(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/091072 A1

(51) 国際特許分類:
A61K 8/73 (2006.01) *C11D 1/02* (2006.01)
A61Q 19/10 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080345

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

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-294121 2010 年 12 月 28 日(28.12.2010) JP
特願 2011-103312 2011 年 5 月 2 日(02.05.2011) JP

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

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤井　亮輔(FUJII, Ryosuke) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 土井　康裕(DOI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 高井　雅規(TAKAI, Masanori) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 水島　洋泉(MIZUSHIMA, Hiromoto) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 田中　理枝(TANAKA, Rie) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 大谷　保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階　特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/091072 A1

(54) **Title**: SKIN CLEANSER COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 皮膚洗浄剤組成物

(57) **Abstract**: The present invention pertains to: a skin cleanser composition capable of providing an excellent frictional resistance feeling when rinsing and an excellent smooth feeling after drying; and a production method for same. The skin cleanser composition containing a cationized hydroxypropylcellulose (A) and a surfactant (B), wherein the cationized hydroxypropylcellulose (A) has an anhydroglucose-derived main chain, the degree of substitution in a cationized ethylenoxy group is 0.01-3.0, and the degree of substitution in a propyleneoxy group is 0.01-2.9; and the production method for same.

(57) 要約:　すすぎ時に優れたストップフィーリング性を付与し、乾燥後には優れたすべすべ感を付与することができる皮膚洗浄剤組成物、及びその製造方法に関する。　カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、アンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９である皮膚洗浄剤組成物、及びその製造方法である。

明　細　書

発明の名称 ： 皮膚洗浄剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロースを含有する皮膚洗浄剤組成物、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、皮膚や毛髪用の洗浄剤組成物には、種々のイオン性界面活性剤が配合されている。これらは、洗浄力は高いものの、皮膚等に対する刺激性や洗浄時の起泡力、洗浄時から洗浄後の使用感、乾燥後の感触等の点で十分に満足できるものではない。

このため、洗浄時の起泡力や泡質の改善及び洗浄時から洗浄後の感触を向上させる目的で、汎用のカチオン性ポリマー、ノニオン性ポリマー、シリコーン類等が併用されているが、塗布時の感触、コンディショニング効果、乾燥後の感触等の全てを十分満足するものではない。

更にコンディショニング成分が、皮脂やメイク汚れと共存した場合に、却って洗浄時の起泡性に影響を与えるという欠点を示す場合も多い。

[0003] 例えば特許文献１には、結晶性アニオン性界面活性剤と非結晶性界面活性剤を含む液体皮膚洗浄剤組成物に、ポリイソブテン、変性シリコーン油等の水不溶性油を添加することにより、すすぎ時に改善されたリンス感を与えることと記載されている。

特許文献２には、水溶性界面活性剤と、ポリブテン等の水不溶性油を含むリンスーオフ液体パーソナルクレンジング組成物が、優れたリンス感と肌に対するマイルドさを与えることが記載されている。

特許文献３には、界面活性剤、特定のカチオン性ポリガラクトマンナン、及びスキンケア活性成分を含む、保護機能を付与するスキンケア組成物が開示されている。

しかしながら、特許文献１～３の皮膚洗浄剤組成物を使用すると、すすぎ

時のストップフィーリング性（使用する際のすすぎ時の感触で、摩擦抵抗のある感触）が十分でなかったり、洗い流し後に皮膚への残留感や油性感が強いためべたつきがあり、すすぎ後のさっぱりとした爽快感が得られない等の問題があった。また、乾燥後の肌に保湿感を伴った心地よいすべり感を付与できるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２００１－５１３５３８号公報

特許文献2：特表２００１－５１３５３９号公報

特許文献3：特表２００８－５１４６０４号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、次の（１）及び（２）に関する。

（１）カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、特定の一般式で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９である、皮膚洗浄剤組成物。

（２）カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、特定の一般式で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、特定の工程を有する、皮膚洗浄剤組成物の製造方法。

発明を実施するための形態

[0006] 本発明は、すすぎ時に優れたストップフィーリング性を付与し、乾燥後の肌に保湿感を伴った優れたすべり感を付与することができる皮膚洗浄剤組成

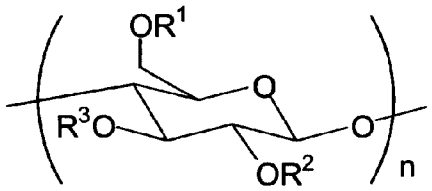
物、及びその製造方法に関する。

本発明者らは、皮膚洗浄剤組成物に特定のカチオン化ヒドロキシプロピルセルロースを含有させることにより、前記課題を解決しうることを見出した。

すなわち、本発明は、次の（１）及び（２）に関する。

（１）カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９である、皮膚洗浄剤組成物。

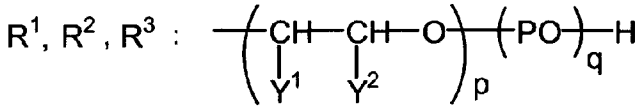
[0007] [化1]



(1)

（式中、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に下記一般式（２）で表されるカチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する置換基を示し、ｎはアンヒドログルコースの平均重合度を示す、２０～５０００の数である。）

[0008] [化2]

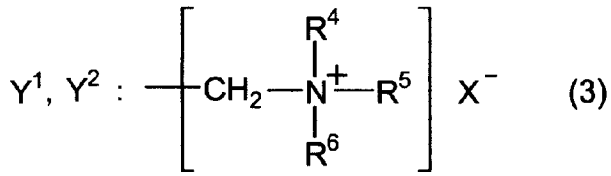


(2)

[0009] （式中、Y^1及びY^2は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（３）で表されるカチオン性基を示し、ＰＯはプロピレンオキシ基を示す。ｐは一般式（２）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－ＣＨ（Y^1）－ＣＨ（Y^2）－Ｏ－）の数を示し、ｑはプロピレンオキシ基（－ＰＯ－）の数を示し、それぞれ０又は正の整数である。ｐ及びｑのどちらもが０でない場合、カチ

オン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、更にｐ及び／又はｑが２以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。）

[0010] [化3]



[0011] （式中、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ独立に炭素数１～３の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、X^-はアニオン性基を示す。）

（２）カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、前記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、下記工程（ａ－１）～（ａ－３）、下記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）又は下記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する、皮膚洗浄剤組成物の製造方法。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

本発明によれば、すすぎ時に優れたストップフィーリング性を付与し、乾燥後の肌に保湿感を伴った優れたすべり感を付与することができる皮膚洗浄剤組成物、及びその製造方法を提供することができる。

[0012] [皮膚洗浄剤組成物]

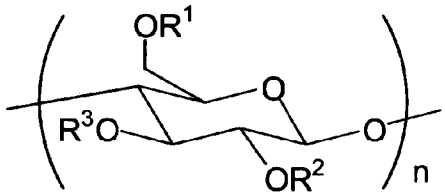
本発明の皮膚洗浄剤組成物は、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース

（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する。

［カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）］

カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）は、下記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であるカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（以下、「Ｃ－ＨＰＣ」ともいう）である。

[0013] [化4]



(1)

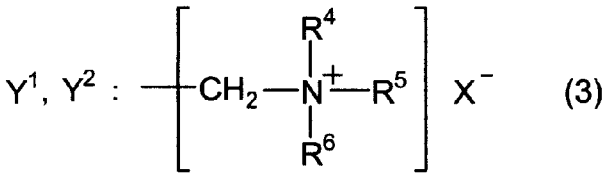
（式中、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に下記一般式（２）で表されるカチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する置換基を示し、ｎはアンヒドログルコースの平均重合度を示す２０～５０００の数である。）

[0014] [化5]

$$R^1, R^2, R^3 : -\left(\left(CH(Y^1)-CH(Y^2)-O\right)_p-(PO)_q-H\right) \quad (2)$$

[0015] （式中、Y^1及びY^2は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（３）で表されるカチオン性基を示し、ＰＯはプロピレンオキシ基を示す。ｐは一般式（２）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－ＣＨ（Y^1）－ＣＨ（Y^2）－Ｏ－）の数を示し、ｑはプロピレンオキシ基（－ＰＯ－）の数を示し、それぞれ０又は正の整数である。ｐ及びｑのどちらもが０でない場合、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、更にｐ及び／又はｑが２以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。）

[0016] [化6]



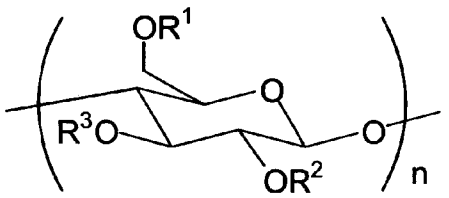
(3)

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

[0017] ＜一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖＞

一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖は、下記一般式（１）に示されるとおり、アンヒドログルコース由来の主鎖を有する。

[0018] [化7]



(1)

[0019] 一般式（１）において、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に一般式（２）で表される置換基であり、R^1、R^2及びR^3は、同一であっても、異なっていてもよい。また、ｎ個のR^1、ｎ個のR^2、ｎ個のR^3は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。

[0020] また、本発明の皮膚洗浄剤組成物で洗浄した後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、一般式（１）における平均重合度ｎは、２０以上であり、５０以上が好ましく、１００以上がより好ましい。また、上記と同様の観点及び製造の容易さの観点から、平均重合度ｎは、５０００以下であり、１０００以下が好ましく、５００以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、平均重合度ｎは、２０～５０００であり、５０～１０００が好ましく、１００～５００がより好ましい。

なお、本発明において平均重合度とは、銅－アンモニア法により測定され

る粘度平均重合度をいい、具体的には実施例に記載の方法により算出される。

[0021] （一般式（２）で表される置換基）

一般式（１）におけるR^1、R^2、R^3である一般式（２）で表される置換基は、下記式

（２）に示すとおり、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する。

[0022] [化8]

$$R^1, R^2, R^3 : \quad -\left(CH(Y^1)-CH(Y^2)-O\right)_p-(PO)_q-H \qquad (2)$$

[0023] 一般式（２）において、Y^1及びY^2は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（３）で表されるカチオン性基を示し、ＰＯはプロピレンオキシ基を示す。

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

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

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

[0024] ｐとｑの合計は、製造の容易さの観点から、１～５の整数であることが好ましく、１～４の整数であることがより好ましく、１～３の整数であることがより好ましく、１又は２であることが更に好ましい。

ｐ及びｑのどちらもが０でない場合、前記カチオン化エチレンオキシ基と

プロピレンオキシ基の付加順序は問わないが、製造の容易さの観点から、一般式（２）に記載した順序であることが好ましい。

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

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

[0025]（一般式（３）で表されるカチオン性基）

一般式（２）におけるY^1、Y^2である一般式（３）で表されるカチオン性基は、下記式に示す構造を有する。

[0026][化9]

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

[0027] 一般式（３）において、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ独立に炭素数１～３の直鎖又は分岐のアルキル基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。これらの中では、Ｃ－ＨＰＣの水溶性の観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

一般式（３）において、X^-は、アンモニウム基の対イオンであるアニオン性基を示す。X^-はアニオン性基であれば特に限定されない。その具体例としてはアルキル硫酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、アルキル炭酸イオン、及びハロゲン化物イオン等が挙げられる。これらの中では、製造の容易さの観点から、ハロゲン化物イオンが好ましい。ハロゲン化物イオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン及びヨウ化物イオンが挙げられるが、Ｃ－ＨＰＣの水溶性及び化学的安定性の観点から、塩化物イオン

、臭化物イオンが好ましく、塩化物イオンがより好ましい。

[0028] 一般式（１）で表されるＣ－ＨＰＣにおいて、本発明の皮膚洗浄剤組成物による洗浄後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点、及び製造の容易さの観点から、カチオン化エチレンオキシ基の置換度は、３．０以下であり、２．７以下が好ましく、２．５以下がより好ましい。また、本発明の皮膚洗浄剤組成物による洗浄後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、０．０１以上であり、０．１以上が好ましく、０．６以上がより好ましい。これらの観点を総合すると、カチオン化エチレンオキシ基の置換度は、０．０１～３．０であり０．１～２．７が好ましく、０．６～２．５がより好ましく、０．７～２．４が更に好ましい。

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

[0029] 本発明の皮膚洗浄剤組成物による洗浄後のすすぎ時のストップリーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点、及び製造の容易さの観点から、プロピレンオキシ基の置換度は、２．９以下であり、２．５以下が好ましく、１．６以下がより好ましい。また、本発明の皮膚洗浄剤組成物による洗浄後のすすぎ時のストップリーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、０．０１以上であり、０．０５以上が好ましく、０．１以上がより好ましい。これらの観点を総合すると、プロピレンオキシ基の置換度は、０．０１～２．９であり、０．０５～２．５が好ましく、０．１～１．６がより好ましく、０．１５～１．５が更に好ましく、０．２～１．４が更に好ましい。

本発明においてプロピレンオキシ基の置換度とは、セルロース主鎖を構成

するＡＧＵ１モルあたりのＣ－ＨＰＣ分子中に存在するプロピレンオキシ基の平均モル数をいう。プロピレンオキシ基の置換度は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

[0030] 製造の容易さの観点から、カチオン化エチレンオキシ基の置換度とプロピレンオキシ基の置換度の和は、３．２以下であることが好ましく、３．０以下であることがより好ましく、２．７以下であることが更に好ましく、皮膚洗浄剤組成物で洗浄した後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、０．１以上であることが好ましく、０．４以上であることがより好ましく、０．５以上であることが更に好ましい。これらの観点を総合すると、カチオン化エチレンオキシ基の置換度とプロピレンオキシ基の置換度の和は、０．１～３．２が好ましく、０．４～３．０がより好ましく、０．５～２．７が更に好ましく、０．７～２．７が更に好ましく、０．９～２．６が更に好ましい。

[0031] Ｃ－ＨＰＣの含有量は、洗浄した後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、皮膚洗浄剤組成物中０．００５～１０質量％が好ましく、０．０２～５質量％がより好ましく、０．０５～２質量％がより好ましく、０．０８～１質量％が更に好ましく、０．１～０．５質量％特に好ましい。

[0032] Ｃ－ＨＰＣの２質量％水溶液の３０℃における粘度（以下、単に「２％粘度」ともいう。）は、皮膚洗浄剤組成物への配合容易性、保存安定性の観点から、２～３００００ｍＰａ・ｓが好ましく、３～２５０００ｍＰａ・ｓがより好ましく、４～２００００ｍＰａ・ｓより好ましく、５～１５０００ｍＰａ・ｓが更に好ましい。なお、前記２％粘度は、実施例に記載の方法により測定される値である。

[0033] 〔カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ｃ－ＨＰＣ）の製造〕

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

（１）セルロースと大量の水及び大過剰のアルカリ金属水酸化物をスラリー

状態で混合し、カチオン化剤及び酸化プロピレンと反応させる方法。

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

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

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

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

以下、前記（３）の製造方法について、具体的に説明する。

[0034] ［（３－１）セルロース含有原料のカチオン化、ヒドロキシプロピル化を行う方法］

＜セルロース含有原料＞

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

[0035] ＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞

（結晶性を低下させたセルロース含有原料の製造）

結晶性を低下させたセルロース含有原料、例えば低結晶性の粉末セルロースは、汎用原料として得られるシート状やロール状のセルロース純度の高いパルプから調製することができる。低結晶性の粉末セルロースの調製方法は特に限定されない。例えば、特開昭６２－２３６８０１号公報、特開２００

３－６４１８４号公報、特開２００４－３３１９１８号公報等に記載の方法を挙げることができる。これらの中では、結晶性を低下させたセルロース含有原料、例えば低結晶性の粉末セルロースの生産性を向上させる観点から、メカノケミカル処理して得られた低結晶性又は非結晶性粉末セルロース（以下、総称して「低結晶性粉末セルロース」ともいう）を使用することがより好ましい。

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

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

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

[0036] メカノケミカル処理による低結晶性粉末セルロースの製造方法としては、例えばシート状パルプを粗粉砕して得られるチップ状パルプを粉砕機で処理することによる方法が挙げられる。粉砕機による処理の前にチップ状パルプを押出機で処理しておくこともできる。

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

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

粉砕機としては高圧圧縮ロールミル、ロール回転ミル等のロールミル；リングローラーミル、ローラーレースミル、ボールレースミル等の竪型ローラ

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

[0037] 処理方法としては、バッチ式、連続式のどちらでもよい。

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

ボールミルの場合、媒体として用いるボールの材質には特に制限はなく、例えば、鉄、

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

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

[0038] 粉砕機の媒体として用いるロッドとは棒状の媒体であり、ロッドの断面が四角形、六角形等の多角形、円形、楕円形等のものを用いることができる。

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

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

[0039] 上記の方法によれば、分子量の制御も可能であり、一般には入手困難な、重合度が高く、かつ低結晶性の粉末セルロースを容易に調製することが可能である。低結晶性粉末セルロースの平均重合度は、好ましくは２０～５０００であり、より好ましくは５０～１０００であり、１００～５００が更に好ましい。

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

[0040] （結晶性を低下させたセルロース含有原料のカチオン化）

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

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

グリシジルトリアルキルアンモニウム塩の添加量は、皮膚洗浄剤組成物による洗浄後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、セルロースのＡＧＵ１モルに対して、０．０１～１０．０倍モルが好ましく、０．０５～８．０倍モルがより好ましく、０．８～７．０倍モルが更に好ましく、１．０～６．０倍モルがより更に好ましい。

カチオン化時に存在させる塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等が挙げられるが、入手性、汎用性、経済性の観点から水酸化ナトリウム、水酸化バリウムがより好ましい。塩基の添加量は、セルロースの種類等により異なるが、セルロースとカチオン化剤を効率的に反応させる観点から、セルロースのＡＧＵ１モルに対して、通常０．０５～１．０倍モルが好ましく、０．０６～１．０倍モルがより好ましく、０．０７～０．７倍モルがより好ましく、０．１～０．３倍モルが更に好ましい。

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

反応温度は、通常１０～８５℃であり、好ましくは１５～８０℃である。

[0041] （カチオン化セルロースのヒドロキシプロピル化）

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

ここで、酸化プロピレンの使用量は、皮膚洗浄剤組成物による洗浄後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、セルロース分子中のＡＧＵ１モル当たり０．０１～８．０倍モルが好ましく、０．１～５．０モル倍がより好ましく、０

．２～３．０倍モルが更に好ましい。

[0042] ヒドロキシプロピル化の触媒としては、塩基又は酸を用いることができる。塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の３級アミン類が挙げられる。酸触媒としては、ランタニドトリフラート等のルイス酸触媒等が挙げられる。

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

触媒の使用量は、特に制限はないが、セルロース分子中のＡＧＵ１モル当たり、通常０．０５～１．０倍モルが好ましく、０．０７～０．７倍モルがより好ましく、０．１～０．３倍モルがより好ましい。

カチオン化工程を先に行う場合は、カチオン化工程で用いた塩基を、そのままヒドロキシプロピル化における触媒として用いることができ、ヒドロキシプロピル化工程において新たに触媒を添加しなくてもよい。

[0043] 酸化プロピレンの添加方法に特に制限はなく、例えば（ａ）カチオン化セルロースに触媒を添加した後に酸化プロピレンを滴下する方法、（ｂ）カチオン化セルロースに酸化プロピレンを一括で添加し、その後に触媒を徐々に加えて反応させる方法が挙げられるが、（ａ）法がより好ましい。

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

本発明においては、カチオン化セルロース、触媒及び酸化プロピレンを流動性のある粉末状態で反応させることが好ましいが、カチオン化セルロース

粉末と触媒とを予めミキサー等の混合機や振とう機、又は混合ミル等で必要に応じて均一に混合分散させた後に、酸化プロピレンを添加して反応させることも可能である。

[0044] ヒドロキシプロピル化の反応温度は、０～１５０℃が好ましいが、酸化プロピレン同士が重合するのを避け、かつ急激に反応が起こるのを避ける観点から、１０～１００℃がより好ましく、２０～８０℃が更に好ましい。反応は常圧で行うことができる。

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

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

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

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

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

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

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

[0045] ＜（３－１－ｉｉ）結晶性の高いセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞

（結晶性の高いセルロース含有原料のカチオン化）

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

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

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

応を行うことが好ましい。

[0046] 結晶性の高いセルロース含有原料の種類としては、各種木材チップ；木材から製造されるウッドパルプ、綿の種子の周囲の繊維から得られるコットンリンターパルプ等のパルプ類；新聞紙、ダンボール、雑誌、上質紙等の紙類；稲わら、とうもろこし茎等の植物茎・葉類；籾殻、パーム殻、ココナッツ殻等の植物殻類等が挙げられ、セルロース純度が高い観点、Ｃ－ＨＰＣの生産性の観点から、ウッドパルプが好ましい。

[0047] セルロース含有原料として用いるパルプの形状は、製造装置内への導入に支障がでない限り特に限定されないが、操作上の観点からシート状パルプやシート状パルプを裁断又は粗粉砕して得られるペレット状又はチップ状パルプや、微粉砕して得られる粉末状セルロースを用いることが好ましい。

セルロース含有原料として用いるパルプの結晶化度に限定はない。しかしながら、一般に、セルロースの結晶化度低下処理には、セルロース鎖の切断に伴う分子量の低下が伴うため、結晶化度が低いセルロース含有原料中のセルロースは分子量が低い。したがって、高分子量のＣ－ＨＰＣを得る観点から、結晶性が高いセルロースを用いることが好ましい。また、逆に前記計算式（１）による結晶化度が９５％を超える極めて結晶化度の高いセルロースも入手が困難である。よって、重合度及び入手の容易さの観点から、セルロース含有原料中のセルロースの前記計算式（１）による結晶化度は１０～９５％が好ましく、３０～９０％がより好ましく、６０～８０％が更に好ましい。

セルロース含有原料中のセルロースの平均重合度にも限定はないが、高分子量のＣ－ＨＰＣを得る観点から、より重合度の大きいセルロースを用いることが好ましい。この観点からセルロース含有原料中のセルロースの平均重合度は、２０～５０００が好ましく、５０～２０００がより好ましく、１００～５００が更に好ましい。

[0048] カチオン化剤の種類並びに量、塩基の種類、粉砕機の種類、低結晶化の方法並びに条件等の好ましい様態は、低結晶化のための粉砕機の処理時間及び

塩基の量を除き、上記＜３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞の項で記載のものと同様である。

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

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

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

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

熟成時の水分量、及びその好ましい態様は、原料として低結晶性粉末セルロースの替わりに結晶化度の高いセルロース含有原料を用いている点を除き、前述の低結晶性粉末セルロースのカチオン化の場合と同様である。

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

[0049]（カチオン化セルロースのヒドロキシプロピル化）

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

のと同様である。

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

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

[0050] ［（３－２）セルロース含有原料のアルカリセルロース化を行った後、カチオン化、ヒドロキシプロピル化を行う方法］

＜セルロース含有原料＞

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

[0051] ＜（３－２－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造：ｂ法＞

（結晶性を低下させたセルロース含有原料の製造）

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

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

また、結晶性を低下させたセルロース含有原料の結晶化度は、後述するアルカリセルロースとカチオン化剤及び酸化プロピレンとの反応性を高める観

点、及びセルロース含有原料の重合度を高める観点から、１０～５０％が好ましく、１０～４０％がより好ましく、１０～３０％が更に好ましい。

[0052] （結晶性を低下させたセルロース含有原料のアルカリセルロース化）

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

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

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

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

[0053] 結晶性を低下させたセルロース含有原料、塩基、及び水の混合方法は、特に限定はないが、生産性を向上させる観点から、結晶性を低下させたセルロース含有原料に塩基及び水を添加することが好ましい。添加する方法としては、一括添加でも、分割添加でもよい。また、予め塩基と水を混合したものを噴霧して添加してもよい。

混合を行う装置としては、塩基をセルロース含有原料中に分散可能な装置

であれば特に限定はない。例えば、リボン型混合機、パドル型混合機、円錐遊星スクリュー型混合機、ニーダー等の混合機が挙げられる。これらの中では、水平軸型パドル型混合機がより好ましく、具体的には、チョッパー翼を有する水平軸型のパドル型混合機であるレディゲミキサーが好ましい。

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

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

[0054] （アルカリセルロースのヒドロキシプロピル化）

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

（ヒドロキシプロピルセルロースのカチオン化）

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

[0055] ＜（３－２－ｉｉ）結晶性の高いセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造：ｃ法＞

（セルロース含有原料のアルカリセルロース化）

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

セルロース含有原料の種類、形状、結晶化度、平均重合度の好ましい態様

は、上記ａ法における（結晶性の高いセルロース含有原料のカチオン化）に記載のものと同様である。

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

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

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

[0056] 粉砕機の種類、及び粉砕条件の好ましい態様は、上記＜（３－１－ｉ）結晶性を低下させたセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞における（結晶性を低下させたセルロース含有原料の製造）に記載のものと同様である。

アルカリセルロースの生成速度を向上させる観点、アルカリセルロースの収率を向上させる観点、及びセルロースの平均重合度の低下を抑制する観点から、セルロース・塩基混合粉砕物中のセルロースの平均粒径が１０～１５０μｍになるまで粉砕することが好ましく、２０～１３０μｍがより好ましく、４０～１００μｍが更に好ましく、５０～８０μｍがより更に好ましい。セルロース・塩基混合粉砕物中のセルロースの平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

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

[0057] （アルカリセルロースのヒドロキシプロピル化）

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

（ヒドロキシプロピルセルロースのカチオン化）

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

[0058] 上記ｂ法、ｃ法におけるヒドロキシプロピル化、カチオン化の反応順序は、逆でもよいが、カチオン化エチレンオキシ基の置換度を高める観点から、ヒドロキシプロピル化反応、カチオン化反応の順に行うことが好ましい。

[0059] 本発明で用いるＣ－ＨＰＣの製造方法としては、本発明の皮膚洗浄剤組成物による洗浄後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、前記（３－１）の方法において、＜（３－１－ｉｉ）結晶性の高いセルロース含有原料を使用するＣ－ＨＰＣの製造＞に記載の方法（下記ａ法）、及び（３－２）に記載の方法（下記ｂ法及びｃ法）が好ましい。

具体的には、Ｃ－ＨＰＣは、洗浄した後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、下記工程（ａ－１）～（ａ－３）を有する方法によって得られるもの、下記工程（ａ－４）及び（ａ－５）を有する方法によって得られるもの、下記工程（ｂ１）～（ｂ４）を有する方法によって得られるもの、又は下記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する方法によって得られるものが好ましく、下記ａ法：工程（ａ－１）～（ａ－３）を有する方法によって得られるもの、下記ｂ法：工程（ｂ－１）～（ｂ－４）を有する方法によって得られるもの、又は下記ｃ法：工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する方法によって得られ

るものがより好ましい。

[0060] ａ法：

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

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

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

[0061] 工程（ａ－４）：セルロース含有原料に塩基を添加して粉砕機処理による低結晶化を行い、その後カチオン化剤を添加して粉砕機処理による低結晶化を行いながらセルロース含有原料とカチオン化剤の反応を行ってカチオン化セルロースを得る工程

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

[0062] ｂ法：

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

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

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

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

（Ａ）を得る工程

[0063] ｃ法：

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

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

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

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

[0064] ［界面活性剤（Ｂ）］

本発明の皮膚洗浄剤組成物は、界面活性剤（Ｂ）を含む。界面活性剤（Ｂ）としては、

陰イオン性界面活性剤（Ｂ’）、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられるが、洗浄性能、及びすすぎ時のストップフィーリング性の観点から、陰イオン性界面活性剤（Ｂ’）、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤が好ましく、陰イオン性界面活性剤（Ｂ’）がより好ましい。

（陰イオン性界面活性剤（Ｂ’））

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

具体的には、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、ポリオキシアルキレン

アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩；スルホコハク酸アルキルエステル塩、ポリオキシアルキレンスルホコハク酸アルキルエステル塩、アルカンスルホン酸、アシルイセチオン酸塩、アシルメチルタウレート等のスルホン酸塩；高級脂肪酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル酢酸塩等のカルボン酸塩；アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩等のリン酸エステル塩；アシルグルタミン酸塩、グリシン誘導体、アラニン誘導体、アルギニン誘導体等のアミノ酸塩等が挙げられる。

[0065] これらの中では、本発明の皮膚洗浄剤組成物の洗浄性、及び洗浄時の泡量、泡質及びすすぎ時のストップフィーリング性の観点から、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ラウリン酸カリウム等の高級脂肪酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸アルキルエステル塩、Ｎ－アシル－Ｌ－グルタミン酸ナトリウム等のアシルグルタミン酸塩、アシルサルコシン塩、アシルグリシン塩、アシルイセチオン酸塩、アシルメチルタウレート、アルキルリン酸塩が好ましく、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（１）ラウリルエーテル硫酸アンモニウム（ラウレス－１硫酸アンモニウム）ポリオキシエチレン（２）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム（ラウレス－２硫酸ナトリウム）、ラウリン酸カリウム、ポリオキシエチレン（４．５）ラウリルエーテル酢酸ナトリウム（ラウレス－４．５酢酸ナトリウム）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（２）スルホコハク酸ナトリウム（ラウレス－２スルホコハク酸ナトリウム）、ココイルグルタミン酸ナトリウムがより好ましい。

[0066] （非イオン性界面活性剤）

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸

エステル、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレン（硬化）ヒマシ油等のポリアルキレングリコール型と、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルグリコシド等の多価アルコール型及び脂肪酸アルカノールアミドが挙げられる。

これらの中では、洗浄性及び洗浄時の泡量、泡質、及びすすぎ時のストップフィーリング性の観点から、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルグリコシド、脂肪酸アルカノールアミドが好ましい。

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、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・ポリオキシプロピレンアルキルエーテルが好ましい。

アルキルグリコシドとしては、疎水基をグリコシド結合を介して有する重合度１～２０の多糖が好ましく、多糖の重合度は、１～１０がより好ましく、１～５が更に好ましい。

多糖を構成する糖としては、グルコース、ガラクトースが好ましく、グルコースがより好ましい。具体的には、デシルグルコシド、ラウリルグルコシド等のアルキルグルコシドが好ましい。

脂肪酸アルカノールアミドとしては、脂肪酸モノアルカノールアミド、脂肪酸ジアルカノールアミドのいずれでもよいが、炭素数２～３のヒドロキシアルキル基を有するものが好ましく、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸Ｎ－メチルモノエタノールアミドがより好ましい。

[0067]（両性界面活性剤）

両性界面活性剤としては、本発明の皮膚洗浄剤組成物で洗浄時の泡量及び

泡質、及びすすぎ時のストップフィーリング性の観点から、ベタイン型界面活性剤、及びアルキルジメチルアミンオキサイド等のアミンオキサイド型界面活性剤等が好ましく挙げられる。

これらの中では、ベタイン型界面活性剤としては、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン等のイミダゾリン型ベタイン、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、スルホベタイン等のベタイン型界面活性剤、及びアルキルジメチルアミンオキサイド等のアミンオキサイド型界面活性剤がより好ましく、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、アルキルヒドロキシスルホベタイン、アルキルスルホベタイン、脂肪酸アミドプロピルヒドロキシスルホベタイン及び脂肪酸アミドプロピルスルホベタインが更に好ましく、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインがより更に好ましい。

本発明の皮膚洗浄剤組成物の洗浄性、及び洗浄時の泡量、泡質及びすすぎ時のストップフィーリング性の観点から、前記陰イオン性、非イオン性、及び両性界面活性剤は、疎水性部位として炭素数８～２０のアルキル基、又はアルケニル基を有することが好ましく、炭素数１０～１６のアルキル基又はアルケニル基を有することがより好ましい。

本発明の皮膚洗浄剤組成物中における界面活性剤の含有量は、洗浄性能及びすすぎ時のストップフィーリング性の観点から好ましくは１～８０質量％、より好ましくは３～５０質量％、更に好ましくは５～３０質量％であり、特に好ましくは７～２０質量％である。

[0068]（油剤（Ｃ））

本発明の皮膚洗浄剤組成物は、油剤（Ｃ）を含有することが好ましい。油剤（Ｃ）は、通常、医薬品、医薬部外品、化粧料、トイレタリー、雑貨等で用いられる油性成分であれば、いずれも用いることができる。油剤（Ｃ）は、２０℃における水１００ｇに対する溶解量が０～１ｇである難水溶性又は非水溶性の油剤であることが好ましい。本発明の皮膚洗浄剤組成物における

油剤（Ｃ）は、洗浄乾燥後の肌に保湿感を付与することができる。

油剤（Ｃ）の具体例としては、

（ｉ）エステル油、（ｉｉ）エーテル油、（ｉｉｉ）炭化水素油、（ｉｖ）高級アルコール、（ｖ）シリコーン油等が挙げられる。これらのうち、洗浄時の起泡性、及び乾燥後の肌に保湿感を付与する観点から、（ｉ）エステル油が好ましく、皮膚刺激性を低減する観点から、植物性エステル油がより好ましい。

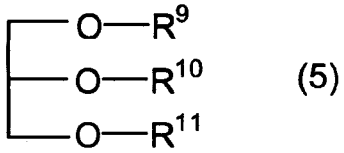
[0069] （ｉ）エステル油としては、洗浄時の起泡性、及び乾燥後の肌に保湿感を付与する観点から、下記一般式（４）又は（５）で表されるエステル油、及びジペンタエリスリトールの疎水性カルボン酸エステルが好ましい。

$R^7-COO-R^8$ （４）

（式中、R^7は炭素数８～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。R^8は炭素数１～２２の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。）

一般式（４）において、洗浄時の起泡性、及び乾燥後の肌に保湿感を付与する観点から、R^7の炭素数は１０～２０が好ましく、１２～１８がより好ましい。同様の観点から、R^8は炭素数１～２０が好ましく、１～１８がより好ましい。R^8は、プロピレンオキシ基、又はフェニル基で分断されていてもよい炭素数１～１８の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基が更に好ましい。

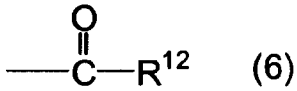
[0070] [化10]



(5)

（式中、R^9、R^{10}及びR^{11}は、それぞれ独立に水素原子、又は一般式（６）で示される基であって、全てが水素原子であることはない。）

[0071] [化11]



(6)

（式中、R^{12}は、カルボン酸エステル基で分断されていてもよく、水酸基が置換していてもよい炭素数８～２２の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基である。）

[0072] 一般式（６）において、洗浄時の起泡性、及び乾燥後の肌に保湿感を付与する観点から、R^{12}の炭素数は８～２０が好ましく、８～１８がより好ましい。

一般式（４）又は（５）で表されるエステル油の具体例としては、ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボカド油、オリーブ油、ヒマワリ油、ツバキ油、キョウニン油、アーモンド油、コムギ胚芽油、テオブロマグンジフロルム種子油、ブドウ種子油、ババス油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ユチャ油、シア脂油、トウツバキ種子油、メドウフォーム油、ミツロウ等の植物性エステル油、ラノリン、還元ラノリン、ラノリン脂肪酸オクチルドデシル、エイコセン酸カプリリル、ダイマー酸ジイソプロピル、２－エチルヘキサン酸ミリスチル、２－エチルヘキサン酸セチル、２－エチルヘキサン酸ステアリル、オクタン酸オクチル、オクタン酸ラウリル、オクタン酸ミリスチル、オクタン酸イソセチル、プロピルヘプチル酸オクチル、イソノナン酸セトステアリル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソトリデシル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸ヘキシル、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸２－エチルヘキシル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸セチル、オレイン酸メチル、オレイン酸オレイル、オレイン酸デシル、オレイン酸イソブチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸２－エチルヘキシル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソトリデシル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソステアリル、イソステアリン酸プロピレングリコール、ヒドロキシステアリン酸２－エチルヘキシル、エルカ酸オレイル、プロパンジオールジカプリン酸エステル、アジピン酸ジイソプロ

ピル、コハク酸ジエトキシエチル、コハク酸２－エチルヘキシル、ポリダイズ脂肪酸スクロース、ポリベヘン酸スクロース、テトライソステアリン酸スクロース、トリベヘン酸グリセリル、ヒドロキシアルキル（Ｃ１６－１８）ヒドロキシダイマージリノレイルエーテル、トリイソステアリン、テトラステアリン酸ペンタエリスチル等が挙げられる。

これらの中では、本発明の皮膚洗浄剤組成物による洗浄時の起泡性、及び、乾燥後の肌に保湿感を付与する観点から、ヒマワリ油、アボカド油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、シア脂油、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸２－エチルヘキシル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸２－エチルヘキシル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソトリデシルが好ましく、ヒマワリ油、アボカド油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、シア脂油、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸イソステアリル、イソステアリン酸イソステアリルから選ばれる１種以上がより好ましく、ヒマワリ油、アボカド油、ツバキ油、マカデミアナッツ油及びシア脂油から選ばれる１種以上が更に好ましい。

[0073] （ii）エーテル油の具体例としては、プロピレンオキシ基の平均付加モル数が、３～１５であるポリオキシプロピレンヘキシルエーテル、ポリオキシプロピレンオクチルエーテル、ポリオキシプロピレン２－エチルヘキシルエーテル、ポリオキシプロピレンデシルエーテル、ポリオキシプロピレンイソデシルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンミリスチルエーテル、ポリオキシプロピレンパルミチルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエー

テル、ポリオキシプロピレンイソステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンオクチルデシルエーテル、ポリオキシプロピレンイコシルエーテル、ポリオキシプロピレンベヘニルエーテル等が挙げられる。

[0074] （iii）炭化水素油の具体例としては、スクワレン、スクワラン、流動パラフィン、流動イソパラフィン、重質流動イソパラフィン、α－オレフィンオリゴマー、シクロパラフィン、ポリブテン、ワセリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、セレシンが挙げられ、乾燥後の肌に保湿感を付与する観点から、スクワラン、スクワレン、流動パラフィン、パラフィンワックスが好ましく、スクワラン、流動パラフィンから選ばれる１種以上が更に好ましい。

（iv）高級アルコールの具体例としては、ヘキシルアルコール、２－エチルヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、イソデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、２－オクチルドデカノール、イコシルアルコール、ベヘニルアルコールが挙げられる。

（v）シリコーン油の具体例としては、塗布時の感触の点から、ジメチルポリシロキサン、ジメチコノール、及びアミノ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、グリセリル変性シリコーン、アミノ誘導体シリコーン、シリコーンワックス、シリコーンエラストマーから選ばれる１種以上が好ましい。

これらの油剤（Ｃ）は、単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0075] 本発明の皮膚洗浄剤組成物中における油剤（Ｃ）の含有量は、乾燥後の保湿感を付与する観点から、１～４０質量％であり、好ましくは３～３８質量％、より好ましくは５～３５質量％、更に好ましくは１０～３０質量％である。

本発明の皮膚洗浄剤組成物中における、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）に対する油剤（

Ｃ）の比率は、洗浄時の起泡性と乾燥後の保湿感の向上の観点から、質量比〔油剤（Ｃ）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）〕で、１～４００が好ましく、５～２００がより好ましく、１０～１００が更に好ましく、１５～５０がより更に好ましい。

[0076] ［皮膚洗浄剤組成物］

本発明の皮膚洗浄剤組成物中、Ｃ－ＨＰＣと界面活性剤（Ｂ）の比率は、すすぎ時のストップフィーリング性と乾燥後の保湿感をともなったすべり感の向上の観点から、質量比〔Ｃ－ＨＰＣ／界面活性剤〕で、好ましくは０．０００１～１、より好ましくは０．００１～０．５、更に好ましくは０．００５～０．１、特に好ましくは０．０１～０．０５である。

本発明の皮膚洗浄剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、通常の皮膚洗浄剤に用いられる他の成分を目的に応じて適宜含有することができる。このような任意成分としては、感触向上剤、増粘剤、界面活性剤、油剤、ビタミン類、殺菌剤、抗炎症剤、香料、紫外線吸収剤、可視光吸収剤、キレート剤、酸化防止剤、着色剤、防腐剤、ｐＨ調整剤、粘度調整剤、パール光沢剤、湿潤剤等が挙げられる。

本発明の皮膚洗浄剤組成物は、常法に従って製造することができる。また、その剤型も特に制限されず、液体状、泡状、ペースト状、クリーム状、固形状、粉末状等、任意の剤型とすることができるが、使用時の利便性の観点から、液体状、ペースト状又はクリーム状とすることが好ましく、液体状とすることが特に好ましい。

液体状とする場合には、液体媒体として水、ポリエチレングリコール、エタノール等を用いるのが好ましく、水を配合する場合、配合量は、全組成物中１０～９９質量％が好ましく、３０～９５質量％がより好ましく、５０～９０質量％が更に好ましく、７０～８５質量％が特に好ましい。

本発明の皮膚洗浄剤組成物は、ｐＨ３～１１、更にｐＨ４～１０、特にｐＨ４．５～７であるのが、皮膚への刺激が少なく、優れた洗浄力が損なわれることなく、すすぎ時のストップフィーリング性に優れるので好ましい。本

発明において、ｐＨは、各洗浄剤組成物を、イオン交換水で２０倍に希釈して５質量％水溶液を得た後、２５℃でｐＨメーター（株式会社堀場製作所製、型番Ｆ－２２）を用いて測定される。

[0077] ［皮膚洗浄剤組成物の製造方法］

本発明の皮膚洗浄剤組成物の製造方法は、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、前記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、前記工程（ａ－１）～（ａ－３）、前記工程（ａ－４）～（ａ－５）、前記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）、又は前記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する。

本発明の製造方法は、洗浄した後のすすぎ時のストップフィーリング性、及び乾燥後の肌に保湿感を伴った良好なすべり感を付与する観点から、前記工程（ａ－１）～（ａ－３）、前記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）又は前記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有することが好ましく、さらにＣ－ＨＰＣの分子量の低下を抑制する観点から、前記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）又は前記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有することがより好ましい。

[0078] ［油剤（Ｃ）を含有する皮膚洗浄剤組成物の製造方法］

油剤（Ｃ）を含有する皮膚洗浄剤組成物は、洗浄時の起泡性と乾燥後の保湿感の向上の観点から、下記工程（Ｉ）～工程（III）を有する製造方法によって製造されることが好ましい。したがって、本発明によれば、下記工程（Ｉ）～工程（III）を有する、前記皮膚洗浄剤組成物の製造方法も提供される。

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

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

工程（III）：工程（II）により得られたエマルションと、界面活性剤（Ｂ）及び水とを混合し、皮膚洗浄剤組成物を得る工程

[0079]（工程（Ｉ））

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

工程（Ｉ）において、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）と陰イオン界面活性剤（Ｂ’）との混合方法に特に制限はないが、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）の水溶液を調製した後に、陰イオン界面活性剤（Ｂ’）と混合するのが好ましい。Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）と陰イオン界面活性剤（Ｂ’）のコンプレックスが効率よく形成される観点から、上記Ｃ－ＨＰＣ水溶液の濃度は、０．０１～２０．０質量％が好ましく、０．１～１５．０質量％がより好ましく、１．０～１０．０質量％が更に好ましい。

工程（Ｉ）における、混合物中のＣ－ＨＰＣ（Ａ）の含有量は、洗浄時の起泡性、及び乾燥後の肌に油剤を効率的に残留させ保湿感を付与する観点から、０．０１～１０．０質量％が好ましく、０．０５～４．０質量％がより好ましい。上記と同様の観点から、混合物中の陰イオン界面活性剤（Ｂ’）の含有量は、０．０１～２０．０質量％が好ましく、０．０５～１０．０質量％がより好ましい。

また、工程（Ｉ）における、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）に対する陰イオン界面活性剤（Ｂ’）の質量比［陰イオン界面活性剤（Ｂ’）／Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）］は、上記と同様の観点から、０．０１～１．０が好ましく、０．０３～１．０がより好ましく、０．０５～０．５が更に好ましい。

Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）と陰イオン界面活性剤（Ｂ’）の混合時の温度は、均一なコンプレックスを得ることができる観点から、１０～５０℃が好ましく、１５～４０℃がより好ましく、２０～３０℃が更に好ましい。また、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）及び陰イオン界面活性剤（Ｂ’）を混合するときの撹拌速度は、

同様の観点から、５０～１０００ｒｐｍが好ましく、１００～８００ｒｐｍがより好ましく、１５０～６００ｒｐｍが更に好ましく、２００～４００ｒｐｍが更に好ましい。

工程（Ｉ）における混合時間は、好ましくは１～６０分間、より好ましくは５～３０分間である。

[0080]（工程（II））

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

前記エマルション中の油剤（Ｃ）の含有量は、洗浄時の起泡性、及び乾燥後の肌に油剤を効率的に残留させ保湿感を付与させる観点から、好ましくは５～９９質量%、より好ましくは２０～９７質量%、更に好ましくは３０～９５質量%である。

前記混合物と油剤（Ｃ）との混合は、均一なエマルションを得る観点から、前記混合物に対して油剤（Ｃ）を少量ずつ添加することが好ましい。混合時の温度は、上記と同様の観点から、１０～５０℃が好ましく、１５～４０℃がより好ましく、２０～３０℃が更に好ましい。また、混合時の撹拌速度は、上記と同様の観点から、５０～３０００ｒｐｍが好ましく、１００～１０００ｒｐｍがより好ましく、１５０～６００ｒｐｍが更に好ましく、２００～４００ｒｐｍがより更に好ましい。

また、混合時の周速度は、同様の観点から、０．１～８ｍ／ｓが好ましく、０．３～３ｍ／ｓがより好ましく、０．４～２ｍ／ｓが更に好ましい。

工程（II）における混合時間は、好ましくは１～６０分間、より好ましくは５～３０分間である。

[0081]（工程（III））

工程（III）は、工程（II）により得られたエマルションと、界面活性剤（Ｂ）及び水とを混合して皮膚洗浄剤組成物を得る工程である。この工程（III）により、油剤（Ｃ）を皮膚に効率的に残留させ、乾燥後の肌に保湿感を付

与することができる皮膚洗浄剤組成物を製造できると考えられる。

工程（III）において使用される界面活性剤（Ｂ）には、従来公知の界面活性剤が使用できるが、洗浄時の起泡性、及び乾燥後の肌に油剤を効率的に残留させ保湿感を付与させる観点から、前述の陰イオン界面活性剤（Ｂ’）であることが好ましい。

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

混合時の温度は、効率的に混合させる観点から、１０～９０℃が好ましく、１５～６０℃がより好ましく、２０～５０℃が更に好ましいが、前記エマルションを添加した後は、エマルションの崩壊を防ぐ観点から、加熱しないことが好ましく、具体的には１０～４０℃、より好ましくは２０～３０℃の範囲で混合することが好ましい。混合時の撹拌速度は、同様の観点から、５０～２０００ｒｐｍが好ましく、６０～１０００ｒｐｍがより好ましく、８０～５００ｒｐｍが更に好ましく、１００～２００ｒｐｍが更に好ましい。

また、混合時の周速度は、同様の観点から、０．１～５ｍ／ｓが好ましく、０．２～３ｍ／ｓがより好ましく、０．２～２ｍ／ｓが更に好ましい。

工程（III）における混合時間は、好ましくは１～６０分間、より好ましくは５～４０分間である。

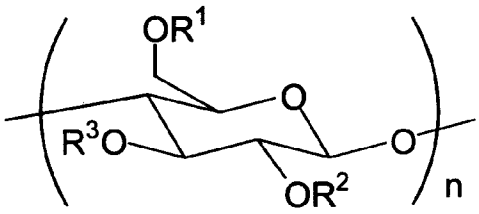
以上の工程（Ｉ）～工程（III）を有する製造方法により、本発明の皮膚洗浄剤組成物を効率よく製造することができる。

[0082] 上述した実施形態に関し、本発明は以下の皮膚洗浄剤組成物及び該組成物の製造方法等を開示する。

［１］カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３

．０であり、好ましくは０．１～２．７、より好ましくは０．６～２．５であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、好ましくは０．０５～２．５、より好ましくは０．１～１．６である、皮膚洗浄剤組成物。

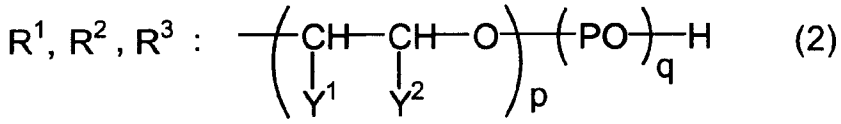
[0083] [化12]



(1)

[0084] （式中、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に下記一般式（２）で表されるカチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する置換基を示し、ｎはアンヒドログルコースの平均重合度を示し、２０～５０００であり、好ましくは５０～１０００、より好ましくは１００～５００である。）

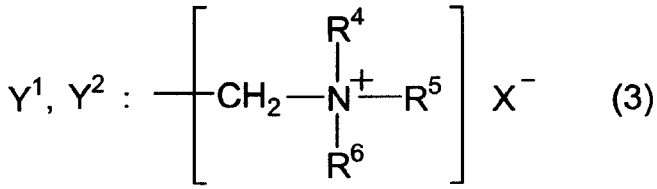
[0085] [化13]



(2)

[0086] （式中、Y^1及びY^2は、一方が水素原子であり、他方が下記一般式（３）で表されるカチオン性基を示し、ＰＯはプロピレンオキシ基を示す。ｐは一般式（２）中に含まれるカチオン化エチレンオキシ基（－ＣＨ（Y^1）－ＣＨ（Y^2）－Ｏ－）の数を示し、ｑはプロピレンオキシ基（－ＰＯ－）の数を示し、それぞれ０又は正の整数である。ｐ及びｑのどちらもが０でない場合、カチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の付加順序は問わず、更にｐ及び／又はｑが２以上である場合は、ブロック結合又はランダム結合のいずれであってもよい。ｐは、好ましくは０～３の整数、より好ましくは０～２の整数、更に好ましくは０又は１である。ｑは好ましくは０～４の整数、より好ましくは０～２の整数、更に好ましくは０又は１である。）

[0087] [化14]



（式中、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ独立に炭素数１～３の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、好ましくはメチル基又はエチル基、より好ましくはメチル基を示す。X^-はアニオン性基を示す。）

[0088] ［２］カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）の含有量が０．００５～１０質量％であり、好ましくは０．０２～５質量％、より好ましくは０．０５～２質量％、更に好ましくは０．０８～１質量％、更に好ましくは０．１～０．５質量％である、上記［１］に記載の皮膚洗浄剤組成物。

［３］一般式（１）におけるアンヒドログルコースの平均重合度ｎが１００～５００の数である、上記［１］又は［２］に記載の皮膚洗浄剤組成物。

［４］界面活性剤（Ｂ）が陰イオン性界面活性剤（Ｂ’）である、上記［１］～［３］いずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

［５］皮膚洗浄剤組成物中におけるＣ－ＨＰＣと界面活性剤（Ｂ）の比率が、質量比〔Ｃ－ＨＰＣ／界面活性剤〕で、０．０００１～１であり、好ましくは０．００１～０．５、より好ましくは０．００５～０．１、更に好ましくは０．０１～０．０５である、上記［１］～［４］いずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

［６］皮膚洗浄剤組成物中における界面活性剤の含有量が１～８０質量％、好ましくは３～５０質量％、より好ましくは５～３０質量％、更に好ましくは７～２０質量％である、上記［１］～［５］いずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

［７］皮膚洗浄剤組成物が、液体状、ペースト状又はクリーム状である、上記［１］～［６］いずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

［８］ｐＨが、３～１１であり、好ましくは４～１０、より好ましくは４．

５～７である、上記［１］～［７］いずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

[0089] ［９］カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ａ－１）～（ａ－３）によって得られるものである、上記［１］～［８］いずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

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

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

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

［１０］カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ｂ－１）～（ｂ－４）によって得られるものである、上記［１］～［８］いずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

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

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

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

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

［１１］カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）によって得られるものである、上記［１］～［８］いず

れかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

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

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

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

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

[0090] ［１２］さらに油剤（Ｃ）を含有する、上記［１］～［１１］いずれか１項に記載の皮膚洗浄剤組成物。

［１３］油剤（Ｃ）の含有量が１～４０質量％である、上記［１２］記載の皮膚洗浄剤組成物。

［１４］カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）に対する油剤（Ｃ）の質量比〔油剤（Ｃ）／カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）〕が１～４００である、上記［１２］又は［１３］に記載の皮膚洗浄剤組成物。

［１５］下記工程（Ｉ）～工程（III）を有する、上記［１２］～［１４］のいずれか１項に記載の皮膚洗浄剤組成物の製造方法。

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

工程（II）：工程（Ｉ）により得られた混合物と油剤（Ｃ）とを混合し、エ

マルションを得る工程

工程（III）：工程（II）により得られたエマルションと、界面活性剤（Ｂ）及び水とを混合し、皮膚洗浄剤組成物を得る工程

［１６］工程（Ｉ）における、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）に対する陰イオン界面活性剤（Ｂ’）の質量比［陰イオン界面活性剤（Ｂ’）／カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）］が０．０１～１．０である、上記［１５］記載の皮膚洗浄剤組成物の製造方法。

［１７］カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、前記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、上記[９]に記載の工程（ａ－１）～（ａ－３）、上記[１０]に記載の工程（ｂ－１）～（ｂ－４）又は上記[１１]に記載の工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する、皮膚洗浄剤組成物の製造方法。

［１８］上記[１]～［１４］いずれかに記載の組成物の皮膚洗浄剤としての使用。

実施例

[0091] 以下の実施例及び比較例において、特記しない限り、「部」は「質量部」、「％」は「質量％」を意味する。また、各種物性の測定法は以下のとおりである。

[0092] （１）パルプ及び粉末セルロースの水分含量の測定

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

（２）パルプ及び粉末セルロースの結晶化度の算出

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

）に基づいて算出した。

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

測定範囲：２θ＝５～４５°

測定サンプル：面積３２０ｍｍ２×厚さ１ｍｍのペレットを圧縮して作成

Ｘ線のスキャンスピード：１０°／ｍｉｎ

得られた結晶化度が負の値をとった場合は、全て結晶化度０％とした。

（３）粉末セルロース、セルロース・塩基混合粉砕物中のセルロースの平均粒径の測定

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

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

[0093] （４）Ｃ－ＨＰＣの置換度の算出

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

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

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

ｂ（モル／ｇ）＝ガスクロ分析から求められるヒドロキシプロポキシ基含有量（％）／（７５．０９×１００）　　（３）

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

ａ＝ｋ／（１６２＋ｋ×Ｋ＋ｍ×５８）　　（４）

ｂ＝ｍ／（１６２＋ｋ×Ｋ＋ｍ×５８）　　（５）

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

[0094] （５）平均重合度の測定（銅アンモニア法）

（５－１）パルプ及び粉末セルロースの粘度平均重合度の測定

（ｉ）測定用溶液の調製

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

（ｉｉ）粘度平均重合度の測定

上記（ｉ）得られた測定用溶液（銅アンモニア溶液）をウベローデ粘度計に入れ、恒温槽（２０±０．１℃）中で１時間静置した後、液の流下速度を測定した。種々のセルロース濃度（ｇ／ｄＬ）の銅アンモニア溶液の流下時間

（ｔ（秒））とセルロース無添加の銅アンモニア水溶液の流下時間（t_0（秒））から、下記式により、それぞれの濃度における還元粘度（η_{sp}/c）を下記式により求めた。

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

（ｃ：セルロース濃度（ｇ／ｄＬ）

更に、還元粘度をｃ＝０に外挿して固有粘度［η］（ｄＬ／ｇ）を求め、下記式により粘度平均重合度（ＤＰ）を求めた。

$$DP = 2000 \times [\eta]$$

[0095] （５－２）Ｃ－ＨＰＣの粘度平均重合度の測定

(iii)測定溶液の調製

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

（iv）粘度平均重合度の測定

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

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

$$c_{cell} = u \times 162/(162 + k \times K + m \times 58) \quad (6)$$

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

〔プロピレンオキシ基（－ＰＯ－）の置換度〕

分析対象がヒドロキシプロピルセルロースではなく、上記透析膜による精製・凍結乾燥を行ったＣ－ＨＰＣであることを除き、日本薬局方記載のヒドロキシプロピルセルロースの分析法に従って、プロピレンオキシ基の置換度を算出した。

[0096] （６）２％粘度の測定

２５℃の水に、Ｃ－ＨＰＣを撹拌しながら加え、２質量％のＣ－ＨＰＣ水

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

[0097] 製造例１〔Ｃ－ＨＰＣ（１）の製造〕

（１）チップ化工程

シート状木材パルプ（テンベック社製、Ｂｉｏｆｌｏｃ　ＨＶ＋、平均重合度１５５０、結晶化度７４％、水分含量７．０％）をシュレッダー（株式会社明光商会製、「ＭＳＸ２０００－ＩＶＰ４４０Ｆ」）で細断して３～５ｍｍ角のチップ状にした。

（２）カチオン化工程

上記（１）で得られたチップ状パルプ７９．６ｇに、カチオン化剤としてグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液（阪本薬品工業株式会社製、含水率２０％、純度９０％以上）（以下、「ＧＭＡＣ」という。）１８．６ｇ〔セルロースのＡＧＵ　１モルあたり０．２モル相当量〕を添加し、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＭＢ－１」：容器全容積３．５Ｌ、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ２１８ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド１３本、充填率５７％）で１２分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度３０～７０℃）を行い、セルロースとＧＭＡＣの粉末状混合物を得た。

得られた粉末状混合物に、１５．５％水酸化ナトリウム水溶液２５．４ｇ（ＡＧＵ　１モルあたり０．２モル相当量）を加えて前記バッチ式振動ミルで同様の条件で６０分間粉砕処理を行い粗カチオン化セルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化工程

得られた粗カチオン化セルロースから９６．６ｇ（未中和、未精製品）をサンプリングし、これを還流管を取り付けたニーダー（株式会社入江商会製

、ＰＮＶ－１型）中に仕込んだ。攪拌しながらこの混合物に酸化プロピレン（関東化学株式会社製、特級試薬）２２．３ｇ（ＡＧＵ １モルあたり１モル相当量）を７０℃、５時間で滴下し、その後７０℃で１時間熟成した。酸化プロピレンの滴下から熟成までの操作を３回繰り返し（滴下した酸化プロピレンの総量６６．９ｇ）た後、反応終了品から１０ｇを採取し、酢酸で中和した。プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、中和物をイオン交換水に溶解して透析膜（分画分子量１０００）により精製を行った。水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１１、１．２と算出された。また平均重合度は、８４４であった。結果を表１に示す。

[0098] 製造例２〔Ｃ－ＨＰＣ（２）の製造〕

原料パルプとして粉末セルロース（日本製紙ケミカル株式会社製、セルロースパウダーＫＣフロックＷ－４００Ｇ、平均重合度２１２、結晶化度７７％、水分量７．０％）を用い、チップ化を行わなかった点、カチオン化工程のパルプ、ＧＭＡＣ、塩基、及びヒドロキシプロピル化工程の酸化プロピレンの使用量を表１に示した量に変えた他は製造例１と同様に行って精製Ｃ－ＨＰＣ（２）を得た。精製Ｃ－ＨＰＣ（２）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１０、１．２と算出された。また平均重合度は、１７０であった。結果を表１に示す。

[0099]

［表1］

表１

	原料パルプ		チップ化工程	カチオン化工程						ヒドロキシプロピル化工程			C-HPC
	結晶化度(%)	平均重合度	装置	使用パルプ量(g)	GMAC添加量(g)	粉砕時間(分)	15.5% NaOH添加量(g)	24.6% NaOH添加量(g)	粉砕時間(分)	粗カチオン化セルロース使用量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	反応時間(hr)	平均重合度
製造例1	74	1550	MSX2000-IVP440F	79.6	18.6	12	25.4	—	60	96.6	66.9	18	844
製造例2	77	212	—	100.4	23.4	12	—	20.0	60	102.6	48.5＊1	＊2	170

＊1:一括添加

＊2:酸化プロピレンが消費され還流が止むまで反応を行った。

［0100］製造例３〔Ｃ－ＨＰＣ（３）の製造〕

（１）チップ化工程

シート状木材パルプ（テンベック社製、Ｂｉｏｆ撃盾・ＨＶ＋、平均重合

度１５５０
結晶化度７４％、水分含量７．０％）をシートペレタイザー（株式会社ホーライ製、「ＳＧＧ－２２０」）で細断して３～５ｍｍ角のチップ状にした。

（２）カチオン化工程（１）

上記（１）で得られたチップ状パルプ８６．０ｇに、ＧＭＡＣ２０．０ｇ〔ＡＧＵ １モルあたり０．２モル相当量〕を乳鉢で混合した後、製造例１で用いたバッチ式振動ミルに投入した。１２分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度３０～７０℃）を行い、セルロースとＧＭＡＣの粉末状混合物を得た。

得られた粉末状混合物に、４８％水酸化ナトリウム水溶液８．８ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．２モル相当量）を乳鉢で混合した後、前記バッチ式振動ミルに投入した。前記粉砕条件と同様の条件にて６０分間粉砕処理を行い、カチオン化セルロース（ｉ）１１４．０ｇを得た。

（３）カチオン化工程（２）

上記（２）で得られたカチオン化セルロース（ｉ）１１４．０ｇに、ＧＭＡＣ ３２ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．３２モル相当量）を加えて乳鉢で混合した後、得られた混合物を、還流管を取り付けた１Ｌニーダー（株式会社入江商会製、ＰＮＶ－１型）に仕込み、５０℃、窒素雰囲気下、５０ｒｐｍで攪拌しながら５時間熟成を行い、カチオン化セルロース（ii）１４０．０を得た。

（４）カチオン化工程（３）

上記で得られたカチオン化セルロース（ii）から、減圧下（１３．３ｋＰａ）攪拌しながら、６０℃で水分量が１０．５％（対原料セルロース）になるまで脱水した後、更にＧＭＡＣ９８．０ｇ（ＡＧＵ １モルあたり１．０モル相当量）を加え、５０℃で終夜反応を行って、カチオン化セルロース（iii）を得た。

（５）ヒドロキシプロピル化工程

前記カチオン化セルロース（iii）を減圧下（１３．３ｋＰａ）攪拌しなが

ら、６０℃で水分量が９．３％（対原料セルロース）になるまで脱水した後、酸化プロピレン３０．８ｇ（ＡＧＵ １モルあたり１．０モル相当量）を加えて７０℃で９時間反応を行った。

反応混合物を酢酸で中和した後、２Ｌの８５％イソプロピルアルコール水溶液に分散した後にろ過という洗浄操作を３回繰り返した。生成物から１０ｇを採取しイオン交換水に溶解し、透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（３）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（３）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．８０、０．２と算出された。また平均重合度は、７５５であった。

[0101] 製造例４〔Ｃ－ＨＰＣ（４）の製造〕

製造例３において、チップ状パルプを粉末セルロース（日本製紙ケミカル株式会社製、セルロースパウダーＫＣフロックＷ－４００Ｇ、平均重合度１９１、結晶化度７７％、水分含有量７．０％）に変えた以外は、製造例３と全く同じ操作を繰り返して、精製Ｃ－ＨＰＣ（４）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（４）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．８０、０．１と算出された。また平均重合度は、１３３であった。

[0102] 製造例５〔Ｃ－ＨＰＣ（５）の製造〕

（１）カチオン化工程（１）（２）

製造例３において、チップ状パルプを粉末セルロース（日本製紙ケミカル株式会社製、セルロースパウダーＫＣフロックＷ－４００Ｇ、平均重合度１９１、結晶化度７７％、水分含有量７．０％）に変えた以外は、製造例３のカチオン化工程（１）（２）と全く同じ操作を行って、カチオン化セルロース（ii）１４６．０ｇを得た。

（２）ヒドロキシプロピル化工程

前記カチオン化セルロース（ii）を減圧下（１３．３ｋＰａ）攪拌しながら、６０℃で水分量が１４％（対原料セルロース）になるまで脱水した後、

酸化プロピレン３０．８ｇ（ＡＧＵ １モルあたり１．０モル相当量）を加えて７０℃で９時間反応を行った。反応混合物を酢酸で中和した後、２Ｌの８５％イソプロピルアルコール水溶液に分散した後にろ過という洗浄操作を３回繰り返した。生成物から１０ｇを採取しイオン交換水に溶解し、透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（５）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（５）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．３０、０．３と算出された。また平均重合度は、２１６であった。

[0103] 製造例６〔Ｃ－ＨＰＣ（６）の製造〕

製造例５のヒドロキシプロピル化工程における酸化プロピレン３０．８ｇの添加からその後の７０℃での反応までを、２回繰り返して行った（添加した酸化プロピレンの総量６１．６ｇ；ＡＧＵ １モルあたり２．０モル相当量）以外は、製造例５と全く同じ操作を繰り返して精製Ｃ－ＨＰＣ（６）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（６）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．３０、１．０と算出された。また平均重合度は、２７３であった。

[0104] 製造例７〔Ｃ－ＨＰＣ（７）の製造〕

製造例５のヒドロキシプロピル化工程における酸化プロピレン３０．８ｇの添加からその後の７０℃での反応までを、３回繰り返して行った（添加した酸化プロピレンの総量９２．４ｇ；ＡＧＵ １モルあたり３．０モル相当量）以外は、製造例５と全く同じ操作を繰り返して精製Ｃ－ＨＰＣ（７）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（７）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．３０、１．５と算出された。また平均重合度は、３４１であった。

[0105] 製造例８〔Ｃ－ＨＰＣ（８）の製造〕

製造例５のヒドロキシプロピル化工程における酸化プロピレン３０．８ｇの添加からその後の７０℃での反応までを、４回繰り返して行った（添加した酸化プロピレンの総量１２３．２ｇ；ＡＧＵ １モルあたり４．０モル相当量）以外は、製造例５と全く同じ操作を繰り返して精製Ｃ－ＨＰＣ（８）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（８）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．３０、１．８と算出された。また平均重合度は、３７１であった。

[0106] 製造例９〔Ｃ－ＨＰＣ（９）の製造〕

（１）乾燥粉末セルロースの調製

粉末セルロース（日本製紙ケミカル株式会社製、セルロースパウダーＫＣフロックＷ－４００Ｇ、平均重合度１９１、結晶化度７７％、水分含有量７．０％）を５０℃減圧下で１２時間乾燥処理を行い、乾燥粉末セルロース（水分含量１．０％）を得た。

（２）カチオン化工程（１）

得られた粉末セルロース１００ｇに、ＧＭＡＣ６０．８ｇを乳鉢で混合した後、製造例１に記載の振動ミルに投入した。１２分間粉砕処理（振動数２０Hz、振幅８ｍｍ、温度１０～４０℃）を行い、セルロースとＧＭＡＣの粉末状混合物を得た。

さらに振動ミル内に４８％水酸化ナトリウム水溶液２９．８ｇを投入した。再び前記振動ミルを用いて同様の粉砕条件で６０分間粉砕処理を行い、カチオン化セルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化工程

上記工程で得られたカチオン化セルロース１９０ｇを入れたニーダーを７０℃に昇温し、酸化プロピレン１８．０ｇを撹拌しながら滴下して、酸化プロピレンが消費され還流が止むまで６時間反応を行った。

（４）カチオン化反応（２）

反応終了混合物をニーダーから乳鉢に移して、ＧＭＡＣ８７．５ｇ（ＡＧ

Ｕ　１モルあたり０．８モル相当量）を添加し、室温で１０分間混合した。その後、ニーダーに戻して、攪拌しながら５０℃で５時間反応を行って薄褐色の粗Ｃ－ＨＰＣ粉末２９５ｇを得た。この反応終了品から１０．０ｇを採取して乳酸で中和し、薄褐色固体を得た。プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、生成物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（９）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（９）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．８４、及び０．２と算出された。平均重合度は２４１であった。結果を表２に示す。

[0107] 製造例１０〔Ｃ－ＨＰＣ（１０）の製造〕

チップの乾燥を行わなかった点、カチオン化工程（１）、（２）、ヒドロキシプロピル化工程の条件及び原料の使用量を、表２に示したように変えた以外は、製造例９と同様に行って、精製Ｃ－ＨＰＣ（１０）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１０）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ１．００、及び１．３と算出された。平均重合度は４６４であった。結果を表２に示す。

[0108]

[表2]

表 2

	原料パルプ				カチオン化工程(1)							ヒドロキシプロピル化工程			カチオン化工程(2)				C-HPC
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	乾燥処理時間(hr)	使用パルプ量(g)	振動ミル	GMAC添加量(g)	粉砕時間(分)	48% NaOH添加量(g)	顆粒NaOH添加量(g)	粉砕時間(分)	カチオン化セルロース使用量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	反応時間(hr)	粗C-HPC粉末使用量(g)	GMAC添加量(g)	熟成温度(℃)	熟成時間(hr)	平均重合度
製造例9	77	191	7.0	12	100	MB-1	60.8	12	29.8	—	60	190	18	6	208	21.9	50	5	241
製造例10	74	1508	7.0	-	989	FV-10	559	12	-	136.2	112	95.0	35.4	7	10.6	16.2	50	24	464

[0109] 製造例１１〔Ｃ－ＨＰＣ（１１）の製造〕

製造例９のカチオン化工程（２）におけるＧＭＡＣ８７．５ｇの添加からその後の５０℃での反応までを、４回繰り返して行った（添加した酸化プロピレンの総量３５０．０ｇ；ＡＧＵ １モルあたり３．０モル相当量）以外は、製造例９と同じ操作を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１１）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１１）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ１．４０、及び０．２と算出された。平均重合度は２９５であった。

[0110] 製造例１２〔Ｃ－ＨＰＣ（１２）の製造〕

製造例９のカチオン化工程（２）におけるＧＭＡＣ８７．５ｇの添加からその後の５０℃での反応までを、７回繰り返して行った（添加した酸化プロピレンの総量６１２．５ｇ；ＡＧＵ １モルあたり５．３モル相当量）以外は、以外は、製造例９と同じ操作を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１２）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１２）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ２．３６、及び０．２と算出された。平均重合度は４３２であった。

[0111] 製造例１３〔Ｃ－ＨＰＣ（１３）の製造〕

シート状木材パルプ（ボレガード社製、Blue Bear Ultra Ether、平均重合度１５３２、結晶化度７４％、水分含有量７．０％）を製造例1で用いたシュレッダーで細断して３～５ｍｍ角のチップ状にした。

次に、得られたチップ状のパルプを二軸押出機（株式会社スエヒロＥＰＭ製、「ＥＡ－２０」）に２ｋｇ／ｈｒで投入し、せん断速度６６０ｓｅｃ$^{-1}$、スクリュー回転数３００ｒｐｍ、外部から冷却水を流しながら、１パス処理し粉末状にした。

次に、得られた粉末セルロース１００ｇを、バッチ式媒体攪拌ミル（日本コークス工業株式会社製「アトライタＭＡ０１Ｄ」、媒体；ＳＵＳ製ボール）に投入した。容器ジャケットに冷却水を通しながら、温度３０～７０℃の範囲で、７時間粉砕処理を行い、セルロース粉末（結晶化度０％、粘度平均重合度５５６、平均粒径３０μｍ）を得た。

還流管を取り付けた１Ｌニーダー（株式会社入江商会製、ＰＮＶ－１型）に、前記で得られた結晶化度０％のセルロース粉末１００ｇを仕込み、次に４８％水酸化ナトリウム水溶液９．６ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．２モル相当量）を滴下しながら加え、窒素雰囲気下３時間撹拌した。その後、ニーダーを７０℃に加温し、製造例1で用いたＧＭＡＣを水で希釈して含水率を３８．５％にしたＧＭＡＣ希釈液１５．８ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．１モル相当量）を、１時間で滴下した。その後、更に７０℃で３時間撹拌した。

得られたカチオン化セルロースを７０℃に加温したまま、酸化プロピレン４７．０ｇ（ＡＧＵ １モルあたり１．３モル相当量）を滴下して、酸化プロピレンが消費され還流が止むまで１２時間反応を行った。この反応終了品１０．０ｇを採取して酢酸で中和し、薄褐色固体を得た。生成物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１３）を得た。

カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１０、１．２と算出された。また平均重合度は３８７であった。

[0112] 製造例１４〔Ｃ－ＨＰＣ（１４）の製造〕

シート状木材パルプ（テンベック社製、Ｂｉｏｆｌｏｃ ＨＶ１０A、平均重合度１５２０、水分量７．０％）を製造例１で用いたシュレッダーで細断して３～５ｍｍ角のチップ状にし、次にバッチ式振動ミル（中央加工機株式会社製「ＦＶ－２０」、媒体；ＳＵＳ製ロッド）によって粉砕処理を行い、粉末セルロース（結晶化度０％）を得た。

得られた粉末セルロース９９．４ｇを製造例１で用いた還流管を取り付けたニーダーに仕込み、攪拌しながら、４８％水酸化ナトリウム水溶液９．８ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．２モル相当量）、ＧＭＡＣ１２．５ｇ（ＡＧＵ １モルあたり０．１モル相当量）を添加した。４３℃で２．２時間反応してカチオン化セルロース（平均重合度４０１）を含む反応混合物を得た。

前記反応混合物にイオン交換水３６．４ｇを加えた後５０℃に昇温し、酸

化プロピレン３４．２ｇ（ＡＧＵ　１モルあたり１．０モル相当量）を３時間で滴下し、更に１時間熟成を行った。この酸化プロピレンの滴下から熟成までの反応工程を５回繰り返した（滴下した酸化プロピレンの総量１７１ｇ）。反応終了物から１０ｇを採取し、酢酸で中和後、イオン交換水に溶解して透析膜（分画分子量１０００）により精製を行った。水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１４）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１４）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１０、３．４と算出された。また平均重合度は４０１であった。

[0113] 製造例１５〔Ｃ－ＨＰＣ（１５）の製造〕

（１）チップ化工程

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

（２）アルカリセルロース化工程

上記工程（１）で得られたチップ状パルプ１００ｇと０．７ｍｍ粒状のＮａＯＨ２３．６ｇ（ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量）を、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＭＢ－１」：容器全容積３．５Ｌ、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ２１８ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド１３本、充填率５７％）に投入し、１５分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度３０～７０℃）を行った。得られたセルロース・ＮａＯＨ混合粉砕物（セルロースの平均粒径：６５μｍ）を乳鉢に移し、水５０ｇを噴霧にて添加した。セルロース・ＮａＯＨ混合粉砕物の水分量は、セルロースに対して５７％であった。２０℃にて乳棒で５分間混合し、アルカリセルロースを得た（平均重合度：１１６０）。

（３）ヒドロキシプロピル化反応工程

上記工程（２）で得られたアルカリセルロースを還流管と滴下ロートを取

り付けたニーダー（株式会社入江商会製、ＰＮＶ－１型、容積１．０Ｌ）に仕込み、酸化プロピレン５１．４ｇ（ＡＧＵ１モルあたり１．５モル相当量）を投入し、攪拌を行いながら５０℃にて４時間反応させた。反応は、酸化プロピレンを３時間かけて滴下した後、１時間熟成を行った。

（４）カチオン化反応工程

上記工程（３）で得られた反応混合物６．３ｇを乳鉢にとり、６５％ 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液（四日市合成株式会社製）１．２９ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．２５モル相当量）を添加して、５分間混合後、５０ｍｌガラス瓶に移し、５０℃、７時間反応させることで粗Ｃ－ＨＰＣを製造した。

この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末５．０ｇを採取して乳酸で中和した。プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、中和物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１５）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１５）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１４、１．０と算出された。また平均重合度は、７５９であった。

[0114] 製造例１６〔Ｃ－ＨＰＣ（１６）の製造〕

（１）低結晶性粉末セルロース製造工程

製造例１５（１）と同様に行い、３～５ｍｍ角のチップ状パルプを得た。得られたチップ状パルプ１ｋｇを、乾燥器（アドバンテック東洋株式会社製、商品名；ＶＯ－４０２）に投入し、１０５℃で２時間乾燥して、乾燥チップ状パルプ（水分含有量０．８％）を得た。

得られた乾燥チップ状パルプ９２０ｇをバッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製、「ＦＶ－１０」：全容器量３５L、ロッドとして、φ３０ｍｍ、長さ５１０ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド６３本、充填率６５％）に投入した。１０分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度１０～４０℃）を行い、粉末セルロース（結晶化度１４％、平均重合度１１９

８、水分含有量１．０％）を得た。

（２）アルカリセルロース化工程

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

（３）ヒドロキシプロピル化反応工程

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

（４）カチオン化反応工程

上記工程（３）で得られた反応混合物１１．４ｇを乳鉢にとり、６５％ ３-クロロ-２-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液（四日市合成株式会社製）４．３１ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．５モル相当量）とイオン交換水０．８４ｇを添加して、５分間混合後、５０ｍｌガラス瓶に移し、５０℃、５時間反応させ粗Ｃ－ＨＰＣを得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を製造例１５（４）と同様に、中和、精製、凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１６）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１６）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．２５、０．８と算出された。また平均重合度は、６５９であった。

[0115] 製造例１７〔Ｃ－ＨＰＣ（１７）の製造〕

（１）低結晶性粉末セルロース製造工程

製造例１６（１）と同様に行い、粉末セルロース（結晶化度１４％、平均

重合度１１９８、水分含有量１．０％）を得た。

（２）アルカリセルロース化工程

上記工程（１）で得られた粉末セルロース５３０．５ｇ及び４２．５％水酸化ナトリウム水溶液３０７ｇ（ＮａＯＨ：ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量、水：セルロースに対して３４％）を用いた以外は、製造例１６（２）と同様に行い、アルカリセルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化反応工程

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

（４）カチオン化反応工程

上記工程（３）で得られた反応混合物１２．３ｇを乳鉢にとり、６５％ ３-クロロ-２-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液（四日市合成株式会社製）４．３１（ＡＧＵ１モルあたり０．５モル相当量）とイオン交換水０．８４ｇを添加して、５分間混合後、５０ｍｌガラス瓶に移し、５０℃、５時間反応させることで粗Ｃ－ＨＰＣを得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を製造例１６（４）と同様に、中和、精製、凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１７）を得た。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１７）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１９、１．４と算出された。また平均重合度は、１１８６であった。

[0116] 製造例１～１７で得られたＣ－ＨＰＣ（１）～（１７）、及び製造例１（２）で得られたカチオン化セルロースの平均重合度、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度を表３にまとめて示す。

[0117]

[表3]

表 3

		得られたC-HPCの平均重合度	カチオン化EO置換度 *1	PO置換度 *2	2%粘度 *3
製造例1	C-HPC(1)	844	0.11	1.2	—
製造例2	C-HPC(2)	170	0.10	1.2	—
製造例3	C-HPC(3)	755	0.80	0.2	13600
製造例4	C-HPC(4)	133	0.80	0.1	—
製造例5	C-HPC(5)	216	0.30	0.3	—
製造例6	C-HPC(6)	273	0.30	1.0	—
製造例7	C-HPC(7)	341	0.30	1.5	—
製造例8	C-HPC(8)	371	0.30	1.8	—
製造例9	C-HPC(9)	241	0.84	0.2	32.8
製造例10	C-HPC(10)	464	1.00	1.3	—
製造例11	C-HPC(11)	295	1.40	0.2	6
製造例12	C-HPC(12)	432	2.36	0.2	8.6
製造例13	C-HPC(13)	387	0.10	1.2	—
製造例14	C-HPC(14)	401	0.10	3.4	—
製造例15	C-HPC(15)	759	0.14	1.0	—
製造例16	C-HPC(16)	659	0.25	0.8	—
製造例17	C-HPC(17)	1186	0.25	1.5	—
製造例1(2)	カチオン化セルロース(1)	—	0.11	0.0	—

*1:カチオン化エチレンオキシ基の置換度
*2:プロピレンオキシ基の置換度
*3:C-HPCの2%水溶液の粘度

[0118] 実施例１～２０、２７～２９（皮膚洗浄剤組成物の調製、評価）

（１）皮膚洗浄剤組成物の調製

Ｃ－ＨＰＣとして製造例１～１３、１５～１７で得られたＣ－ＨＰＣ（１）～（１３）、（１５）～（１７）を用いて、表４に示す組成の皮膚洗浄剤組成物を常法により調製した。

具体的には、Ｃ－ＨＰＣを水に溶解もしくは均一分散させ２％ポリマー溶液を調製した。別途、ポリマー以外の各成分をビーカーに取り、８０℃に加温後攪拌し、均一溶解した後に、ポリマー液を加え、均一混合後冷却した。最後に、加温により蒸発した水分を補充し、ｐＨを測定した。必要に応じて５０％クエン酸水溶液及び４８％水酸化ナトリウム（以下「ｐＨ調整剤」ともいう）でｐＨを調整した。

（２）皮膚洗浄剤組成物の性能評価

両手を濡らし、表４に示す組成の皮膚洗浄剤組成物０．５ｍＬを両手に塗布し、泡立てた後、その両手を１０秒間流水中ですすぎ、１０秒後のストップフィーリング性を、下記の評価基準により評価した。

その後、タオルで両手の水分をふき取り、乾燥後の肌の保湿感を伴ったすべり感について、下記の評価基準により評価した。

評価はいずれも５人の専門パネラーが行い、得られた結果の平均値を表４に示す。

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

[0119] （評価基準）

・すすぎ時のストップフィーリング性：

５：強い

４：やや強い

３：普通（基準：表４の標準品のストップフィーリング性）

２：やや弱い

１：弱い

・乾燥後の肌の保湿感を伴ったすべり感：

５：強く感じられる

４：やや感じられる

３：普通（基準：表１の標準品のすべり感）

２：あまり感じられない

１：すべり感がない

[0120]

［表4］

表4

	皮膚洗浄剤組成物	実施例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	27	28	29	標準品
配合組成（質量部）	C-HPC (1)	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (2)	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (3)	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (4)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (6)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (11)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—
	C-HPC (12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—
	C-HPC (13)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
	C-HPC (15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—
	C-HPC (16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—
	C-HPC (17)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—
成分(A)	ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム *4	12.0	-	—	—	—	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	ラウリン酸カリウム	—	15.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
成分(B)	ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム *5	—	—	15.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ラウリルグルコシド *6	—	—	—	15.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ココイルグルタミン酸Na *7	—	—	—	—	15.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン*8	—	—	—	—	—	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド *9	—	—	—	—	—	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
他	グリセリン	—	—	—	—	—	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	pH調整剤	適量																							適量
	精製水 *10	バランス																							バランス
	pH(20倍希釈;25℃)	6.0	9.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
評価	すすぎ時のストップフィーリング性	3.8	5	4	4.6	4.6	3.6	3.6	3.8	4	3.6	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	4.3	4	4.6	4.8	4	3.8	3.8	3.8	3
	乾燥後のすべり感	5	5	4	5	5	4	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	3

*1: ナルコ社製、商品名マーコート10
*2: ローディア社製、商品名ジャガーC-13S
*3: 日本曹達(株)製、商品名セルニー(CELNYM
*4: 花王(株)製、商品名エマール270J
*5: 花王(株)製、商品名カオーアミートRLM-45NV
*6: 花王(株)製、商品名マイドール12
*7: 味の素(株)製、商品名アミソフトCS-11
*8: 花王(株)製、商品名アンヒトール55AB
*9: 川研ファインケミカル(株)製、商品名アミノールCME
*10: 全量100質量部となるように調整

［0121］比較例１～１４

C-ＨＰＣ（１）～（１３）を用いず、Ｃ－ＨＰＣ（１）～（１３）の代わりに製造例１４で得られたＣ－ＨＰＣ（１４）、製造例１（２）で得られたカチオン化セルロース、又は市販のコンディショニングポリマーを用いて、

表５に示す組成の皮膚洗浄剤組成物を実施例１～２０と同様にして調製し、評価した。結果を表５に示す。

[0122] [表5]

表５

	皮膚洗浄剤組成物	比較例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	標準品
配合組成（質量部）	C－HPC（14）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3		—	—	—	—
	カチオン化セルロース(1)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—		—
	カチオン化 ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｾﾙﾛｰｽ *1	0.3	—	0.3	—	0.3	—	0.3	—	0.3	—	—	0.3	—	—	—
	カチオン化グアーガム *2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—
	ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙｾﾙﾛｰｽ*3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	0.3	—
	ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム *4	12.0	—	—	—	—	—	—	—	—	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	ラウリン酸カリウム	—	15.0	15.0	—	—	—	—	—	—	—	-	—	—	—	—
	ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸ナトリウム *5	—	—	—	15.0	15.0	—	—	—	—	—	-	—	—	—	—
成分(B)（質量部）	ラウリルグルコシド *6	—	—	—	—	—	15.0	15.0	—	—	—	-	—	—	—	—
	ココイルグルタミン酸Na *7	—	—	—	—	—	—	—	15.0	15.0	—	-	—	—	—	—
	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン *8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド *9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	グリセリン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
他	pH調整剤	適量														適量
	精製水 *10	バランス														バランス
	pH(20倍希釈;25℃)	6.0	9.5	9.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
評価	すすぎ時のストップフィーリング性	1	5	4	3.6	1	3.6	1	3.6	3	3.6	3	1	1	2	3
	乾燥後のすべり感	1	1	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	1	2	3

*1：ナルコ社製、商品名マーコート10
*2：ローディア社製、商品名ジャガーC-13S
*3：日本曹達(株)製、商品名セルニー(CELNY)M
*4：花王(株)製、商品名エマール270J
*5：花王(株)製、商品名カオーアキポRLM－45NV
*6：花王(株)製、商品名マイドール12
*7：味の素(株)製、商品名アミソフトCS－11
*8：花王(株)製、商品名アンヒトール55AB
*9：川研ファインケミカル(株)製、商品名アミゾールCME
*10：全量100質量部となるように調整

[0123] 表４の実施例から、本発明の皮膚洗浄剤組成物は、すすぎ時の優れたスト

ップフィーリング性と乾燥後の保湿感を伴った優れたすべり感を両立できたことが分かる。

[0124] 実施例２１（ボディシャンプー）

下記組成のボディシャンプーを常法により製造した。

両手を濡らし、得られたボディシャンプー０．５ｍＬを両手に塗布し、泡立てた後、その両手を１０秒間流水中ですすぎ、１０秒後にストップフィーリング性を評価した。

その結果、このボディシャンプーは、すすぎ時に優れたストップフィーリング性を付与でき、乾燥後の肌は保湿感を伴った優れたすべり感を有していた。

（成分）	（%）
ラウリン酸	８．６
ミリスチン酸	８．４
パルミチン酸	２．５
ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム　*1	２．９
グリセリン	１．９
プロピレングリコール	１．２
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン　＊２	０．９
Ｃ－ＨＰＣ（６）	０．３
水酸化カリウム（ｐＨ９．６に調製する量）	適　量
香料，防腐剤	適　量
精製水	バランス
計	１００．０

＊１： 花王株式会社製、商品名エマール２７０Ｊ

＊２： 花王株式会社製、商品名アンヒトール５５ＡＢ

[0125] 実施例２２（ボディシャンプー）

下記組成のボディシャンプーを常法により製造し、実施例２１と同様に評価した。その結果、このボディシャンプーは、すすぎ時に優れたストップフ

ィーリング性を付与でき、乾燥後の肌は保湿感を伴った優れたすべり感を有していた。

（成分）	（％）
ラウリン酸	５．５
ミリスチン酸	４．８
パルミチン酸	２．０
グリセリン	５．９
ラウリルリン酸	２．２
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン　*1	１．０
ココイルイセチオン酸Ｎａ　*2	０．８
ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム　*3	０．６
ジステアリン酸グリコール	１．０
Ｃ－ＨＰＣ（６）	０．３
水酸化カリウム（ｐＨ９．１に調製する量）	適　量
香料，防腐剤	適　量
精製水	バランス
計	１００．０

*1： 花王（株）製、商品名アンヒトール５５ＡＢ

*2： 日油（株）製、商品名ダイヤポンＣＩ

*3： 花王（株）製、商品名エマール２７０Ｊ

[0126] 実施例２３（ボディシャンプー）

下記組成のボディシャンプーを常法により製造し、実施例２１と同様に評価した。その結果、このボディシャンプーは、すすぎ時に優れたストップフィーリング性を付与でき、乾燥後の肌は保湿感を伴った優れたすべり感を有していた。

（成分）	（％）
ラウロイルサルコシンＫ　*1	６．０
ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム　*2	３．３

プロピレングリコール	３．２
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン　*3	２．８
ジステアリン酸グリコール	１．０
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	０．７
Ｃ－ＨＰＣ（６）	０．３
香料，防腐剤	適　量
ｐＨ調整剤（ｐＨ６．０に調製する量）	適　量
精製水	バランス
計	１００．０

*1： 日光ケミカルズ（株）製、商品名ＮＩＫＫＯＬサルコシネートＬＫ－３０

*2： 花王（株）製、商品名エマール２７０Ｊ

*3： 花王（株）製、商品名アンヒトール５５ＡＢ

[0127] 実施例２４（ボディシャンプー）

下記組成のボディシャンプーを常法により製造し、実施例２１と同様に評価した。その結果、このボディシャンプーは、すすぎ時に優れたストップフィーリング性を付与でき、乾燥後の肌は保湿感を伴った優れたすべり感を有していた。

（成分）	（%）
ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム　*1	９．６
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン　*2	１．４
ココアンホ酢酸Ｎａ　*3	０．７
塩化ナトリウム	２．２
Ｃ－ＨＰＣ（６）	０．３
香料，防腐剤	適　量
ｐＨ調整剤（ｐＨ６．０に調製する量）	適　量
精製水	バランス
計	１００．０

*1： 花王（株）製、商品名エマール２７０Ｊ

*2： 花王（株）製、商品名アンヒトール５５ＡＢ

*3： 日光ケミカルズ（株）製、商品名ＮＩＫＫＯＬ ＡＭ－１０１

[0128] 実施例２５（洗顔料）

下記組成の洗顔料を常法により製造した。両手を濡らし、得られた洗顔料０．５ｍＬを両手に塗布し、泡立てた後、洗顔し、手ですくった水で10回すすいだ。その結果、この洗顔料は、すすぎ時に優れたストップフィーリング性を付与でき、乾燥後の肌は保湿感を伴った優れたすべり感を有していた。

（成分）	（％）
ココイルグリシンＮａ *1	９．４
ココアンホ酢酸Ｎａ *2	２．５
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン *3	１．７
ラウリン酸	２．０
グリセリン	６．０
ワセリン	９．０
Ｃ－ＨＰＣ（６）	０．３
香料，防腐剤	適 量
ｐＨ調整剤（ｐＨ６．０に調製する量）	適 量
精製水	バランス
計	１００．０

*1： 味の素（株）製、商品名アミライトＧＣＳ－１１

*2： 日光ケミカルズ（株）製、商品名ＮＩＫＫＯＬ ＡＭ－１０１

*3： 花王（株）製、商品名アンヒトール５５ＡＢ

[0129] 実施例２６（洗顔料）

下記組成の洗顔料を製造し、実施例２５と同様にして評価した。その結果、この洗顔料は、すすぎ時に優れたストップフィーリング性を付与でき、乾燥後の肌は保湿感を伴った優れたすべり感を有していた。

（成分）	（％）

ココイルメチルタウリンＮａ　*1	１．４
ラウリン酸	２８．２
ミリスチン酸	２．８
パルミチン酸	３．１
ＰＥＧ－３２　*2	２．０
グリセリン	１６．０
Ｃ－ＨＰＣ（４）	０．３
香料，防腐剤	適　量
ｐＨ調整剤（ｐＨ６．０に調製する量）	適　量
精製水	バランス
計	１００．０

*1： 日光ケミカルズ（株）製、商品名ＮＩＫＫＯＬ　ＣＭＴ－３０

*2： 日油（株）製、商品名ＰＥＧ＃１５００

[0130] 製造例１８〔Ｃ－ＨＰＣ（１８）の製造〕

（１）チップ化工程

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

（２）カチオン化工程（１）

上記（１）で得られたチップ状パルプ８６ｇに、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液（阪本薬品工業株式会社製、水分含量２０％、純度９０％以上）（以下「ＧＭＡＣ」という）20.0ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．２モル相当量）を乳鉢で混合した後、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＭＢ－１」：容器全容積３．５Ｌ、媒体：φ３０ｍｍ、長さ２１８ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド１３本、充填率５７％）に投入した。１２分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度３０～７０℃）を行い、セルロースとＧＭＡＣの粉末状混合物を得た。

得られた粉末状混合物に、４８％水酸化ナトリウム水溶液８．８ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．２モル相当量）を乳鉢で混合した後、前記バッチ式振動ミルに投入した。同様の条件にて６０分間粉砕処理を行い、カチオン化セルロース（ｉ）を得た。

（３）カチオン化工程（２）

上記（２）で得られたカチオン化セルロース（ｉ）１１４ｇに、ＧＭＡＣ３２ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．３２モル相当量）を加えて乳鉢で混合した後、得られた混合物を、還流管を取り付けた１Ｌニーダー（株式会社入江商会製、ＰＮＶ－１型）に仕込み、５０℃、窒素雰囲気下、５０ｒｐｍで攪拌しながら５時間熟成を行い、カチオン化セルロース（ｉｉ）を得た。

（４）カチオン化工程（３）

上記で得られたカチオン化セルロース（ｉｉ）から、減圧下（１３．３ｋＰａ）撹拌しながら、６０℃で水分量が１０．５％（対原料セルロース）になるまで脱水した後、更にＧＭＡＣ１００ｇ（ＡＧＵ　１モルあたり１．０モル相当量）を加え、５０℃で終夜反応を行って、カチオン化セルロース（ｉｉｉ）を得た。

（５）ヒドロキシプロピル化工程

前記カチオン化セルロース（ｉｉｉ）１４０ｇ（未中和・未精製品）を減圧下（１３．３ｋＰａ）撹拌しながら、６０℃で水分量が９．３％（対原料セルロース）になるまで脱水した後、７０℃に昇温し、酸化プロピレン（関東化学株式会社製、特級試薬）２０ｇ（ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量）を加えて９時間反応を行った。

反応終了混合物をニーダーから取り出し、粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を採取して酢酸で中和した。プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、中和物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１８）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１８）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度

、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．７７、及び０．２と算出された。また平均重合度は、１３２６であった。

[0131] 製造例１９〔Ｃ－ＨＰＣ（１９）の製造〕

（１）チップ化工程

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

（２）カチオン化工程（１）

上記（１）で得られたチップ状パルプ９８９ｇ（水分含量７．０％）に、ＧＭＡＣ５５９ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．５２モル相当量）とイオン交換水２４ｇを加え、ポリ袋中で混合を行った後、バッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＦＶ－１０」：容器全容量３５Ｌ、媒体：φ３０ｍｍ、長さ５１０ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド６３本、充填率６４％）に投入した。１２分間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度１０～４０℃）を行い、セルロースとＧＭＡＣの粉状混合物を得た。

更に振動ミル内に顆粒状水酸化ナトリウム（有効分１００％）１３６．２ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．６０モル相当量）を投入した。再び１１２分間粉砕処理を行い、カチオン化セルロースを得た。

（３）ヒドロキシプロピル化工程

上記（２）で得られたカチオン化セルロース９５．０ｇを製造例１８で用いた還流管を取り付けたニーダーに仕込み、ニーダーを７０℃に昇温し、酸化プロピレン３５．４ｇ（ＡＧＵ１モルあたり２．０モル相当量）を攪拌しながら滴下して、酸化プロピレンが消費され還流が止むまで７時間反応を行った。反応終了混合物をニーダーから取り出し、薄褐色の粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を得た。

（４）カチオン化工程（２）

上記（３）で得られた粗Ｃ－ＨＰＣ粉末１０．６ｇにＧＭＡＣ１６．２ｇ

（ＡＧＵ１モルあたり３．５モル相当量）を添加し、乳鉢で混合を行った後、恒温槽中５０℃にて２４時間熟成を行った。得られた粗Ｃ－ＨＰＣに水：エタノール：イソプロピルアルコール＝５：４５：５０（質量比）の混合溶媒１００ｇを用いて分散を行い、酢酸を加え中和し、沈殿精製を行った。沈殿物をろ過収集し乾燥機中６０℃にて一晩減圧乾燥を行い、薄褐色塊状の粗Ｃ－ＨＰＣ（１９）を得た。

プロピレンオキシ基及びカチオン化エチレンオキシ基の置換度を求める目的で、生成物を透析膜（分画分子量１０００）により精製後、水溶液の凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（１９）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（１９）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ１．００、及び１．３と算出された。また平均重合度は、４６４であった。

[0132] 製造例２０〔Ｃ－ＨＰＣ（２０）の製造〕

原料パルプを粉末セルロース（日本製紙ケミカル株式会社製「セルロースパウダーＫＣフロックＷ－４００Ｇ」、平均重合度１９１、結晶化度７７％、水分含量７％）に変え、カチオン化工程（１）、ヒドロキシプロピル化工程、及びカチオン化工程（２）を表６に示す量に変えた以外は製造例１９と同様に行った。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（２０）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ１．４０、及び０．２と算出された。平均重合度は２９５であった。

[0133] 製造例２１〔Ｃ－ＨＰＣ（２１）の製造〕

カチオン化工程（１）を表６に示す条件に変え、カチオン化工程（２）を行わず、ヒドロキシプロピル化工程を表６に示す条件に変えた以外は、製造例１８と同様に行った。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（２１）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．２４、及び２．２と算出された。平均重合度は４７８であった。

[0134] 製造例２２〔Ｃ－ＨＰＣ（２２）の製造〕

原料パルプを粉末セルロース（日本製紙ケミカル株式会社製「セルロースパウダーＫＣフロックＷ－４００Ｇ」、平均重合度１９１、結晶化度７７％、水分含量７％）に変え、カチオン化工程（１）、ヒドロキシプロピル化工程、及びカチオン化工程（２）を表６に示す量に変えた以外は製造例１９と同様に行った。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（２２）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ２．３６、及び０．２と算出された。平均重合度は４３２であった。

[0135] 製造例２３〔Ｃ－ＨＰＣ（２３）の製造〕

カチオン化工程（１）を表６に示す条件に変え、カチオン化工程（２）を行わず、ヒドロキシプロピル化工程を表６に示す条件に変えた以外は製造例１８と同様に行った。得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（２３）の結果を表６に示す。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（２３）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．２２、及び１．１と算出された。平均重合度は５３９であった。

[0136] 製造例２４〔Ｃ－ＨＰＣ（２４）の製造〕

カチオン化工程（１）を表６に示す条件に変え、カチオン化工程（２）を行わず、ヒドロキシプロピル化工程を表６に示す条件に変えた以外は製造例１８と同様に行った。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（２４）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．３５、及び２．７と算出された。平均重合度は９６４であった。

[0137]

[表6]

表 6

	原料パルプ				カチオン化工程(1)					カチオン化工程(2)				カチオン化工程(3)				ヒドロキシプロピル化工程		
	結晶化度(%)	平均重合度	水分含有量(%)	使用パルプ量(g)	振動ミル	GMAC *1 添加量(g)	粉砕時間(分)	48% NaOH添加量(g)	顆粒 NaOH添加量(g)	粉砕時間(分)	カチオン化セルロース(i)使用量(g)	GMAC *1 添加量(g)	熟成温度(℃)	熟成時間(hr)	カチオン化セルロース(ii)使用量(g)	GMAC *1 添加量(g)	熟成温度(℃)	熟成時間(hr)	カチオン化セルロース(ii)使用量(g)	酸化プロピレン添加量(g)	反応時間(hr)
製造例18	74	1770	7.0	86	MB-1	20.0	12	8.8	–	60	114	32.0	50	5	140	100	50	24	240 *2	20.0	9
製造例19	74	1508	7.0	989	FV-10	559	12	–	136.2	112	10.6	16.2	50	24	–	–	–	–	95	35.4	7
製造例20	77	191	7.0	100	MB-1	60.8	12	29.8	–	60	208	21.9	50	5	–	–	–	–	190	18.0	6
製造例21	74	1770	7.0	993	FV-10	559	12	–	136.0	112	–	–	–	–	–	–	–	–	200 *3	117	13
製造例22	77	191	7.0	100	MB-1	60.8	12	29.8	–	140	45	152.0	50	24	–	–	–	–	190	18.0	2
製造例23	74	1770	7.0	100	MB-1	60.8	12	14.8	–	120	–	–	–	–	–	–	–	–	100 *3	40.8	8
製造例24	74	1770	7.0	100	MB-1	109	12	47.9	–	120	–	–	–	–	–	–	–	–	220 *3	153	5
製造例27	74	1770	7.0	86	MB-1	20.0	12	8.8	–	60	114	32.0	50	5	–	–	–	–	–	–	–

*1:水分含量20%
*2: カチオン化セルロース(ii)の代わりにカチオン化セルロース(i)を用いた。
*3:カチオン化セルロース(ii)の代わりにカチオン化セルロース(iii)を用いた。

[0138] 製造例２５〔Ｃ－ＨＰＣ（２５）の製造〕

（１）チップ化工程

シート状木材パルプ〔テンベック社製「Ｂｉｏｆｌｏｃ　ＨＶ＋」、平均重合度１４８１、結晶化度７４％、水分含量４．６％〕をシートペレタイザー（株式会社ホーライ製「ＳＧＧ－２２０」）で処理して、３～５ｍｍ角のチップ状パルプを得た。得られたチップ状パルプを、乾燥器（アドバンテック東洋株式会社製「ＶＯ－４０２」）に投入し、１０５℃で２時間乾燥して、乾燥チップ状パルプを得た。

（２）粉末／低結晶化工程

得られた乾燥チップ状パルプをバッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＭＢ－１」：容器全容量３．５Ｌ、媒体：φ３０ｍｍ、長さ２１８ｍｍのＳＵＳ３０４製ロッド１３本使用、充填率５７％）によって１時間粉砕処理（振動数２０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度３０～７０℃）を行い、低結晶性の粉末セルロース（結晶化度－１１．２％、平均重合度７６５、水分含量０．６％）を得た。

（３）カチオン化工程

上記工程（２）で得られた低結晶性の粉末セルロース２０．０ｇ（水分含量０．６％）に、８０％ＧＭＡＣ水溶液９．４ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．４モル相当量）を一括添加し、乳鉢で混合した。その後、１１％水酸化ナトリウム水溶液４．５ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．１モル相当量）を一括添加し、乳鉢で混合した（セルロースに対する水分量：３０質量％）。得られた混合物を、還流管を取り付けた１Ｌニーダー（株式会社入江商会製、ＰＮＶ－１型）に移し、系内を窒素置換後、７０℃まで昇温し、２．５時間反応熟成を行い、カチオン化セルロースを得た。

（４）ヒドロキシプロピル化工程

引き続き、上記（３）のカチオン化セルロースに、酸化プロピレン７．１ｇ（ＡＧＵ１モルあたり１．０モル相当量）を７０℃において１時間で滴下し、更に２時間熟成を行った。この酸化プロピレンの滴下から熟成までの反応工程を５回繰り返した（滴下した酸化プロピレンの総量３５．５ｇ：ＡＧ

Ｕ１モルあたり５．０モル相当量）。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を製造例（１）と同様に、中和、精製、凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（２５）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（２５）のカチオン化エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．１８、及び１．８と算出された。平均重合度は７３２であった。

[0139] 製造例２６〔Ｃ－ＨＰＣ（２６）の製造〕

（１）チップ化工程

シート状木材パルプ〔テンベック社製「Ｂｉｏｆｌｏｃ　ＨＶ＋」、平均重合度１４８１、結晶化度７４％、水分量４．６％〕をシートペレタイザー（株式会社ホーライ製「ＳＧＧ－２２０」）で処理して、３～５ｍｍ角のチップ状パルプを得た。得られたチップ状パルプを、乾燥器（アドバンテック東洋株式会社製、商品名；ＶＯ－４０２）に投入し、１０５℃で２時間乾燥して、乾燥チップ状パルプ（水分含有量０．８％）を得た。

（２）粉末／低結晶化工程

得られた乾燥チップ状パルプをバッチ式振動ミル（中央化工機株式会社製「ＦＶ－１０」：全容器量３５Ｌ、媒体：φ３０ｍｍ、長さ５１０ｍｍ、断面形状が円形のＳＵＳ３０４製ロッド６３本使用、充填率６５％）に投入した。１０分間粉砕処理（振動数３０Ｈｚ、振幅８ｍｍ、温度１０～４０℃）を行い、低結晶性の粉末セルロース（結晶化度１４％、平均重合度１１９８、水分含有量１．０％）を得た。

（３）アルカリセルロース化工程

上記工程（２）で得られた低結晶性の粉末セルロース４４５０ｇをプロシェアミキサーに投入し、主翼１ｍ／ｓ、チョッパー翼１８００ｒｐｍで撹拌しながら、４２．６％水酸化ナトリウム水溶液２３９６ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．９３モル相当量）を１．０Ｌ／ｍｉｎにて噴霧添加した。噴霧後、内温を５０℃に昇温し、２時間熟成し、アルカリセルロースを得た。

（４）ヒドロキシプロピル化工程

上記工程で得られたアルカリセルロース６８４６ｇを、上記プロシェアミ

キサー内で、主翼１ｍ／ｓ、チョッパー翼１８００ｒｐｍで撹拌しながら５０℃まで昇温し、その後、酸化プロピレン５５８０ｇ（ＡＧＵ１モルあたり３．５モル相当量）を１２回に分割して滴下した。滴下終了後５０℃で２時間熟成した。

（５）カチオン化反応工程

上記工程で得られた反応混合物１９２．０ｇをバーティカルグラニュレーターに投入し撹拌しながら、ヒドロキシアンモニウムクロリドの７０％水溶液７７．２５ｇ（ＡＧＵ１モルあたり０．５２モル相当量）を０．２Ｌ／ｍｉｎにて噴霧添加し、５０℃にて２時間反応させ、粗Ｃ－ＨＰＣを得た。この粗Ｃ－ＨＰＣ粉末を製造例１８と同様に、中和、精製、凍結乾燥を行い、精製Ｃ－ＨＰＣ（２６）を得た。

得られた精製Ｃ－ＨＰＣ（２６）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度は、それぞれ０．２２、２．１と算出された。また平均重合度は２１２であった。

[0140] 製造例２７〔カチオン化セルロース（２７）の製造〕

ヒドロキシプロピル化工程を行わなかった以外は、製造例１８と同様に行い、カチオン化セルロース（２７）を得た。

得られた精製カチオン化セルロース（２７）のカチオン化エチレンオキシ基の置換度は、０．７７と算出された。また平均重合度は、１２８８であった。

製造例１８～２６で得られたＣ－ＨＰＣ（１８）～（２６）、及び製造例２７で得られたカチオン化セルロース（２７）の平均重合度、カチオン化エチレンオキシ基の置換度、及びプロピレンオキシ基の置換度を表７にまとめて示す。

[0141]

[表7]

表 7

		平均重合度	カチオン化EO置換度 *1	PO置換度 *2
製造例18	C－HPC (18)	1326	0.77	0.2
製造例19	C－HPC (19)	464	1.00	1.3
製造例20	C－HPC (20)	295	1.40	0.2
製造例21	C－HPC (21)	478	0.24	2.2
製造例22	C－HPC (22)	432	2.36	0.2
製造例23	C－HPC (23)	539	0.22	1.1
製造例24	C－HPC (24)	964	0.35	2.7
製造例25	C－HPC (25)	732	0.18	1.8
製造例26	C－HPC (26)	212	0.22	2.1
製造例27	カチオン化セルロース(27)	1288	0.77	0.0

*1: カチオン化エチレンオキシ基の置換度
*2: プロピレンオキシ基の置換度

[0142] 実施例３０～３８（ボディーシャンプーの製造、評価）

（１）皮膚洗浄剤組成物の調製

製造例１８～２６で得られたＣ－ＨＰＣ（１８）～（２６）を用いて、表８の実施例に示す組成となる皮膚洗浄剤組成物を調製した。具体的には以下の通りである。

（工程（Ｉ））

Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）水溶液（Ｃ－ＨＰＣ濃度４％）及び表８の工程（Ｉ）に示される量の陰イオン界面活性剤（Ｂ’）をビーカーに取り、２５℃、３００ｒｐｍ（０．７８ｍ／ｓ）で１０分間、均一になるまで混合し、Ｃ－ＨＰＣ（Ａ）と陰イオン界面活性剤（Ｂ’）とを含む混合物を調製した。

（工程（II））

上記混合物に、表８に示される量の油剤（Ｃ）を徐々に加え、２５℃、３００ｒｐｍ（０．７８ｍ／ｓ）で撹拌しながら乳化して、油剤を全て添加してから１０分間乳化し、エマルションを得た。

（工程（III））

上記エマルションと、表８の工程（III）に示される量の界面活性剤（Ｂ）、他成分及び水とを混合し、２５℃、１００ｒｐｍ（０．２６ｍ／ｓ）で３

０分間攪拌して、皮膚洗浄剤組成物（ボディーシャンプー）を得た。

[0143] （２）油滴の平均粒径の測定

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

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

[0144] （３）乳化状態の評価

カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、陰イオン界面活性剤（Ｂ’）を混合し、油剤（Ｃ）を徐々に加え、撹拌乳化を行うことにより得られた乳化物の乳化状態について、乳化物の外観から下記の評価基準により評価した。

（評価基準）

・乳化状態

Ａ：乳化可能

Ｂ：乳化不可能（油滴合一）

[0145] （４）油剤残留量の測定

５０ｍｌビーカーに皮膚洗浄剤組成物１ｍｌをイオン交換水で１０ｍｌにメスアップした１０倍希釈液を作製した。そこに、３ｃｍ四方のモデル皮膚（（有）いづみ恒商店製）を入れ、指先で10秒間攪拌し、この操作を洗浄とした。５００ｍｌビーカーに５００ｍｌ水を入れ、その水にモデル皮膚を５回出し入れさせ、この操作をすすぎとした。自然乾燥後、５ｍｌクロロホルムで１５秒間抽出した。これを３回繰り返し、５ｍｌジニトロベンゼン（２０００ｐｐｍ）と共に抽出液を乾燥させた後、１ｍｌ重クロロホルムに再溶解し、^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定した。ジニトロベンゼンによる内部標準法により、モデル皮膚の油剤残留量（ｍｇ／ｃｍ^{2}）を定量した。

[0146] （５）皮膚洗浄剤組成物の性能評価

両手を濡らし、皮膚洗浄剤組成物０．５ｍＬを両手に塗布し、１０秒間泡立てた後、洗浄時の起泡性について、下記の評価基準により評価した。

その後、その両手を１０秒間流水中ですすぎ、タオルで両手の水分をふき取り、乾燥後の皮膚の保湿感について、下記の評価基準により評価した。

評価はいずれも５人の専門パネラーが行い、得られた結果の平均値を表８～１１に示した。

評価の平均値が３．５以上であれば、その評価において明らかに優れた性能を有するといえる。

[0147] （評価基準）

・洗浄時の起泡性：

５：泡量多い

４：やや多い

３：普通（基準：表８の比較例２１の起泡性）

２：やや少ない

１：少ない

・乾燥後の皮膚の保湿感：

５：強く感じられる

４：やや感じられる

３：普通（基準：表８の比較例２１の保湿感）

２：あまり感じられない

１：保湿感がない

[0148] 比較例１５～２０（ボディーシャンプーの製造、評価）

Ｃ－ＨＰＣ（１８）～（２６）の代わりに、製造例２７で得られたカチオン化セルロース、又は市販のポリマーを用いて、表８に示す組成の皮膚洗浄剤組成物（ボディーシャンプー）を実施例３０と同様にして調製し、評価した。結果を表８に示す。

[0149] 比較例２１

工程Ｉを行わなかった以外は、実施例３０と同様にして皮膚洗浄剤組成物（ボディーシャンプー）を調製し、評価した。結果を表８に示す。なお、比較例２１では、工程（III）で添加した界面活性剤により油剤を乳化している。

[0150] [表8]

表 8

皮膚洗浄剤組成物				実施例									比較例						
				30	31	32	33	34	35	36	37	38	15	16	17	18	19	20	21
配合組成（質量部）	工程(I)	成分(A)	C－HPC (18)	0.55															
			C－HPC (19)		0.55														
			C－HPC (20)			0.55													
			C－HPC (21)				0.55												
			C－HPC (22)					0.55											
			C－HPC (23)						0.55										
			C－HPC (24)							0.55									
			C－HPC (25)								0.55								
			C－HPC (26)									0.55							
		成分(A)'	カチオン化セルロース(27)										0.55						
			カチオン化ヒドロキシエチルセルロース ＊1											0.55					
			ヒドロキシエチルセルロース ＊2												0.55				
			ヒドロキシプロピルセルロース ＊3													0.55			
			カチオン化グアーガム ＊4														0.55		
			塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体 ＊5															0.55	
		成分(B')	ポリオキシエチレン(2) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム ＊6	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055			0.055	0.055	
		精製水		13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.2	13.2	13.4	13.4	－
	工程(II)	成分(C)	ヒマワリ油	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
	質量比		成分(B)／{成分(A)又は(A)'}	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	－	－	0.1	0.1	－
			成分(C)／{成分(A)又は(A)'}	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	－
	エマルション評価		油滴の平均粒径[μm]	13.4	15.4	55.4	10.0	82.8	18.1	16.6	18.6	39.2	10.4	－	－	－	－	8.9	－
			乳化状態	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	－
	工程(III)	成分(B)	ポリオキシエチレン(2) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム ＊6	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
		他	ヤシ油脂肪酸 アミドプロピルベタイン ＊7	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
			ヤシ油脂肪酸 モノエタノールアミド ＊8	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
			グリセリン	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
			ラウリン酸 ＊9	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
			ワセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
			カチオン化グアーガム ＊4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			精製水	バランス									バランス						
pH(20倍希釈、25℃)				6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	－	－	－	－	6.6	6.6
成分(B)／{成分(A)又は(A)'}				21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.8	21.8	21.9	21.9	－
評価結果			油剤残留量[mg/cm^2]	1.0	1.2	1.3	0.8	1.5	0.9	0.6	1.0	1.0	1.0	－	－	－	－	1.1	0.5
			洗浄時の泡立ち	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.4	－	－	－	－	3.0	3.0
			乾燥後の保湿感	5.0	5.0	5.0	4.6	5.0	5.0	4.6	5.0	5.0	3.0	－	－	－	－	4.0	3.0

＊1 ナルコ社製、商品名：マーコート10
＊2 ダイセル化学工業株式会社製、商品名：HEC－SE850K
＊3 日本曹達株式会社製、商品名：HPC-M
＊4 三晶株式会社製、商品名：ジャガーC14S
＊5 ナルコ社製、商品名：マーコート550
＊6 花王株式会社製、商品名：エマール270S
＊7 花王株式会社製、商品名：アンヒトール55AB
＊8 川研ファインケミカル株式会社製、商品名：アミゾールCME
＊9 花王株式会社製、商品名：ルナックL－98

[0151] 実施例３９～６０、比較例２２～２３（ボディーシャンプーの製造、評価）

実施例３０～３８と同様の方法で、表９及び１０の実施例３９～６０及び比較例２２～２３に示す組成となる皮膚洗浄剤組成物を調製し、評価した。結果を表９及び１０に示す。

[0152] [表9]

表 9

皮膚洗浄剤組成物			実施例																	比較例
			39	40	41	比較例 22	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	比較例 23			
配合組成（質量部）	工程(I)	成分(A)	C-HPC(23)	0.055	0.11	0.22	0.0275	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55			
		成分(B')	ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム ＊1	0.055	0.055	0.055	0.055	1.1	0.55	0.275	0.138	0.014	0.006	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055			
		精製水		1.54	2.86	5.5	0.88	17.6	15.4	14.3	13.75	13.26	13.22	13.42	13.42	13.42	13.42	13.42			
	工程(II)	成分(C)	ヒマワリ油	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	1.1	5.5	16.5	27.5	0.55			
	質量比		成分(B)／成分(A)	1.0	0.5	0.3	2.0	2.0	1.0	0.5	0.3	0.03	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
			成分(C)／成分(A)	400	200	100	800	40	40	40	40	40	40	2	10	30	50	1			
	エマルション評価		油滴の平均粒径[μm]	14.1	33.2	26.0	128.6	9.0	13.7	21.1	8.9	8.8	68.4	38.1	33.1	23.9	5.8	35.2			
			乳化状態	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
	工程(III)	成分(B)	ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム ＊1	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0			
		他	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン ＊2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0			
			ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド ＊3	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0			
			グリセリン	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5			
			ラウリン酸 ＊4	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5			
			ワセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0			
			カチオン化グアーガム ＊5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
			精製水	バランス																	
	pH(20倍希釈、25℃)			6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.5	6.5	6.6	6.6	6.5			
	成分(B)／成分(A)			219.2	109.6	54.8	438.4	23.8	22.8	22.3	22.1	21.8	21.8	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9			
評価結果	油剤残留量[mg/cm^2]			0.9	1.4	1.4	-	0.7	1.1	0.9	0.9	0.9	0.9	0.1	0.2	0.7	1.0	0.03			
	洗浄時の泡立ち			4.0	4.0	4.0	-	3.6	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0			
	乾燥後の保湿感			5.0	5.0	5.0	-	3.6	4.0	4.0	4.0	3.6	3.6	3.0	3.6	5.0	5.0	2.4			

＊1 花王株式会社製、商品名：エマール270S
＊2 花王株式会社製、商品名：アンヒトール55AB
＊3 川研ファインケミカル株式会社製、商品名：アミノールCME
＊4 花王株式会社製、商品名：ルナックL－98
＊5 三晶株式会社製、商品名：ジャガーC14S

[0153]

[表10]

表 10

皮膚洗浄剤組成物				実施例								
				52	53	54	55	56	57	58	59	60
配合組成（質量部）	工程(I)	成分(A)	C-HPC(23)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
		成分(B')	ラウリル硫酸ナトリウム ＊1	0.055								
			ポリオキシエチレン(1)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム ＊2		0.055							
			ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム ＊3			0.055						
			ポリオキシエチレン(2.5)ラウリルエーテル酢酸ナトリウム ＊4				0.055					
			ポリオキシエチレン(4.5)ラウリルエーテル酢酸ナトリウム ＊5					0.055				
			ポリオキシエチレン(10)ラウリルエーテル酢酸ナトリウム ＊6						0.055			
			ポリオキシエチレン(2.0)オレイルエーテル酢酸ナトリウム ＊7							0.055		
			ポリオキシエチレン(5.0)オレイルエーテル酢酸ナトリウム ＊8								0.055	
			ポリオキシエチレン(9.0)オレイルエーテル酢酸ナトリウム ＊9									0.055
		精製水		13.42	13.42	13.42	13.42	13.42	13.42	13.42	13.42	13.42
	工程(II)	成分(C)	ヒマワリ油	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
	質量比		成分(B)／成分(A)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
			成分(C)／成分(A)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	エマルション評価		油滴の平均粒径[μm]	18.4	17.5	12.0	19.6	15.6	14.5	15.5	21.0	22.5
			乳化状態	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	工程(III)	成分(B)	ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム ＊10	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
		他	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン ＊11	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
			ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド ＊12	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
			グリセリン	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
			ラウリン酸 ＊13	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
			ワセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
			カチオン化グアーガム ＊14	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			精製水	バランス								
pH(20倍希釈、25℃)				6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
成分(B)／成分(A)				21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9
評価結果			油剤残留量[mg/cm^2]	1.0	1.0	1.0	0.7	0.8	0.8	0.6	1.1	1.0
			洗浄時の泡立ち	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
			乾燥後の保湿感	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6

＊1 花王株式会社製、商品名：エマールO
＊2 花王株式会社製、商品名：エマール170J
＊3 花王株式会社製、商品名：エマール327
＊4 化士株式会社製、商品名：カオーアキポRLM-25CA
＊5 花王株式会社製、商品名：カオーアキポRLM-45NV
＊6 花王株式会社製、商品名：カオーアキポRLM-100NV
＊7 花王株式会社製、商品名：アキポRO20VG
＊8 花王株式会社製、商品名：アキポRO50VG
＊9 花王株式会社製、商品名：アキポRO90VG
＊10 花王株式会社製、商品名：エマール270S
＊11 花王株式会社製、商品名：アンヒトール55AB
＊12 川研ファインケミカル株式会社製、商品名：アミゾールCME
＊13 花王株式会社製、商品名：ルナックL－98
＊14 三晶株式会社製、商品名：ジャガーC14S

[0154] 実施例６１～６９（ボディーシャンプーの製造、評価）

実施例３０～３８と同様の方法で、表１１の実施例に示す組成となる皮膚洗浄剤組成物を調製し、評価した。結果を表１１に示す。油剤（Ｃ）の種類を替えても、実施例３０～６０の組成物と同様に乳化が可能であった。

[0155] [表11]

表 11

皮膚洗浄剤組成物				実施例								
				61	62	63	64	65	66	67	68	69
配合組成（質量部）	工程(I)	成分(A)	C-HPC(23)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
		成分(B')	ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム ＊1	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055
		精製水		13.42	13.42	13.42	13.42	13.42	13.42	13.42	13.42	13.42
	工程(II)	成分(C)	アボガド油 ＊2	22.0								
			マカダミアンナッツ油 ＊3		22.0							
			流動パラフィン ＊4			22.0						
			(ヒドロキシステアリン酸／ステアリン酸／ロジン酸)ジペンタエリスリチル ＊5				22.0					
			パルミチン酸イソプロピル ＊6					22.0				
			2-オクチルドデカノール ＊7						22.0			
			ポリエーテル変性シリコーン ＊8							22.0		
			ポリエーテル変性シリコーン ＊9								22.0	
			ジメチコン ＊10									22.0
	質量比		成分(B)／成分(A)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
			成分(C)／成分(A)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	エマルション評価		油滴の平均粒径[μm]	13.5	13.2	14.6	12.2	10.3	10.6	29.3	76.2	8.8
			乳化状態	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	工程(III)	成分(B)	ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム ＊1	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
		他	ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン ＊11	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
			ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド ＊12	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
			グリセリン	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
			アウリン酸 ＊13	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
			ワセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
			カチオン化グアーガム ＊14	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			精製水	バランス								
pH(20倍希釈、25℃)				6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
成分(B)／成分(A)				21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9

＊1 花王株式会社製、商品名：エマール270S
＊2 日光ケミカルズ株式会社製、商品名：精製アボカド油
＊3 日光ケミカルズ株式会社製、商品名：マカデミアンナッツ油
＊4 カネダ社製、商品名：ハイコールK-230
＊5 日清オイリオ株式会社製、商品名：コスモール168ARV
＊6 花王株式会社製、商品名：エキセパールIPP
＊7 花王株式会社製、商品名：カルコール200GD
＊8 信越化学工業株式会社製、商品名：KF6011
＊9 花王株式会社製、商品名：ソフケアGS－G
＊10 信越化学工業会社製、商品名：KF－96H 10万cs
＊11 花王株式会社製、商品名：アンヒトール55AB
＊12 川研ファインケミカル株式会社製、商品名：アミゾールCME
＊13 花王株式会社製、商品名：ルナックL－98
＊14 三晶株式会社製、商品名：ジャガーC14S

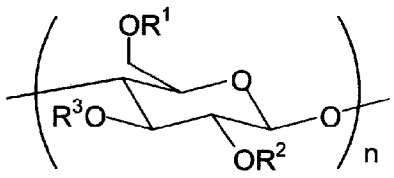
産業上の利用可能性

[0156] 本発明の皮膚洗浄剤組成物は、すすぎ時に優れたストップフィーリング性を付与し、乾燥後には保湿感を伴った優れたすべり感を付与することができるため、例えば洗顔剤、クレンジング剤、ボディーソープ、ハンドソープ、マッサージ剤等の皮膚洗浄剤の分野で好適に利用することができる。

請求の範囲

［請求項1］ カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９である、皮膚洗浄剤組成物。

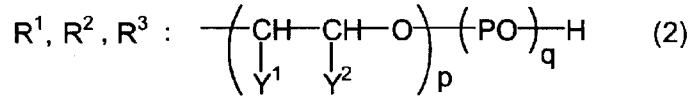
［化1］



(1)

（式中、R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に下記一般式（２）で表されるカチオン化エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基を有する置換基を示し、ｎはアンヒドログルコースの平均重合度を示し、２０～５０００である。）

［化2］

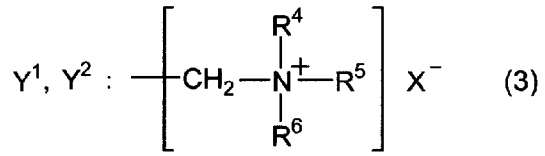


(2)

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

。）

［化3］



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

［請求項2］ カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）の含有量が０．００５～１０質量％である、請求項１に記載の皮膚洗浄剤組成物。

［請求項3］ 一般式（１）におけるアンヒドログルコースの平均重合度ｎが１００～５００である、請求項１又は２に記載の皮膚洗浄剤組成物。

［請求項4］ 皮膚洗浄剤組成物中におけるカチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）と界面活性剤（Ｂ）の比率が、質量比〔カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース／界面活性剤〕で、０．０００１～１である、請求項１～３のいずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

［請求項5］ カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ａ－１）～（ａ－３）によって得られるものである、請求項１～４のいずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

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

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

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

［請求項6］ カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ｂ

－１）～（ｂ－４）

によって得られるものである、請求項１～４のいずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

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

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

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

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

［請求項7］ カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、下記工程（ｃ－１）～（ｃ－４）

によって得られるものである、請求項１～４のいずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

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

工程（ｃ－２）：工程（ｃ－１）で得られたセルロース・塩基混合

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

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

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

[請求項8] さらに油剤（Ｃ）を含有する、請求項１～７のいずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物。

[請求項9] 油剤（Ｃ）の含有量が１～４０質量％である、請求項８に記載の皮膚洗浄剤組成物。

[請求項10] カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）に対する油剤（Ｃ）の質量比〔油剤（Ｃ）／カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）〕が１～４００である、請求項８又は９に記載の皮膚洗浄剤組成物。

[請求項11] 下記工程（Ｉ）～工程（III）を有する、請求項８～１０のいずれかに記載の皮膚洗浄剤組成物の製造方法。

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

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

工程（III）：工程（II）により得られたエマルションと、界面活性剤（Ｂ）及び水とを混合し、皮膚洗浄剤組成物を得る工程

[請求項12] 工程（Ｉ）における、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）に対する陰イオン界面活性剤（Ｂ’）の質量比［陰イオン界面活性剤（Ｂ’）／カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）］が

０．０１～１．０である、請求項１１に記載の皮膚洗浄剤組成物の製造方法。

[請求項13] カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）、及び界面活性剤（Ｂ）を含有する皮膚洗浄剤組成物の製造方法であって、カチオン化ヒドロキシプロピルセルロース（Ａ）が、前記一般式（１）で表されるアンヒドログルコース由来の主鎖を有し、かつカチオン化エチレンオキシ基の置換度が０．０１～３．０であり、プロピレンオキシ基の置換度が０．０１～２．９であり、請求項５に記載の工程（ａ－１）～（ａ－３）、請求項６に記載の工程（ｂ－１）～（ｂ－４）又は請求項７に記載の工程（ｃ－１）～（ｃ－４）を有する、皮膚洗浄剤組成物の製造方法。

[請求項14] 請求項１～１０のいずれかに記載の組成物の皮膚洗浄剤としての使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/080345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61K8/73(2006.01)i, *A61Q19/10*(2006.01)i, *C11D1/02*(2006.01)i, *C11D3/37*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61K8/73, A61Q19/10, C11D1/02, C11D3/37

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 59-42681 B2 (Lion Corp.), 17 October 1984 (17.10.1984), claim 1; column 1, line 35 to column 2, line 14; column 3, lines 11 to 19; column 3, line 44 to column 4, line 9; example 4; column 8 (Family: none)	1-4,8-12,14 5-7,13
Y A	JP 45-20318 B1 (Union Carbide Corp.), 10 July 1970 (10.07.1970), claims 1, 2; column 9, lines 10 to 27 & DE 1593657 A1 & FR 1492597 A & US 3472840 A	5-7,13 1-4,8-12,14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/080345

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-143997 A (Kao Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), claim 1; paragraph [0010] & US 2010/0274001 A1 & EP 2204386 A1 & WO 2009/054373 A1	5-7,13 1-4,8-12,14
P,A	WO 2011/019876 A2 (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 17 February 2011 (17.02.2011), entire text & US 2011/0039744 A1	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０８０３４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/73(2006.01)i, A61Q19/10(2006.01)i, C11D1/02(2006.01)i, C11D3/37(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61K8/73, A61Q19/10, C11D1/02, C11D3/37

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

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

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 59-42681 B2（ライオン株式会社）1984.10.17, 請求項１，第１欄第３５行－第２欄第１４行，第３欄第１１－１９行、第３欄第４４行－第４欄第９行、実施例４、第８欄（ファミリーなし）	1-4,8-12,14 5-7,13
Y A	JP 45-20318 B1（ユニオン・カーバイド・コーポレーション）1970.07.10, 請求項１，２、第９欄第１０－２７行 & DE 1593657 A1 & FR 1492597 A & US 3472840 A	5-7,13 1-4,8-12,14

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１０．０４．２０１２	１７．０４．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｄ	４７６６
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	八次　大二朗 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2009-143997 A (花王株式会社) 2009.07.02, 請求項１、【００１０】 & US 2010/0274001 A1 & EP 2204386 A1 & WO 2009/054373 A1	5-7,13 1-4,8-12,14
PA	WO 2011/019876 A2 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2011.02.17, 全文 & US 2011/0039744 A1	1-14