シリコーンレジジン、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ジステアリン酸ポリエチレングリコール等の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ジオレイン酸メチルグルコシド等のポリオキシエチレン脂肪酸エステルメチルグリコシド、テトラデセンシルホン酸等の増粘剤；エチレンジアミン四酢酸およびその塩類、リン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルコン酸、ポリリン酸塩類、メタリン酸塩類等の金属イオン封鎖剤；エタノール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール等の有機溶剤、ブチルヒドロキソトルエン、トコフェロール、フィチン酸等の酸化防止剤；安息香酸およびその塩、パラオキシ安息香酸アルキルエステル（エチルパラベン、ブチルパラベン等）およびその塩、デヒドロ酢酸およびその塩類、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、ホウ酸、レゾルシン、トリブロムサラン、オクトフェニルフェノール、グルコン酸クロルヘキシジン、チラム、感光素201号、フェノキシエタノール、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゾトニウム、ハロカルバン、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニド、酢酸トコフェロール、ジンクピリチオン、ヒノキチオール、フェノール、イソプロピルメチルフェノール、2, 4, 4-トリクロロ-2-ヒドロキシフェノール、ヘキサクロロフェン等の抗菌、防腐剤；クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、アジピン酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、マレイン酸等の有機酸；ビタミンAおよびその誘導体；ビタミンB₆ 塩酸塩、ビタミンB₆ トリパルミテート、ビタミンB₆ ジオクタノエート、ビタミンB₂ およびその誘導体等のビタミンB類；アスコルビン酸、アスコルビン酸硫酸エステル、アスコルビン酸リン酸エステル等のビタミンC類、 α -トコフェロール、 β -トコフ

エロール、 γ -トコフェロール等のビタミンE類、ビタミンD類、ビタミンH、パントテン酸等のビタミン類、ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジル、 γ -オリザノール、アラントイン、グリチルチン酸（塩）、グリチルレチン酸およびその誘導体、ヒノキチオール、ムシジン、ビスボロール、ユーカリプトル、チモールイソシトル、サポニン類（キラヤサポニン、アズキサポニン、ヘチマサポニン等）、トラネキサム酸、パントテルエチルエーテル、エチニルエストラジオール、セファランジン、プラセンタエキス、センブリエキス、セファランチン、ビタミンEおよびその誘導体、ガンマーオリザノール等の血行促進剤、トウガラシチンキ、ショウキョウチンキ、カンタリスチンキ、ニコチン酸ベンジルエステル等の局所刺激剤、アミノ酸等の栄養剤、グリチルレチン酸、グリチルリチン酸誘導体、塩化カルプロニウム、ノニル酸ワニルアミド、アラントイン、アズレン、アミノカプロン酸、ヒドロコルチゾン等の抗炎症剤、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、アラントインヒドロキシアルミニウム、塩化アルミニウム、スルホ石炭酸亜鉛、タンニン酸等の収斂剤、メントール、カンフル等の清涼剤、抗ヒスタミン剤、高分子シリコーン、環状シリコーン等のシリコン系物質、BHA、BHT、没食子酸、NDGA等の酸化防止剤等の各種薬剤；サッカロマイセス等の酵母、糸状菌、バクテリア、牛胎盤、人胎盤、人せい帯、酵母、コラーゲン、牛乳由来タンパク、小麦、大豆、牛血液、豚血液、鶏冠、カミツレ、きゅうり、米、シアバター、シラカバ、茶、トマト、にんにく、ハマメリス、バラ、ヘチマ、ホップ、桃、杏、レモン、キウイ、どくだみ、トウガラシ、クララ、ギシギシ、コウホネ、セージ、ノコギリ草、ゼニアオイ、センキュウ、センブリ、タイム、トウキ、トウヒ、バーチ、スギナ、マロニエ、ユキノシタ、アルニカ、ユリ、ヨモギ、シャクヤク、アロエ、アロエベラ、オウゴン、オウバク、コウカ、ベニバナ、サンシン、シコン、タイソウ、チンピ、ニンジン、ヨクイニン、ハトムギ、クチナシ、サワラ等の動植物、微生物およびその一部から有機溶媒、アルコール、多価アルコール、水、水性アルコール等で抽出または加水分解して得た天然エキス；色素類；炭酸カルシウム、タルク、カオリ

ン、マイカ、イオウ、ラウロイルリジン、微粒子シリカ、二酸化チタン、二酸化亜鉛、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、ナイロン12粉末、ポリメチルメタクリレート粉末、ポリエチレン粉末、ポリスチレン粉末等の粉末成分；カチオン化セルロース、カルボキシビニルポリマー、カルボニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、キサンタンガム、ヒドロキシエチルセルロース等の高分子添加剤；香料類；キレート剤；トリエタノールアミンや水酸化カリウム、ホウ砂等のアルカリ；酸化防止剤等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0061] 本発明に係る化粧料組成物に使用されるセルロース繊維（A成分）は、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、まず、針葉樹パルプ等の天然セルロースを、水に分散させてスラリー状としたものに、臭化ナトリウム、N-オキシラジカル触媒を加え、充分攪拌して分散・溶解させる。つぎに、次亜塩素酸水溶液等の共酸化剤を加え、pH10.5を保持するように0.5N水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながらpH変化が見られなくなるまで反応を行なう。上記反応により得られたスラリーは未反応原料、触媒等を除去するために、水洗、濾過を行なうことにより精製し目的物とする、繊維表面が酸化された特定のセルロース繊維（A成分）の水分散体を得ることができる。なお、化粧料組成物としてより高い透明性が求められる場合、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー等の強力な分散力を有する分散装置を用いて処理することにより良好な透明性を持つ組成物を得ることができる。

[0062] 上記N-オキシラジカル触媒としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシラジカル（TEMPO）、4-アセトアミド-TEMPO等があげられる。上記N-オキシラジカル触媒の添加は、触媒量で充分であり、好ましくは0.1~4mmol/l、さらに好ましくは0.2~2mmol/lの範囲で反応水溶液に添加する。

[0063] また、上記共酸化剤としては、例えば、次亜ハロゲン酸またはその塩、亜ハロゲン酸またはその塩、過ハロゲン酸またはその塩、過酸化水素、過有機

酸等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、次亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウム等のアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩が好ましい。そして、上記次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合は、臭化ナトリウム等の臭化アルカリ金属の存在下で反応を進めることが、反応速度の点において好ましい。上記臭化アルカリ金属の添加量は、上記N-オキシラジカル触媒に対して約1～40倍モル量、好ましくは約10～20倍モル量である。

[0064] 本発明に係る化粧料組成物は、上記のようにして得られたセルロース繊維（A成分）の水分散体に、化粧品用途として用いられる機能性添加剤（C成分）、すなわち、油性原料、界面活性剤、アルコール類、機能性成分等の機能性添加剤を適宜に配合し、混合処理することにより調製することができる。上記混合処理には、例えば、真空ホモミキサー、ディスパー、プロペラミキサー、ニーダー等の各種混練器、各種粉砕機、ブレンダー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ペブルミル、ビーズミル粉砕機、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー等を用いることができる。

[0065] 本発明に係る化粧料組成物における特定のセルロース繊維（A成分）の配合量は、求める機能により異なるが、通常、0.01～6.0重量%の範囲であり、使用感の点からは、0.1～2.0重量%の範囲が好ましい。また、上記油性原料、界面活性剤もしくは機能性成分の配合量は、化粧料の用途に応じて適量用いられる。なお、上記セルロース繊維（A成分）の濃度、各成分の配合量、混合時の分散化処理条件を変更することにより、所望の性状の化粧料組成物を調製することができる。

[0066] このようにして得られる本発明に係る化粧料組成物は、例えば、化粧水、乳液、コールドクリーム、バニシングクリーム、マッサージクリーム、エモリエントクリーム、クレンジングクリーム、美容液、パック、ファンデーション、サンスクリーン化粧料、サンタン化粧料、モイスチャークリーム、ハンドクリーム、美白乳液、各種ローション等の皮膚用化粧料、シャンプー、リンス、ヘアコンディショナー、リンスインシャンプー、ヘアスタイリング

剤（ヘアフォーム、ジェル状整髪料等）、ヘアトリートメント剤（ヘアクリーム、トリートメントローション等）、染毛剤やローションタイプの育毛剤あるいは養毛剤等の毛髪用化粧品、さらにはハンドクリーナーのような洗浄剤、プレシェーブローション、アフターシェーブローション、芳香剤や歯磨剤、軟膏、貼布剤等の用途に用いることができる。

[0067] [ゲル状組成物]

つぎに、ゲル状組成物について説明する。

[0068] 本発明に係るゲル状組成物は、特定のセルロース繊維（A' 成分）と、水（B成分）とを用いてなるものである。

[0069] 本発明に係るゲル状組成物では、上記特定のセルロース繊維（A' 成分）の含有量が、ゲル状組成物全体の0.3～5.0重量%に設定されており、好ましくは0.5～3.0重量%の範囲である。すなわち、上記A' 成分の含有量が上記範囲内であると、塩やイオン性界面活性剤等の共存下でも、高い粘性を保持することができる。これに対し、上記A' 成分の含有量が0.3重量%未満であると、機能性添加剤を配合した時にゲル状にならず流動性を示し、逆に上記A' 成分の含有量が5.0重量%を超えると、非常に高粘度となり分散工程において微細化処理が不可能であり、マクロ的に均質なゲル状組成物とならないため実質的にゲル状組成物を得ることができないからである。

[0070] 本発明に係るゲル状組成物に用いる上記特定の微細セルロース繊維（A' 成分）は、前記化粧品組成物に用いる微細セルロース繊維と同様、セルロース繊維の水酸基の一部がカルボキシル基およびアルデヒド基に酸化されているセルロース繊維であって、最大繊維径が1000nm以下である。しかし、数平均繊維径は、2～150nmであり、好ましくは最大繊維径が500nm以下、かつ数平均繊維径が2～100nmであり、特に好ましくは最大繊維径が30nm以下、かつ数平均繊維径が2～10nmである。すなわち、最大繊維径が1000nmを超えるか、もしくは数平均繊維径が150nmを超えるセルロース繊維を用いると、セルロース繊維が沈降し流動性を保

持したままで、ゲル状とはならないからである。

[0071] ここで、上記最大繊維径および数平均繊維径の解析は、前記化粧料組成物の項で述べたと同様に行うことができる。具体的には、例えば、つぎのようにして行うことができる。すなわち、固形分率で0.05～0.1重量%の微細セルロースの水分散体を調製し、その分散体を、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、透過型電子顕微鏡（TEM）の観察用試料とする。なお、本発明外の大きな繊維径の繊維を含む場合には、ガラス上へキャストした表面の走査型電子顕微鏡（SEM）像を観察してもよい。そして、構成する繊維の大きさに応じて5000倍、10000倍あるいは50000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。その際に、得られた画像内に縦横任意の画像幅の軸を想定し、その軸に対し、20本以上の繊維が交差するよう、試料および観察条件（倍率等）を調節する。そして、この条件を満たす観察画像を得た後、この画像に対し、1枚の画像当たり縦横2本ずつの無作為な軸を引き、軸に交錯する繊維の繊維径を目視で読み取っていく。このようにして、最低3枚の重複しない表面部分の画像を、電子顕微鏡で撮影し、各々2つの軸に交錯する繊維の繊維径の値を読み取る（したがって、最低20本 $\times$ 2 $\times$ 3=120本の繊維径の情報が得られる）。このようにして得られた繊維径のデータにより、最大繊維径および数平均繊維径を算出する。

[0072] つぎに、本発明に用いる上記特定のセルロース繊維（A'成分）のカルボキシル基とアルデヒド基の量について説明する。一般に、セルロースに存在するカルボキシル基とアルデヒド基の量の総和が多いと、より微小な繊維径として安定に存在し得るため好ましい。本発明においては、少量の添加量で高粘度化することができるという点から、上記特定のセルロース繊維（A'成分）における、上記アルデヒド基の量が0.08～0.3mmol/gで、かつ、上記カルボキシル基の量が0.6～2.0mmol/gの範囲に設定され、好ましくは上記アルデヒド基の量が0.10～0.25mmol/gで、かつ、上記カルボキシル基の量が0.8～1.6mmol/gの範囲

である。すなわち、上記カルボキシル基の量およびアルデヒド基の量を上記範囲に設定すると、上記特定のセルロース繊維（A' 成分）が凝集沈殿を起こすことなく安定してゲル中に存在するようになる。

[0073] なお、所望のカルボキシル基量、アルデヒド基量の調整は、後述するように、セルロース繊維の酸化工程で用いる共酸化剤の添加量や反応時間を制御することにより行うことができる。

[0074] ここで、上記カルボキシル基量の測定は、下記の方法で行うことができる。また、アルデヒド基量の測定は、以下のような電位差滴定により行うことができる。

[0075] [カルボキシル基量の測定]

乾燥重量を精秤したセルロース試料から 0.5～1 重量%スラリーを 60 ml 調製し、0.1 M の塩酸水溶液によって pH を約 2.5 とした後、0.05 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行う。測定は pH が約 11 になるまで続ける。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（V）から、下の式（1）に従い官能基量 1（カルボキシル基量）を求めることができる。

[0076] [数1]

$$\text{官能基量 1 (mmol/g)} = V \text{ (ml)} \times \frac{0.05}{\text{セルロースの質量 (g)}} \quad \dots (1)$$

[0077] [アルデヒド基量の測定]

上記セルロース試料を、酢酸で pH を 4～5 に調整した 2%亜塩素酸ナトリウム水溶液中でさらに 48 時間常温（25℃）で酸化し、上記式（1）に準じて官能基量 2 を測定する。そして、この酸化によって追加された官能基量（官能基量 2－官能基量 1）を算出し、アルデヒド基量とする。

[0078] そして、上記特定のセルロース繊維のセルロースにアルデヒド基あるいはカルボキシル基が導入されていることは、つぎのようにして確認することができる。すなわち、水分を完全に除去したサンプルにおいて、全反射式赤外

分光スペクトル（A T R）解析により、カルボニル基に起因する吸収（ 1608 cm^{-1} 付近）および酸型のカルボキシル基（C O O H）に起因する吸収（ 1730 cm^{-1} 付近）が存在することにより確認することができる。

[0079] つぎに、上記特定のセルロース繊維（A' 成分）は、前記化粧料組成物の場合と同様にして得ることができる。より詳しく説明すると、例えば、(1) 酸化反応工程、(2) 精製工程、(3) 分散工程（微細化処理工程）等を行うことにより得ることができる。以下、各工程を順に説明する。

[0080] (1) 酸化反応工程

天然セルロースと、N-オキシル化合物とを水（分散媒体）に分散させた後、共酸化剤を添加して、反応を開始する。反応中は0.5 Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを10～11に保ち、pHに変化が見られなくなった時点で反応終了と見なす。ここで、共酸化剤とは、直接的にセルロース水酸基を酸化する物質ではなく、酸化触媒として用いられるN-オキシル化合物を酸化する物質のことである。

[0081] 上記天然セルロースは、植物、動物、バクテリア産生ゲル等のセルロースの生合成系から単離した精製セルロースを意味する。より具体的には、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリントー、コットンリント等の綿系パルプ、麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプ、バクテリアセルロース（BC）、ホヤから単離されるセルロース、海草から単離されるセルロース等をあげることができる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。これらのなかでも、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリントー、コットンリント等の綿系パルプ、麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプが好ましい。上記天然セルロースは、叩解等の表面積を高める処理を施すと、反応効率を高めることができ、生産性を高めることができるため好ましい。また、上記天然セルロースとして、単離、精製の後、乾燥させない（ネバードライ）で保存していたものを使用すると、マイクロフィブリルの集束体が膨潤しやすい状態であるため、反応効率を高め、微細化処理後の数平均繊維径を小さくすることができるため好ましい。

- [0082] 上記反応における天然セルロースの分散媒体は水であり、反応水溶液中の天然セルロース濃度は、試薬（天然セルロース）の十分な拡散が可能な濃度であれば任意である。通常は、反応水溶液の重量に対して約5%以下であるが、機械的攪拌力の強い装置を使用することにより反応濃度を上げることができる。
- [0083] また、上記N-オキシル化合物としては、例えば、一般に酸化触媒として用いられるニトロキシラジカルを有する化合物があげられる。上記N-オキシル化合物は、水溶性の化合物が好ましく、なかでもピペリジニニトロキシオキシラジカルが好ましく、特に2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシラジカル（TEMPO）または4-アセトアミド-TEMPOが好ましい。上記N-オキシル化合物の添加は、触媒量で充分であり、好ましくは0.1~4 mmol/l、さらに好ましくは0.2~2 mmol/lの範囲で反応水溶液に添加する。
- [0084] 上記共酸化剤としては、例えば、次亜ハロゲン酸またはその塩、亜ハロゲン酸またはその塩、過ハロゲン酸またはその塩、過酸化水素、過有機酸等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、次亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウム等のアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩が好ましい。そして、上記次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合は、臭化ナトリウム等の臭化アルカリ金属の存在下で反応を進めることが、反応速度の点において好ましい。上記臭化アルカリ金属の添加量は、上記N-オキシル化合物に対して約1~40倍モル量、好ましくは約10~20倍モル量である。
- [0085] 上記反応水溶液のpHは約8~11の範囲で維持されることが好ましい。水溶液の温度は約4~40℃において任意であるが、反応は室温（25℃）で行うことが可能であり、特に温度の制御は必要としない。
- [0086] 目的とするカルボキシル基量、アルデヒド基量を得るために、酸化の程度を共酸化剤の添加量と反応時間により制御する。通常、反応時間は約5~120分、長くとも240分以内に完了する。

[0087] (2) 精製工程

つぎに、未反応の共酸化剤（次亜塩素酸等）や、各種副生成物等を除く目的で精製を行う。反応物繊維は通常、この段階ではナノファイバー単位までばらばらに分散しているわけではないため、通常の精製法、すなわち水洗とろ過を繰り返すことで高純度（99重量%以上）の反応物繊維と水の分散体とする。

[0088] 上記精製工程における精製方法は、遠心脱水を利用する方法（例えば、連続式デカンダー）のように、上述した目的を達成できる装置であればどのような装置を利用しても構わない。こうして得られる反応物繊維の水分散体は、絞った状態で固形分（セルロース）濃度としておよそ10重量%～50重量%の範囲にある。この後の分散工程を考慮すると、50重量%よりも高い固形分濃度とすると、分散に極めて高いエネルギーが必要となることから好ましくない。

[0089] (3) 分散工程（微細化処理工程）

上記精製工程にて得られる水を含浸した反応物繊維（水分散体）を、分散媒体中に分散させ分散処理を行う。処理に伴って粘度が上昇し、微細化処理されたセルロース繊維の分散体を得ることができる。その後、上記セルロース繊維の分散体を乾燥することによって、特定のセルロース繊維（A'成分）を得ることができる。なお、上記セルロース繊維の分散体を乾燥することなく、分散体の状態でゲル状組成物に用いても差し支えない。

[0090] そして、上記のようにして得られた特定のセルロース繊維（A'成分）の分散媒体には、水（B成分）が用いられる。

[0091] 上記分散工程で使用する分散機としては、高速回転下でのホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、超音波分散処理、ビーター、ディスク型レファイナー、コニカル型レファイナー、ダブルディスク型レファイナー、グラインダー等の強力で叩解能力のある装置を使用することにより、より効率的かつ高度なダウンサイジングが可能となり、経済的有利にゲル状組成物を得ることができる点で好ましい。なお、上記分散機としては、

例えば、スクリュウ型ミキサー、パドルミキサー、ディスパー型ミキサー、タービン型ミキサー等を用いても差し支えない。

[0092] 上記セルロース繊維の分散体の乾燥法としては、例えば、分散媒体が水である場合は、スプレードライ、凍結乾燥法等が用いられ、分散媒体が水と有機溶媒の混合溶液である場合は、ドラムドライヤーによる乾燥法、スプレードライヤーによる噴霧乾燥法等が用いられる。

[0093] なお、本発明に係るゲル状組成物には、上記特定のセルロース繊維（A'成分）および水（B成分）とともに、機能性添加剤（C'成分）を用いることも可能である。上記機能性添加剤（C'成分）としては、例えば、無機塩類、有機塩類、界面活性剤、オイル類、保湿剤、防腐剤、有機微粒子、無機微粒子、消臭剤、香料、有機溶媒等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0094] 上記無機塩類としては、水（B成分）に溶解・分散できるものが好ましく、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属と、ハロゲン化水素、硫酸、炭酸等からなる塩類があげられ、具体的には、 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2CO_3 等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0095] 上記有機塩類としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の水酸化物や、有機アミンと分子中に存在するカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等を中和することにより実質的に水溶性、水分散性を示す物質であれば特に限定することなく用いられる。

[0096] 上記界面活性剤としては、水（B成分）に溶解・分散できるものが好ましく、例えば、アルキルスルホコハク酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸エステル塩等のスルホン酸系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル等のリン酸エステル系界面活性剤、高級アルコールのアルキレンオキサイド付加物、アルキルアリールフエノールのアルキレンオキサイド付加物等の非イオン系界面活性剤等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

- [0097] 上記オイル類としては、例えば、メチルポリシロキサン、シリコーンポリエーテルコポリマー等のシリコンオイル、オリーブ油、ひまし油等の植物油、動物油、ラノリン、流動パラフィン、スクワラン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0098] 上記保湿剤としては、例えば、ヒアルロン酸、グリセリン、1, 3-ブチレングリコール、ソルビトール、ジプロピレングリコール等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0099] 上記有機微粒子としては、例えば、スチレン-ブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン、ウレタンエマルジョン等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0100] 上記無機微粒子としては、例えば、酸化チタン、シリカ化合物、カーボンブラック等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0101] 上記防腐剤としては、例えば、メチルパラベン、エチルパラベン等があげられ、単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0102] 上記消臭剤・香料としては、例えば、Dリモネン、デシルアルデヒド、メントン、プレゴン、オイゲノール、シンナムアルデヒド、ベンズアルデヒド、メントール、ペパーミント油、レモン油、オレンジ油、植物（例えば、カタバミ、ドクダミ、ツガ、イチヨウ、クロマツ、カラマツ、アカマツ、キリ、ヒイラギモクセイ、ライラック、キンモクセイ、フキ、ツワブキ、レンギョウ等）の各器官から水、親水性有機溶剤で抽出された消臭有効成分等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0103] 上記有機溶媒としては、例えば、水に可溶するアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、グリセリン等）、エーテル類（エチレングリコールジメチルエーテル、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチ

ルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド等があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0104] また、上記機能性添加剤（C' 成分）の配合量は、機能性添加剤が目的とする効果を発現するために必要な配合量で用いることが好ましく、特に限定されるものではない。

[0105] 本発明に係るゲル状組成物は、例えば、上記特定のセルロース繊維（A' 成分）および水（B 成分）とともに、必要に応じて機能性添加剤（C' 成分）を適宜配合し、これらを混合処理等することにより得ることができる。

[0106] 上記混合処理としては、例えば、真空ホモミキサー、ディスパー、プロペラミキサー、ニーダー等の各種混練器、各種粉碎機、ブレンダー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ペブルミル、ビーズミル粉碎機、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー等を用いた混合処理があげられる。

[0107] このようにして得られる本発明に係るゲル状組成物の粘度は、 $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、特に好ましくは $30 \sim 150 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲である。

[0108] なお、上記粘度は、例えば、BH型粘度計（No. 4 ローター）等を用いて測定することができる。

[0109] ここで、上記水（B 成分）の配合量は、前記特定のセルロース繊維（A' 成分）の含有量が、ゲル状組成物全体の $0.1 \sim 5.0$ 重量%になるような範囲で用いられる。すなわち、本発明に係るゲル状組成物が、上記特定のセルロース繊維（A' 成分）と、上記水（B 成分）とのみからなる場合は、水（B 成分）の配合量は、組成物全体から特定のセルロース繊維（A' 成分）の含有量（ $0.1 \sim 5.0$ 重量%）を除いた残量（ 95 重量% ~ 99.9 重量%）が、水（B 成分）の配合量となる。また、本発明に係るゲル状組成物が、上記特定のセルロース繊維（A' 成分）および水（B 成分）以外に、機能性添加剤（C' 成分）等を含有する場合には、組成物全体から特定のセルロース繊維（A' 成分）の含有量（ $0.1 \sim 5.0$ 重量%）と、機能性添加剤（C' 成分）等含有量を除いた残量が、水（B 成分）の配合量となる。

[0110] [スプレー用組成物]

つぎに、スプレー用組成物について説明する。

[0111] 本発明に係るスプレー用組成物は、下記の（A''）および（B）成分とを用いてなるものであって、（A''）成分のセルロース繊維の含有割合が0.1～3.0重量%であり、かつ、コーン・プレート型回転粘度計の測定による、 $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$ を含む速度領域において、20℃で測定した粘度の最大値（ $\eta_{\max}$ ）が $\eta_{\max} \geq 1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、最小値（ $\eta_{\min}$ ）が $\eta_{\min} \leq 1 \times 10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

（A''）最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性され、上記カルボキシル基を0.6～2.0mmol/gおよび上記アルデヒド基を0.05～0.3mmol/g有する、セルロース繊維。

（B）水。

[0112] 上記（A''）成分の微細セルロース繊維は、前記化粧料組成物およびゲル状組成物のときと同様、その最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～150nmである。好ましくは、最大繊維径が500nm以下かつ数平均繊維径が2～100nm、さらに好ましくは最大繊維径が30nm以下かつ数平均繊維径が2～10nmのセルロース繊維である。すなわち、上記セルロース繊維の最大繊維径が1000nmより大きく、かつ数平均繊維径が150nmより大きいものを用いた場合には、セルロース繊維が沈降するため、均一なゲル状とはならないからである。

[0113] ここで、上記セルロース繊維における最大繊維径および数平均繊維径の解析は、ゲル状組成物のそれと同様にして行うことができる。すなわち、固形分率で0.05重量～0.1重量%の微細セルロースの水分散体を調製し、その分散体を、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、透過型電子顕微鏡（TEM）の観察用試料とする。また、本発明外の、大

きな繊維径の繊維を含む場合には、ガラス上へキャストした表面の走査型電子顕微鏡（SEM）像を観察してもよい。そして、構成する繊維の大きさに応じて5000倍、10000倍あるいは50000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。その際に、得られた画像内に縦横任意の画像幅の軸を想定し、その軸に対し、20本以上の繊維が交差するよう、試料および観察条件（倍率等）を調節する。そして、この条件を満たす観察画像を得た後、この画像に対し、1枚の画像当たり縦横2本ずつの無作為な軸を引き、軸に交錯する繊維の繊維径を目視で読み取っていく。このようにして、最低3枚の重複しない表面部分の画像を、電子顕微鏡で撮影し、各々2つの軸に交錯する繊維の繊維径の値を読み取る（したがって、最低20本 $\times$ 2 $\times$ 3=120本の繊維径の情報が得られる）。このようにして得られた繊維径のデータにより、最大繊維径および数平均繊維径を求める。

[0114] また、上記（A''）成分のセルロース繊維を構成するセルロースは、セルロースⅠ型結晶構造を有するとともに、そのセルロースの水酸基の一部（セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基）が、選択的に酸化され、カルボキシル基やアルデヒド基となっている。これは、上記（A''）成分のセルロース繊維が、Ⅰ型結晶構造を有する天然由来のセルロース固体原料を表面酸化し微細化した繊維であることを意味する。すなわち、天然セルロースの生合成の過程においては、ほぼ例外なくミクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーがまず形成され、これらが多束化して高次の固体構造を構成するが、本発明に係るものは、上記ミクロフィブリル間の強い凝集力の原動となっている表面間の水素結合を弱めるために、その水酸基の一部を酸化し、カルボキシル基やアルデヒド基に変換しているのである。

[0115] また、上記（A''）成分のセルロース繊維は、特に、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたものであると、そのセルロース繊維のカルボキシル基量やアルデヒド基量を、好適な範囲となるよう容易に設定することができ、スプレー用組成物として、より良好な結果を得ることができる。なお、上記共酸化剤とは、直接セルロースの水酸基を酸化する物質で

はなく、酸化触媒として用いられるN-オキシル化合物を酸化する物質のことを示す。

[0116] ここで、上記(A'')成分のセルロース繊維を構成するセルロースがI型結晶構造であることは、前記と同様、その広角X線回折像測定により求められるものであり、得られる回折プロファイルにおいて、 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の二つの位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。そして、上記セルロースがI型結晶構造であることから、本発明のスプレー用組成物は、セルロース繊維が水に溶解するのではなく、ミクロ的に分散した状態で存在するため、微細な霧滴状にスプレーが可能となるばかりか、化粧水に応用した場合、皮膚に付着した際にサラッとしている感触を示すといった効果が得られる。

[0117] さらに、本発明に係るスプレー用組成物は、ゲル状組成物に用いる微細セルロース繊維(A')と同様、その上記(A'')成分のセルロース繊維を構成するセルロースは、カルボキシル基を $0.6 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ を有する。しかし、アルデヒド基は $0.05 \sim 0.3 \text{ mmol/g}$ 有する。特に、カルボキシル基を $0.8 \sim 1.8 \text{ mmol/g}$ 、アルデヒド基を $0.08 \sim 0.25 \text{ mmol/g}$ 有することが好ましい。このような範囲に設定すると、微細な繊維径のセルロース繊維(A'')が、凝集・沈降を起こすことなく安定してゲル中に存在するようになり、少量の添加量で高粘度化するため、効率的にゲル状態を保つことができる。

[0118] ここで、上記セルロース繊維におけるカルボキシル基量およびアルデヒド基量の測定は、ゲル状組成物の場合と同様にして行うことができる。すなわち、まず、乾燥重量を精秤したセルロース試料から $0.5 \sim 1$ 重量%スラリーを 60 ml 調製し、 0.1 M の塩酸水溶液によってpHを約 2.5 とした後、 0.05 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して電気伝導度測定を行う。測定はpHが約 11 になるまで続ける。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量(V)から、下記の式(2)により、官能基量(a)を求める。上記官能基量(a)が、カルボキシ

ル基の量を示す。

[0119] [数2]

$$\text{官能基量 (mmol/g)} = V \text{ (ml)} \times \frac{0.05}{\text{セルロースの質量 (g)}} \quad \dots\dots (2)$$

[0120] 次に、セルロース試料を、酢酸でpHを4～5に調製した2重量%亜塩素酸ナトリウム水溶液中でさらに48時間常温で酸化した後、上記手法に従い、再度、中和を行い、その際消費された水酸化ナトリウム量(V)から、上記式(2)により、官能基量(b)を求める。そして、上記酸化によって追加された官能基量[(b) - (a)]が、アルデヒド基の量を示す。

[0121] なお、上記(A'')成分のセルロース繊維を構成するセルロースに、カルボキシル基やアルデヒド基が導入されていることは、水分を完全に除去したサンプルにおいて全反射式赤外分光スペクトル(ATR)においてカルボニル基に起因する吸収(1608 cm⁻¹ 付近)が存在することにより確認することもできる。特に、酸型のカルボキシル基(COOH)の場合には、上記の測定において1730 cm⁻¹に吸収が存在する。

[0122] 上記(A'')成分のセルロース繊維は、前記化粧料組成物およびゲル状組成物の場合とほぼ同様にして得ることができる。すなわち、(1)酸化反応工程、(2)精製工程および(3)分散工程(微細化処理工程)を経て、得ることができる。以下に、各工程について詳細に説明する。

[0123] (1) 酸化反応工程

まず、酸化反応工程に使用する、水中に天然セルロースを分散させた分散液を調製する。ここで、天然セルロースは、植物、動物、バクテリア産生ゲル等のセルロースの生合成系から単離した精製セルロースを意味する。より具体的には、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリントーやコットンリントのような綿系パルプ、麦わらパルプやバガスパルプ等の非木材系パルプ、バクテリアセルロース(BC)、ホヤから単離されるセルロース、海藻から単離されるセルロース等があげられる。これらの中で本発明に好適な

セルロース繊維は、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリント、コットンリント等の綿系パルプ、麦わらパルプ、バガスパルプなどの非木材系パルプである。天然セルロースは、好ましくは、叩解等の表面積を高める処理を施すと、反応効率を高めることができ、生産性を高めることができる。さらに、天然セルロースとして、単離、精製の後、乾燥させないで（ネバードライで）保存していたものを使用すると、ミクロフィブリルの集束体が膨潤し易い状態であるため、反応効率を高めて、微細化処理後の数平均繊維径を小さくすることができ、好ましい。

- [0124] つぎに、上記セルロース繊維は、例えば、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化される。
- [0125] 上記N-オキシル化合物は、一般に酸化触媒として用いられるニトロキシラジカルを有する化合物が用いられる。なかでも、本発明に用いられるN-オキシル化合物は、水溶性の化合物であることが好ましい。その中でもピペリジニニトロキシオキシラジカルが好ましく、特にTEMPO（2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシラジカル）または4-アセトアミド-TEMPOが好ましい。これらN-オキシル化合物の添加は触媒量で充分であり、好ましくは0.1~4 mmol/l、さらに好ましくは0.2~2 mmol/lの範囲で、反応水溶液に添加する。
- [0126] 上記共酸化剤として、次亜ハロゲン酸またはその塩、亜ハロゲン酸またはその塩、過ハロゲン酸またはその塩、過酸化水素、および過有機酸などが本発明において使用可能であるが、好ましくはアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩、たとえば、次亜塩素酸ナトリウムや次亜臭素酸ナトリウムである。次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合、臭化アルカリ金属、たとえば臭化ナトリウムの存在下で反応を進めることが反応速度において好ましい。この臭化アルカリ金属の添加量は、N-オキシル化合物に対して約1~40倍モル量、好ましくは約10~20倍モル量である。
- [0127] 反応水溶液のpHは約8~11の範囲で維持されることが好ましい。水溶液の温度は約4~40℃において任意であるが、反応は室温で行うことが可

能であり、特に温度の制御は必要としない。

[0128] 目的とするカルボキシル基量およびアルデヒド基量を得るために、酸化の程度を共酸化剤の添加量と反応時間により制御する。通常、反応時間は約5～120分、長くとも240分以内に完了する。

[0129] (2) 精製工程

つぎに、上記酸化反応工程を経た繊維（反応物繊維）は精製される。この精製工程は、上記反応物繊維から、未反応の次亜塩素酸や各種副生成物等を除く目的で精製を行う。反応物繊維は、通常、この段階ではナノファイバー単位までばらばらに分散しているわけではないため、通常の精製法、すなわち水洗とろ過を繰り返すことで高純度（99重量%以上）の反応物繊維と水の分散体とする。その精製工程における精製方法は、遠心脱水を利用する方法（例えば、連続式デカンダー）のように、上述した目的を達成できる装置であればよい。このようにして得られる反応物繊維の水分散体は、絞った状態で固形分（セルロース）濃度としておよそ10～50重量%の範囲にある。この後の工程で、ナノファイバーへ分散させることを考慮すると、50重量%よりも高い固形分濃度とすると、分散に極めて高いエネルギーが必要となることから好ましくない。

[0130] (3) 分散工程（微細化処理工程）

つぎに、上記精製工程を経た反応物繊維は、分散工程（微細化処理工程）にかけられる。この分散工程における反応物繊維の分散（微細化）は、反応物繊維における反応の進行度（アルデヒド基やカルボキシル基への変換量）にも依存するが、好適に反応が進行した反応物繊維に対しては、上記精製工程により得られた反応物繊維（水分散体）を、例えば、スクリュウ型ミキサー、パドルミキサー、ディスパー型ミキサー、タービン型ミキサー等の汎用の分散機で処理することにより、目的とする分散体を得ることができる。なお、この反応物繊維の分散処理（微細化処理）に際し、必要に応じ、この段階で、前記（B）成分の水（分散媒体）や、機能性添加剤の一部もしくは全部を添加し、上記分散処理を行ってもよい。また、上記分散機として、高速

回転下でのホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー、超音波分散処理、ビーター、ディスク型レファイナー、コニカル型レファイナー、ダブルディスク型レファイナー、グラインダーのような、より強力で叩解能力のある装置を使用すると、反応物繊維を効率的かつ高度にダウンサイジングすることが可能となり、その繊維径を所望の範囲に設定することが、より効率的になされ、好ましい。

[0131] そして、上記のようにして得られた（A''）成分のセルロース繊維の分散媒体には、水〔（B）成分〕が用いられる。

[0132] 上記（A''）成分および（B）成分とともに、必要に応じ用いられる機能性添加剤〔（C''）成分〕は、化粧品組成物に用いた場合よりも広い範囲のものが用いられ、例えば、電解質、イオン性物質、界面活性剤、オイル類、保湿剤、有機微粒子、無機微粒子、防腐剤、消臭剤、香料、有機溶媒といったものがあげられる。特に、本発明に係るスプレー用組成物は、電解質やイオン性物質（イオン性の界面活性剤を含む）を配合しても、ゲル状態を示す高い粘度を有し、かつ、分離や離水などを起こさずにゲル状態を保つという特徴があることから、これらの機能性添加剤が必要材料とされるスプレー用組成物において、優れた性能を発揮することができる。

[0133] 上記電解質・イオン性物質としては、例えば、塩化ナトリウム、エデト酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム等の、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等と、ハロゲン化水素、硫酸、炭酸、分子中にカルボキシル基を1つ以上有する有機酸等とからなる塩類、アルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等のスルホン酸系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル等のリン酸エステル系界面活性剤等であって、水などの分散媒に溶解・分散できるものが用いられる。

[0134] 非イオン性の界面活性剤としては、例えば、プロピレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪

酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、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フィトステロール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合体等があげられる。

[0135] オイル類としては、例えば、ホホバ油、マカデミアナッツ油、アボガド油、月見草油、ミンク油、ナタネ油、ひまし油、ヒマワリ油、トウモロコシ油、カカオ油、ヤシ油、コメヌカ油、オリーブ油、アーモンド油、ごま油、サフラワー油、大豆油、椿油、パーシック油、ミンク油、綿実油、モクロウ、パーム油、パーム核油、卵黄油、ラノリン、スクワレン等の天然動植物油脂類、合成トリグリセライド、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、イソパラフィン等の炭化水素類、カルナバウロウ、パラフィンワックス、鯨ロウ、ミツロウ、キャンデリラワックス、ラノリン等のワックス類、高級アルコール類（セタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水添ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルドデカノール等）、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸、オキシステアリン酸、ウンデシレン酸、ラノリン脂肪酸、硬質ラノリン脂肪酸、軟質ラノリン脂肪酸等の高級脂肪酸類、コレステリルーオクチルドデシルーベヘニル等のコレステロールおよびその誘導体、イソプロピルミリスチン酸、イソプロピルパルミチン酸、イソプロピルステアリン酸、2エチルヘキサン酸グリセロール、ブチルス

テアリン酸等のエステル類、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンペンタエリトリールエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、リノール酸エチル等の極性オイル、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、カルビノール変性シリコーン、メタクリル変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン、フェノール変性シリコーン、片末端反応性シリコーン、異種官能基変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、メチルスチリル変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン、親水性特殊変性シリコーン、高級アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸含有シリコーン、フッ素変性シリコーン等のシリコーン類等があげられる。これらは単独であるいは二種以上併せて用いられる。

[0136] なお、上記シリコーン類は、より具体的には、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、メチルシクロポリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体、メチルハイドロジェンポリシロキサン、テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、ステアロキシメチルポリシロキサン、セトキシメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサンエマルジョン、高重合メチルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、架橋型メチルポリシロキサン、架橋型メチルフェニルポリシロキサン等である。

[0137] 保湿剤としては、トリオクタン酸グリセリル、マルチトール、ソルビトール、グリセリン、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリコール等の多価アルコール、ピロリドンカルボン酸ソーダ、乳酸ソーダ、クエン酸ソーダなど有機酸およびその塩、ヒアルロン酸ソーダなどヒアルロン酸およびその塩、酵母および酵母抽出液の加水

分解物、酵母培養液、乳酸菌培養液など醗酵代謝産物、コラーゲン、エラスチン、ケラチン、セリシン等の水溶性蛋白、コラーゲン加水分解物、カゼイン加水分解物、シルク加水分解物、ポリアスパラギン酸ナトリウム等のペプチド類およびその塩、トレハロース、キシロビオース、マルトース、蔗糖、ブドウ糖、植物性粘質多糖等の糖類・多糖類およびその誘導体、水溶性キチン、キトサン、ペクチン、コンドロイチン硫酸およびその塩等のグリコサミノグリカンおよびその塩、グリシン、セリン、スレオニン、アラニン、アスパラギン酸、チロシン、バリン、ロイシン、アルギニン、グルタミン、プロリン酸等のアミノ酸、アミノカルボニル反応物等の糖アミノ酸化合物、アロエ、マロニエ等の植物抽出液、トリメチルグリシン、尿素、尿酸、アンモニア、レシチン、ラノリン、スクワラン、スクワレン、グルコサミン、クレアチニン、DNA、RNA等の核酸関連物質等があげられる。これらは単独であるいは二種以上併せて用いられる。

[0138] 有機微粒子としては、例えば、スチレンーブタジエン共重合系ラテックス、アクリル系エマルジョン等の乳化重合によって得られるラテックス・エマルジョンやポリウレタン水分散体があげられる。また、無機微粒子としては、例えば、ゼオライト、モンモリロナイト、アスベスト、スメクタイト、マイカ、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、酸化チタン等の無機微粒子があげられる。そして、これらの微粒子は、噴霧特性を損なわないように10 μm 以下、好ましくは5 μm 以下の平均粒径をもつように微細化されたものが望ましい。

[0139] 防腐剤としては、例えば、メチルパラベン、エチルパラベン等があげられる。

[0140] 消臭剤・香料としては、D-リモネン、デシルアルデヒド、メントン、プレゴン、オイゲノール、シンナムアルデヒド、ベンズアルデヒド、メントール、ペパーミント油、レモン油、オレンジ油、植物の各器官より抽出した消臭有効成分（例えば、水や親水性有機溶剤により、カタバミ、ドクダミ、ツガ、イチョウ、クロマツ、カラマツ、アカマツ、キリ、ヒイラギモクセイ、

ライラック、キンモクセイ、フキ、ツワブキ、レンギョウの各器官から抽出し得られた消臭有効成分）等があげられる。これらは単独であるいは二種以上併せて用いられる。

[0141] 有機溶媒としては、水に可溶するアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、グリセリン等）、エーテル類（エチレングリコールジメチルエーテル、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）やN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド等があげられる。これらは単独であるいは二種以上併せて用いられる。

[0142] なお、これらの機能性添加剤〔（C''）成分〕は、本発明に係るスプレー用組成物の利用分野、要求性能に応じて、単独であるいは二種以上併せて用いられるものであり、その配合量も要求性能に応じて適正な範囲で用いられる。

[0143] 本発明に係るスプレー用組成物は、上記（A''）および（B）成分〔また必要に応じて（C''）成分等〕の各成分を、種々の分散機で分散することにより、調製される。この分散機としては、（A''）成分のセルロース繊維を調製する際に使用した分散機と同様のものが用いられる。また、先にも述べたように、（A''）成分のセルロース繊維調製時（微細化処理時）に、（B）成分の水（分散媒体）や、（C''）成分の機能性添加剤を添加してもよいが、（A''）成分のセルロース繊維を調製した後、水（B成分）および機能性添加剤（C''成分）を添加し、上記分散機により分散を行ってもよい。また、（A''）成分のセルロース繊維は、乳化安定剤としての働きもあるため、オイル類を配合するときには、あらかじめセルロース繊維分散体とオイル類を、常法のO/W型乳化エマルジョンの調整方法に従い調製すればよい。その際に、乳化安定剤となる非イオン性の界面活性剤等を併用しても良く、セルロース繊維の配合量は、乳化安定性とスプレー性を考慮して決定する。

[0144] 本発明に係るスプレー用組成物では、その粘度や、上記（A''）成分のセルロース繊維の含有割合は、母液滴の大きさなどの観点から特定の範囲に調整される。すなわち、本発明では、上記（A''）成分のセルロース繊維の含有割合が0.1～3.0重量%であり、かつ、コーン・プレート型回転粘度計の測定による、 $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$ を含む速度領域において、 20°C で測定した粘度の最大値（ $\eta_{\max}$ ）が、 $\eta_{\max} \geq 1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と設定されており、これにより、液だれが発生せずに、良好なスプレー塗布が可能となる。また、本発明では、上記粘度の最小値（ $\eta_{\min}$ ）が $\eta_{\min} \leq 1 \times 10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と設定されていることから、微細な母液滴としてスプレーされ、むらが生じない。これとは逆に、 $\eta_{\max}$ の値が $1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を下回る低粘性の組成物では、噴霧液滴の液だれ防止性が期待できなくなり、また、 $\eta_{\min}$ の値が $1 \times 10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を上回ると、母液滴が大きくなり、スプレーむらを発生する。なお、スプレー噴霧における塗布密度が比較的低い場合には、 $\eta_{\max} \geq 1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を満足していれば十分に液だれ防止性が期待できるが、厚く塗布するような場合には $\eta_{\max} \geq 1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を満たしていても、液だれ防止を阻止できないことが起こり得るため、スプレーによる塗布のあらゆる条件で、液だれ防止等の、本発明に係るスプレー用組成物の効果を十分に発現させるためには、 $\eta_{\max} \geq 5 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。また、通常の塗布密度では、 $\eta_{\min} \leq 1 \times 10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を満足していればスプレーむらは生じないが、ごく薄く均一にスプレーしたい場合には $\eta_{\min} \leq 5 \times 10^1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。また、本発明に係るスプレー用組成物において、噴霧を安定して行える範囲として、 $\eta_{\max}$ の値は $10^9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えないことが望ましい。

[0145] 本発明に係るスプレー用組成物は、高いチキソトロピー性を有しているため、スプレー剤とした際、スプレー噴霧時には低粘度化して良好な噴霧を実施できるが、噴霧後液滴が被覆表面に定着するまでに粘度が回復するため、表面へ定着した後の液だれが極めて起こり難い。さらに本発明に係るスプレー用組成物は、 50°C 以上の高温においても粘度低下が起こらず温度安定性

に優れており、水溶性高分子特有のべたつき感が無く、塗布後の展延性にも優れた性質を有している。

[0146] そして、本発明に係るスプレー用組成物を収容するスプレー噴霧装置は、上記組成物を容易に充填でき、噴霧を可能とし、スプレー剤として機能するものであればよいが、汎用性や噴霧性能の精度の高さを考慮すると、以下の3つの形態（１）～（３）であることが好ましい。すなわち、上記スプレー噴霧装置は、上記スプレー用組成物を噴霧装置内に収容してなるものである。

[0147] （１）噴霧可能なポンプ式ノズルを装着したディスペンサー式噴霧器：本噴霧器は、大気圧で噴霧を操作でき、加圧ガスなどを必要とせず、かつ容器構造も比較的単純であるので安全性が高く、携帯用に向けた噴霧装置である。構造は、吸い上げ用のチューブを装着した押し出しポンプ式のノズルと、これを固定し、上記組成物を充填するねじ式容器からなる。ここでいうディスペンサー式噴霧装置には、噴霧性能を高めるためにポンプ式ノズルの構造改良を行った装置等もすべて含まれる。噴霧特性は、噴出しノズルの孔径やポンプの１回当たりの押し出し体積等に依存するが、これらの条件は目的に応じて選定する。

[0148] （２）トリガー式噴霧器：トリガー式噴霧器は、住宅用洗剤、衣料用糊剤、台所用洗剤などの噴霧器として、上記組成物を充填する容器本体の口部にピストル状のトリガー式スプレー装置が装着されたものであり、大気圧で噴霧を操作でき、液体噴霧器として汎用性の高いものである。ここでいうトリガー式噴霧器には、噴霧性能を高めるために、トリガー式スプレー装置の一部を改良したものもすべて含まれる。

[0149] （３）エアゾール式噴霧器：エアゾール式噴霧器は、容器内への噴射剤を充填することによって上記２つの噴霧装置では実現できない連続噴霧化あるいは連続フォーム形成を可能とするものである。ここでいうエアゾール式噴霧器には、エアゾール式容器の噴射装置部分に改良を施したもの等もすべて含まれる。一般的に、本噴霧器を用いた噴霧化では、大気圧下で実施する上記

2つの噴霧に比べ、より細かな噴霧が可能となる。エアゾール式噴霧で使用する噴射剤としては、ジメチルエーテル、液化石油ガス、炭酸ガス、窒素ガス、アルゴンガス、空気、酸素ガス、フロンガス等をあげることができ、これらは単独であるいは二種以上併せて用いられる。

- [0150] これらいずれの噴霧装置を用いた場合であっても、母液として本発明に係るスプレー用組成物を用いることにより、噴霧装置内の収容物がゲル状となるため、容器内部で母液の流動が起こらず、スプレー噴霧装置の全方位での噴霧化が可能となる。極端な場合、逆さまにしてもスプレーすることができ、スプレー噴霧装置として良好に機能するようになる。

実施例

- [0151] つぎに、実施例について、化粧料組成物、ゲル状組成物、スプレー用組成物と項を分けて説明する。

- [0152] 〔化粧料組成物の実施例〕

まず、化粧料組成物の実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明（化粧料組成物）はこれら実施例に限定されるものではない。

- [0153] まず、実施例および比較例に先立ち、セルロース繊維およびセルロース微粒子を、つぎのようにして作製した。

- [0154] 〔セルロース繊維 T 1 の作製〕

針葉樹パルプ 2 g（乾燥重量）に水 150 ml、臭化ナトリウム 0.025 g、TEMPO（N-オキシラジカル触媒）0.025 g を加え、充分攪拌して分散させた後、13 重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液（共酸化剤）を、1.0 g のパルプに対して次亜塩素酸ナトリウム量が 5.4 mmol/g となるように加え、pH を 10～11 に保持するように 0.5 N 水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら pH 変化が見られなくなるまで反応させた（反応時間：120 分）。反応終了後、0.1 N 塩酸を添加して中和した後、ろ過と水洗を繰り返して精製し、繊維表面が酸化されたセルロース繊維 T 1 を得た。

- [0155] 〔セルロース繊維 T 2～T 3，H 1～H 2 の作製〕

添加する次亜塩素酸ナトリウム水溶液の量および反応時間を、下記の表 1 に示すように変更する以外は、セルロース繊維 T 1 の作製に準じて、各セルロース繊維を作製した。

[0156] [セルロース繊維 H 3 の作製]

針葉樹パルプの代わりに、針葉樹パルプを 18%水酸化ナトリウム水溶液に一夜浸漬しセルロース I 型結晶構造をセルロース II 型結晶構造に変換したマーセル化セルロースを用いてセルロース繊維 T 1 と同じ条件にて反応させた。セルロース繊維 H 3 は、反応途中から溶解し、反応終了時には均一な水溶液となった。得られた水溶液を 0.1 N 塩酸水溶液で pH 7~8 に中和し、透析用セルロース膜 (Spectra/PorCE、分画分子量 500) を用いて流水中に 10 日間放置することにより残存する塩類、未反応原料、触媒を除去した。得られた水溶液を凍結乾燥して、セルロース繊維 H 3 の粉体を得た。

[0157] [表 1]

	セルロース繊維					
	実施例用			比較例用		
	T 1	T 2	T 3	H 1	H 2	H 3
次亜塩素酸ナトリウム水溶液の量 (mmol/g)	5.4	4.1	12.5	3.4	20.4	25.6
反応時間 (分)	120	60	120	60	180	120
カルボキシル基量 (mmol/g)	1.00	0.75	1.98	0.54	2.35	5.45
アルデヒド基量 (mmol/g)	0.18	0.25	0.05	0.32	0.02	0.00
最大繊維径 (nm)	10	12	10	35	8	—
数平均繊維径 (nm)	7	7	6	15	6	—

[0158] [セルロース微粒子 H 4 の作製]

特開 2000-26229 号公報に記載の実施例 1 に準じて、低結晶性セルロース微粒子を調製した。すなわち、平均重合度 (DP) 760 の木材パ

ルプを、 -5°C で60重量%硫酸水溶液にセルロース濃度が4重量%になるように溶解してセルロースドープを得た。このセルロースドープを重量で2.5倍量の水中(5°C)に攪拌しながら注ぎ、セルロースをフロック状に凝集させ懸濁液を得た。この懸濁液を 80°C の温度に達してから10分間加水分解し、ついで洗液のpHが4以上になるまで十分に水洗と減圧脱水を繰り返す、セルロース濃度6重量%のペースト状のセルロース微粒子の半透明白色ペースト状物を得た。さらに、このペーストを水でセルロース濃度5重量%に希釈し、ブレンダーで15000rpm以上の回転速度で5分間混合し、低結晶性セルロース微粒子H4を含有する半透明白色ペースト状物を得た。

[0159] このようにして得られたセルロース繊維およびセルロース微粒子を用い、下記の基準に従って各項目の測定を行った。これらの結果を、上記の表1に併せて示した。

[0160] [数平均繊維径・最大繊維径]

各セルロース繊維に水を加え、セルロースの固形分を1重量%とした。これを、超高压ホモジナイザー（みづほ工業社製、Microfluidizer M-110EH）を用いて、分散させた後、凍結乾燥により試料を調製し、走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子社製、JSM-6380LV）により得られた画像（倍率：10000倍）から、各セルロース繊維の数平均繊維径・最大繊維径を測定した。

[0161] [カルボキシル基量]

セルロース繊維表面のカルボキシル基の定量は、電位差滴定により行った。すなわち、乾燥させた各セルロース繊維0.3gを水55mlに分散させ、0.01Nの塩化ナトリウム水溶液5mlを加えて、十分に攪拌してセルロース繊維を分散させた。つぎに、0.1Nの塩酸溶液をpH2.5~3.0になるまで加え、0.04Nの水酸化ナトリウム水溶液を毎分0.1mlの速度で滴下し、得られたpH曲線から過剰の塩酸の中和点と、このセルロース繊維由来のカルボキシル基の中和点との差から、カルボキシル基量を算

出した。

[0162] [アルデヒド基量]

セルロース繊維表面のアルデヒド基の定量は、以下に示す方法により行った。すなわち、試料を水に分散させ、酢酸酸性下で亜塩酸ナトリウムを用いてアルデヒド基を全てカルボキシル基まで酸化させた試料のカルボキシル基量を測定し、酸化前のカルボキシル基量の差をもってアルデヒド基量とした。

[0163] [^{13}C -NMRチャートでの確認]

セルロース繊維表面上のグルコースユニットのC 6 位の水酸基のみが選択的にカルボキシル基に酸化されているかどうかについて、 ^{13}C -NMRチャートで確認した。すなわち、酸化前のセルロースの ^{13}C -NMRチャートで確認できるグルコース単位の1級水酸基のC 6 位に相当する62 ppmのピークが、酸化反応後は消失し、代わりに178 ppmにカルボキシル基に由来するピークが現れていた。このことから、セルロース繊維T 1～T 3は、いずれもグルコース単位のC 6 位水酸基のみがアルデヒド基およびカルボキシル基に酸化されていることが確認された。

[0164] つぎに、上記各セルロース繊維を用いて、実施例および比較例の化粧料組成物を調製した。

[0165] [実施例1 A]

下記の表2に示すように、セルロース繊維T 3を固形分として1.0重量%、界面活性剤A（ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル二ナトリウム）を1.0重量%、水を89重量%添加して混合し、真空中で15,000 rpm以上の回転速度で10分間攪拌することにより、化粧料組成物を調製した。

[0166] [実施例2 A, 3 A, 比較例1 A～4 A]

下記の表2に示すように、各成分の種類、配合量を変更する以外は、実施例1 Aに準じて、化粧料組成物を調製した。

[0167]

[表2]

(重量%)

		実 施 例			比 較 例			
		1 A	2 A	3 A	1 A	2 A	3 A	4 A
セルロース繊維T 3		1. 0	1. 0	1. 0	—	—	—	—
セルロース繊維H 1		—	—	—	1. 0	—	—	—
セルロース繊維H 2		—	—	—	—	1. 0	—	—
セルロース繊維H 3		—	—	—	—	—	1. 0	—
セルロース微粒子H 4		—	—	—	—	—	—	1. 5
界面活性剤* 1	A	1 0	—	—	1 0	1 0	1 0	—
	B	—	1 0	—	—	—	—	—
	C	—	—	1 0	—	—	—	1 0
水		8 9	8 9	8 9	8 9	8 9	8 9	8 8.5
性状		透明粘 稠体	透明粘 稠体	透明ゲ ル状物	不透明 粘稠体	透明ゲ ル状物	透明液 状物	透明液 状物
粘度 (Pa・s)		15.2	14.7	19.8	4. 8	20.8	0.06	0. 2
分散安定性		均 一	均 一	均一ゲ ル状	不均一	* 2	均 一	分 離

* 1 { 界面活性剤A：ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル二ナトリウム
 界面活性剤B：ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム
 界面活性剤C：ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム

* 2：経時的に減粘し流動性出る

[0168] このようにして得られた実施例 1 A～3 A、比較例 1 A～4 Aの化粧料組成物を用い、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、上記表 2 に併せて示した。

[0169] [粘度]

各化粧料組成物の粘度を、BH型粘度計（ローターNo. 4、回転数 2. 5 rpm、3 分、25℃）を用いて測定した。

[0170] 〔分散安定性〕

各化粧品組成物の混合処理後の均一性の経時変化を調べ、分散安定性を評価した。すなわち、各化粧品組成物を 40℃の密閉された環境で 10 日放置した後、状態を評価した。

[0171] 上記表 2 の結果から、実施例品は、粘度が高く、分散安定性に優れていた。また、実施例品は、分散安定性の評価において、2 ヶ月以上ほぼ安定な状態を維持することも確認された。

[0172] これに対して、セルロース繊維 H 1 を用いた比較例 1 A 品は、粘度が低く、分散安定性評価において、不均一となり分散安定性に劣るものであった。また、セルロース繊維 H 2 を用いた比較例 2 A 品は、粘度は高かったが、分散安定性に劣るものであった。セルロース繊維 H 3 を用いた比較例 3 A 品は、非常に粘度が低いものが得られた。そして、セルロース微粒子 H 4 を用いた比較例 4 A 品は、粘度が低く、分離し分散安定性が劣っていた。

[0173] 〔実施例 1 B〕

セルロース繊維 T 3 に水を加えてセルロース固形分 1 w t % に調整し、高压分散器（スギノマシン社製、アルティマイザー H J P - 2 5 0 0 3、操作圧力 1 5 0 M P a）で 1 回処理して透明なゲル状物を得た。つぎに、下記の表 3 に示すように、このゲル状物 1 0 g に、イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル 3 0 g、シリコンオイル A（信越化学社製、K F 9 6 - 1 0 0 C S）3 0 g、スクワラン 3 0 g を加え、ホモミキサー（プライミクス社製、T. K ロボミックス、8, 0 0 0 r p m × 1 分）を用いて混合し、化粧品組成物を調製した。

[0174] 〔実施例 2 B〕

下記の表 3 に示すように、実施例 1 B のシリコンオイル A に代えて、シリコンオイル B（信越化学社製、K F 9 9 5）を用いる以外は、実施例 1 B と同様にして、化粧品組成物を調製した。

[0175] 〔比較例 1 B〕

下記の表 3 に示すように、実施例 1 B のゲル状物に代えて、水を用いる以

外は、実施例 1 B と同様に、化粧料組成物を調製した。

[0176] 〔比較例 2 B〕

下記の表 3 に示すように、実施例 2 B のゲル状物に代えて、水を用いる以外は、実施例 2 B と同様に、化粧料組成物を調製した。

[0177] 〔表 3〕

(g)

	実 施 例		比 較 例	
	1 B	2 B	1 B	2 B
セルロース繊維T3含有ゲル状物	10	10	—	—
水	—	—	10	10
イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル	30	30	30	30
シリコンオイルA	30	—	30	—
シリコンオイルB	—	30	—	30
スクワラン	30	30	30	30
性状	白色粘稠体	透明粘稠体	白色粘稠体	透明粘稠体
粘度 (mPa・s)	12.4	7.6	6.8	1.9
べたつき感	◎	◎	△	△
ざらつき感	◎	◎	◎	◎
分散安定性	均一	均一	一部分離	均一

[0178] このようにして得られた実施例 1 B、2 B、比較例 1 B、2 B の化粧料組成物を用い、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、上記表 3 に併せて示した。

[0179] 〔粘度〕

前記と同様の基準に従い、評価を行った。

[0180] 〔べたつき感〕

各化粧品組成物を、無作為に抽出した10人の上腕に塗布した。評価は、(A)べたつきなし、(B)べたつく、(C)非常にべたつきの3段階で行い、(A)が8人以上を◎、5～7人を○、2～4人を△、1人以下を×とした。

[0181] [ざらつき感]

各化粧品組成物を、無作為に抽出した10人の上腕に塗布した。評価は、(A)きわめてなめらか、(B)ややざらつく、(C)非常にざらつきの3段階で行い、(A)が8人以上を◎、5～7人を○、2～4人を△、1人以下を×とした。

[0182] [分散安定性]

前記と同様の基準に従い、評価を行った。

[0183] 上記表3の結果から、実施例1B、2B品は、粘度が高く、分散安定性に優れ、べたつき感、ざらつき感の評価も良好であった。また、実施例1B、2B品は、分散安定性の評価において、2ヶ月以上ほぼ安定な状態を維持することも確認された。

[0184] これに対して、セルロース繊維T3含有ゲル状物を含有しない比較例1B品は、実施例品よりも粘度が低く、またべたつき感があり、分散安定性の評価に劣るものであった。また、セルロース繊維T3含有ゲル状物を含有しない比較例2B品は、分散安定性に関しては良好であったが、粘度が低く、べたつき感があるものであった。

[0185] [実施例1C]

下記の表4に示すように、セルロース繊維T1を固形分として1.0重量%、流動パラフィンを20重量%、グリセリンを5重量%添加し、ホモミキサー（プライミクス社製、T.Kロボミックス、12,000rpm×10分）を用いて分散して、化粧品組成物を調製した。

[0186] [実施例2C～3C]

下記の表4に示すように、実施例1Cのセルロース繊維T1に代えて、セルロース繊維T2～T3をそれぞれ用いる以外は、実施例1Cと同様にして

、化粧料組成物調製した。

[0187] 〔比較例 1 C〕

下記の表 5 に示すように、実施例 1 C のセルロース繊維 T 1 を用いず、これに代えて水を用いる（水を増量）以外は、実施例 1 C と同様にして、化粧料組成物を調製した。

[0188] 〔比較例 2 C〕

下記の表 5 に示すように、実施例 1 C のセルロース繊維 T 1 に代えて、ヒドロキシエチルセルロース（東京化成工業製）を用い、実施例 1 C に準じて、化粧料組成物を調製した。

[0189] 〔比較例 3 C ～ 5 C〕

下記の表 5 に示すように、実施例 1 C のセルロース繊維 T 1 に代えて、セルロース繊維 H 1 ～ H 3 をそれぞれ用いる以外は、実施例 1 C と同様にして、化粧料組成物調製した。

[0190]

[表4]

(重量%)

	実 施 例		
	1 C	2 C	3 C
セルロース繊維T 1	1. 0	—	—
セルロース繊維T 2	—	1. 0	—
セルロース繊維T 3	—	—	1. 0
流動パラフィン	2 0	2 0	2 0
グリセリン	5	5	5
水	7 4. 0	7 4. 0	7 4. 0
性状	均一ク リーム	均一ク リーム	均一ク リーム
粘度 (Pa・s)	5. 9	7. 1	4. 2
べたつき感	◎	◎	○
ざらつき感	◎	◎	◎
分散安定性	均 一	均 一	均 一

[0191]

[表5]

(重量%)

	比較例				
	1 C	2 C	3 C	4 C	5 C
ヒドロキシエチルセルロース	—	2.0	—	—	—
セルロース繊維H1	—	—	1.0	—	—
セルロース繊維H2	—	—	—	1.0	—
セルロース繊維H3	—	—	—	—	1.0
流動パラフィン	20	20	20	20	20
グリセリン	5	5	5	5	5
水	75.0	73.0	74.0	74.0	74.0
性状	透明液状物	透明液状物	不透明液状物	不透明液状物	不透明液状物
粘度 (Pa・s)	0.01	0.01	1.2	2.8	0.04
べたつき感	×	×	△	×	×
ざらつき感	○	○	×	◎	◎
分散安定性	分離	分離	分離	均一	均一

[0192] このようにして得られた実施例 1 C～3 C、比較例 1 C～5 Cの化粧料組成物を用い、前記と同様の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、上記表 4 および表 5 に併せて示した。

[0193] 上記表 4 の結果から、実施例品は、粘度が高く、分散安定性に優れ、べたつき感、ざらつき感の評価も良好であった。また、実施例品は、分散安定性の評価において、2 ヶ月以上ほぼ安定な状態を維持することも確認された。特に、カルボキシル基量が高いセルロース繊維 T 1～T 3 を用いた実施例 1 C～3 C 品は、各評価においてより良好な結果が得られた。

[0194] これに対して、セルロース繊維 T 1 を含有しない比較例 1 C 品は、粘度が低く、べたつき感および分散安定性の評価が劣っていた。また、セルロース

繊維 T 1 に代えて、ヒドロキシエチルセルロースを用いた比較例 2 C 品も、粘度が低く、べたつき感および分散安定性の評価が劣っていた。セルロース繊維 H 1 を用いた比較例 3 C 品は、実施例品に比べて粘度が低く、べたつき感があり、かつざらつき感および分散安定性の評価が劣っていた。セルロース繊維 H 2 を用いた比較例 4 C 品も、実施例品に比べて粘度が低く、かつべたつき感の評価が劣っていた。セルロース繊維 H 3 を用いた比較例 5 C 品は、粘度が低く、かつべたつき感の評価が劣っていた。

[0195] [ゲル状組成物の実施例]

[0196] つぎに、ゲル状組成物の実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明(ゲル状組成物)はこれら実施例に限定されるものではない。

[0197] まず、実施例および比較例に先立ち、実施例用のセルロース繊維 S 1' ~ S 3' および比較例用のセルロース繊維 H 1' , H 2' を、以下のようにして作製した。

[0198] [セルロース繊維 S 1' (実施例用) の作製]

(1) 酸化工程

乾燥重量で 200 g 相当分の未乾燥の亜硫酸漂白針葉樹パルプ(主に 1000 nm を超える繊維径の繊維からなる)と、TEMPO 2.5 g と、臭化ナトリウム 25 g とを水 1500 ml に分散させた後、13 重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.0 g のパルプに対して次亜塩素酸ナトリウムの量が 5.4 mmol となるように加えて反応を開始した。反応中は 0.5 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH を 10 ~ 11 に保ち、pH に変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした(反応時間: 120 分)。

[0199] (2) 精製工程

上記反応物をガラスフィルターにてろ過した後、充分な量のイオン交換水による水洗、ろ過を行い、得られたろ液の電気伝導度を測定した。水洗を繰り返しても、ろ液の電気伝導度に変化がなくなった時点で精製工程を終了した。このようにして、水を含んだ固形分量 15 重量%のセルロース繊維 S 1' を得た。

[0200] [セルロース繊維 S 2' , S 3' (実施例用)、セルロース繊維 H 1' , H 2' (比較例用) の作製]

添加する次亜塩素酸ナトリウムの量および反応時間を、下記の表 6 に示すように変更する以外は、セルロース繊維 S 1' の作製に準じて、セルロース繊維 S 2' , S 3' , H 1' , H 2' をそれぞれ作製した。

[0201] [表 6]

	セ ル ロ ー ス 繊 維				
	S 1'	S 2'	S 3'	H 1'	H 2'
次亜塩素酸ナトリウムの量 (mmol/g)	5. 4	4. 2	10. 3	3. 4	15. 2
反応時間 (分)	1 2 0	1 2 0	1 2 0	1 2 0	1 8 0
最大繊維径 (nm)	1 0	1 2	1 0	3 5	1 0
数平均繊維径 (nm)	7	7	6	1 5	6
カルボキシル基量 (mmol/g)	1. 0 0	0. 8 2	1. 6 0	0. 5 0	2. 1 0
アルデヒド基量 (mmol/g)	0. 1 8	0. 2 3	0. 0 8	0. 3 6	0. 0 3
カルボキシル基量とアルデヒド基量の総和 (mmol/g)	1. 1 8	1. 0 5	1. 6 8	0. 8 6	2. 1 3

[0202] このようにして得られたセルロース繊維 S 1' ~ S 3' , H 1' , H 2' を用い、下記の基準に従って各項目の測定を行った。これらの結果を、上記の表 6 に併せて示した。

[0203] [最大繊維径、数平均繊維径]

上記セルロース繊維 S 1' ~ S 3' および H 1' , H 2' に水を加えて 2 重量%のスラリーとして、ディスパー型ミキサーを用いて回転数 8, 0 0 0 r p m で 1 0 分間微細化処理を行った。各セルロース繊維の最大繊維径および数平均繊維径を、透過型電子顕微鏡 (TEM) (日本電子社製、JEM-1400) を用いて観察した。すなわち、各セルロース繊維を親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストした後、2%ウラニルアセテート

でネガティブ染色したTEM像（倍率：10000倍）から、先に述べた方法に従い、最大繊維径および数平均繊維径を算出した。

[0204] [カルボキシル基量の測定]

上記ディスパー型ミキサーを用いて約10分間の処理を行ったスラリーを60ml調製し、0.1Mの塩酸水溶液によってpHを約2.5とした後、0.05Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行った。測定はpHが約11になるまで続けた。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（V）から、下の式（1）に従い官能基量1（カルボキシル基量）を求めた。

[0205] [数3]

$$\text{官能基量1 (mmol/g)} = V \text{ (ml)} \times \frac{0.05}{\text{セルロースの質量 (g)}} \quad \dots (1)$$

[0206] [アルデヒド基量の測定]

上記セルロース繊維を、酢酸でpHを4～5に調整した2%亜塩素酸ナトリウム水溶液中でさらに48時間常温（25℃）で酸化し、上記式（1）に準じて官能基量2を測定した。そして、この酸化によって追加された官能基量（官能基量2－官能基量1）を算出し、アルデヒド基量を求めた。

[0207] [セルロースI型結晶構造、カルボキシル基、アルデヒド基の確認]

上記スラリーの一部を乾燥させて得られた透明な膜状のセルロースの広角X線回折像から、セルロースI型結晶構造を有することを確認した。また、全反射式赤外分光スペクトル（ATR）において、カルボニル基に起因する吸収（1608 cm⁻¹付近）および酸型のカルボキシル基（COOH）に起因する吸収（1730 cm⁻¹付近）が存在することも確認した。

[0208] [実施例1D～9D、比較例1D～8D]

上記セルロース繊維S1'～S3'，H1'，H2'の各濃度が、下記の表7に示す割合になるように、水を添加してスラリーとし、ディスパー型ミキサーを用いて回転数8,000rpmで10分間微細化処理を行って、各

試料を得た。なお、表7において、セルロース繊維の添加量を除く残量が、水の添加量である（以下、同様）。

[0209] [表7]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例1D	0.3	S1'	21.4	○	○	○
実施例2D	1	S1'	51.5	○	○	○
実施例3D	5	S1'	120	○	○	○
比較例1D	0.1	S1'	8.6	×	×	×
比較例2D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例4D	0.3	S2'	23.4	○	○	○
実施例5D	1	S2'	55.6	○	○	○
実施例6D	5	S2'	140	○	○	○
比較例3D	0.1	S2'	11.2	×	×	×
比較例4D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例7D	0.3	S3'	20.3	○	○	○
実施例8D	1	S3'	48.6	○	○	○
実施例9D	5	S3'	98.0	○	○	○
比較例5D	0.1	S3'	5.6	×	×	×
比較例6D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例7D	1	H1'	35.3	分離	—	—
比較例8D	1	H2'	25.6	○	×	×

[0210] このようにして得られた各試料を用い、下記の基準に従って、各特性の評価を行った。これらの結果を、上記の表7に併せて示した。

[0211] [粘度の測定]

得られた各試料（組成物）を25℃で24時間放置した後、BH型粘度計（No. 4ローター）（東機産業社製、BH型粘度計）を用いて回転数2.

5 r p m (3分) で粘度を測定した。

[0212] 〔ゲルの状態〕

1日後、1週間後、2週間後のゲルの状態を目視で観察した。評価は、ゲル状態のものを「○」、液状（流動性あり）のものを「×」、ゲルから水分分離したもの「分離」とした。

[0213] 上記表7の結果から、アルデヒド基量が0.08~0.3mmol/gで、かつ、カルボキシル基量が0.6~2.0mmol/gの範囲のセルロース繊維S1'~S3'を用い、そのセルロース繊維の含有量が0.3~5.0重量%の実施例1D~9D品は、2週間保存してもゲル状態を保っていた。

[0214] これに対して、アルデヒド基量が0.08~0.3mmol/gで、かつ、カルボキシル基量が0.6~2.0mmol/gのセルロース繊維S1'~S3'を用いているが、セルロース繊維の含有量が下限（0.3重量%）未満の比較例1D, 3D, 5D品は、ゲル状態とならなかった。また、アルデヒド基量が0.08~0.3mmol/gで、かつ、カルボキシル基量が0.6~2.0mmol/gのセルロース繊維S1'~S3'を用いているが、セルロース繊維の含有量が上限（5.0重量%）を超える比較例2D, 4D, 6D品は、粘度が高すぎるため、均一分散することができずゲル状物を調製することができなかった。

[0215] また、カルボキシル基量が0.6mmol/g未満のセルロース繊維H1'を用いた比較例7D品は、1日後、一部セルロース繊維が析出して分離した。カルボキシル基量が2.0mmol/gを超えるセルロース繊維H2'を用いた比較例8D品では、経時的にゲル状態を保つことができず、流動性を発現した。

[0216] つぎに、上記セルロース繊維と、水（液状分散媒体）と、機能性添加剤（無機塩類等）を用いてゲル状組成物を調製した。

[0217] 〔実施例10D~222D、比較例9D~148D〕

セルロース繊維S1'~S3', H1', H2'の各濃度が、下記の表8

～表 3 8 に示す割合になるように、水および下記の表 8 ～表 3 8 に示す機能性添加剤（無機塩類、界面活性剤、オイル類、保湿剤、防腐剤、無機微粒子、有機微粒子、有機溶媒、香料・消臭剤）を同表に示す割合で添加してスラリーとし、ディスパー型ミキサーを用いて回転数 8, 0 0 0 r p m で 1 0 分間微細化処理を行って、各試料を得た。なお、表 8 ～表 3 8 において、セルロース繊維と機能性添加剤の添加量を除く残量が、水の添加量である（以下、同様）。

[0218] [従来例 1 D ～ 2 7 D]

WO 9 9 / 2 8 3 5 0 に記載の方法に準拠して得られたセルロース繊維を用いた。すなわち、バルブシートを 5 mm × 5 mm のチップに切断した重合度 7 6 0 の木材バルブを、 -5°C で 6 5 % 硫酸水溶液にセルロース濃度が 5 % になるように 1 5 0 r p m の攪拌条件下で 1 0 分間溶解して透明で均一なセルロースドープを得た。このセルロースドープを、重量で 2. 5 倍量の水（ 5°C ）に攪拌しながら注ぎ、セルロースをフロック状に凝集させ懸濁液を得た。この懸濁液を 85°C で 2 0 分間加水分解し、ついで洗液の p H が 4 以上になるまで十分に水洗と濾過を繰り返し、セルロース濃度 1 5 % の白色かつ透明性を帯びたゲル状物のセルロース繊維を得た。このゲル状物を家庭用フードプロセッサー（ナイフカッター）で 3 分間混合均一化処理し、さらに水および後記の表 3 9 および表 4 0 に示す機能性添加剤（〔無機塩類〕 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2CO_3 、〔界面活性剤〕活性剤 1 ～ 3、〔オイル類〕オイル類 1 ～ 3、〔有機溶媒〕有機溶媒 1, 2）を表中に示す所定濃度になるように加えてセルロース濃度 1. 5 % に希釈し、ブレンダーで 1 5, 0 0 0 r p m の回転速度で 5 分間混合した。つぎに、この希釈されたサンプルを、超高压ホモジナイザー（みづほ工業社製、Microfluidizer M-110EH 型、操作圧力 1, 7 5 0 k g / c m²）で 4 回微細化処理を行い、試料を得た。水のみ添加した試料 (Blank) を 4 回処理した微細化セルロース繊維 (A 1') は、平均粒子径が 0. 1 8 μm であり、かつ分散体の透過率は 9 5 % であった。

[0219] [従来例 28D~51D]

ディスパー型ミキサーで水および後記の表 4 1 に示す機能性添加剤（〔無機塩類〕 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2CO_3 、〔界面活性剤〕活性剤 3、〔オイル類〕オイル類 1~3、〔無機微粒子〕無機微粒子 1, 2) を、最終的に表中に示す所定濃度となるように配合した水溶液もしくは水分散液 97.5 g に、ディスパー型攪拌機を用いて回転数 8,000 rpm で攪拌しながら、カルボキシビニルポリマー A 2' (BFGoodrich 社製、カーボポール 980) 0.50 g を徐々に加えて分散させた。そこに、10% 水酸化ナトリウム水溶液 2.0 g を滴下し、中和増粘を行った。十分に均質化するために 10 分間攪拌して試料を作製した。なお、水とカルボキシビニルポリマー A 2' のみで作製した試料 (Blank) の粘度は 61.0 Pa·s であった。

[0220] 下記の表 8~表 4 1 に示す機能性添加剤は、つぎの通りである。

[0221] [無機塩類]

NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2CO_3

[0222] [界面活性剤]

ポリオキシエチレンラウリルエーテル (活性剤 1)

アルキルポリグルコシド (活性剤 2)

ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ソーダ (活性剤 3)

[0223] [オイル類]

ジメチルポリシロキサン (オイル類 1)

トリイソオクタン酸グリセリル (オイル類 2)

スクワラン (オイル類 3)

[0224] [保湿剤]

グリセリン

[0225] [防腐剤]

メチルパラベン

[0226] [無機微粒子]

酸化チタン（無機微粒子１）

ベンガラ（無機微粒子２）

[0227] 〔有機微粒子〕

ウレタンエマルジョン（第一工業製薬社製、スーパフレックス１５０）

[0228] 〔有機溶媒〕

エタノール（有機溶媒１）

イソプロパノール（有機溶媒２）

[0229] 〔香料・消臭剤〕

Ｄリモネン（香料・消臭剤１）

オレンジ油（香料・消臭剤２）

[0230]

[表8]

[NaCl添加 (添加量0.1重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例10D	0.3	S1'	21.0	○	○	○
実施例11D	1	S1'	49.9	○	○	○
実施例12D	5	S1'	105	○	○	○
比較例9D	0.1	S1'	7.5	×	×	×
比較例10D	13	S1'	調製不可	—	—	—
実施例13D	0.3	S2'	23.5	○	○	○
実施例14D	1	S2'	54.8	○	○	○
実施例15D	5	S2'	120	○	○	○
比較例11D	0.1	S2'	10.3	×	×	×
比較例12D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例16D	0.3	S3'	20.5	○	○	○
実施例17D	1	S3'	47.3	○	○	○
実施例18D	5	S3'	105	○	○	○
比較例13D	0.1	S3'	4.8	×	×	×
比較例14D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例15D	1	H1'	32.5	分離	—	—
比較例16D	1	H2'	21.6	○	×	×

[0231]

[表9]

[NaCl添加 (添加量1.0重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例19D	0.3	S1'	20.8	○	○	○
実施例20D	1	S1'	49.5	○	○	○
実施例21D	5	S1'	99	○	○	○
比較例17D	0.1	S1'	5.5	×	×	×
比較例18D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例22D	0.3	S2'	21.2	○	○	○
実施例23D	1	S2'	53.8	○	○	○
実施例24D	5	S2'	135	○	○	○
比較例19D	0.1	S2'	7.8	×	×	×
比較例20D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例25D	0.3	S3'	20.1	○	○	○
実施例26D	1	S3'	46.5	○	○	○
実施例27D	5	S3'	118	○	○	○
比較例21D	0.1	S3'	3.5	×	×	×
比較例22D	11	S3'	調製不可	—	—	—

[0232] [表10]

[KC添加 (添加量0.1重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例28D	1	S1'	48.8	○	○	○
実施例29D	1	S2'	52.8	○	○	○
実施例30D	1	S3'	44.6	○	○	○

[0233] [表11]

[CaCl₂ 添加 (添加量 0.1 重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例31D	1	S1'	48.7	○	○	○
実施例32D	1	S2'	59.5	○	○	○
実施例33D	1	S3'	50.2	○	○	○

[0234] [表12]

[MgCl₂ 添加 (添加量 0.1 重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例34D	1	S1'	47.3	○	○	○
実施例35D	1	S2'	55.8	○	○	○
実施例36D	1	S3'	51.2	○	○	○

[0235] [表13]

[(NH₄)₂SO₄ 添加 (添加量 0.1 重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例37D	1	S1'	49.9	○	○	○
実施例38D	1	S2'	55.3	○	○	○
実施例39D	1	S3'	48.9	○	○	○

[0236]

[表14]

[Na₂CO₃ 添加 (添加量 0.1 重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例40D	1	S 1'	42.6	○	○	○
実施例41D	1	S 2'	45.6	○	○	○
実施例42D	1	S 3'	41.5	○	○	○

[0237]

[表15]

[ポリオキシエチレンラウリルエーテル (活性剤1) 添加 (添加量1.0重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲ ル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例43D	0.3	S1'	21.0	○	○	○
実施例44D	1	S1'	48.7	○	○	○
実施例45D	5	S1'	107	○	○	○
比較例23D	0.1	S1'	7.5	×	×	×
比較例24D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例46D	0.3	S2'	23.6	○	○	○
実施例47D	1	S2'	51.5	○	○	○
実施例48D	5	S2'	125	○	○	○
比較例25D	0.1	S2'	10.5	×	×	×
比較例26D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例49D	0.3	S3'	20.1	○	○	○
実施例50D	1	S3'	46.2	○	○	○
実施例51D	5	S3'	107	○	○	○
比較例27D	0.1	S3'	5.0	×	×	×
比較例28D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例29D	1	H1'	34.5	分離	—	—
比較例30D	1	H2'	13.5	×	×	×

[0238]

[表16]

〔ポリオキシエチレンラウリルエーテル（活性剤1）添加（添加量3.0重量％）〕

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例52D	0.3	S1'	21.0	○	○	○
実施例53D	1	S1'	42.6	○	○	○
実施例54D	5	S1'	98.0	○	○	○
比較例31D	0.1	S1'	7.2	×	×	×
比較例32D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例55D	0.3	S2'	22.3	○	○	○
実施例56D	1	S2'	49.5	○	○	○
実施例57D	5	S2'	105	○	○	○
比較例33D	0.1	S2'	8.6	×	×	×
比較例34D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例58D	0.3	S3'	18.5	○	○	○
実施例59D	1	S3'	43.0	○	○	○
実施例60D	5	S3'	95.0	○	○	○
比較例35D	0.1	S3'	4.2	×	×	×
比較例36D	8	S3'	調製不可	—	—	—

[0239] [表17]

〔アルキルポリグルコシド（活性剤2）添加（添加量3.0重量％）〕

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例61D	1	S1'	40.6	○	○	○
実施例62D	1	S2'	51.5	○	○	○
実施例63D	1	S3'	38.4	○	○	○

[0240] [表18]

[ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ソーダ（活性剤3）添加（添加量1.0重量％）]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例64D	0.3	S1'	18.5	○	○	○
実施例65D	1	S1'	43.0	○	○	○
実施例66D	5	S1'	105	○	○	○
比較例37D	0.1	S1'	1.5	×	×	×
比較例38D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例67D	0.3	S2'	20.4	○	○	○
実施例68D	1	S2'	48.5	○	○	○
実施例69D	5	S2'	103	○	○	○
比較例39D	0.1	S2'	2.5	×	×	×
比較例40D	11	S2'	調製不可	—	—	—
実施例70D	0.3	S3'	17.6	○	○	○
実施例71D	1	S3'	43.5	○	○	○
実施例72D	5	S3'	98.0	○	○	○
比較例41D	0.1	S3'	1.2	×	×	×
比較例42D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例43D	1	H1'	30.6	分離	—	—
比較例44D	1	H2'	14.3	×	×	×

[0241]

[表19]

[ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ソーダ（活性剤3）添加（添加量3.0重量％）]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例73D	0.3	S1'	19.0	○	○	○
実施例74D	1	S1'	38.6	○	○	○
実施例75D	5	S1'	86.0	○	○	○
比較例45D	0.1	S1'	1.3	×	×	×
比較例46D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例76D	0.3	S2'	20.1	○	○	○
実施例77D	1	S2'	46.3	○	○	○
実施例78D	5	S2'	90.5	○	○	○
比較例47D	0.1	S2'	1.8	×	×	×
比較例48D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例79D	0.3	S3'	16.5	○	○	○
実施例80D	1	S3'	41.5	○	○	○
実施例81D	5	S3'	88.0	○	○	○
比較例49D	0.1	S3'	1.0	×	×	×
比較例50D	11	S3'	調製不可	—	—	—

[0242]

[表20]

[ジメチルポリシロキサン (オイル類1) 添加 (添加量10重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲ ル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例82D	0.3	S1'	30.5	○	○	○
実施例83D	1	S1'	50.5	○	○	○
実施例84D	5	S1'	110	○	○	○
比較例51D	0.1	S1'	17.5	×	×	×
比較例52D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例85D	0.3	S2'	32.0	○	○	○
実施例86D	1	S2'	55.5	○	○	○
実施例87D	5	S2'	140	○	○	○
比較例53D	0.1	S2'	18.0	×	×	×
比較例54D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例88D	0.3	S3'	28.6	○	○	○
実施例89D	1	S3'	49.5	○	○	○
実施例90D	5	S3'	110	○	○	○
比較例55D	0.1	S3'	16.0	×	×	×
比較例56D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例57D	1	H1'	38.5	分 離	—	—
比較例58D	1	H2'	13.0	×	×	×

[0243]

[表21]

[ジメチルポリシロキサン (オイル類1) 添加 (添加量33重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例91D	0.3	S1'	28.6	○	○	○
実施例92D	1	S1'	47.0	○	○	○
実施例93D	5	S1'	100	○	○	○
比較例59D	0.1	S1'	18.0	×	×	×
比較例60D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例94D	0.3	S2'	30.5	○	○	○
実施例95D	1	S2'	50.0	○	○	○
実施例96D	5	S2'	120	○	○	○
比較例61D	0.1	S2'	18.0	×	×	×
比較例62D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例97D	0.3	S3'	27.0	○	○	○
実施例98D	1	S3'	45.0	○	○	○
実施例99D	5	S3'	105	○	○	○
比較例63D	0.1	S3'	16.0	×	×	×
比較例64D	8	S3'	調製不可	—	—	—

[0244] [表22]

[トリイソオクタン酸グリセリル (オイル類2) 添加 (添加量33重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例100 D	1	S1'	45.0	○	○	○
実施例101 D	1	S2'	48.0	○	○	○
実施例102 D	1	S3'	44.0	○	○	○

[0245] [表23]

[スクワラン（オイル類3）添加（添加量33重量％）]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲ ル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例103 D	1	S 1'	49.5	○	○	○
実施例104 D	1	S 2'	52.0	○	○	○
実施例105 D	1	S 3'	48.0	○	○	○

[0246]

[表24]

[グリセリン添加 (添加量10重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例106 D	0.3	S1'	18.5	○	○	○
実施例107 D	1	S1'	52.0	○	○	○
実施例108 D	5	S1'	120	○	○	○
比較例65D	0.1	S1'	8.9	×	×	×
比較例66D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例109 D	0.3	S2'	20.2	○	○	○
実施例110 D	1	S2'	57.0	○	○	○
実施例111 D	5	S2'	150	○	○	○
比較例67D	0.1	S2'	10.0	×	×	×
比較例68D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例112 D	0.3	S3'	16.0	○	○	○
実施例113 D	1	S3'	51.0	○	○	○
実施例114 D	5	S3'	120	○	○	○
比較例69D	0.1	S3'	7.0	×	×	×
比較例70D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例71D	1	H1'	38.0	分 離	—	—
比較例72D	1	H2'	12.0	×	×	×

[0247]

[表25]

[グリセリン添加 (添加量 3.3重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲ ル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例115 D	0.3	S 1'	17.0	○	○	○
実施例116 D	1	S 1'	50.0	○	○	○
実施例117 D	5	S 1'	120	○	○	○
比較例73D	0.1	S 1'	9.0	×	×	×
比較例74D	8	S 1'	調製不可	—	—	—
実施例118 D	0.3	S 2'	19.0	○	○	○
実施例119 D	1	S 2'	51.0	○	○	○
実施例120 D	5	S 2'	130	○	○	○
比較例75D	0.1	S 2'	11.5	×	×	×
比較例76D	8	S 2'	調製不可	—	—	—
実施例121 D	0.3	S 3'	17.0	○	○	○
実施例122 D	1	S 3'	48.0	○	○	○
実施例123 D	5	S 3'	120	○	○	○
比較例77D	0.1	S 3'	8.4	×	×	×
比較例78D	8	S 3'	調製不可	—	—	—

[0248]

[表26]

[メチルパラベン添加 (添加量0.3重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例124 D	0.3	S1'	21.0	○	○	○
実施例125 D	1	S1'	51.5	○	○	○
実施例126 D	5	S1'	130	○	○	○
比較例79D	0.1	S1'	8.5	×	×	×
比較例80D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例127 D	0.3	S2'	24.0	○	○	○
実施例128 D	1	S2'	55.5	○	○	○
実施例129 D	5	S2'	140	○	○	○
比較例81D	0.1	S2'	11.0	×	×	×
比較例82D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例130 D	0.3	S3'	21.0	○	○	○
実施例131 D	1	S3'	49.0	○	○	○
実施例132 D	5	S3'	110	○	○	○
比較例83D	0.1	S3'	5.0	×	×	×
比較例84D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例85D	1	H1'	35.5	分離	—	—
比較例86D	1	H2'	54.8	○	×	×

[0249]

[表27]

[メチルパラベン添加 (添加量0.5重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例133 D	0.3	S1'	21.0	○	○	○
実施例134 D	1	S1'	51.5	○	○	○
実施例135 D	5	S1'	100	○	○	○
比較例87D	0.1	S1'	8.5	×	×	×
比較例88D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例136 D	0.3	S2'	24.0	○	○	○
実施例137 D	1	S2'	55.5	○	○	○
実施例138 D	5	S2'	110	○	○	○
比較例89D	0.1	S2'	11.0	×	×	×
比較例90D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例139 D	0.3	S3'	21.0	○	○	○
実施例140 D	1	S3'	49.0	○	○	○
実施例141 D	5	S3'	98	○	○	○
比較例91D	0.1	S3'	5.0	×	×	×
比較例92D	8	S3'	調製不可	—	—	—

[0250]

[表28]

[酸化チタン添加(無機微粒子1)(添加量2.0重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例142 D	0.3	S1'	22.0	○	○	○
実施例143 D	1	S1'	52.0	○	○	○
実施例144 D	5	S1'	105	○	○	○
比較例93D	0.1	S1'	9.0	×	×	×
比較例93D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例145 D	0.3	S2'	24.0	○	○	○
実施例146 D	1	S2'	57.0	○	○	○
実施例147 D	5	S2'	120	○	○	○
比較例95D	0.1	S2'	12.0	×	×	×
比較例96D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例148 D	0.3	S3'	21.0	○	○	○
実施例149 D	1	S3'	48.0	○	○	○
実施例150 D	5	S3'	100	○	○	○
比較例97D	0.1	S3'	7.0	×	×	×
比較例98D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例99D	1	H1'	36.0	分離	—	—
比較例100 D	1	H2'	26.0	○	×	×

[0251]

[表29]

〔酸化チタン（無機微粒子1）添加（添加量20.0重量％）〕

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例151 D	0.3	S1'	23.0	○	○	○
実施例152 D	1	S1'	53.0	○	○	○
実施例153 D	5	S1'	110	○	○	○
比較例101 D	0.1	S1'	10.0	×	×	×
比較例102 D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例154 D	0.3	S2'	26.0	○	○	○
実施例155 D	1	S2'	58.0	○	○	○
実施例156 D	5	S2'	140	○	○	○
比較例103 D	0.1	S2'	11.0	×	×	×
比較例104 D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例157 D	0.3	S3'	22.0	○	○	○
実施例158 D	1	S3'	49.0	○	○	○
実施例159 D	5	S3'	100	○	○	○
比較例105 D	0.1	S3'	9.0	×	×	×
比較例106 D	8	S3'	調製不可	—	—	—

[0252] [表30]

〔ベンガラ（無機微粒子2）添加（添加量20.0重量％）〕

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例160 D	1	S1'	53.0	○	○	○
実施例161 D	1	S2'	58.0	○	○	○
実施例162 D	1	S3'	48.0	○	○	○

[0253] [表31]

〔ウレタンエマルジョン添加（添加量2.0重量％）〕

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例163 D	0.3	S1'	21.0	○	○	○
実施例164 D	1	S1'	52.0	○	○	○
実施例165 D	5	S1'	110	○	○	○
比較例107 D	0.1	S1'	9.0	×	×	×
比較例108 D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例166 D	0.3	S2'	24.0	○	○	○
実施例167 D	1	S2'	57.0	○	○	○
実施例168 D	5	S2'	140	○	○	○
比較例109 D	0.1	S2'	10.0	×	×	×
比較例110 D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例169 D	0.3	S3'	21.0	○	○	○
実施例170 D	1	S3'	49.0	○	○	○
実施例171 D	5	S3'	100	○	○	○
比較例111 D	0.1	S3'	4.0	×	×	×
比較例112 D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例113 D	1	H1'	35.0	分離	—	—
比較例114 D	1	H2'	23.0	○	×	×

[0254]

[表32]

[ウレタンエマルジョン添加 (添加量20.0重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例172 D	0.3	S1'	18.0	○	○	○
実施例173 D	1	S1'	48.0	○	○	○
実施例174 D	5	S1'	110	○	○	○
比較例115 D	0.1	S1'	5.5	×	×	×
比較例116 D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例175 D	0.3	S2'	20.0	○	○	○
実施例176 D	1	S2'	52.0	○	○	○
実施例177 D	5	S2'	130	○	○	○
比較例117 D	0.1	S2'	7.8	×	×	×
比較例118 D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例178 D	0.3	S3'	17.0	○	○	○
実施例179 D	1	S3'	41.0	○	○	○
実施例180 D	5	S3'	100	○	○	○
比較例119 D	0.1	S3'	3.2	×	×	×
比較例120 D	8	S3'	調製不可	—	—	—

[0255]

[表33]

[エタノール（有機溶媒1）添加（添加量10.0重量％）]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例181 D	0.3	S1'	18.5	○	○	○
実施例182 D	1	S1'	48.0	○	○	○
実施例183 D	5	S1'	100	○	○	○
比較例121 D	0.1	S1'	5.6	×	×	×
比較例122 D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例184 D	0.3	S2'	20.5	○	○	○
実施例185 D	1	S2'	52.0	○	○	○
実施例186 D	5	S2'	140	○	○	○
比較例123 D	0.1	S2'	8.6	×	×	×
比較例124 D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例187 D	0.3	S3'	16.0	○	○	○
実施例188 D	1	S3'	45.0	○	○	○
実施例189 D	5	S3'	100	○	○	○
比較例125 D	0.1	S3'	3.2	×	×	×
比較例126 D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例127 D	1	H1'	33.05	分離	—	—
比較例128 D	1	H2'	23.0	○	×	×

[0256]

[表34]

[エタノール (有機溶媒1) 添加 (添加量33.0重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲ ル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例190 D	0.3	S1'	21.5	○	○	○
実施例191 D	1	S1'	52.0	○	○	○
実施例192 D	5	S1'	120	○	○	○
比較例129 D	0.1	S1'	8.5	×	×	×
比較例130 D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例193 D	0.3	S2'	22.5	○	○	○
実施例194 D	1	S2'	54.0	○	○	○
実施例195 D	5	S2'	150	○	○	○
比較例131 D	0.1	S2'	10.3	×	×	×
比較例132 D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例196 D	0.3	S3'	20.0	○	○	○
実施例197 D	1	S3'	48.0	○	○	○
実施例198 D	5	S3'	110	○	○	○
比較例133 D	0.1	S3'	4.5	×	×	×
比較例134 D	8	S3'	調製不可	—	—	—

[0257] [表35]

[イソプロパノール (有機溶媒2) 添加 (添加量33.0重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲ ル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例199 D	1	S1'	40.0	○	○	○
実施例200 D	1	S2'	48.0	○	○	○
実施例201 D	1	S3'	38.0	○	○	○

[0258] [表36]

[Dリモネン(香料・消臭剤1)添加(添加量0.2重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例202 D	0.3	S1'	24.0	○	○	○
実施例203 D	1	S1'	58.0	○	○	○
実施例204 D	5	S1'	120	○	○	○
比較例135 D	0.1	S1'	10.5	×	×	×
比較例136 D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例205 D	0.3	S2'	28.0	○	○	○
実施例206 D	1	S2'	60.0	○	○	○
実施例207 D	5	S2'	150	○	○	○
比較例137 D	0.1	S2'	12.5	×	×	×
比較例138 D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例208 D	0.3	S3'	21.0	○	○	○
実施例209 D	1	S3'	55.0	○	○	○
実施例210 D	5	S3'	110	○	○	○
比較例139 D	0.1	S3'	9.8	×	×	×
比較例140 D	8	S3'	調製不可	—	—	—
比較例141 D	1	H1'	30.5	分離	—	—
比較例142 D	1	H2'	20.5	○	×	×

[0259]

[表37]

[Dリモネン (香料・消臭剤1) 添加 (添加量2.0重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例211 D	0.3	S1'	24.0	○	○	○
実施例212 D	1	S1'	46.0	○	○	○
実施例213 D	5	S1'	110	○	○	○
比較例143 D	0.1	S1'	9.5	×	×	×
比較例144 D	8	S1'	調製不可	—	—	—
実施例214 D	0.3	S2'	28.0	○	○	○
実施例215 D	1	S2'	55.5	○	○	○
実施例216 D	5	S2'	130	○	○	○
比較例145 D	0.1	S2'	11.5	×	×	×
比較例146 D	8	S2'	調製不可	—	—	—
実施例217 D	0.3	S3'	20.0	○	○	○
実施例218 D	1	S3'	43.0	○	○	○
実施例219 D	5	S3'	95	○	○	○
比較例147 D	0.1	S3'	6.0	×	×	×
比較例148 D	8	S3'	調製不可	—	—	—

[0260] [表38]

[オレンジ油 (香料・消臭剤2) 添加 (添加量2.0重量%)]

	セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲル の 状 態		
	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
実施例220 D	1	S1'	40.0	○	○	○
実施例221 D	1	S2'	45.0	○	○	○
実施例222 D	1	S3'	38.0	○	○	○

[0261] [表39]

	機能性添加剤		セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
Blank	—	—	1.5	A1'	31.0	○	○	○
従来例1D	0.10	NaCl	1.5	A1'	0.9	×	×	×
従来例2D	1.00		1.5	A1'	—	分離	分離	分離
従来例3D	0.05	KCl	1.5	A1'	4.5	×	×	×
従来例4D	0.10		1.5	A1'	1.3	×	×	×
従来例5D	0.05	CaCl ₂	1.5	A1'	1.2	×	×	×
従来例6D	0.10		1.5	A1'	1.2	×	×	×
従来例7D	0.05	MgCl ₂	1.5	A1'	1.1	×	×	×
従来例8D	0.10		1.5	A1'	0.9	×	×	×
従来例9D	0.05	(NH ₄) ₂ SO ₄	1.5	A1'	2.0	×	×	×
従来例10D	0.10		1.5	A1'	1.5	×	×	×
従来例11D	0.05	Na ₂ CO ₃	1.5	A1'	2.9	×	×	×
従来例12D	0.10		1.5	A1'	1.7	×	×	×
従来例13D	1.0	活性剤1	1.5	A1'	30.5	×	×	×
従来例14D	3.0		1.5	A1'	21.0	分離	分離	分離
従来例15D	1.0	活性剤2	1.5	A1'	7.0	×	×	×
従来例16D	3.0		1.5	A1'	1.2	×	×	×
従来例17D	1.0	活性剤3	1.5	A1'	0.3	×	×	×
従来例18D	3.0		1.5	A1'	0.1	×	×	×

[0262]

[表40]

	機能性添加剤		セルロース繊維		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重%)	種 類	濃 度 (重%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
Blank	—	—	1.5	A1'	31.0	○	○	○
従来例19D	10.0	オイル類 1	1.5	A1'	30.0	○	分離	分離
従来例20D	33.0		1.5	A1'	測定不可	分離	分離	分離
従来例21D	10.0	オイル類 2	1.5	A1'	測定不可	分離	分離	分離
従来例22D	33.0		1.5	A1'	測定不可	分離	分離	分離
従来例23D	10.0	オイル類 3	1.5	A1'	測定不可	分離	分離	分離
従来例24D	33.0		1.5	A1'	測定不可	分離	分離	分離
従来例25D	33.0	有機溶媒 1	1.5	A1'	3.8	×	×	×
従来例26D	10.0	有機溶媒 2	1.5	A1'	12.4	×	×	×
従来例27D	33.0		1.5	A1'	1.8	×	×	×

[0263]

[表41]

	機能性添加剤		加料シリマー		粘 度 (Pa・s)	ゲルの状態		
	濃 度 (重量%)	種 類	濃 度 (重量%)	種 類		1日後	1週間 後	2週間 後
Blank	—	—	0.5	A2'	61.0	○	○	○
従来例28D	0.10	NaCl	0.5	A2'	9.5	×	×	×
従来例29D	1.00		0.5	A2'	0.2	×	×	×
従来例30D	0.05	KCl	0.5	A2'	8.8	×	×	×
従来例31D	0.10		0.5	A2'	0.2	×	×	×
従来例32D	0.05	CaCl ₂	0.5	A2'	—	分離	分離	分離
従来例33D	0.10		0.5	A2'	—	分離	分離	分離
従来例34D	0.05	MgCl ₂	0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例35D	0.10		0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例36D	0.05	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例37D	0.10		0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例38D	0.05	Na ₂ CO ₃	0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例39D	0.10		0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例40D	1.0	活性剤3	0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例41D	3.0		0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例42D	10.0	オイル類1	0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例43D	33.0		0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例44D	10.0	オイル類2	0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例45D	33.0		0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例46D	10.0	オイル類3	0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例47D	33.0		0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例48D	2.0	無機微粒子1	0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例49D	20.0		0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例50D	2.0	無機微粒子2	0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離
従来例51D	20.0		0.5	A2'	測定不可	分離	分離	分離

[0264] このようにして得られた各試料（組成物）を用い、前述と同様の基準に従って、各特性の評価を行った。これらの結果を、上記表 8～表 41 に併せて示した。

[0265] 上記表 8～表 41 の結果から、アルデヒド基量が 0.08～0.3 mmol/g で、かつ、カルボキシル基量が 0.6～2.0 mmol/g のセルロース繊維 S1'～S3' を用い、そのセルロース繊維の含有量が 0.3～5.0 重量%の実施例品は、各種機能性添加剤（無機塩類等）を添加しても粘度の低下が小さく、ゲル状態を保持していた。従来例品は、各種機能性添加剤を添加すると、粘度の低下が大きく、分離もしくはゲル状態を保持できなかった。

[0266] これに対して、アルデヒド基量が 0.08～0.3 mmol/g で、かつ、カルボキシル基量が 0.6～2.0 mmol/g のセルロース繊維 S1'～S3' を用いているが、セルロース繊維の含有量が下限（0.3 重量%）未満の比較例品は、1 日後にゲル状態を保つことができなかった。また、アルデヒド基量が 0.08～0.3 mmol/g で、かつ、カルボキシル基量が 0.6～2.0 mmol/g のセルロース繊維 S1'～S3' を用いているが、セルロース繊維の含有量が上限（5.0 重量%）を超える比較例品は、マクロ的に均質なゲル状組成物を得ることができなかった。

[0267] また、カルボキシル基量が 0.6 mmol/g 未満のセルロース繊維 H1' を用いた比較例品は、セルロース繊維が一部分離沈降し、マクロ的に不均一なゲルとなった。カルボキシル基量が 2.0 mmol/g を超えるセルロース繊維 H2' を用いた比較例品は、経時的に流動性が生じ、2 日後にはゲル状態を保つことができなかった。

[0268] [スプレー用組成物の実施例]

[0269] つぎに、スプレー用組成物の実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明（スプレー用組成物）はこれら実施例に限定されるものではない。

[0270] まず、実施例および比較例に先立ち、実施例用のセルロース繊維 S1''～

S 3'' および比較例用のセルロース繊維 H 1'', H 2'' を、以下のようにして作製した。

[0271] [セルロース繊維 S 1'' (実施例用) の作製]

(1) 酸化工程

乾燥重量で 200 g 相当分の未乾燥の亜硫酸漂白針葉樹パルプ（主に 1000 nm を超える繊維径の繊維からなる）と、TEMPO 2.5 g と、臭化ナトリウム 25 g とを水 1000 ml に分散させた後、13 重量% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、100 g のパルプに対して次亜塩素酸ナトリウムの量が 5.4 mmol となるように加えて反応を開始した。反応中は 0.5 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH を 10~11 に保ち、pH に変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした（反応時間：120 分）。

[0272] (2) 精製工程

上記反応物をガラスフィルターにてろ過した後、十分な量のイオン交換水による水洗、ろ過を行い、得られたろ液の電気伝導度を測定した。水洗を繰り返しても、ろ液の電気伝導度に変化がなくなった時点で精製工程を終了した。固形分量 20 重量% の水を含浸させた反応物繊維を得た。

[0273] (3) 分散工程（微細化処理工程）

上記反応物繊維に水を加え 2.0 重量% スラリーとし、次いで、これを、超高压ホモジナイザー（マイクロフルイダイザー、型式：M-110-E/H、みづほ工業社製）を用いて 1.72×10^8 Pa の操作圧力で 2 回処理し、微細化処理されたセルロース繊維 S 1'' を得た。

[0274] [セルロース繊維 S 2'', S 3'' (実施例用), H 1'', H 2'' (比較例用) の作製]

次亜塩素酸ナトリウムの量および反応時間を、下記の表 4 2 に示すように変更する以外は、セルロース繊維 S 1'' に準じて、セルロース繊維 S 2'', S 3'' (実施例用) および H 1'', H 2'' (比較例用) をそれぞれ作製した。

[0275]

[表42]

	セ ル ロ ー ス 繊 維				
	実 施 例 用			比 較 例 用	
	S 1''	S 2''	S 3''	H 1''	H 2''
次亜塩素酸ナトリウムの量 (mmol/g)	5.4	4.2	11.9	3.4	15.2
反応時間 (分)	120	120	120	120	180
カルボキシル基量 (mmol/g)	1.00	0.82	1.72	0.50	2.10
アルデヒド基量 (mmol/g)	0.18	0.23	0.05	0.36	0.03
カルボキシル基量とアルデヒド基量の総和 (mmol/g)	1.18	1.05	1.77	0.86	2.13
最大繊維径 (nm)	10	12	10	35	10
数平均繊維径 (nm)	7	7	6	15	6

[0276] このようにして得られたセルロース繊維 S 1'' ~ S 3'' および H 1'', H 2'' を用い、下記の基準に従って各項目の測定を行った。これらの結果を、上記の表 4 2 に併せて示した。

[0277] [最大繊維径、数平均繊維径]

各セルロース繊維の最大繊維径および数平均繊維径を TEM 観察により測定した。すなわち、各セルロース繊維を親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストした後、2 重量%ウラニルアセテートでネガティブ染色した TEM 像から観察した。

[0278] [カルボキシル基量の測定]

各セルロース繊維の 2.0 重量%スラリーを 60 ml 調製し、0.1 M の塩酸水溶液によって pH を約 2.5 とした後、0.05 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行った。測定は pH が約 11 になるまで続けた。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量 (V) から、下の式 (2) に従い官能基量 (a) (カ

ルボキシル基量) を求めた。

[0279] [数4]

$$\text{官能基量 (mmol/g)} = V \text{ (ml)} \times \frac{0.05}{\text{セルロースの質量 (g)}} \quad \dots\dots (2)$$

[0280] [アルデヒド基量の測定]

上記セルロース繊維を、酢酸で pH を 4 ～ 5 に調製した 2 重量%亜塩素酸ナトリウム水溶液中でさらに 48 時間常温 (25℃) で酸化し、上記手法に従い、再度、中和を行い、その際消費された水酸化ナトリウム量 (V) から、上記式 (2) により、官能基量 (b) を求めた。そして、この酸化によって追加された官能基量 [(b) - (a)] を算出し、アルデヒド基量とした。

[0281] [結晶構造、カルボキシル基、アルデヒド基の確認]

上記スラリーの一部を乾燥させて得られた透明な膜状のセルロースの広角 X 線回折像から、セルロース繊維 S1" ～ S3" および H1" , H2" が、全て、セルロース I 型結晶構造を有することを確認した。また、これら全てのセルロース繊維が、全反射式赤外分光スペクトル (ATR) において、カルボニル基に起因する吸収 (1608 cm⁻¹ 付近) および酸型のカルボキシル基 (COOH) に起因する吸収 (1730 cm⁻¹ 付近) が存在することも確認した。

[0282] [¹³C-NMR チャートでの確認]

セルロース繊維表面上のグルコースユニットの 6 位の水酸基のみが選択的にカルボキシル基に酸化されているかどうかについて、¹³C-NMR チャートで確認した。すなわち、酸化前のセルロースの ¹³C-NMR チャートで確認できるグルコース単位の 1 級水酸基の C6 位に相当する 62 ppm のピークが、酸化反応後は消失し、代わりに 178 ppm にカルボキシル基に由来するピークが現れていた。このことから、セルロース繊維 S1" ～ S3" は、いずれもグルコース単位の C6 位水酸基のみがアルデヒド基およびカルボキシ

ル基に酸化されていることが確認された。

[0283] [セルロース微粒子（比較例用）の作製]

特開 2003-73229 公報の実施例に記載の方法に準じ、セルロース微粒子を作製した。すなわち、まず、シート状の精製パルプを 5 mm × 5 mm のチップに切断した重合度 760 の原料パルプを、-5℃でセルロース濃度が 5 重量%になるように 65 重量%硫酸水溶液に溶解して、透明かつ粘調なセルロースドープを得た。このセルロースドープを、重量で 2.5 倍量の水中（5℃）に攪拌しながら注ぎ、セルロースをフロック状に凝集させ、フロック状固体の分散液を得た。この懸濁液を 85℃で 20 分間加水分解させた後、ガラスフィルターを用いた減圧濾過により分散媒である硫酸水溶液を除去し、次いで洗液の pH が 3 程度になるまで十分に水洗を繰り返した後、pH がおよそ 11 の希薄なアンモニア水溶液で洗浄（中和）し、さらにイオン交換水で水洗し、セルロース濃度が 6.0 重量%の半透明白色のゲル状物を得た。このようにして得られたゲル状物を、イオン交換水で希釈し、セルロース濃度が 4.0 重量%となるように調製し、ホモミキサー（T. K. ロボミックス、プライミクス社製）を用いて 15000 rpm の回転速度で 10 分間分散処理を行い、引き続いて超高压ホモジナイザー（マイクロフルイダイザー、型式：M-110-E/H、みづほ工業社製）を用いて 1.72×10^8 Pa の操作圧力で 5 回処理し、透明性の高いセルロース（セルロース微粒子の水分散体）（pH = 6.7）を得た。

[0284] [実施例 1E～9E、比較例 1E～11E]

まず、増粘剤として、上記作製のセルロース繊維 S1"～S3"、H1"、H2"（実施例用および比較例用のセルロース繊維）を準備した。また、上記作製のセルロース微粒子、カルボキシビニルポリマー（カーボポール 980、中外貿易社販売）、ポリアクリルアミド（平均分子量：900 万～1000 万、キシダ化学社製）、合成スメクタイト微粒子（スメクトン SA、クニミネ工業社製）も準備した。そして、この増粘剤に、イオン交換水のみを加え、増粘剤の濃度が、0.5 重量%、1.0 重量%、1.5 重量%のい

ずれか（表 4 3 参照）となるよう調製した。なお、カルボキシビニルポリマー溶液（比較例 6 E, 7 E）には、カルボキシビニルポリマー溶解後、希薄アンモニア水による中和を実施した。そして、上記のように調製したものを、各々、ホモミキサー（T. K. ロボミックス、プライミクス社製）を用いて 15000 rpm の回転速度で 10 分間の分散処理を行い、これにより、スプレー用組成物を調製した。

[0285] また、このようにして得られたスプレー用組成物の、コーン・プレート型回転粘度計（Rheosol-G2000、UBM社製）の測定による、 $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$ を含む速度領域において、20℃で測定した粘度の最大値（ $\eta_{\max}$ ）および最小値（ $\eta_{\min}$ ）を、後記の表 4 3 に併せて示した。

[0286] そして、上記スプレー用組成物を、各々、市販の容量 50 ml 用のディスペンサー型のスプレー容器（サンプラテック社製）に充填し、下記の判定方法および基準に従い、スプレー特性（噴霧特性）の評価を行った。その結果も、後記の表 4 3 に併せて示した。

[0287] <判定方法および基準>

〔ゲル状態〕

組成物の入ったスプレー容器を逆転させ、液面の動きを目視で観察した。なお、セルロース繊維の一部もしくは機能性添剤が分離沈降している組成物は、表において「分離」と示した。

×：逆転させた時、直ちに液面が激しく動く。

△：逆転させた時、ゆっくりと液面が動く。

○：逆転させた時、液面が動かない。

〔噴霧状態〕

実際に噴霧して状態を観察した。

×：ノズルから組成物が発射されず、噴霧不可能。または、ノズルから組成物は発射されるが、ミストの状態とならない。

○：ノズルから組成物が良好な状態のミストとして発射される。

〔噴射むら〕

18 cm × 18 cmの曇りガラス板を垂直に立て、水平距離で20 cm離れた位置からガラス板に向けて噴霧を1回実施し、直後のガラス面に付着した液滴の分布状態を観察した。そして、スプレーの母液としてイオン交換水のみを用いた場合の結果と比較した。

×：大きな液滴が散在し明確に噴霧むらが確認される。

△：大きな液滴の散在は見られないが、イオン交換水の場合と比較すると液滴の分布は粗い。

○：イオン交換水の場合と同等かそれ以上緻密に液滴が分布される。

〔液だれ性〕

噴霧むらの評価と同じ条件で噴霧を数回行い、垂直ガラス面に隙間のないように液滴が吹き付けられた状態となるまで噴霧を続け、ガラス板の垂直性を保持した状態でのガラス面上での噴霧液の液だれ性を各噴霧ごとに観察した。

×：1回の噴霧でも液だれが起こる。

△：1回の噴霧では液だれは起こらないがガラス表面上での噴霧液の厚みが増すに従って液だれが発生した。

○：複数回の噴霧によっても全く液だれが起こらない。

[0288]

[表43]

	増 粘 剤	増粘剤濃度	$\eta_{\max}$ (mPa·s)	$\eta_{\min}$ (mPa·s)	ゲル状態	噴霧状態	噴霧むら	液だれ性
実施例 1 E	セルロース繊維 S1''	0.5重量%	2×10^4	2.4×10^1	○	○	○	○
実施例 2 E	セルロース繊維 S1''	1.0重量%	2×10^5	3.3×10^1	○	○	○	○
実施例 3 E	セルロース繊維 S1''	1.5重量%	8×10^6	5.6×10^1	○	○	○	○
実施例 4 E	セルロース繊維 S2''	0.5重量%	4×10^4	1.2×10^1	○	○	○	○
実施例 5 E	セルロース繊維 S2''	1.0重量%	5×10^5	2.7×10^1	○	○	○	○
実施例 6 E	セルロース繊維 S2''	1.5重量%	1×10^7	8.5×10^1	○	○	○	○
実施例 7 E	セルロース繊維 S3''	0.5重量%	2×10^4	2.7×10^1	○	○	○	○
実施例 8 E	セルロース繊維 S3''	1.0重量%	2×10^5	3.1×10^1	○	○	○	○
実施例 9 E	セルロース繊維 S3''	1.5重量%	9×10^6	8.0×10^1	○	○	○	○
比較例 1 E	セルロース繊維 H1''	0.5重量%	3×10^3	1.8×10^2	分離	×	△	○
比較例 2 E	セルロース繊維 H1''	1.5重量%	5×10^6	5.8×10^2	分離	×	△	○
比較例 3 E	セルロース繊維 H2''	0.5重量%	4×10^3	1.5×10^2	×	○	△	×
比較例 4 E	セルロース繊維 H2''	1.5重量%	3×10^6	3.8×10^2	○	×	△	△
比較例 5 E	セルロース微粒子	0.5重量%	2×10^3	1.1×10^1	×	○	○	△
比較例 6 E	カルボキシビニルポリマー	0.5重量%	3×10^6	6.8×10^2	○	×	—	—
比較例 7 E	カルボキシビニルポリマー	1.5重量%	1×10^7	4.3×10^3	○	×	—	—
比較例 8 E	ポリアクリルアミド	0.5重量%	4×10^3	1.5×10^2	×	△	×	×
比較例 9 E	ポリアクリルアミド	1.5重量%	4×10^4	8.9×10^2	△	×	—	—
比較例10 E	合成スメクタイト微粒子	0.5重量%	3×10^3	2.4×10^1	△	○	○	×
比較例11 E	合成スメクタイト微粒子	1.5重量%	1×10^6	3.6×10^1	○	○	○	×

[0289] 上記表の結果から明らかなように、実施例 1 E～9 Eのスプレー用組成物は、良好なゲル状態、スプレー特性を示すことがわかる。これに対し、比較例 1 E～2 Eのスプレー用組成物は、セルロースの一部が沈降したため、スプレーの途中でノズルが閉塞しスプレーできなくなった。比較例 3 E～5 Eのスプレー用組成物は、ゲル状態が悪かったり、スプレー時にミスト状にならないといった不具合が生じた。また、比較例 6 E～9 Eのように、増粘剤

にカルボキシビニルポリマーやポリアクリルアミドを使用したものは、スプレーできないかスプレー特性が悪いため、これらの粘稠液体はスプレー用組成物としては適さないことがわかる。また、比較例 10E～11Eのように、増粘剤に合成スメクタイト微粒子を使用したものは、良好なゲル特性、スプレー特性を示すが、この条件濃度では液だれ性が良好でなく、高濃度の組成物が必要となる等の問題がみられた。

[0290] [実施例 10E～27E、比較例 12E～29E]

まず、上記実施例および比較例で使用する増粘剤（セルロース繊維 S 1"～S 3"，H 1"，H 2"、セルロース微粒子）を準備した。そして、この増粘剤に、イオン交換水と、後記の表 4 4～表 4 6 に示す組み合わせの無機塩類・電解質（塩化ナトリウム，エデト酸ナトリウム，アスコルビン酸ナトリウムのいずれか）とを配合し、増粘剤の濃度が、0.5 重量%，1.0 重量%，1.5 重量%のいずれか（表 4 4～表 4 6 参照）、無機塩類・電解質の濃度が 0.1 重量%となるよう調製した。そして、このように調製したものを、各々、ホモミキサー（T. K. ロボミックス、プライミクス社製）を用いて 15000 rpm の回転速度で 10 分間の分散処理を行い、これにより、スプレー用組成物を調製した。

[0291] また、このようにして得られたスプレー用組成物の、コーン・プレート型回転粘度計（Rheosol-G2000、UBM 社製）の測定による、 $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$ を含む速度領域において、20℃で測定した粘度の最大値（ $\eta_{\max}$ ）および最小値（ $\eta_{\min}$ ）を、後記の表 4 4～表 4 6 に併せて示した。

[0292] そして、上記スプレー用組成物を、各々、市販の容量 50 ml 用のディスペンサー型のスプレー容器（サンプラテック社製）に充填し、前記実施例 1E～9E、比較例 1E～11E に示した判定方法および基準に従い、スプレー特性の評価を行った。その結果も、下記の表 4 4～表 4 6 に併せて示した。

[0293]

[表44]

	増粘剤	無機塩類・電解質	増粘剤濃度	η_{max} (mPa·s)	η_{min} (mPa·s)	ゲル化	噴霧化	噴霧から	液状性
実施例10E	セルロース繊維 S1''	塩化ナトリウム	0.5重量%	1.5×10^4	1.0×10^1	○	○	○	○
実施例11E	セルロース繊維 S1''	塩化ナトリウム	1.5重量%	2×10^6	3.5×10^1	○	○	○	○
実施例12E	セルロース繊維 S2''	塩化ナトリウム	0.5重量%	4×10^4	1.2×10^1	○	○	○	○
実施例13E	セルロース繊維 S2''	塩化ナトリウム	1.5重量%	8×10^6	3.8×10^1	○	○	○	○
実施例14E	セルロース繊維 S3''	塩化ナトリウム	0.5重量%	2×10^4	1.1×10^1	○	○	○	○
実施例15E	セルロース繊維 S3''	塩化ナトリウム	1.5重量%	7×10^6	3.5×10^1	○	○	○	○
比較例12E	セルロース繊維 H1''	塩化ナトリウム	0.5重量%	1×10^3	1.0×10^1	分離	×	○	×
比較例13E	セルロース繊維 H1''	塩化ナトリウム	1.5重量%	8×10^5	1.2×10^2	分離	×	△	△
比較例14E	セルロース繊維 H2''	塩化ナトリウム	0.5重量%	1×10^3	1.1×10^1	×	○	○	×
比較例15E	セルロース繊維 H2''	塩化ナトリウム	1.5重量%	3×10^5	1.3×10^2	△	×	△	△
比較例16E	セルロース微粒子	塩化ナトリウム	0.5重量%	1×10^2	1.0×10^1	×	○	○	×
比較例17E	セルロース微粒子	塩化ナトリウム	1.5重量%	1×10^2	2.8×10^1	×	○	○	×

[0294] [表45]

	増粘剤	無機塩類・電解質	増粘剤濃度	η_{max} (mPa·s)	η_{min} (mPa·s)	ゲル化	噴霧化	噴霧から	液状性
実施例16E	セルロース繊維 S1''	エタ酸Na	0.5重量%	2×10^4	1.2×10^1	○	○	○	○
実施例17E	セルロース繊維 S1''	エタ酸Na	1.5重量%	5×10^6	2.5×10^1	○	○	○	○
実施例18E	セルロース繊維 S2''	エタ酸Na	0.5重量%	3×10^4	1.1×10^1	○	○	○	○
実施例19E	セルロース繊維 S2''	エタ酸Na	1.5重量%	7×10^6	2.0×10^1	○	○	○	○
実施例20E	セルロース繊維 S3''	エタ酸Na	0.5重量%	1.5×10^4	1.0×10^1	○	○	○	○
実施例21E	セルロース繊維 S3''	エタ酸Na	1.5重量%	7×10^6	2.0×10^1	○	○	○	○
比較例18E	セルロース繊維 H1''	エタ酸Na	0.5重量%	2×10^3	1.2×10^1	分離	×	○	×
比較例19E	セルロース繊維 H1''	エタ酸Na	1.5重量%	4×10^5	1.5×10^2	分離	×	△	△
比較例20E	セルロース繊維 H2''	エタ酸Na	0.5重量%	1×10^3	1.6×10^1	△	○	○	×
比較例21E	セルロース繊維 H2''	エタ酸Na	1.5重量%	2×10^5	2.0×10^2	○	○	△	×
比較例22E	セルロース微粒子	エタ酸Na	0.5重量%	測定不可	測定不可	分離	○	×	×
比較例23E	セルロース微粒子	エタ酸Na	1.5重量%	測定不可	測定不可	分離	○	×	△

[0295] [表46]

	増粘剤	無機塩類・電解質	増粘剤濃度	η_{max} (mPa・s)	η_{min} (mPa・s)	ゲル状態	噴霧状態	噴霧むら	液だれ性
実施例22E	セルロース繊維 S1''	アスコルビン酸 Na	0.5重量%	3×10^4	1.1×10^1	○	○	○	○
実施例23E	セルロース繊維 S1''	アスコルビン酸 Na	1.5重量%	6×10^6	2.3×10^1	○	○	○	○
実施例24E	セルロース繊維 S2''	アスコルビン酸 Na	0.5重量%	2×10^4	1.2×10^1	○	○	○	○
実施例25E	セルロース繊維 S2''	アスコルビン酸 Na	1.5重量%	7×10^6	2.6×10^1	○	○	○	○
実施例26E	セルロース繊維 S3''	アスコルビン酸 Na	0.5重量%	1.5×10^4	1.1×10^1	○	○	○	○
実施例27E	セルロース繊維 S3''	アスコルビン酸 Na	1.5重量%	4×10^6	2.1×10^1	○	○	○	○
比較例24E	セルロース繊維 H1''	アスコルビン酸 Na	0.5重量%	1×10^3	1.8×10^1	分離	×	○	×
比較例25E	セルロース繊維 H1''	アスコルビン酸 Na	1.5重量%	4×10^5	2.0×10^2	分離	×	△	△
比較例26E	セルロース繊維 H2''	アスコルビン酸 Na	0.5重量%	2×10^3	2.1×10^1	△	○	○	×
比較例27E	セルロース繊維 H2''	アスコルビン酸 Na	1.5重量%	1×10^5	1.8×10^2	○	○	△	×
比較例28E	セルロース微粒子	アスコルビン酸 Na	0.5重量%	測定不可	測定不可	分離	○	×	×
比較例29E	セルロース微粒子	アスコルビン酸 Na	1.5重量%	測定不可	測定不可	分離	○	×	△

[0296] 上記表の結果から明らかなように、セルロース繊維 S 1'' ～ S 3'' を用いた実施例のスプレー用組成物は、無機塩類や電解質を添加しているが、いずれも、良好なゲル状態、スプレー特性を示すことがわかる。これに対し、セルロース繊維 H 1''、H 2'' やセルロース微粒子を増粘剤とする比較例のスプレー用組成物は、無機塩類や電解質の添加により著しく粘度が低下して、ゲル状態が保ちづらく（分離がみられるものもある）、また、噴霧することはできるが噴射むらや液だれ性の低下がみられた。もしくは、沈降物がノズルにつまり、途中からスプレーできなくなった。

[0297] [実施例 28 E ～ 45 E、比較例 30 E ～ 46 E]

上記実施例および比較例で使用する増粘剤（セルロース繊維 S 1'' ～ S 3''、H 1''、H 2''、セルロース微粒子）を準備した。そして、この増粘剤に、イオン交換水と、後記の表 4 7 ～ 表 4 9 に示す組み合わせの添加剤（エタノール、ジメチルポリシロキサン、トリオクタン酸グリセリルのいずれか）とを配合し、増粘剤の濃度等を、後記の表 4 7 ～ 表 4 9 に示す割合となるよう調製した。そして、このように調製したものを、各々、ホモミキサー（T

． K． ロボミックス、プライミックス社製）を用いて 15000 rpm の回転速度で 10 分間の分散処理を行い、これにより、スプレー用組成物を調製した。

[0298] また、このようにして得られたスプレー用組成物の、コーン・プレート型回転粘度計（Rheosol-G2000、UBM社製）の測定による、 $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$ を含む速度領域において、20℃で測定した粘度の最大値（ $\eta_{\max}$ ）および最小値（ $\eta_{\min}$ ）を、後記の表 47～表 49 に併せて示した。

[0299] そして、上記スプレー用組成物を、各々、市販の容量 50 ml 用のディスペンサー型のスプレー容器（サンプラテック社製）に充填し、前記実施例 1 E～9 E、比較例 1 E～11 E に示した判定方法および基準に従い、スプレー特性の評価を行った。その結果も、下記の表 47～表 49 に併せて示した。

[0300] [表47]

	増粘剤	添加剤	増粘剤濃度	$\eta_{\max}$ (mPa·s)	$\eta_{\min}$ (mPa·s)	分散性	噴霧性	噴霧量	液状性
実施例28E	セルロース S1''	※1	0.5重量%	4×10^4	1.0×10^1	△	○	○	○
実施例29E	セルロース S1''	※1	1.5重量%	5×10^5	1.8×10^1	○	○	○	○
実施例30E	セルロース S2''	※1	0.5重量%	4×10^4	1.0×10^1	△	○	○	○
実施例31E	セルロース S2''	※1	1.5重量%	6×10^5	1.6×10^1	○	○	○	○
実施例32E	セルロース S3''	※1	0.5重量%	1.5×10^4	1.0×10^1	△	○	○	○
実施例33E	セルロース S3''	※1	1.5重量%	9×10^4	1.7×10^1	○	○	○	○
比較例30E	セルロース H1''	※1	0.5重量%	1×10^3	1.0×10^1	分離	×	○	×
比較例31E	セルロース H1''	※1	1.5重量%	8×10^4	1.6×10^2	分離	×	△	×
比較例32E	セルロース H2''	※1	0.5重量%	1×10^3	1.0×10^1	△	○	○	×
比較例33E	セルロース H2''	※1	1.5重量%	6×10^4	1.1×10^2	○	○	×	×
比較例34E	セルロース微粒子	※1	0.5重量%	8×10^2	3.1×10^1	×	○	×	×
比較例35E	セルロース微粒子	※1	1.5重量%	4×10^4	1.0×10^2	×	○	×	×

※1：エタノール（組成物全体に対し、エタノール濃度 20 重量%）

[0301] [表48]

	増粘剤	添加剤	増粘剤濃度	$\eta_{\max}$ (mPa·s)	$\eta_{\min}$ (mPa·s)	ゲル化	噴霧化	噴霧後	液状性
実施例34E	セルロース繊維 S1''	※2	0.5重量%	3×10^4	1.3×10^1	○	○	○	○
実施例35E	セルロース繊維 S1''	※2	1.5重量%	2×10^6	1.8×10^1	○	○	○	○
実施例36E	セルロース繊維 S2''	※2	0.5重量%	4×10^4	1.1×10^1	○	○	○	○
実施例37E	セルロース繊維 S2''	※2	1.5重量%	5×10^6	1.8×10^1	○	○	○	○
実施例38E	セルロース繊維 S3''	※2	0.5重量%	2×10^4	1.0×10^1	○	○	○	○
実施例39E	セルロース繊維 S3''	※2	1.5重量%	4×10^6	1.5×10^1	○	○	○	○
比較例36E	セルロース繊維 H1''	※2	0.5重量%	2×10^3	1.2×10^1	分離	×	○	×
比較例37E	セルロース繊維 H1''	※2	1.5重量%	5×10^5	1.8×10^1	分離	×	△	×
比較例38E	セルロース繊維 H2''	※2	0.5重量%	1×10^3	1.2×10^1	×	○	○	×
比較例39E	セルロース繊維 H2''	※2	1.5重量%	4×10^4	2.5×10^2	○	○	×	×
比較例40E	セルロース微粒子	※2	0.5重量%	6×10^2	1.8×10^1	×	○	△	×
比較例41E	セルロース微粒子	※2	1.5重量%	2×10^4	3.6×10^2	○	○	×	△

※2：ジメチルポリシロキサン（組成物全体に対し、10重量%の割合で配合）

[0302] [表49]

	増粘剤	添加剤	増粘剤濃度	$\eta_{\max}$ (mPa·s)	$\eta_{\min}$ (mPa·s)	ゲル化	噴霧化	噴霧後	液状性
実施例40E	セルロース繊維 S1''	※3	0.5重量%	4×10^4	1.0×10^1	△	○	○	△
実施例41E	セルロース繊維 S1''	※3	1.5重量%	2×10^6	1.5×10^1	○	○	○	○
実施例42E	セルロース繊維 S2''	※3	0.5重量%	3×10^4	1.2×10^1	△	○	○	○
実施例43E	セルロース繊維 S2''	※3	1.5重量%	5×10^6	1.8×10^1	○	○	○	○
実施例44E	セルロース繊維 S3''	※3	0.5重量%	2×10^4	1.0×10^1	○	○	○	○
実施例45E	セルロース繊維 S3''	※3	1.5重量%	5×10^6	1.6×10^1	○	○	○	○
比較例42E	セルロース繊維 H1''	※3	0.5重量%	8×10^2	1.8×10^1	分離	×	○	×
比較例43E	セルロース繊維 H1''	※3	1.5重量%	2×10^5	1.6×10^2	分離	×	△	×
比較例44E	セルロース繊維 H2''	※3	0.5重量%	6×10^2	3.6×10^1	×	○	○	×
比較例45E	セルロース微粒子	※3	0.5重量%	測定不可	測定不可	分離	○	×	×
比較例46E	セルロース微粒子	※3	1.5重量%	測定不可	測定不可	分離	○	×	×

※3：トリオクタン酸グリセリル（組成物全体に対し、10重量%の割合で配合）

[0303] 上記表の結果から明らかなように、セルロース繊維 S 1" ~ S 3" を用いた実施例のスプレー用組成物は、オイル類やアルコールを添加することにより、少し粘度が低下しているものもあるが、セルロース繊維の配合量をやや多くすることにより、良好なゲル状態、スプレー特性を示すことがわかる。これに対し、セルロース繊維 H 1" , H 2" やセルロース微粒子を増粘剤とする比較例のスプレー用組成物は、オイル類やアルコールの添加により著しく粘度が低下して、ゲル状態が保ちづらく（分離がみられるものもある）、また、スプレー特性においても、噴射むらや液だれ性の低下が顕著にみられた。もしくは、沈降物がノズルにつまり、途中からスプレーできなくなった。

[0304] [実施例 4 6 E ~ 5 1 E、比較例 4 7 E ~ 5 2 E]

上記実施例および比較例で使用する増粘剤（セルロース繊維 S 1" ~ S 3" , H 1" , H 2" 、セルロース微粒子）を準備した。そして、この増粘剤に、イオン交換水と、添加剤として酸化チタン（T T O - V 3、石原産業社製）とを配合し、増粘剤の濃度を、後記の表 5 0 に示す割合となるよう調製し、かつ、酸化チタン濃度が 0. 1 重量%となるよう調製した。そして、このように調製したものを、各々、ホモミキサー（T. K. ロボミックス、プライミクス社製）を用いて 1 5 0 0 0 r p m の回転速度で 1 0 分間の分散処理を行い、これにより、スプレー用組成物を調製した。

[0305] また、このようにして得られたスプレー用組成物の、コーン・プレート型回転粘度計（R h e o s o l - G 2 0 0 0、UBM社製）の測定による、 $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$ を含む速度領域において、20℃で測定した粘度の最大値（ $\eta_{\max}$ ）および最小値（ $\eta_{\min}$ ）を、後記の表 5 0 に併せて示した。

[0306] そして、上記スプレー用組成物を、各々、市販の容量 5 0 m l 用のディスペンサー型のスプレー容器（サンブラテック社製）に充填し、前記実施例 1 E ~ 9 E、比較例 1 E ~ 1 1 E に示した判定方法および基準に従い、スプレー特性の評価を行った。その結果も、下記の表 5 0 に併せて示した。

[0307] [表50]

	増粘剤	添加剤	増粘剤濃度	$\eta_{\max}$ (mPa·s)	$\eta_{\min}$ (mPa·s)	ゲル状態	噴射状態	噴霧むら	流動性
実施例46E	セルロース繊維 S1''	酸化チタン	0.5重量%	3×10^4	1.8×10^1	○	○	○	○
実施例47E	セルロース繊維 S1''	酸化チタン	1.5重量%	1×10^7	3.6×10^1	○	○	○	○
実施例48E	セルロース繊維 S2''	酸化チタン	0.5重量%	4×10^4	2.2×10^1	○	○	○	○
実施例49E	セルロース繊維 S2''	酸化チタン	1.5重量%	3×10^7	5.6×10^1	○	○	○	○
実施例50E	セルロース繊維 S3''	酸化チタン	0.5重量%	1×10^4	1.7×10^1	○	○	○	○
実施例51E	セルロース繊維 S3''	酸化チタン	1.5重量%	2×10^7	7.6×10^1	○	○	○	○
比較例47E	セルロース繊維 H1''	酸化チタン	0.5重量%	2×10^4	9.5×10^1	分離	×	△	△
比較例48E	セルロース繊維 H1''	酸化チタン	1.5重量%	8×10^6	2.3×10^2	分離	×	△	△
比較例49E	セルロース繊維 H2''	酸化チタン	0.5重量%	1×10^4	7.8×10^1	○	○	×	△
比較例50E	セルロース繊維 H2''	酸化チタン	1.5重量%	6×10^6	1.3×10^2	○	○	×	△
比較例51E	セルロース微粒子	酸化チタン	0.5重量%	測定不可	測定不可	分離	○	×	△
比較例52E	セルロース微粒子	酸化チタン	1.5重量%	測定不可	測定不可	分離	○	×	○

[0308] 上記表の結果から明らかなように、セルロース繊維 S 1'' ~ S 3'' を用いた実施例のスプレー用組成物は、酸化チタンの配合で粘度は少し低下するが、セルロース繊維の配合量をやや多くすることにより、良好なゲル状態、スプレー特性を示すことがわかる。これに対し、セルロース繊維 H 1'' , H 2'' やセルロース微粒子を増粘剤とする比較例のスプレー用組成物は、酸化チタンの配合により、ゲル状態は保つものの上部に離水を生じて分離する。また、スプレー特性においても分離に起因すると考えられる噴射むらが顕著にみられた。

産業上の利用可能性

[0309] 本発明の粘稠な組成物は、化粧料組成物、ゲル状組成物、スプレー用組成物等として用いられる。上記化粧料組成物は、例えば、化粧水、乳液、コールドクリーム、バニシングクリーム、マッサージクリーム、エモリエントクリーム、クレンジングクリーム、美容液、パック、ファンデーション、サンスクリーン化粧料、サンタン化粧料、モイスチャークリーム、ハンドクリー

ム、美白乳液、各種ローション等の皮膚用化粧品、シャンプー、リンス、ヘアコンディショナー、リンスインシャンプー、ヘアスタイリング剤（ヘアフォーム、ジェル状整髪料等）、ヘアトリートメント剤（ヘアクリーム、トリートメントローション等）、染毛剤やローションタイプの育毛剤あるいは養毛剤等の毛髪用化粧品、さらにはハンドクリーナーのような洗浄剤、プレシェーブローション、アフターシェーブローション、芳香剤や歯磨剤、軟膏、貼布剤等の用途に用いることができる。

[0310] また、上記ゲル状組成物は、天然素材であるセルロース繊維をゲル化剤として使用し、また、各種機能性添加剤との配合性にも富んでいることから、化粧品基材や、芳香剤のようなトイレタリー用品基材等として広く好適に利用することができる。

[0311] そして、上記スプレー用組成物は、ゲル状であり、天然素材を増粘剤として使用し、また、各種機能性添加剤との配合性にも富んでいるところからスプレー型化粧品、スプレー型芳香剤などのトイレタリー用品用基材として広く好適に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記の（Ａ）、（Ａ′）および（Ａ″）成分から選ばれた一つの成分と（Ｂ）成分を含有することを特徴とする粘稠な組成物。

（Ａ）最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～100nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、カルボキシル基の量が0.6～2.2mmol/gである、セルロース繊維。

（Ａ′）最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性され、上記アルデヒド基を0.08～0.3mmol/gおよび上記カルボキシル基を0.6～2.0mmol/g有する、セルロース繊維。

（Ａ″）最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースⅠ型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性され、上記カルボキシル基を0.6～2.0mmol/gおよび上記アルデヒド基を0.05～0.3mmol/g有する、セルロース繊維。

（Ｂ）水。

[請求項2] 請求項1記載の粘稠な組成物が化粧料組成物であって、下記の（Ａ）成分に加えて（Ｂ）および（Ｃ）成分を含有する請求項1記載の粘稠な組成物。

（Ａ）最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～100

n mのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロース I 型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットの C 6 位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、カルボキシル基の量が 0. 6 ~ 2. 2 mmol / g である、セルロース繊維。

(B) 水。

(C) 機能性添加剤。

[請求項3] 上記 (A) 成分のセルロース繊維が、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたものである請求項 2 記載の粘稠な組成物。

[請求項4] 上記 (C) 成分の機能性添加剤が、油性原料、界面活性剤、アルコール類および機能成分からなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項 2 または 3 記載の粘稠な組成物。

[請求項5] 請求項 1 記載の粘稠な組成物がゲル状組成物であって、下記の (A') 成分に加えて (B) 成分を用いてなり、(A') 成分の含有割合がゲル状組成物全体の 0. 3 ~ 5. 0 重量%の範囲になっている請求項 1 記載の粘稠な組成物。

(A') 最大繊維径が 1 0 0 0 nm 以下で、数平均繊維径が 2 ~ 1 5 0 nm のセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロース I 型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットの C 6 位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性され、上記アルデヒド基を 0. 0 8 ~ 0. 3 mmol / g および上記カルボキシル基を 0. 6 ~ 2. 0 mmol / g 有する、セルロース繊維。

(B) 水。

[請求項6] 上記 (A') 成分のセルロース繊維が、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて、セルロース繊維の水酸基の一部をカルボキシル基およびアルデヒド基に酸化されたものである請求項 5 記載の粘稠

な組成物。

[請求項7] 機能性添加剤（C'）を含有する請求項5または6記載の粘稠な組成物。

[請求項8] 上記機能性添加剤（C'）が、無機塩類、界面活性剤、オイル類、保湿剤、防腐剤、有機微粒子、無機微粒子、消臭剤、香料および有機溶媒からなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項5～7のいずれか一項に記載の粘稠な組成物。

[請求項9] 請求項1記載の粘稠な組成物がスプレー用組成物であって、下記の（A''）成分に加えて（B）成分を含有し、（A''）成分のセルロース繊維の含有割合が0.1～3.0重量%であり、かつ、コーン・プレート型回転粘度計の測定による、 $1 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \sim 1 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$ を含むずり速度領域において、20℃で測定した粘度の最大値（ $\eta_{\max}$ ）が $\eta_{\max} \geq 1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、最小値（ $\eta_{\min}$ ）が $\eta_{\min} \leq 1 \times 10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である請求項1記載の粘稠な組成物。

（A''）最大繊維径が1000nm以下で、数平均繊維径が2～150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中のグルコースユニットのC6位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性され、上記カルボキシル基を0.6～2.0mmol/gおよび上記アルデヒド基を0.05～0.3mmol/g有する、セルロース繊維。

（B）水。

[請求項10] 上記（A''）成分のセルロース繊維が、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたものである請求項9記載の粘稠な組成物。

[請求項11] 上記（A''）および（B）成分とともに、下記の（C''）成分を含有する請求項9または10記載の粘稠な組成物。

（C''）機能性添加剤。

- [請求項12] 上記（C''）成分の機能性添加剤が、電解質、イオン性物質、界面活性剤、オイル類、保湿剤、有機微粒子、無機微粒子、防腐剤、消臭剤および香料からなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項9～11のいずれか一項に記載の粘稠な組成物。
- [請求項13] スプレー噴霧装置内に収容されている請求項9～12のいずれか一項に記載の粘稠な組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/73(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, C08B15/02(2006.01)n

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, A61K8/02, C08B15/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-1728 A (Asahi Kasei Corp.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims 1, 2, 5, 7; paragraph [0032]; examples 1 to 4 (Family: none)	1 2-13
X Y	JP 2008-308802 A (The University of Tokyo), 25 December 2008 (25.12.2008), claims 1, 3, 4, 11; paragraphs [0020], [0028] (Family: none)	1 2-13
Y	JP 2007-291192 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims 1, 2, 4; paragraph [0001]; example 2 (Family: none)	2-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2010 (25.03.10)

Date of mailing of the international search report
06 April, 2010 (06.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050800

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 2007-91618 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims 1 to 4; example 3; paragraph [0040] (Family: none)	2-13
E,X	JP 2010-37200 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims 1 to 4 (Family: none)	1-13
E,X	JP 2010-37199 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims 1 to 3 (Family: none)	1-8
E,X	JP 2010-37348 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims 1 to 4 (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050800

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 is disclosed in JP 2008-1728 A. Therefore, since there is no technical relationship involving one or more same or corresponding special technical feature between the invention in claim 1 and the inventions in claims 2 - 13, those inventions cannot be recognized to be so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61K8/73(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, C08B15/02(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. A61K8/73, A61K8/02, C08B15/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2008-1728 A (旭化成株式会社) 2008.01.10, 請求項 1, 2, 5, 7, 【0032】、実施例 1-4 (ファミリーなし)	1 2-13
X Y	JP 2008-308802 A (国立大学法人 東京大学) 2008.12.25, 請求項 1, 3, 4, 11, 【0020】、【0028】 (ファミリーなし)	1 2-13
Y	JP 2007-291192 A (凸版印刷株式会社) 2007.11.08, 請求項 1, 2, 4, 【0001】、実施例 2 (ファミリーなし)	2-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

馳平 裕美

4 Q

3 2 3 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

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 2007-91618 A (凸版印刷株式会社) 2007.04.12, 請求項 1 - 4、 実施例 3、【0040】 (ファミリーなし)	2-13
EX	JP 2010-37200 A (第一工業製薬株式会社) 2010.02.18, 請求項 1 - 4 (ファミリーなし)	1-13
EX	JP 2010-37199 A (第一工業製薬株式会社) 2010.02.18, 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-8
EX	JP 2010-37348 A (第一工業製薬株式会社) 2010.02.18, 請求項 1 - 4 (ファミリーなし)	1-8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、JP 2008-1728 Aに開示されている。したがって、請求項1と請求項2-13に係る発明とは、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。