(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7625010号
(P7625010)

(45)発行日　令和7年1月31日(2025.1.31)

(24)登録日　令和7年1月23日(2025.1.23)

(51)国際特許分類

Ａ６１Ｋ	*8/81*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｋ　8/81
Ａ６１Ｋ	*8/44*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｋ　8/44
Ａ６１Ｑ	*5/02*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｑ　5/02
Ａ６１Ｑ	*19/10*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｑ　19/10

ＦＩ

請求項の数　4　（全20頁）

(21)出願番号　特願2022-566975(P2022-566975)
(86)(22)出願日　令和3年12月2日(2021.12.2)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/044248
(87)国際公開番号　WO2022/118915
(87)国際公開日　令和4年6月9日(2022.6.9)
審査請求日　令和5年6月1日(2023.6.1)
(31)優先権主張番号　特願2020-200414(P2020-200414)
(32)優先日　令和2年12月2日(2020.12.2)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000205638
大阪有機化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区安土町一丁目８番１５号
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口 昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤 和彦
(72)発明者　與田 裕子
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
三菱ケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　固形洗浄剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤を含む固形洗浄剤組成物であって、（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤が下記要件Ｉ及び要件IIを満たす、固形洗浄剤組成物。

要件Ｉ：（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤と水とを０．５：１２：８７．５の重量比で混合して得られる混合液（以下、「混合液１」と称す。）の波長６５５ｎｍの光の透過率（光路長１ｃｍ，２５℃）が９５％以上

要件II：混合液１と水とを１：４の重量比で混合して得られる希釈液の波長６５５ｎｍの光の透過率（光路長１ｃｍ，２５℃）が９０％以下

【請求項２】

（Ａ）カチオン性高分子が、カチオン性ビニル系単量体（ａ１）に相当する構成単位と、下記一般式（１）又は（２）で表されるビニル系単量体（ａ２）に相当する構成単位とを含む共重合体である、請求項１に記載の固形洗浄剤組成物。

$CH_2=C(R^1)-CO-NR^2R^3$　　（１）

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、R^2とR^3の炭素数の和は１以上４以下である。）

$CH_2=C(R^4)-CO-NR^5-(CH_2)_a-OH$　　（２）

（式中、R^4は水素原子又はメチル基を表し、R^5は水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を表し、ａは１～４の整数を表す。）

【請求項３】
（Ｂ）アニオン性界面活性剤が下記一般式（４）で表される化合物及び／又はその塩である、請求項１又は２に記載の固形洗浄剤組成物。
Ｒ－Ａ－Ｘ　　（４）
（式中、Ｒは直鎖又は分岐鎖の炭素数８～２４のアルキル基、アルケニル基、又はアルキルフェニル基を表し、Ａはオキシアルキレン基又はアミド結合を含む２価の連結基を表し、Ｘはカルボキシル基又はリン酸基を表す。）
【請求項４】
（Ｂ）アニオン性界面活性剤が、アミノ酸系アニオン界面活性剤である、請求項１～３のいずれか１項に記載の固形洗浄剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、コンディショニング効果の高い固形洗浄剤組成物に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来、浴室等の高温多湿条件下でも軟化しにくく、逆に乾燥した条件下でも亀裂を生じたり割れたりしにくい、形状保持性のある固体洗浄剤として、ポリエチレングリコールと、高級脂肪酸塩及び／又はＮ－アシルアミノ酸塩の洗浄基剤と、水溶性カチオン性高分子と、高粘度シリコーンとを所定の割合で含むものが知られている（特許文献１）。
【０００３】
特許文献１には、水溶性カチオン性高分子として、カチオン化ヒドロキシセルロース（ポリクオタニウム－１０）やカチオン化グアガムが開示されているが、これらは、水への溶解速度が低く、すなわち、短時間で水に溶解することが困難であるため、固体洗浄剤に使用した場合、洗髪又は洗浄時間内に水に溶解してコンディショニング効果を十分に発揮することは難しい。
【０００４】
コンディショニング効果、例えば髪のキシミを抑え、すすぎ時の滑らかさ指通りの良さ等を発現できるのは、洗髪の過程でシャンプーが水等で希釈され、アニオン性界面活性剤とカチオン性高分子が水に不溶性のコアセルベートと呼ばれる複合体を生成し、これが髪に付着することによる。しかし、特許文献１のように、カチオン性高分子としてカチオン化ヒドロキシセルロースやカチオン化グアガムを用いた場合には、両性界面活性剤または無機塩を全く配合しないか少量しか配合しない系ではコアセルベートは生成し難く、コンディショニング効果が十分に発揮されない。両性界面活性剤や無機塩は、液状洗浄剤では汎用的に使用されているが、固形洗浄剤に対しては、その潮解性により固形を維持することが困難になるため、使用しないか使用しても極力少量に抑えなければならない（特許文献２の比較例４）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】特開２００６－２５７０１６号公報
【文献】特開２０１６－１８８１８２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明の課題は、両性界面活性剤及び無機塩を含まない、もしくはその配合量が非常に少ない処方系においてもコアセルベートを形成し、洗浄時及びすすぎ時の滑らかさ、洗浄後のしっとり感を付与することができる固形洗浄剤組成物を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】

本発明者は、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、固形洗浄剤組成物に含まれるカチオン性高分子とアニオン性界面活性剤と水とを所定の割合で混合して得られる混合液の透過率と、これを水で希釈して得られる希釈液の透過率が所定の値を満たす固形洗浄剤組成物であれば、上記課題を解決し得ることを見出した。

即ち、本発明は以下を要旨とする。

【０００８】

［１］　（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤を含む固形洗浄剤組成物であって、（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤が下記要件Ｉ及び要件IIを満たす、固形洗浄剤組成物。

要件Ｉ：（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤と水とを０．５：１２：８７．５の重量比で混合して得られる混合液（以下、「混合液１」と称す。）の波長６５５ｎｍの光の透過率（光路長１ｃｍ，２５℃）が９５％以上

要件II：混合液１と水とを１：４の重量比で混合して得られる希釈液の波長６５５ｎｍの光の透過率（光路長１ｃｍ，２５℃）が９０％以下

【０００９】

［２］　（Ａ）カチオン性高分子が、カチオン性ビニル系単量体（ａ１）に相当する構成単位と、下記一般式（１）又は（２）で表されるビニル系単量体（ａ２）に相当する構成単位とを含む共重合体である、［１］に記載の固形洗浄剤組成物。

$CH_2=C(R^1)-CO-NR^2R^3$　　（１）

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、R^2とR^3の炭素数の和は１以上４以下である。）

$CH_2=C(R^4)-CO-NR^5-(CH_2)_a-OH$　　（２）

（式中、R^4は水素原子又はメチル基を表し、R^5は水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を表し、ａは１～４の整数を表す。）

【００１０】

［３］　（Ｂ）アニオン性界面活性剤が下記一般式（４）で表される化合物及び／又はその塩である、［１］又は［２］に記載の固形洗浄剤組成物。

Ｒ－Ａ－Ｘ　　（４）

（式中、Ｒは直鎖又は分岐鎖の炭素数８～２４のアルキル基、アルケニル基、又はアルキルフェニル基を表し、Ａはオキシアルキレン基又はアミド結合を含む２価の連結基を表し、Ｘはカルボキシル基又はリン酸基を表す。）

【００１１】

［４］　（Ｂ）アニオン性界面活性剤が、アミノ酸系アニオン界面活性剤である、［１］～［３］のいずれかに記載の固形洗浄剤組成物。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、浴室等の高温多湿条件下でも軟化しにくく、逆に乾燥した条件下でも亀裂を生じたり割れたりしにくい、形状保持性のある固形洗浄剤組成物であって、洗髪等の過程で水等で希釈されたときに、カチオン性高分子とアニオン性界面活性剤が水に不溶性のコアセルベートを形成し、洗浄時及びすすぎ時の滑らかさ、洗浄後のしっとり感を効果的に付与することができる固形洗浄剤組成物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、実施形態を示して本発明を詳細に説明する。

【００１４】

本発明の固形洗浄剤組成物は、（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤を含む固形洗浄剤組成物であって、（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤が下記要件Ｉ及び要件IIを満たすことを特徴とする。即ち、本発明の固形洗浄剤組成物は、（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤とを、下記要件Ｉと下記要件IIを満たし得る組み合わせで含むものである。

要件Ｉ：（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤と水とを０．５：１２：８７．５の重量比で混合して得られる混合液（以下、「混合液１」と称す。）の波長６５５ｎｍの光の透過率（光路長１ｃｍ，２５℃）が９５％以上
要件II：混合液１と水とを１：４の重量比で混合して得られる希釈液の波長６５５ｎｍの光の透過率（光路長１ｃｍ，２５℃）が９０％以下
なお、本発明において、透過率の具体的な測定方法は後掲の実施例の項に示す通りである。
また、以下において、要件Ｉにおける混合液１を「原液」と称し、要件IIにおける、混合液１と水とを１：４（重量比）で混合した希釈液を「５倍希釈液」と称す場合がある。

【００１５】
［要件Ｉ］
本発明の固形洗浄剤組成物に含まれる（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤は、前記要件Ｉを満たす。
前記要件Ｉは、（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤の組み合わせにおいて、透明性の高い原液を調製し得ること、即ち、水への溶解性に優れることを意味し、要件Ｉの透過率は、９５％以上であり、好ましくは９７％以上、より好ましくは９８～１００％である。
要件Ｉの透過率が９５％以上であれば、（Ａ）カチオン性高分子及び／又は（Ｂ）アニオン性界面活性剤が水に溶解しやすく、このような組み合わせであれば、細かくて均一なコアセルベートを生成しやすい。このため洗浄剤としての使用において、毛髪や肌などへ万遍なく吸着し滑らかさを発現する。要件Ｉの透過率が９５％未満では、（Ａ）カチオン性高分子及び／又は（Ｂ）アニオン性界面活性剤が水に溶解しにくく、このような組み合わせではコアセルベート生成能に劣る。

【００１６】
［要件II］
本発明の固形洗浄剤組成物に含まれる（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤は、前記要件Ｉと共に前記要件IIを満たす。
要件IIは、（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤とを含む固形洗浄剤組成物が、洗浄時ないしすすぎ時において水で希釈されたときに、（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤との相互作用でコアセルベートを形成することができ、コアセルベートの生成で透過率が低下したこと、そして、コアセルベートの生成で優れた洗浄効果及びコンディショニング効果を得ることができることを意味する。
コアセルベートの生成能の観点から、要件IIの透過率は９０％以下であり、好ましくは８０％以下、より好ましくは５０％以下、更に好ましくは２０％以下である。なお、要件IIの透過率の下限については特に制限はなく、０％であってもよい。
要件IIの透過率が９０％を超える（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤の組み合わせでは、コアセルベートの生成が不十分或いはコアセルベートが生成し得ず、優れた洗浄効果、コンディショニング効果を得ることはできない。

【００１７】
［（Ａ）カチオン性高分子］
本発明で用いる（Ａ）カチオン性高分子は、（Ｂ）アニオン性界面活性剤との組み合わせにおいて、要件Ｉと要件IIとを満たすものであればよく、特に制限はない。

【００１８】
（Ａ）カチオン性高分子は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００１９】
本発明の固形洗浄剤組成物に用いる（Ａ）カチオン性高分子は、両性界面活性剤を配合しない系でもコアセルベートを生成することが好ましいことから、カチオン性ビニル系単量体（ａ１）に相当する構成単位と、下記一般式（１）又は（２）で表されるビニル系単量体（ａ２）に相当する構成単位とを含む共重合体（以下、「共重合体（Ａ）」と称する場合がある。）であることが好ましい。

なお、ビニル系単量体とはビニル重合しうる単量体である。カチオン性ビニル系単量体とは、カチオン性基を１以上有し、アニオン性基を有しないか又はカチオン性基の数より少ないアニオン性基を有するビニル系単量体である。

$CH_2=C(R^1)-CO-NR^2R^3$ （１）

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、R^2及びR^3はそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数１～３のアルキル基を表し、R^2とR^3の炭素数の和は１以上４以下である。）

$CH_2=C(R^4)-CO-NR^5-(CH_2)_a-OH$ （２）

（式中、R^4は水素原子又はメチル基を表し、R^5は水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基を表し、ａは１～４の整数を表す。）

【００２０】

共重合体（Ａ）中、カチオン性ビニル系単量体（ａ１）に相当する構成単位は、固形洗浄剤組成物中において（Ｂ）アニオン性界面活性剤とコアセルベート（複合体）を形成し易い。こうして形成されたコアセルベートが再分散された状態で存在し、毛髪に付着し均一に被覆することで、肌や毛髪になめらかさやサラサラ感、柔軟性を与えるものと考えられる。

【００２１】

一方、共重合体（Ａ）中、一般式（１）で表されるビニル系単量体（ａ２）に相当する構成単位はアミド結合を有しており、一般式（２）で表されるビニル系単量体（ａ２）に相当する構成単位はアミド結合及び水酸基を有しており、これらに由来する親水性により共重合体（Ａ）に親水性を付与する効果がある。これにより共重合体（Ａ）が（Ｂ）アニオン性界面活性剤とコアセルベートを形成した際にも、共重合体（Ａ）の水溶性を維持させるものと考えられる。更に、アミド結合を有するものは、肌や毛髪表面との水素結合作用によって、コアセルベートが肌や毛髪に吸着しやすくなる効果があると考えられる。

【００２２】

共重合体（Ａ）を構成する全構成単位におけるカチオン性ビニル系単量体（ａ１）に相当する構成単位の割合は、２５モル％以上であることが好ましい。これにより共重合体（Ａ）がカチオン性基を十分な量含有するので、（Ｂ）アニオン性界面活性剤とのコアセルベートを形成しやすくなり、毛髪への吸着量が増し、例えばすすぎ時の指通りのよさ、なめらかさ、乾燥後のサラサラ感、柔軟性が高まる。

【００２３】

一方、共重合体（Ａ）を構成する全構成単位におけるビニル系単量体（ａ２）に相当する構成単位の割合は、７５モル％以下が好ましい。これにより、共重合体（Ａ）中のカチオン性基の密度が高くなり、（Ｂ）アニオン性界面活性剤と、より十分なコアセルベートを形成でき、例えば、洗髪時のすすぎ時になめらかさをより効果的に保つことができる。

【００２４】

コアセルベートを生成する目的において、共重合体（Ａ）のカチオン当量は好ましくは１．３ｍｅｑ／ｇ以上、より好ましくは１．８ｍｅｑ／ｇ以上、更に好ましくは２．０ｍｅｑ／ｇ以上である。カチオン当量が１．３未満では、要件IIを満たし得ない傾向にある。要件Ｉを満たせば共重合体（Ａ）のカチオン当量に上限はないが、仕上がりのべたつき、及び皮膚への刺激を考慮すると、共重合体（Ａ）のカチオン当量は好ましくは３．５ｍｅｑ／ｇ以下、より好ましくは２．８ｍｅｑ／ｇ以下である。

【００２５】

共重合体（Ａ）の重量平均分子量は１０，０００～２，０００，０００が好ましく、より好ましくは１００，０００～１，０００，０００、さらに好ましくは２００，０００～７００，０００である。重量平均分子量が１０，０００未満の場合、皮膚への刺激が懸念される。重量平均分子量が１００，０００以上となることで、コアセルベート生成能も高まり、毛髪や皮膚への吸着量も増加し、すすぎの滑らかさを発現しやすくなる。重量平均分子量が２，０００，０００を超える場合、生成するコアセルベートの吸湿性が非常に高くなるため、べたつきを生じ、使用感不良となる傾向にある。

ここで、共重合体（Ａ）の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー

（例えば、展開溶媒として、水／メタノール／酢酸／酢酸ナトリウムを用いる）により測定することができる。

【００２６】

水への溶解性を考慮し、共重合体（Ａ）は、１０重量％濃度の水溶液としたときの粘度が７０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、より好ましくは５０００ｍＰａ・ｓ以下、更に好ましくは１０００ｍＰａ・ｓ以下、特に好ましくは３００ｍＰａ・ｓ以下である。

ここで、粘度は、東機産業株式会社製ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ ＢＬを用い、ローターＮｏ．２、回転数３０ｒｐｍにて測定した値である。

【００２７】

共重合体（Ａ）は、通常、それぞれの構成単位に相当する構造のカチオン性ビニル系単量体（ａ１）とビニル系単量体（ａ２）とを、相当するモル分率で重合させることにより得られる。

【００２８】

＜ビニル系単量体（ａ２）＞

ビニル系単量体（ａ２）は、前記一般式（１）又は（２）で表されるものである。

ビニル系単量体（ａ２）は、通常、ノニオン性ビニル系単量体である。

ビニル系単量体（ａ２）としては、一般式（１）で表されるものと前記一般式（２）で表されるものとを併用してもよい。

【００２９】

前記一般式（１）において、R^1は水素原子が好ましい。R^2，R^3の炭素数１～３のアルキル基としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。R^2とR^3の炭素数の和は２以上４以下が好ましく、最も好ましくは２である。

前記一般式（２）において、ａは１～３の整数が好ましく、最も好ましくは２である。

【００３０】

前記一般式（１）で表されるビニル系単量体（ａ２）としては、この式に含まれるものであれば特に限定されないが、例えば、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミドなどのアルキルアクリルアミド類、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミドなどのジアルキルアクリルアミド類が挙げられる（ここで「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルを表す）。

なかでも単量体の水への溶解性、及び得られた共重合体（Ａ）の親水性が高いことから、好ましくはＮ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミドである。

【００３１】

一般式（２）で表されるビニル系単量体（ａ２）としては、この式に含まれるものであれば特に限定されないが、例えば、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等のＮ－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。なかでも単量体の水への溶解性、及び得られた共重合体（Ａ）の水への溶解性が高いことからＮ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドが好ましい。

【００３２】

なお、ビニル系単量体（ａ２）は１種類を単独で用いても、２種類以上を併用してもよい。

【００３３】

＜カチオン性ビニル系単量体（ａ１）＞

カチオン性ビニル系単量体（ａ１）としては、本発明の目的を達成しうる限り特に限定されないが、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ，Ｎ－ジアリルアンモニウムクロライド等のジアリル系４級アンモニウム塩、Ｎ－メタクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメ

チルアンモニウムクロライド等の（メタ）アクリルエステル系４級アンモニウム塩、Ｎ－メタクリロイルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド等の（メタ）アクリルアミド系４級アンモニウム塩、Ｌ－アルギニンとグリシジルメタクリレートの反応物等のアミノ酸系のカチオン種などが例示でき、この中でも、（メタ）アクリル系４級アンモニウム塩がより好ましい。特に下記一般式（３）で表される（メタ）アクリル系４級アンモニウム塩が好ましい。

【００３４】

$CH_2=C(R^5)-CO-(O)_c-(NH)_{1-c}-(CH_2)_d-N^+R^6R^7R^8\cdot X^-$　　（３）

（式中、R^5は水素原子又はメチル基を表し、R^6及びR^7はそれぞれ独立して炭素数１～２４のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、R^8は水素原子、炭素数１～２４のアルキル基、アリール基、アラルキル基又は$-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+R^9R^{10}R^{11}\cdot Y^-$を表し、$R^9$～$R^{11}$はそれぞれ独立して炭素数１～２４のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、X^-及びY^-はそれぞれ独立して陰イオンを表し、ｃは０又は１を表し、ｄは１～１０の整数を表す。）

【００３５】

R^5はメチル基が好ましい。R^6及びR^7はそれぞれ独立して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。R^8は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。R^9～R^{11}はそれぞれ独立して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。X^-及びY^-で表される陰イオンとしては、それぞれ独立してハロゲンイオンが好ましく、塩素イオン、沃素イオン又は臭素イオンがより好ましい。ｃは０が好ましい。ｄは１～５の整数が好ましく、３がより好ましい。

【００３６】

前記一般式（３）で表されるカチオン性ビニル系単量体（ａ１）のいくつかを例示すると、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ－エチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム＝モノエチル硫酸塩、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリエチルアンモニウム＝モノエチル硫酸塩、Ｎ－［３－｛Ｎ’－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ’，Ｎ’－ジメチルアンモニウム｝－２－ヒドロキシプロピル］－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－［３－｛Ｎ’－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ’，Ｎ’－ジエチルアンモニウム｝－２－ヒドロキシプロピル］－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリエチルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；Ｎ－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ－エチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウム＝モノエチル硫酸塩、Ｎ－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチルアンモニウムクロライド、Ｎ－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチルアンモニウム＝モノメチル硫酸塩、Ｎ－［３－｛Ｎ’－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ’，Ｎ’－ジメチルアンモニウム｝－２－ヒドロキシプロピル］－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－［３－｛Ｎ’－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ’，Ｎ’－ジエチルアンモニウム｝－２－ヒドロキシプロピル］－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する（メタ）アクリルアミド類等が挙げられる。

【００３７】

なかでも、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライドが好ましく用いられ、特にＮ－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライドが好ましい。最も好ましくはＮ－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライドと、Ｎ－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライドとの併用である。

【００３８】
カチオン性ビニル系単量体（ａ１）としてはアミド結合を有するもの、即ち一般式（３）においてｃ＝０である単量体を用いるのが好ましい。共重合体（Ａ）がアミド結合を有すると毛髪への吸着が促進される利点がある。即ちアミド結合を有することによりカチオン性官能基のカチオン強度が強くなり、（Ｂ）アニオン性界面活性剤との結合力が強まり毛髪への吸着力が高くなる。これにより、共重合体（Ａ）を配合した固形洗浄剤組成物を用いた際、特にすすぎ時のなめらかさを高めることができる。
【００３９】
毛髪用の洗浄剤に配合されるコンディショニング用ポリマーの役割には、すすぎ時のなめらかさ、乾燥後のサラサラ感、乾燥後のゴワツキの無さ、などを付与することが挙げられるが、なかでも最も重要なのは、すすぎ時のなめらかさである。なぜならば洗浄剤で処理した後に、リンスやコンディショナー或いは洗い流さないタイプのアウトバストリートメント剤などで処理を行うことで乾燥後の感触を高めることができるのに対し、すすぎ時のなめらかさは他の方法で補うことができないからである。従って、コンディショニング用のポリマーとしてはすすぎ時のなめらかさに優れるものが最も好ましいのである。
【００４０】
カチオン性ビニル系単量体（ａ１）に相当する構造は、カチオン性ビニル系単量体（ａ１）の前駆体をビニル系単量体（ａ２）と重合させて共重合体とした後に、カチオン化剤により対応するカチオン基を有する構造に変換することによっても得ることができる。
【００４１】
カチオン性ビニル系単量体前駆体としては、例えば、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミン、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミン等の三級アミンを有する（メタ）アクリル酸エステル類；Ｎ－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミン、Ｎ－（メタ）アクリロイルアミノプロピル－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミン等の三級アミンを有する（メタ）アクリルアミド類などが挙げられる。
【００４２】
カチオン化剤としては、メチルクロリライド等のアルキルハライド及び３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン基含有カチオン化剤等が挙げられる。カチオン化反応は、例えば、重合体の溶液にカチオン化剤を添加し、２０～１００℃、１～２０時間の条件で行うことができる。
【００４３】
カチオン性ビニル系単量体（ａ１）またはその前駆体は、１種類を単独で用いても、２種類以上を併用してもよい。
【００４４】
本発明の好ましい態様の一つは、カチオン性ビニル系単量体（ａ１）として、前記一般式（３）においてｃが１である単量体（ａ１－１）と、一般式（３）においてｃが０である単量体（ａ１－２）を併用するものである。これにより、固形洗浄剤組成物に配合した際に、肌や毛髪、特に未処理毛のみならずダメージ毛に対しても、すすぎ時のなめらかさ、タオルドライ時の指通りのよさ、乾燥後のサラサラ感、ゴワツキ感の無さ、柔軟性といった効果がより高まる利点がある。
【００４５】
単量体（ａ１－１）と（ａ１－２）の併用によりその効果が更に高まる理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。
即ち、単量体（ａ１－２）はアミド結合を有することから、肌や毛髪表面との水素結合作用によって、（Ｂ）アニオン性界面活性剤とのコアセルベートを肌や毛髪により吸着させやすくなる効果がある。一方、エステル結合を有するビニル系単量体（ａ１－１）に相当する構成単位を含むことで、コアセルベートが毛髪に付着した後の状態が疎水的になりやすく、健常毛に近い状態となることから、毛髪等の感触を向上させる効果が高くなる。従って単量体（ａ１－１）と（ａ１－２）との併用で両者の特長が出るのではないかと考

えられる。
【００４６】
＜他の単量体＞
共重合体（Ａ）は、更に他のビニル系単量体に由来する構造単位を含有していてもよい。但し、共重合体（Ａ）中にアニオン性の官能基が存在すると（Ｂ）アニオン性界面活性剤とのコアセルベート形成の障害となる場合があるので、アニオン性の官能基の少ないものが好ましく（例えば、全官能基の１０％以下）、これを実質的に含まないものであれば更に好ましい。ここで、実質的に含まないとは、例えば、ｐＨ３～８においてアニオン性を示さないものをいう。
【００４７】
他のビニル系単量体としては、炭素原子数１～２２のアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルや、炭素原子数１～２２のアルキルアミンと（メタ）アクリル酸とのアミド、エチレングリコール、１，３－プロピレングリコール等と（メタ）アクリル酸とのモノエステル、更にはこのモノエステルの水酸基がメタノールやエタノール等でエーテル化されたエステル、（メタ）アクロイルモルホリンなどのノニオン性単量体や、ベタイン基含有（メタ）アクリルエステル、ベタイン基含有（メタ）アクリルアミドなどの両性単量体、アミンオキシド基含有（メタ）アクリルエステル、アミンオキシド基含有（メタ）アクリルアミドなどの半極性単量体、などが挙げられる。
【００４８】
他のビニル系単量体に由来する構造単位の含有量は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において適宜定めることができる。例えば、共重合体（Ａ）の溶解性や、コンディショニング効果等を阻害しない範囲で適宜定めることができる。他のビニル系単量体に由来する構造単位の含有量は、共重合体（Ａ）中の３０重量％以下が好ましく、２０重量％以下がより好ましい。
【００４９】
共重合体（Ａ）中のカチオン性ビニル系単量体（ａ１）に相当する構成単位、水酸基及びアミド結合を有するビニル系単量体（ａ２）に相当する構成単位、及びその他ビニル系単量体に由来する構成単位の含有量は、水酸基やアミド結合部位のＩＲ吸収や、水酸基やアミド結合部位、カチオン基に隣接するメチル基の^{1}Ｈ－ＮＭＲ、あるいはそれらの^{13}Ｃ－ＮＭＲ等により測定することができる。
【００５０】
共重合体（Ａ）としては、好ましくは、プロピルトリモニウムクロリドアクリルアミド／ジメチルアクリルアミド共重合体、プロピルトリモニウムクロリドアクリルアミド／エチルトリモニウムクロリドメタクリレート／ジメチルアクリルアミド共重合体、エチルトリモニウムクロリドメタクリレート／ヒドロキシエチルアクリルアミド共重合体が挙げられ、より好ましくは、プロピルトリモニウムクロリドアクリルアミド／ジメチルアクリルアミド共重合体、プロピルトリモニウムクロリドアクリルアミド／エチルトリモニウムクロリドメタクリレート／ジメチルアクリルアミド共重合体、更に好ましくは、プロピルトリモニウムクロリドアクリルアミド／エチルトリモニウムクロリドメタクリレート／ジメチルアクリルアミド共重合体が挙げられる。
【００５１】
［（Ｂ）アニオン性界面活性剤］
本発明で用いる（Ｂ）アニオン性界面活性剤は、（Ａ）カチオン性高分子との組み合わせにおいて、要件Ｉと要件IIを満たすものであればよく、特に制限はない。
【００５２】
両性界面活性剤も無機塩も含まないか、あるいは含んでいた場合でもその配合量が非常に少ない処方系においても（Ａ）カチオン性高分子とともにコアセルベートを生成することから、本発明で用いる（Ｂ）アニオン性界面活性剤としては、下記一般式（４）で表される化合物及び／又はその塩が好ましく用いられる。

Ｒ－Ａ－Ｘ　　（４）

（式中、Ｒは直鎖又は分岐鎖の炭素数８～２４のアルキル基、アルケニル基、又はアルキルフェニル基を表し、Ａはオキシアルキレン基又はアミド結合を含む２価の連結基を表し、Ｘはカルボキシル基又はリン酸基を表す。）

【００５３】

一般式（４）で表される化合物及び／又はその塩と、前記共重合体（Ａ）とを含有する固形洗浄剤組成物は、被洗浄体の油分を過剰に奪い取らずマイルドに洗うことができる上に、毛先などダメージ度の高い部分のすすぎ時のなめらかさを向上させ、コンディショニング効果により優れたものとなる。

【００５４】

一般式（４）で表される化合物及び／又はその塩である（Ｂ）アニオン性界面活性剤としては、例えばアシルザルコシン、アシルアラニン、アシルメチル－β－アラニン、アシルグルタミン酸、及びこれらの塩等のＮ－アシルアミノ酸類、アルキルエーテルカルボン酸及びその塩、モノ又はジアルキルエーテルリン酸エステル及びその塩、モノ又はジアルキルフェニルエーテルリン酸エステル及びその塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸及びその塩等が挙げられる。

【００５５】

Ｒとして用いうる直鎖又は分岐鎖の炭素数８～２４のアルキル基としては、例えばラウリル基、ココイル基、セチル基、ミリスチル基、ステアリル基、ベヘニル基、２－エチルヘキシル基、２－オクチルドデカニル基等が挙げられる。Ｒのアルキル基の炭素数は、好ましくは１０以上であり、より好ましくは１２以上である。また好ましくは１８以下であり、より好ましくは１６以下である。直鎖又は分岐鎖の炭素数８～２４のアルケニル基としては、例えばオレイル基等が挙げられる。Ｒのアルケニル基の炭素数は、好ましくは１２以上であり、また好ましくは２０以下である。アルキルフェニル基としては、直鎖又は分岐鎖の炭素数８～２４のアルキル基を持つフェニル基が挙げられ、例えばオクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ラウリルフェニル基、セチルフェニル基、ステアリルフェニル基等が挙げられる。アルキルフェニル基のアルキル基の炭素数は好ましくは１８以下であり、より好ましくは１６以下であり、更に好ましくは１４以下である。

【００５６】

なかでも、Ｒとして好ましくは、炭素数８～２４のアルキル基、オレイル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ラウリルフェニル基、より好ましくは炭素数８～２４のアルキル基、オレイル基、ノニルフェニル基、更に好ましくは炭素数１０～１８のアルキル基、オレイル基、ノニルフェニル基、特に好ましくは炭素数１２～１６のアルキル基、オレイル基、ノニルフェニル基である。

【００５７】

また、（Ｂ）アニオン性界面活性剤としては、アミノ酸系アニオン界面活性剤を好適に用いることができる。アミノ酸系アニオン界面活性剤としては、Ｎ－アシルアミノ酸又はその塩が挙げられる。Ｎ－アシルアミノ酸又はその塩は、１種単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。アミノ酸系アニオン界面活性剤としては、泡の肌へのすべりがよくて伸びやすい良質な泡質と洗い上がりの毛髪及び皮膚の柔和でしっとりした良好な使用感の観点から、例えば、Ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸、Ｎ－ミリストイル－Ｌ－グルタミン酸、Ｎ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－グルタミン酸、Ｎ－パーム脂肪酸アシル－Ｌ－グルタミン酸、Ｎ－ラウロイル－Ｌ－アスパラギン酸、Ｎ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－グリシン、Ｎ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－アラニン、Ｎ－パルミトイル－Ｌ－グルタミン酸、Ｎ－ステアロイル－Ｌ－グルタミン酸、Ｎ－オレオイル－Ｌ－グルタミン、Ｎ－ヤシ油脂肪酸サルコシン、Ｎ－ラウロイルサルコシン、Ｎ－ミリストイルサルコシン、Ｎ－オレオイルサルコシン、及び、これらの塩から選ばれる少なくとも１種以上が好ましい。

【００５８】

Ｎ－アシルアミノ酸の塩としては、泡立ちや泡質を確保する観点から、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；アルミ

ニウム、亜鉛等の他の機塩；アンモニウム塩；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ＡＭＰ（２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール）、２－アミノ－２－ヒドロキシメチル－１，３－プロパンジオール等の有機アミン塩；アルギニン、リジン、ヒスチジン、オルニチン等の塩基性アミノ酸塩等の他の有機塩が挙げられる。さらに具体的には、Ｎ－アシルアミノ酸の塩としては、泡立ちや泡質を確保する観点及び毛髪及び皮膚への刺激性や入手容易性から、アルカリ金属塩、トリエタノールアミン塩、アルギニン塩から選ばれる少なくとも１種以上が好ましく、ナトリウム塩、カリウム塩、トリエタノールアミン塩、アルギニン塩から選ばれる少なくとも１種以上がより好ましく、ナトリウム塩、カリウム塩から選ばれる少なくとも１種以上がさらに好ましく、ナトリウム塩がよりさらに好ましい。

【００５９】

なお、固体洗浄剤を製造する上で、（Ｂ）アニオン性界面活性剤としては、製品中の原料の濃度が高い（好ましくは固体である）ことが求められ、入手の容易さから、ラウロイルサルコシンＮａ等が好ましい。

【００６０】

毛髪用の洗浄剤に配合される界面活性剤の役割には、すすぎ時のなめらかさ、乾燥後のサラサラ感、乾燥後のゴワツキの無さ、などを付与することが挙げられるが、なかでも最も重要なのは、すすぎ時のなめらかさである。なぜならば洗浄剤で処理した後に、リンスやコンディショナー或いは洗い流さないタイプのアウトバストリートメント剤などで処理を行うことで乾燥後の感触を高めることができるのに対し、すすぎ時のなめらかさは他の方法で補うことができないからである。またマイルド性は毛髪用洗浄剤組成物の必須性能であり、他の成分を配合しても完全に改善することが困難なため、重要である。従って、毛髪用洗浄剤に配合される界面活性剤としてはマイルド性及びすすぎ時のなめらかさに優れるものが最も好ましい。

【００６１】

また、ボディーソープなど身体用の洗浄剤に配合される界面活性剤の役割には、洗浄力を有しながらも低刺激、身体から過剰に油分を奪い取らない、乾燥後ツッパリ感がない、適度な保湿性を付与する、などが挙げられるが、中でも重要なのは身体から過剰に油分を奪い取らないことである。これは、身体に適度な油分を残すことで洗浄剤で処理した後の乾燥後のツッパリ感や身体からの過剰な水分の蒸散が抑制されるためである。さらに好ましくは身体洗浄時、コンディショニング成分が身体表面を被覆し、乾燥後のツッパリ感や身体からの過剰な水分の蒸散をさらに抑制することである。したがって、身体用洗浄剤組成物に配合される界面活性剤としては、身体をマイルドに洗い上げ、かつ、身体洗浄時、コンディショニング成分が身体表面を被覆することですすぎ時のなめらかさにも優れるものが望ましい。

【００６２】

本発明の固形洗浄剤組成物は、皮膚への刺激が非常に低い界面活性剤、例えばラウロイルサルコシンＮａ等のカルボン酸類を用いることで、洗顔用洗浄剤としても使用出来、滑らかな洗い心地、洗顔後のツッパリ感のなさ、乾燥後のしっとり感を提供することができる。

【００６３】

また、泡の肌へのすべりがよくて伸びやすい良質な泡質と洗い上がりの毛髪及び皮膚の柔和でしっとりした良好な使用感の観点からは、成分（Ｂ）が、Ｎ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－アラニン、Ｎ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－グルタミン酸及びこれらの塩から選ばれる１種以上を含んでいることが好ましい。成分（Ｂ）中のＮ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－アラニン、Ｎ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－グルタミン酸及びこれらの塩の総含有量は６０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましく、９９質量％以上であることがよりさらに好ましく、実質１００質量％であることが特に好ましい。さらに、成分（Ｂ）はＮ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－アラニン及びそれらの塩を実質１００質量％含むことが最も好ましい。

【００６４】
［水］
本発明の固形洗浄剤組成物に水を用いてもよく、その種類は特に制限されず、蒸留水、純水、超純水、水道水等のいずれも用いることができる。
【００６５】
［その他の成分］
本発明の固形洗浄剤組成物は、（Ａ）カチオン性高分子、（Ｂ）アニオン性界面活性剤及び水以外のその他の成分を含むものであってもよい。
その他の成分としては、要件Ｉ，IIを満たさない（Ａ）カチオン性高分子又は（Ｂ）アニオン性界面活性剤、（Ａ）カチオン性高分子以外の水溶性高分子、（Ｂ）アニオン性界面活性剤以外の界面活性剤、油分などが挙げられる。
以下に本発明の固形洗浄剤組成物が含有し得るその他の成分を挙げるが、何ら以下のものに限定されるものではない。
【００６６】
＜水溶性高分子＞
水溶性高分子としては、例えば、カチオン性高分子、アニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子等が挙げられる。
【００６７】
カチオン性高分子としては、カチオン変性セルロースエーテル誘導体、カチオン性澱粉、カチオン化グアーガム誘導体、ジアリル四級アンモニウム塩のホモポリマー、四級化ポリビニルピロリドン誘導体、ポリグリコールポリアミン縮合体、ビニルイミダゾリウムトリクロライド／ビニルピロリドン共重合体、ヒドロキシエチルセルロース／ジメチルジアリルアンモニウムクロライド共重合体、ポリジメチルジアリルアンモニウムハライド、ジメチルジアリルアンモニウムハイドライド／アクリル酸共重合体、ジメチルジアリルアンモニウムハイドライド／アクリル酸／アクリルアミド共重合体ビニルピロリドン／四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ポリビニルピロリドン／アルキルアミノアクリレート共重合体、ポリビニルピロリドン／アルキルアミノアクリレート／ビニルカプロラクタム共重合体、ビニルピロリドン／メタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体、アルキルアクリルアミド／アクリレート／アルキルアミノアルキルアクリルアミド／ポリエチレングリコールネタクリレート共重合体、アジピン酸／ジメチルアミノヒドロキシプロピルエチレントリアミン共重合体、ジメチルジアリルアンモニウムハライド重合体、ジメチルジアリルアンモニウムハライド／アクリルアミド共重合体、プロピルトリモニウムクロリドアクリルアミド／ジメチルアクリルアミド共重合体、プロピルトリモニウムクロリドアクリルアミド／エチルトリモニウムクロリドメタクリレート／ジメチルアクリルアミド共重合体、エチルトリモニウムクロリドメタクリレート／ヒドロキシエチルアクリルアミド共重合体等のカチオン性高分子等が挙げられる。
【００６８】
アニオン性高分子としては、ポリアクリル酸及びその塩、アクリル酸－アクリルアミド－アクリル酸エチル共重合体及びその塩等のアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、クロトン酸誘導体等が挙げられる。
【００６９】
ノニオン性高分子としては、アクリル酸ヒドロキシエチル－アクリル酸メトキシエチル共重合体、ポリアクリルアミド等のアクリル酸誘導体、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン、酢酸ビニル共重合体等のビニルピロリドン誘導体、メチルセルロース、ヒドロ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メチルセルロース等が挙げられる。
【００７０】
両性高分子としては、アクリルアミド－アクリル酸－塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体、アクリル酸－塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体等の塩化ジメチルジアリルアンモニウム誘導体等が挙げられる。

【００７１】
これらの水溶性高分子は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００７２】
＜界面活性剤＞
界面活性剤としては、要件Ｉ，IIを満たさないアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、半極性界面活性剤等が挙げられる。
【００７３】
要件Ｉ，IIを満たさないアニオン性界面活性剤としては、（Ａ）カチオン性高分子との組み合わせで要件Ｉ,ＩＩを満たさない前述の（Ｂ）アニオン性界面活性剤や、以下のその他のアニオン性界面活性剤が挙げられる。なお、以下のその他のアニオン性界面活性剤に該当するものであっても要件Ｉ，IIを満たすものであれば、上述の（Ｂ）アニオン性界面活性剤として用いることができる。
【００７４】
その他のアニオン性界面活性剤としては、例えばアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩アルキルエーテル硫酸塩、アルケニルエーテル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、パラフィンスルホン酸塩、アルキルアミドスルホン酸塩、アルケニルアミドスルホン酸塩、アルキルスルホアセテート、アルケニルスルホアセテート、アルキルグリセリルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシアルキレン脂肪族アミドエーテル硫酸塩、モノグリセライド硫酸エステル塩、アルキルグリセリルエーテル硫酸塩、Ｎ－アルキルアミドアルカノール硫酸エステル、アシルイセチオン酸塩、アシルグルタミン酸塩、アシルラクチレート塩、アシル化タウレート、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシルアラニン塩、高級脂肪酸塩等が挙げられる。中でも、例えば、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、高級脂肪酸塩は洗浄力（洗浄性、起泡性、泡質）の観点で好ましく、アシル化タウレート、アシルアラニン塩、アシルサルコシン塩、アシルグルタミン酸塩はコンディショニング性（低刺激性、すすぎの滑らかさ）の観点で好ましい。
【００７５】
上記界面活性剤が塩である場合、塩を形成する対イオンとしては特に限定されないが、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属イオン；アンモニウムイオン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。
【００７６】
これらのアニオン性界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００７７】
両性界面活性剤としては、例えば、アミドアミノ酸型界面活性剤、アミドベタイン型両性界面活性剤、アミドスルフォベタイン型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤、スルフォベタイン型両性界面活性剤、ホスホベタイン型両性界面活性剤、カルボベタイン型両性界面活性剤、アミノ酸型両性界面活性剤、リン酸エステル型両性界面活性剤、イミダゾリニウム型両性界面活性剤などが挙げられる。なかでも炭素数１２～１４のアルキルアミドプロピルベタインが、泡立ち及び洗浄性の点から好ましく用いられる。
【００７８】
ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシアルキレンポリオキシアルキレンアルキルエーテル、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、脂肪酸グリセリンエステル、脂肪酸グリコールエステル、アルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、アルキルサッカライド系界面活性剤、脂肪酸モノエタノールアミド又はジエタノールア

ミド又はそれらのエトキシレート、モノグリセライドのエトキシレート、脂肪酸ショ糖エステル、ポリオキシアルキレンラノリン又はラノリンアルコール又はミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンステロール又は水素添加ステロール、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸又はリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシアルキレングリセリルモノ脂肪酸エステル、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脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、ポリアルキレンイミン誘導体等が挙げられる。

【００７９】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルコキシトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアミン又はその塩、アルコキシジメチルアミン又はその塩、アルキルアミドメチルアミン及びその塩等が挙げられる。

【００８０】

半極性界面活性剤としては、例えば、アルキルアミンオキサイド又はアルキルアミドアミンオキサイド等の第三級アミンオキサイド型半極性界面活性剤等が挙げられる。中でもラウリルジメチルアミンオキシドが、泡立ち及び粘度調整剤となりうる等の点から好ましく用いられる。

【００８１】

これら界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００８２】

＜油分＞

油分としては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、２－オクチルドデカノール、セトステアリルアルコール等の高級アルコール、ジメチルポリシロキサン、アミノ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、アルコキシ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、弗素変性シリコーン、環状シリコーン、アルキル変性シリコーン等のシリコーン油、パーフルオロポリエーテル等の弗素油、スクワラン、スクワレン、流動パラフィン、流動イソパラフィン、シクロパラフィン等の炭化水素類、多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸エステル、脂肪酸アルキルエステル、多塩基酸エステル、アルキルグリセリルエーテルとその脂肪酸エステルなどのエステル油、カプリン酸、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、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸、イソステアリル酸、イソパルミチン酸等の高級脂肪酸、オリーブ油等のグリセリド類、ホホバ油、ミツロウ、ラノリン、カルナウバロウ等のロウ類、パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル、モノステアリン酸プロピレングリコール、オレイン酸オレイル、２－エチルヘキサン酸ヘキサデシル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸トリドデシル等のエステル類、イソステアリルグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル等が挙げられる。

【００８３】

中でも高級アルコールは、配合すると適度な粘度を有し、キメの細かい泡を生成する洗浄剤組成物を得られる。

高級アルコールとしては、炭素数１２～１８のものが好ましく、中でもセタノールが好ましい。

また、シリコーン油は、配合することで、乾燥後のサラサラ感が向上する。

【００８４】

これらの油分は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００８５】

＜その他の成分＞

上記以外のその他の成分として、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコ

ール等の可溶化剤、グリセリン、ソルビトール、マルチトール、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、ヒアルロン酸等の保湿剤、起泡増進剤、動植物の天然エキス及びその誘導体、貝殻、真珠、シルクなどから得られるタンパク質及びその加水分解物、クエン酸、乳酸等有機酸、リン酸、塩酸、硫酸等の無機酸、クエン酸、水酸化ナトリウム等のｐＨ調整剤、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、クエン酸ナトリウム等の無機塩類、増粘剤、香料、防腐剤、キレート剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、高級脂肪酸、抗フケ剤、ビタミン剤、殺菌剤、抗炎症剤、染料、顔料等の色剤、ポリスチレン乳化物等の懸濁剤、機能性カプセルやビーズ等を本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合できる。

【００８６】

［配合組成］

本発明の固形洗浄剤組成物の（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤、その他の成分の配合組成については特に制限はないが、固形を維持するために、固形洗浄剤組成物中の水の含有率は３０重量％以下、特に１５重量％以下、とりわけ１０重量％以下であることが好ましい。粉体状又は顆粒状ではなく、一定サイズ以上の固形洗浄剤として使用する場合、乾燥した条件下で亀裂や割れを生じないことが重要であるが、その問題がなければ、水の含有率は低い方が好ましい。ただし亀裂や割れを防止する上では、水やポリオールの配合は有効である。

【００８７】

本発明の固形洗浄剤組成物中の（Ａ）カチオン性高分子の含有率は、すすぎ性能に寄与するに必要な量のコアセルベートを生成させる観点から０．０１重量％以上であることが好ましく、より好ましくは０．１重量％以上、更に好ましくは０．５％重量％以上、特に好ましくは１重量％以上である。一方、コアセルベートの過剰吸着による仕上がりの悪化（例；べたつき）を抑制する観点から、（Ａ）カチオン性高分子の含有率は、１０重量％以下、特に５重量％以下であることが好ましい。

【００８８】

本発明の固形洗浄剤組成物中の（Ｂ）アニオン性界面活性剤の含有率は、（Ａ）カチオン性高分子とコアセルベートを生成させる観点から０．１重量％以上であることが好ましく、より好ましくは１重量％以上、更に好ましくは２重量％以上である。粉体ないしは顆粒状ではなく、一定サイズ以上の固形洗浄剤として使用する場合、乾燥した条件下で亀裂や割れを生じないことが重要であるが、その問題がなければ、（Ｂ）アニオン性界面活性剤の含有率に上限はない。

【００８９】

また、本発明において、要件Ｉ及び要件IIを満たすことによるコアセルベート生成の効果を有効に得る上で、本発明の固形洗浄剤組成物中の水以外の固形分中の（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤の合計の含有率は、好ましくは０．２重量％以上、より好ましくは０．５重量％以上、更に好ましくは１重量％以上、特に好ましくは２重量％以上である。ただし、本発明の固形洗浄剤組成物が（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤以外のその他の成分（前述の通り、その他の成分には要件Ｉ及び要件IIを満たさないカチオン性高分子及びアニオン性界面活性剤も含まれる。）を含有する場合、その他成分が（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤のコアセルベート生成を阻害しない限りは上限なく併用することが可能であるが、強酸基を有するアニオン界面活性剤、例えばラウリル硫酸Ｎａやラウレス硫酸Ｎａは（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤のコアセルベート生成を抑制する可能性があるため、皮膚刺激性を緩和する観点からも、その含有率は、好ましくは３重量％以下、より好ましくは２重量％以下、更に好ましくは１重量％以下で、含有しないことが最も望ましい。

従って、（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤のコアセルベート生成を阻害するような成分を本発明の固形洗浄剤組成物に配合する場合は、カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤の合計の含有率は高い方が好ましく、好ましくは５重量％以上、より好ましくは１０重量％以上、更に好ましくは３０重量％以上、特に好まし

くは５０重量％以上、とりわけ好ましくは７０重量％以上であることが望ましい。
【００９０】
また、コアセルベート生成能の観点から、本発明の固形洗浄剤組成物中の（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤の含有量比は、重量比で（Ａ）カチオン性高分子：（Ｂ）アニオン性界面活性剤＝１：０．５～３００、特に１：１～１００、とりわけ１：１～５０であることが好ましい。
【００９１】
［固形洗浄剤組成物及び固形洗浄剤の製造方法］
本発明の固形洗浄剤組成物は、（Ａ）カチオン性高分子及び（Ｂ）アニオン性界面活性剤と、必要に応じて用いられる水やその他の成分を６０℃程度の加温下に混合して全成分を均一に分散させることにより製造することができる。また、このようにして得られた混合物を容器に充填し、室温まで冷却させて固化することにより固形洗浄剤とすることができる。
【００９２】
［固形洗浄剤の用途］
本発明の固形洗浄剤組成物を用いた固形洗浄剤は、固形洗顔料、固形ボディーソープ、固形ハンドソープ、固形シャンプー等に用いることができる。
【実施例】
【００９３】
以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。
【００９４】
［使用原料］
以下において、原液及び固形洗浄剤組成物の調製に用いたカチオン性高分子、アニオン性界面活性剤及びその他の成分の仕様は下記表１に示す通りである。
【００９５】
【表１】

カチオン性高分子	PQ73(ポリクオタニウム73)	三菱ケミカル社製 DIASLEEK™ C-802
	(プロピルトリモニウムクロリドアクリルアミド／ジメチルアクリルアミド)コポリマー	三菱ケミカル社製 DIASLEEK™ C-822
	PQ10(ポリクオタニウム10)	DOWケミカル社製 JR400
	ヒドロキシプロピル グアーヒドロキシプロピル トリモニウムクロリド	Solvay S.A.製 JAGUAR C-162
アニオン性界面活性剤	ラウロイルサルコシンNa	日光ケミカルズ社製 NIKKOL サルコシネートLN-30
	ココイルイセチオン酸Na	Innospec Active Chmiecals LLC製 PUREACT I-78
	コカミドプロピルベタイン	日光ケミカルズ社製 NIKKOL AM-3130N
その他	セタノール	試薬
	グリセリン	試薬

【００９６】
［実施例１～２、比較例１～４］
表２に示す成分を表２に示す割合で混合して原液を調製し、以下の方法で透過率を測定した。
また、それぞれの原液について、５倍希釈液の透過率を以下の方法で測定し、コアセルベート生成能を評価した。
結果を、調製した原液の状態と共に、表２に示す。

【００９７】
＜透過率の測定方法＞
泡が混入しないように分光光度計用セルに試料液を注入し、波長６５５ｎｍにおける透過率（％、光路長１ｃｍ、２５℃）を分光光度計Ｖ－５３０（日本分光（株））により測定した。測定に先立ち、分光光度計用セルに蒸留水を入れ、測定値が１００％となるように設定した。
【００９８】
＜原液透過率（％）の測定＞
それぞれの原液の透過率を上記の方法で測定し、少数第一位を四捨五入し、「原液透過率（％）」とした。
【００９９】
＜５倍希釈液透過率（％）の測定＞
１０ｃｃのサンプル瓶中に、各々の原液を２ｇ、水を８ｇ秤取り１分撹拌し、撹拌直後の液について、上記方法で透過率を測定し、少数第一位を四捨五入し、「５倍希釈液透過率（％）」とした。
【０１００】
＜コアセルベート生成能の評価＞
５倍希釈液の透過率（％）の値から、下記基準で評価した。
◎；５倍希釈液の透過率（％）が５０％以下で、コアセルベート生成能が非常に高い
○；５倍希釈液の透過率（％）が９０％以下で、コアセルベート生成能がある
×；５倍希釈液の透過率（％）が９０％を超え、コアセルベート生成能がない
【０１０１】
【表２】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
原液組成（重量部）	PQ73	0.5					0.5
	(プロピルトリモニウムクロリドアクリルアミド／ジメチルアクリルアミド)コポリマー		0.5				
	PQ10			0.5	0.5		
	ヒドロキシプロピル グアーヒドロキシプロピル トリモニウムクロリド					0.5	
	ラウロイルサルコシンNa	12	12	12	12	12	
	ココイルイセチオン酸Na						12
	コカミドプロピルベタイン				1		
	水	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
原液の状態		均一溶液	均一溶液	均一溶液	均一溶液	均一溶液	白濁流動しない
原液透過率(%)		100	100	100	100	100	—
5倍希釈液透過率(%)		5	75	100	100	100	—
コアセルベート生成能		◎	○	×	×	×	—

【０１０２】
[実施例３～４、比較例５～６]
表３に示す成分を表３に示す割合で混合して固形洗浄剤組成物を製造した。
得られた固形洗浄剤組成物について、毛髪及びボディの洗浄性を以下の方法で評価し、結果を表３に示した。
【０１０３】

＜毛髪洗浄性＞
実頭で洗髪を行い、洗浄時の感触、すすぎ時の感触、洗浄後のしっとり感を以下の基準で評価した。
【０１０４】
（洗浄時の感触）
◎：適度なぬめりがあり、マッサージ感が非常に良好である。
○：ぬめりが感じられ、マッサージ感が良好である。
△：ぬめりは感じられないが、きしみはない。
×：きしみが強く、不快である。
【０１０５】
（すすぎ時の感触）
◎：非常に滑らかで、指通りが良い。
○：滑らかさは感じられないが、指通りが良い。
△：指通りが持続せず、指が引っ掛かる。
×：すすぎ初期から指が全く通らない。
【０１０６】
（洗浄後のしっとり感）
◎：滑らかで、まとまりが良い。
○：滑らかさは十分ではないが、まとまりはある。
×：パサついて、まとまらない。
【０１０７】
＜ボディ洗浄性＞
実際にボディ洗浄を行い、洗浄時の感触、すすぎ時の感触、洗浄後のしっとり感を以下の基準で評価した。
（洗浄時の感触）
◎：適度なぬめりがあり、マッサージ感が非常に良好である。
○：ぬめりは感じられ、マッサージ感が良好である。
△：ぬめりが感じられないが、きしみはない。
×：きしみが強く、不快である。
（すすぎ時の感触）
◎：非常に滑らかで、きしみがない。
○：滑らかさは感じられないが、きしみはない。
△：きしみがある。
×：べたつきを感じる。
（洗浄後のしっとり感）
◎：しっとりしている。
○：しっとり感はないが、ツッパリ感はない。
×：ツッパリ感がある。
【０１０８】

【表３】

		実施例3	実施例4	比較例5	比較例6
固形洗浄剤組成物配合（重量部）	PQ73	1.1	1.1	1.1	
	PQ10				1.1
	ラウロイルサルコシンNa	81.8	73.7		73.7
	ココイルイセチオン酸Na		8.1	81.8	8.1
	セタノール	5.3	5.3	5.3	5.3
	グリセリン	5.3	5.3	5.3	5.3
	水	6.6	6.6	6.6	6.6
毛髪	洗浄時の感触	○	◎	○	○
	すすぎ時の感触	◎	◎	△	×
	洗浄後のしっとり感	◎	◎	×	×
ボディ	洗浄時の感触	◎	◎	○	○
	すすぎ時の感触	◎	◎	○	△
	洗浄後のしっとり感	◎	◎	×	×

【０１０９】

表３より明らかなように、実施例３，４で用いた（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤の組み合わせは、実施例１に示す通り、要件Ｉ，IIを満たし、（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤によるコアセルベートの形成で、優れた洗浄効果、コンディショニング効果が得られる。

実施例４では、毛髪の洗浄時の感触とすすぎ時の感触が「◎」となっている。

ココイルイセチオン酸Ｎａは水への溶解性が低く、水中で粒子状に存在するため、毛髪の洗浄時には、毛髪と指の間に入り込んで潤滑剤としての役割を果たすことから、感触が良好であるが、一方、ココイルイセチオン酸Ｎａは比較的疎水的で毛髪に吸着はしないため、すすぎ時の感触はあまりよくない。これにより比較例５は毛髪の洗浄時には感触が良く、すすぎ時にはあまり良くない結果となっていると考えられる。

また、ココイルイセチオン酸Ｎａの入っていない実施例３は、実施例４に比べて毛髪の洗浄時には感触がやや劣るがすすぎ時の感触は良好である。

実施例４は、本発明の範囲内であることと、ココイルイセチオン酸Ｎａを含む効果が付与されると考えられるため、洗髪時の感触がかなり良好となっている。

これに対して、比較例５，６は洗浄効果、コンディショニング効果に劣る。

比較例５で用いた（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤の組み合わせは原液の状態で白濁してしまい、コアセルベート生成能がない。また、比較例６で用いた（Ａ）カチオン性高分子と（Ｂ）アニオン性界面活性剤の組み合わせは、比較例１に示す通り、要件IIを満たさず、コアセルベート生成能がない。このためこれら比較例５，６では、良好な洗浄効果及びコンディショニング効果が得られない。

フロントページの続き

(72)発明者　矢野 智美
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内

審査官　駒木 亮一

(56)参考文献　特開２００８－１７９５６５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－２０７０１９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／０１６５９１（WO，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ａ６１Ｋ ８／００－ ８／９９
Ａ６１Ｑ １／００－９０／００
Ｃ１１Ｄ １／００－１９／００
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ／ＭＥＤＬＩＮＥ／ＥＭＢＡＳＥ／ＢＩＯＳＩＳ（ＳＴＮ）
Ｊａｐｉｏ－ＧＰＧ／ＦＸ
Ｍｉｎｔｅｌ ＧＮＰＤ