

(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
2019年11月21日(21.11.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/221273 A1

(51) 国際特許分類:
A23L 29/00 (2016.01) A61K 47/38 (2006.01)
A23K 20/163 (2016.01) A61Q 19/02 (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/019675

(22) 国際出願日: 2019年5月17日(17.05.2019)

(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 2018-096479 2018年5月18日(18.05.2018) JP
特願 2018-182110 2018年9月27日(27.09.2018) JP

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

(72) 発明者: 井上 一彦 (INOUE, Kazuhiko); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木浩由 (SUZUKI, Hiroyoshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 西ヶ谷 霞 (NISHIGAYA, Kasumi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中谷 丈史 (NAKATANI, Takeshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小野 新次郎, 外 (ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DISPERSION COMPOSITION CONTAINING CARBOXYMETHYL CELLULOSE

(54) 発明の名称: カルボキシメチルセルロースを含有する分散組成物

(57) Abstract: This dispersion composition contains an aqueous medium and a carboxymethyl cellulose having a carboxymethyl substitution degree of 0.20 or more and a cellulose-I crystallinity index of 50% or more, is easily dispersed even by low mixing power, and has a high viscosity.

(57) 要約: カルボキシメチル置換度が0.20以上、セルロースI型の結晶化度が50%以上であるカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを含み、低い攪拌力でも容易に分散し、高い粘度を示す、分散組成物。

WO 2019/221273 A1

明 細 書

発明の名称：カルボキシメチルセルロースを含有する分散組成物

技術分野

[0001] 本発明は、カルボキシメチルセルロース及び水系媒体を含有する分散組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] カルボキシメチルセルロースは、セルロースの誘導体であり、セルロースの骨格を構成するグルコース残基中の水酸基の一部にカルボキシメチル基をエーテル結合させたものである。カルボキシメチルセルロースは、毒性がなく、また、その増粘性やチクソトロピー性（以下、「チクソ性」とも呼ぶ。）の性質から、飲食品や化粧品、医薬品、工業、建築などの様々な分野で、増粘剤、分散安定剤などとして使用されている。

[0003] 特許文献1には、カルボキシメチルセルロース（以下、「CMC」とも呼ぶ。）を、例えば、エマルジョンの乳化剤や保護コロイド、塗料、接着剤、パップ剤、コーティング剤など、また、合成洗剤のビルダー、ソフトクリームやジャムなどの安定剤、乳剤、クリーム、軟こうの安定剤、膨張性下剤、錠剤製造時の結合剤として使用することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-34301号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] カルボキシメチルセルロースを水系媒体に添加して用いる場合、水系媒体中で均一に溶解または分散しやすいことは好ましい。例えば、高圧ホモジナイザーのような特殊な装置を用いずに、家庭用のジューサーミキサー程度の攪拌力で水系媒体中に溶解／分散するカルボキシメチルセルロースは、取扱い性が非常によいと言える。また、そのような簡便な攪拌によって水系媒体

と十分に混合され、高い増粘性を与えるカルボキシメチルセルロースは、様々な分野における増粘剤として好適に使用可能であると考えられる。

[0006] また、汎用されるカルボキシメチルセルロースは、一般に、セルロースの結晶性を有さない水溶性の高分子である。これに対し、セルロースの結晶性を残存させ水中で完全には溶解せずに繊維状の形状を一部維持するようなカルボキシメチルセルロースは、その形状や結晶性等の特徴から、保形性がより高いなど、新たな効果が得られることが期待される。

[0007] 本発明は、特に、セルロースⅠ型の結晶化度が高い（50%以上）カルボキシメチルセルロースと、水系媒体と、を含む分散組成物であって、家庭用ミキサー程度の攪拌力でカルボキシメチルセルロースが水系媒体中に良好に分散し、高い粘度を示す分散組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 通常、カルボキシメチルセルロース製造時の薬品処理により、セルロースの結晶性は失われるため、セルロースⅠ型の結晶化度を50%以上に維持するには、薬品処理の程度を低減させる（すなわち、カルボキシメチル置換度を低減させる）必要があった。しかし、カルボキシメチル置換度が低いと、カルボキシメチルセルロースは水系媒体に容易には分散せず、例えば、家庭用ミキサー程度の攪拌力では沈殿を生じてしまうという問題があった。

[0009] これに対し、本発明者らは、鋭意検討した結果、セルロースⅠ型の結晶化度50%以上を維持しながら、カルボキシメチル置換度を0.20以上に高めることができるカルボキシメチルセルロースの製造方法を発見した。また、こうして得られたカルボキシメチル置換度が0.20以上であり、セルロースⅠ型の結晶化度が50%以上である、メディアン径が10.0~150.0 μ m程度のカルボキシメチルセルロースは、家庭用ミキサー程度の攪拌力（回転数8000~15000rpm）で水系媒体と混合した際、水系媒体中に均一に分散し、水系媒体を顕著に増粘させることがわかった。

[0010] 本発明としては、以下に限定されないが、次のものが挙げられる。

[1] カルボキシメチル置換度が0.20以上であり、セルロースⅠ型の結

晶化度が50%以上であるカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを含む分散組成物。

[2] 前記カルボキシメチルセルロースのメディアン径が10.0~150.0 μm である、[1]に記載の分散組成物。

[3] 前記カルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の粘度 (6 rpm、25 $^{\circ}\text{C}$) が、1000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~30000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である、[1] または [2] に記載の分散組成物。

[4] 前記カルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の粘度 (60 rpm、25 $^{\circ}\text{C}$) が、100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~10000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である、[1] ~ [3] のいずれか1項に記載の分散組成物。

[5] [1] ~ [4] のいずれか1項に記載の分散組成物を含有する飲食品。

[6] [1] ~ [4] のいずれか1項に記載の分散組成物を含有する医薬品。

[7] [1] ~ [4] のいずれか1項に記載の分散組成物を含有する化粧品。

[8] [1] ~ [4] のいずれか1項に記載の分散組成物を含有する飼料。

[9] [1] ~ [4] のいずれか1項に記載の分散組成物を含有する紙。

[10] [1] ~ [4] のいずれか1項に記載の分散組成物を含有する塗料。

[11] カルボキシメチル置換度が0.20以上であり、セルロースI型の結晶化度が50%以上であるカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを含む混合物を準備する工程1、及び

工程1で得られた混合物を、回転数8000~15000 rpmで1分間以上攪拌処理し、分散組成物を得る工程2

を含む分散組成物の製造方法であって、

前記分散組成物におけるカルボキシメチルセルロースのメディアン径が10.0~150.0 μm である、上記製造方法。

[12] 前記分散組成物を前記カルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の粘度 (6 rpm、25℃) が1000 mPa·s ~ 30000 mPa·s である、[11] に記載の製造方法。

[13] 前記工程2で攪拌処理をする前のカルボキシメチルセルロースのメディアン径 D_{50A} と、前記工程2で攪拌処理をした後のカルボキシメチルセルロースのメディアン径 D_{50B} とが、

$$90 \leq D_{50B} / D_{50A} \times 100 \leq 110$$

の式を満たす、[11] または [12] に記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明のカルボキシメチル置換度が0.20以上であり、セルロースI型の結晶化度が50%以上であるカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを含む分散組成物は、結晶性が残存しているカルボキシメチルセルロースが水系媒体中に良好に分散しており、また、高い粘度を有する。水系媒体を利用する様々な分野、例えば、食品、医薬品、化粧品、飼料、紙、塗料などにおいて、増粘剤や保形剤などとして使用するのに適しているといえる。

[0012] また、カルボキシメチル置換度が0.20以上であり、セルロースI型の結晶化度が50%以上であるカルボキシメチルセルロースは、均質で分散安定性に優れ、保水性と保形性付与に優れ、また、水系媒体と接触した際にも比較的べたべたしにくくさらっとしており、水中でダマ（塊）を形成しにくいことから、このカルボキシメチルセルロースと水系媒体とを含む分散組成物は、食品、医薬品、化粧品、飼料、製紙、塗料等の様々な分野において保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、分散安定剤等の各種添加剤として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、特定のカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを含有する、分散組成物及びその製造方法に関する。

[0014] <カルボキシメチルセルロース>

本発明の分散組成物は、カルボキシメチル置換度が0.20以上であり、

セルロース I 型の結晶化度が 50%以上であるカルボキシメチルセルロースを含有する。

[0015] カルボキシメチルセルロースは、セルロースを構成するグルコース残基中の水酸基の一部がカルボキシメチル基とエーテル結合した構造を有する。カルボキシメチルセルロースは、塩の形態をとる場合もあり、本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースには、カルボキシメチルセルロースの塩も含まれるものとする。カルボキシメチルセルロースの塩としては、例えばカルボキシメチルセルロースナトリウム塩などの金属塩などが挙げられる。

[0016] <カルボキシメチル置換度>

本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が 0.20 以上である。好ましくは、カルボキシメチル置換度は 0.23 以上である。カルボキシメチル置換度が 0.20 未満であると、家庭用のジューサーミキサーのような低攪拌力の装置を用いる場合には水系媒体中に均一に分散させることが困難であり、水系媒体中に添加しても沈殿し、所望の増粘性が得られない。カルボキシメチル置換度の上限値は、好ましくは 0.50 以下であり、より好ましくは 0.40 以下である。カルボキシメチル置換度が 0.50 を超えると水系媒体への溶解が起こりやすくなり、水系媒体中で粒径を測定することができなくなる。したがって、カルボキシメチル置換度は、0.20 以上 0.50 以下の範囲であることが好ましい。なお、0.20 以上 0.50 以下の範囲では、後述するセルロース I 型の結晶化度が 50%以上であるカルボキシメチルセルロースを得ること自体が特に従来の水媒法では困難であったが、本発明者らは、例えば後述する製法により、カルボキシメチル置換度 0.20 以上 0.50 以下であり、セルロース I 型の結晶化度が 50%以上であり、品質の安定した（低粘度の分散体を与える）カルボキシメチルセルロースを製造できることを見出した。カルボキシメチル置換度は、反応させるカルボキシメチル化剤の添加量、マーセル化剤の量、水と有機溶媒の組成比率をコントロールすること等によって調整することができる。

[0017] 本発明において無水グルコース単位とは、セルロースを構成する個々の無水グルコース（グルコース残基）を意味する。また、カルボキシメチル置換度（エーテル化度ともいう。）とは、セルロースを構成するグルコース残基中の水酸基のうちカルボキシメチルエーテル基に置換されているものの割合（1つのグルコース残基当たりのカルボキシメチルエーテル基の数）を示す。なお、カルボキシメチル置換度はDSと略することがある。

[0018] カルボキシメチル置換度の測定方法は以下の通りである：

試料約2.0gを精秤して、300mL共栓付き三角フラスコに入れる。硝酸メタノール（メタノール1000mLに特級濃硝酸100mLを加えた液）100mLを加え、3時間振盪して、カルボキシメチルセルロースの塩（CMC）をH-CMC（水素型カルボキシメチルセルロース）に変換する。その絶乾H-CMCを1.5～2.0g精秤し、300mL共栓付き三角フラスコに入れる。80%メタノール15mLでH-CMCを湿潤し、0.1N-NaOHを100mL加え、室温で3時間振盪する。指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1N-H₂SO₄で過剰のNaOHを逆滴定し、次式によってカルボキシメチル置換度（DS値）を算出する。

$$A = [(100 \times F' - 0.1N - H_2SO_4 (mL) \times F) \times 0.1] / (H - CMC \text{の絶乾質量 (g)})$$

$$\text{カルボキシメチル置換度} = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

F' : 0.1N-H₂SO₄のファクター

F : 0.1N-NaOHのファクター。

[0019] <セルロースI型の結晶化度>

本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースにおけるセルロースI型の結晶化度は、50%以上である。好ましくは、上記結晶化度は60%以上である。セルロースI型の結晶化度が50%未満であると、所望の増粘性が得られない。セルロースの結晶性は、マーセル化剤の濃度と処理時の温度、並びにカルボキシメチル化の割合によって制御できる。マーセル化及びカルボキシメチル化においては高濃度のアルカリが使用されるために、セルロー

スのⅠ型結晶がⅡ型に変換されやすいが、アルカリ（マーセル化剤）の使用量を調整するなどして変性の度合いを調整することによって、所望の結晶性を維持させることができる。セルロースⅠ型の結晶化度の上限は特に限定されない。現実的には90%程度が上限となると考えられる。

[0020] カルボキシメチルセルロースのセルロースⅠ型の結晶化度の測定方法は、以下の通りである：

試料をガラスセルに乗せ、X線回折測定装置（L a b X X R D - 6 0 0 0、島津製作所製）を用いて測定する。結晶化度の算出はS e g a l等の手法を用いて行い、X線回折図の $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の回折強度をベースラインとして、 $2\theta = 22.6^\circ$ の002面の回折強度と $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から次式により算出する：

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

X_c = セルロースのⅠ型の結晶化度 (%)

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

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

[0021] カルボキシメチルセルロースは、一般に、セルロースをアルカリで処理（マーセル化）した後、得られたマーセル化セルロース（アルカリセルロースともいう。）を、カルボキシメチル化剤（エーテル化剤ともいう。）と反応させることにより製造することができる。

[0022] <メディアン径>

本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、メディアン径が10.0~150.0 μm であることが好ましい。より好ましくは、25.0~100.0 μm 、さらに好ましくは、35.0~70.0 μm である。メディアン径が10.0 μm 以上であると、粉が舞い上がりやすく取り扱いやすくなり、150.0 μm 以下であると適度な大きさであり粉体の詰め作業がしやすくなるので好ましい。さらに、メディアン径が上記の範囲にあることで、カルボキシメチルセルロースの繊維長や繊維径が細くなりすぎず一定の範囲で保たれ、良好な分散性を有しつつも増粘性（ゲル化）を発揮しやすく

なると推測される。

[0023] なおメディアン径は、以下の手順により測定することができる：

分散媒としてメタノールを用い、散乱強度0.1～20%となるようにサンプルを調製し、レーザー回折式粒度分布測定装置（マルバーン社製、マスターサイザー3000）にて測定する。

[0024] <カルボキシメチルセルロースのその他の特性>

本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、本発明の効果を阻害しない範囲で、カルボキシメチル基由来のカルボキシル基（ $-COOH$ ）を、適宜変性したものであってもよい。そのような変性としては、例えばアルキル基やアリアル基、アラルキル基などを有するアミン系化合物やリン系化合物などをカルボキシル基に結合させることが挙げられる。

[0025] また本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、本発明の効果を阻害しない範囲で、金属担持させたものであってもよい。金属担持とは、カルボキシメチルセルロースに対し金属化合物を含む水溶液を接触させることで、カルボキシメチルセルロースのカルボキシル基（ $-COOH$ ）由来のカルボキシレート基（ $-COO-$ ）に、金属化合物を配位結合あるいは水素結合させることをいう。これにより、金属化合物由来の金属イオンがイオン結合している金属化合物を含有するカルボキシメチルセルロースを得ることができる。そのような金属化合物としては、例えばAg、Au、Pt、Pd、Mn、Fe、Ti、Al、Zn及びCuの群から選ばれる1種以上の金属元素のイオンを含む金属塩などを挙げることができる。

[0026] 本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、水系媒体を分散媒として分散体としたときに、ダマ（塊）の形成が少ない（すなわち、濾過残渣を形成する割合が少ない）ものが好ましい。具体的には、水500gにカルボキシメチルセルロースを投入し、400rpmで5秒間攪拌した後、20メッシュのフィルターを用いて自然濾過した際のフィルター上の濾過残渣の乾燥質量が、水に投入したカルボキシメチルセルロースの乾燥質量に対して、0～30質量%であることが好ましい（本明細書において、上記の方法で

算出される水に投入したカルボキシメチル化セルロースの乾燥質量に対する自然濾過後の濾過残渣の乾燥質量の割合を、「濾過残渣の割合」と呼ぶ。）

。濾過残渣の割合の具体的な測定方法は、以下の通りである：

(1) 濾過残渣の量の測定

1 L のビーカーに 500 g の水を採取する。カルボキシメチルセルロース 5 g を分取し、質量を記録する（カルボキシメチルセルロースの質量）。攪拌器（I K A（登録商標）EUROSTAR P CV S1（I K A社製））に攪拌羽をセットし、400 rpm で水を攪拌しておく。質量を記録しておいたカルボキシメチルセルロースを、攪拌している水中に一気に投入し、投入後 5 秒間攪拌する。攪拌終了後、攪拌器の電源を切る。攪拌終了後、迅速に、あらかじめ質量を測定しておいた 20 メッシュのフィルターを用いて自然濾過を行う。自然濾過後、フィルターとその上の残渣をともに、バット上で 100℃ で 2 時間乾燥させる。フィルターとその上の残渣の質量を測定し、フィルターの質量を差し引くことで残渣の絶乾質量（g）を計算する（絶乾残渣質量）。

(2) カルボキシメチルセルロースの水分量の計算

秤量瓶を 100℃ で 2 時間加熱し、シリカゲルの入ったデシケーター内で冷却し、秤量瓶の絶乾質量を精秤する（絶乾秤量瓶質量）。カルボキシメチルセルロースを秤量瓶中に約 1.5 g 量り取り、精秤する（乾燥前 CMC 質量）。秤量瓶のふたを開け、105℃ で 2 時間加熱乾燥する。秤量瓶のふたを閉め、シリカゲルの入ったデシケーター内で 15 分間冷却する。乾燥後の秤量瓶質量（乾燥後のカルボキシメチルセルロースを含む）を精秤する（乾燥後 CMC 入り秤量瓶質量）。以下の式を用いて、カルボキシメチルセルロースの水分量を計算する：

カルボキシメチルセルロースの水分（%） = [{乾燥前 CMC 質量（g） - （乾燥後 CMC 入り秤量瓶質量（g） - 絶乾秤量瓶質量（g））} / 乾燥前 CMC 質量（g）] × 100。

(3) 濾過残渣の割合の計算

(1) で測定したカルボキシメチル化セルロースの質量 (g) 及び絶乾残渣質量 (g)、ならびに (2) で計算したカルボキシメチルセルロースの水分 (%) を用いて、以下の式により、カルボキシメチルセルロースの濾過残渣の割合を計算する：

$$\text{カルボキシメチルセルロースの濾過残渣の割合 (\%)} = \left[\frac{\text{絶乾残渣質量 (g)}}{\{\text{カルボキシメチルセルロースの質量 (g)} \times (100 - \text{カルボキシメチルセルロースの水分 (\%)})\}} \right] \times 100。$$

[0027] 上記式により算出されるカルボキシメチルセルロースの濾過残渣の割合は、0～30%であることが好ましく、0～20%であることがさらに好ましく、0～10%であることがさらに好ましい。濾過残渣の割合の少ないカルボキシメチルセルロースは、分散させやすく、取扱い性に優れる。このような濾過残渣の割合の少ないカルボキシメチルセルロースは、例えば、後述する方法により製造することができる。

[0028] 本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、ショッパー・リーグラろ水度が60.0°SR以上であることが好ましい。ショッパー・リーグラろ水度の測定方法は、JIS P 82121-1:2012に準じ、具体的には、以下の通りである：

カルボキシメチルセルロースを水に分散し、固形分10g/Lの水分散体を調製し、マグネチックスターラーを用い一昼夜1000rpmにて攪拌する。得られたスラリーを1g/Lに希釈する。ミューテック社製DFR-04に60メッシュスクリーン（ワイヤー太さ0.17mm）をセットし、1000mlの検液から、上記メッシュを通過する液量を60秒間計測し、JIS P 8121-1:2012に準じた方法で、ショッパー・リーグラろ水度を算出する。

[0029] ショッパー・リーグラろ水度は、繊維の懸濁液の水切れの程度を測定するものであり、下限値は0°SR、上限値は100°SRであり、ショッパー・リーグラろ水度が100°SRに近づくほど、水切れ（排水量）が少ないことを示し、すなわち、繊維の保水性が高いことを示す。

[0030] カルボキシメチルセルロースのショッパー・リーグラろ水度は、60.0°SR以上であることが好ましく、65.0°SR以上であることがさらに好ましい。上限は特に限定されないが、100.0°SR以下であり、好ましくは、90.0°SR以下である。ショッパー・リーグラろ水度が60.0°SR以上であるカルボキシメチルセルロースは、保水性が高く、例えば、これらに限定されないが、食品、化粧品、医薬品などの様々な組成物において、保水剤として用いるのに適するといえる。このようなショッパー・リーグラろ水度を有するカルボキシメチルセルロースは、例えば、後述する方法により製造することができる。

[0031] 本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、カナディアンスタンダードフリーネス（カナダ標準濾水度）が150ml以下であることが好ましく、120ml以下がより好ましく、110ml以下がさらに好ましい。このようなカナディアンスタンダードフリーネスを有するカルボキシメチルセルロースは、例えば、後述する方法により製造することができる。カナディアンスタンダードフリーネスは、繊維の懸濁液の水切れの程度を測定するものであり、値が小さいほど水切れ（排水量）が少ないことを示し、すなわち、繊維の保水性が高いことを示す。カナディアンスタンダードフリーネスの測定方法は、以下の通りである：

前述したショッパー・リーグラろ水度と同様の方法で試料を調製し、ミュートック社製DFR-04に60メッシュスクリーン（ワイヤー太さ0.17mm）をセットし、1000mlの検液から、上記メッシュを通過する液量を60秒間計測し、JISP 8121-2:2012に準じた方法で、カナディアンスタンダードフリーネスを算出する。

[0032] 本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、濾水量が400ml以下であることが好ましく、380ml以下がより好ましく、370ml以下がさらに好ましい。このような濾水量を有するカルボキシメチルセルロースは、例えば、後述する方法により製造することができる。濾水量は、繊維の懸濁液の水切れの程度を測定するものであり、値が小さいほど水切れ（排

水量)が少ないことを示し、すなわち、繊維の保水性が高いことを示す。濾水量の測定方法は、以下の通りである：

前述したショッパー・リーグラ濾水度と同様の方法で試料を調整し、ミューテック社製DFR-04に60メッシュスクリーン(ワイヤー太さ0.17mm)をセットし、1000mlの検液から、上記メッシュを通過する液量を60秒間計測し、濾水量を算出した。

[0033] 本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、アニオン化度(アニオン電荷密度ともいう。)が0.00meq/g以上1.00meq/g以下であることが好ましい。アニオン化度の測定方法は、以下の通りである：

カルボキシメチルセルロースを水に分散し、固形分10g/Lの水分散体を調製し、マグネチックスターラーを用い一昼夜1000rpmにて攪拌する。得られたスラリーを0.1g/Lに希釈後、10ml採取し、流動電流検出器(Mutek Particle Charge Detector 03)用い、1/1000規定度のジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)で滴定して、流動電流がゼロになるまでのDADMACの添加量を用い、以下の式によりアニオン化度を算出する：

$$q = (V \times c) / m$$

q：アニオン化度 (meq/g)

V：流動電流がゼロになるまでのDADMACの添加量 (L)

c：DADMACの濃度 (meq/L)

m：測定試料中のカルボキシメチルセルロースの質量 (g)。

[0034] 本明細書において、「アニオン化度」とは、上記の測定方法から分かるように、単位質量のカルボキシメチルセルロースにおいて、アニオン性基を中和するのに要したDADMACの当量に相当し、単位質量のカルボキシメチルセルロースあたりのアニオンの当量に相当する。

[0035] カルボキシメチルセルロースのアニオン化度は、0.00meq/g以上1.00meq/g以下であることが好ましく、0.00meq/g以上0.80meq/g以下がさらに好ましく、0.00meq/g以上0.60

meq/g以下がさらに好ましい。このような範囲のアニオン化度を有するカルボキシメチルセルロースは、アニオン化度が1.00meq/gよりも高いカルボキシメチルセルロースに比べて、カルボキシメチル基が、局所的ではなく、セルロース全体にわたり均一に導入されていると考えられ、カルボキシメチルセルロースに特有の効果、例えば、保形性、吸水性付与等をより安定に得ることができると考えられる。このようなアニオン化度を有するカルボキシメチルセルロースは、例えば、後述する方法により製造することができる。

[0036] <水系媒体>

本発明において、水系媒体とは、水、および水と任意に混合可能な極性溶媒と水との混合溶媒をいう。水と任意に混合可能な極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド等を挙げることができる。これらは、単独で水と混合してもよいし、あるいはこれらの2種類以上を水と混合して混合溶媒としてもよい。水と極性溶媒とを混合する場合、混合割合は特に限定されず、使用する極性溶媒の種類や、用途に応じて、適宜混合割合を調整すればよい。

[0037] <分散組成物>

上述のカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを混合し、分散組成物を製造する。カルボキシメチルセルロースと水系媒体との混合割合は、特に限定されず、例えば、分散組成物におけるカルボキシメチルセルロースの固形分の割合として、0.5~5.0% (w/v) の範囲で、カルボキシメチルセルロースを混合すればよい。

[0038] 分散の際には、公知の混合、攪拌、乳化、または分散装置を用いればよい。本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースは、水系媒体へ良好に分

散するため、高圧ホモジナイザーのような特殊な装置を用いることなく、家庭用のジューサーミキサー程度の攪拌力で分散組成物を形成することができる。そのようなミキサーとしては、例えば、回転数が8000~15000 rpmのミキサーが挙げられる。このようなミキサーを用いて、1分間以上、好ましくは5~15分間程度攪拌すればよい。

[0039] 高圧ホモジナイザーのような強力な剪断力が加えられる装置を用いると、カルボキシメチルセルロースの粒径は低下する傾向があるが、回転数8000~15000 rpm程度のミキサーを用いると、カルボキシメチルセルロースの粒径は大きくは変動しない。例えば、本発明に用いるカルボキシメチルセルロースを水系媒体に混合し、回転数8000~15000 rpmで攪拌処理した際のカルボキシメチルセルロースのメディアン径は、攪拌処理をする前のカルボキシメチルセルロースのメディアン径を D_{50A} とし、攪拌処理後のカルボキシメチルセルロースのメディアン径を D_{50B} とした場合、

$$90 \leq D_{50B} / D_{50A} \times 100 \leq 110$$

の式を満たす。

[0040] 得られた分散組成物は、そのままの状態種々の用途に用いてもよく、また、必要に応じて水系媒体を一部乾燥させたり、また、水系媒体に再分散させたりして用いてもよい。乾燥方法は何ら限定されないが、例えば凍結乾燥法、噴霧乾燥法、棚段式乾燥法、ドラム乾燥法、ベルト乾燥法、ガラス板等に薄く伸展し乾燥する方法、流動床乾燥法、マイクロウェーブ乾燥法、起熱ファン式減圧乾燥法などの既知の方法を使用できる。

[0041] <分散組成物の粘度>

本発明の分散組成物は、高い粘度を示すという特徴を有する。本発明において、粘度の測定方法は、以下の通りである：

所定の濃度のカルボキシメチルセルロースを含有する分散組成物を調製する。25℃で攪拌機を用いて600 rpmで3時間攪拌する。その後、JIS Z 8803の方法に準じて、B型粘度計（東機産業社製）を用いて、所定の回転数で3分後の粘度を測定する。

[0042] 本発明の分散組成物をカルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の回転数6 rpmにおける粘度(25℃)は、1000 mPa・s～30000 mPa・sである。より好ましくは2000 mPa・s～25000 mPa・sであり、さらに好ましくは2500 mPa・s～20000 mPa・sである。

[0043] また、本発明の分散組成物をカルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の回転数60 rpmにおける粘度(25℃)は、好ましくは、100 mPa・s～10000 mPa・sであり、より好ましくは300 mPa・s～5000 mPa・sであり、さらに好ましくは500 mPa・s～4000 mPa・sである。

[0044] 分散組成物の粘度は、カルボキシメチルセルロースの固形分濃度に応じて変動するが、本発明の特定のカルボキシメチルセルロースを用いてジューサーミキサー程度の攪拌力で攪拌して得た分散組成物は、同じ固形分濃度の他のカルボキシメチルセルロースを用いて得た分散組成物に比べて、増粘性がよいという特徴を有する。

[0045] <分散組成物の用途>

本発明の分散組成物は、カルボキシメチルセルロースの固形分が1% (w/v) 程度であっても非常に高い粘度を示す。また、カルボキシメチル置換度が0.50以下であり、セルロースI型の結晶化度が50%以上であるカルボキシメチルセルロースは、均質で分散安定性に優れ、保水性と保形性付与に優れ、また、水系媒体と接触した際にも比較的べたべたしにくくさらっとしており、水系媒体中でダマ(塊)を形成しにくいため、本発明の分散組成物は様々な用途への応用が考えられる。

[0046] 例えば、飲食品の分野であれば、これらに限定されないが、飲料(ココア、ジュース、繊維・果肉入りジュース、しるこ、甘酒、乳酸菌飲料、フルーツ牛乳など)、スープ類(コーンスープ、ラーメンスープ、味噌汁、コンソメなど)、たれ類、ドレッシング、ケチャップ、マヨネーズ、ジャム、ヨーグルト、ホイップクリーム、乾物類(乾燥加工食品、インスタントラーメン

、パスタ麺など）、グルテンフリーパスタ、アイスクリーム、モナカ、シャーベット、ポリジュース、菓子類（グミ、ソフトキャンディ、ゼリー、クッキーなど）、メレンゲ、パン（メロンパン、クリームパンなど）、グルテンフリーパン、フィリング、ホットケーキ、練り物、可食性フィルムなどにおいて増粘剤、保形性付与剤、乳化安定剤、または分散安定剤として使用することが考えられる。例えば、本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースを、ジュースのような市販の飲料に1%（w/v）程度の濃度で添加して、家庭用ミキサー（回転数8000～15000rpm）で1分間以上攪拌して分散させると、顕著に増粘させることができる。このような性質を用いて、家庭用のデザート作成用食品（例えば、ゼリーなど）に応用することが考えられる。

[0047] 例えば、医薬品の分野であれば、これらに限定されないが、錠剤、軟膏、絆創膏、パップ剤、ハンドクリーム、練歯磨などにおいて、増粘剤、保形性付与剤、乳化安定剤、または分散安定剤としても使用することが考えられる。

[0048] 例えば、化粧品の分野であれば、これらに限定されないが、例えば、フェイスパウダー、ファンデーション、スクラブ洗顔剤、パック、洗顔フォーム、洗顔クリーム、ヘアムース、シャンプー、ソープ、ローション、ヘアカラー、ヘアブリーチ、マスカラ、アイライナー、ネイル、制汗剤などにおいて、増粘剤、保形性付与剤、乳化安定剤、または分散安定剤として使用することが考えられる。

[0049] 例えば、飼料の分野であれば、これらに限定されないが、例えば、家畜や養殖魚用のモイストペレット、エキスパンションペレット、牛用代用乳などにおいて、増粘剤、保形性付与剤、乳化安定剤、または分散安定剤として使用することが考えられる。

[0050] 例えば、製紙の分野であれば、これらに限定されないが、表面サイズ剤、歩留まり向上剤、紙力増強剤、コーティング剤、嵩高紙用添加剤などにおいて、増粘剤、保形性付与剤、乳化安定剤、または分散安定剤として使用する

ことが考えられる。

[0051] 例えば、塗料の分野であれば、これらに限定されないが、艶消し塗料、建築用塗料、自動車内装塗料などにおいて、増粘剤、乳化安定剤、または分散安定剤として使用することが考えられる。

[0052] その他、本発明の分散組成物は高い粘度を示すことから、増粘性が望まれる様々な分野において本発明の分散組成物を用いることができる。例えば、上述の飲食品、医薬品、化粧品、飼料、製紙、塗料の他に、これらに限定されないが、各種化学用品、スプレー、農薬、土木、建築、電子材料、難燃剤、家庭雑貨、接着剤、洗浄剤、芳香剤、潤滑用組成物、研磨剤、ゴム・プラスチック用配合材料、泥水調整剤、ろ過助剤、溢泥防止剤などに用いることができ、また、繊維壁、砂壁、石膏ボードなどの建材；気泡シールド、連壁止水剤などの土木；発泡スチロール、生分解性樹脂、ゴム、セラミック、塩ビなどの樹脂充填剤又はコンパウンド；微粒子カーボンブラック、硫酸バリウム（X線造影剤）、酸化チタンや酸化亜鉛の分散などの分散剤；塩化カルシウム等の潮解性剤の吸湿時の保形性改善などの吸湿剤助剤；繊維（生地、糸）の改質剤；液体の担体；潤滑油剤；窯業；猫砂；乾燥剤用吸水材；緑化工法；バインダーなどにも用いることができる。

[0053] <分散組成物の製造方法>

本発明の分散組成物は、カルボキシメチル置換度が0.20以上であり、セルロースI型の結晶化度が50%以上であるカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを含む混合物を準備する工程1、及び工程1で得られた混合物を、回転数8000~15000rpmで1分間以上攪拌処理し、分散組成物を得る工程2を含む方法により製造することができる。得られた分散組成物におけるカルボキシメチルセルロースのメディアン径は10.0~150.0 μm である。分散組成物のカルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の粘度 (6rpm、25 $^{\circ}\text{C}$) は1000mPa \cdot s~30000mPa \cdot sであることが好ましい。

[0054] <工程1>

工程 1 では、カルボキシメチル置換度が 0.20 以上であり、セルロース I 型の結晶化度が 50% 以上であるカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを含む混合物を準備する。カルボキシメチル置換度が 0.20 以上であり、セルロース I 型の結晶化度が 50% 以上であるカルボキシメチルセルロースは、これに限定されないが、例えば、以下の製法により製造することができる。

[0055] <カルボキシメチルセルロースの製法>

カルボキシメチルセルロースは、一般に、セルロースをアルカリで処理（マーセル化）した後、得られたマーセル化セルロース（アルカリセルロースともいう。）を、カルボキシメチル化剤（エーテル化剤ともいう。）と反応させることにより製造することができる。一般的なカルボキシメチルセルロースの製法としては、マーセル化とカルボキシメチル化の両方を水を溶媒として行う方法である水媒法と、マーセル化とカルボキシメチル化の両方を有機溶媒を主とする溶媒下で行う方法である溶媒法が知られている。一方、本発明に用いられる特定のカルボキシメチル置換度及びセルロース I 型の結晶化度を有するカルボキシメチルセルロースは、これに限定されないが、例えば、マーセル化（セルロースのアルカリ処理）を水を主とする溶媒下で行い、その後、カルボキシメチル化（エーテル化ともいう。）を水と有機溶媒との混合溶媒下で行うことにより、製造することができる。このようにして得たカルボキシメチルセルロースは、従来の水媒法や溶媒法で得たカルボキシメチルセルロースでは達成しにくい、カルボキシメチル置換度を 0.20 以上としながら、高いセルロース I 型の結晶化度を維持するという特徴を有する。

[0056] <セルロース>

本明細書においてセルロースとは、D-グルコピラノース（単に「グルコース残基」、「無水グルコース」ともいう。）が β -1,4 結合で連なった構造の多糖を意味する。セルロースは、一般に起源、製法等から、天然セルロース、再生セルロース、微細セルロース、非結晶領域を除いた微結晶セル

ロース等に分類される。本発明では、これらのセルロースのいずれも、マーセル化セルロースの原料として用いることができるが、カルボキシメチルセルロースにおいて50%以上のセルロースⅠ型の結晶化度を維持するためには、セルロースⅠ型の結晶化度が高いセルロースを原料として用いることが好ましい。原料となるセルロースのセルロースⅠ型の結晶化度は、好ましくは、70%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。セルロースⅠ型の結晶化度の測定方法は、上述した通りである。

[0057] 天然セルロースとしては、晒パルプまたは未晒パルプ（晒木材パルプまたは未晒木材パルプ）；リントー、精製リントー；酢酸菌等の微生物によって生産されるセルロース等が例示される。晒パルプ又は未晒パルプの原料は特に限定されず、例えば、木材、木綿、わら、竹、麻、ジュート、ケナフ等が挙げられる。また、晒パルプ又は未晒パルプの製造方法も特に限定されず、機械的方法、化学的方法、あるいはその中間で二つを組み合わせた方法でもよい。製造方法により分類される晒パルプ又は未晒パルプとしては例えば、メカニカルパルプ（サーモメカニカルパルプ（TMP）、砕木パルプ）、ケミカルパルプ（針葉樹未漂白サルファイトパルプ（NUSP）、針葉樹漂白サルファイトパルプ（NBS P）等の亜硫酸パルプ、針葉樹未漂白クラフトパルプ（NUKP）、針葉樹漂白クラフトパルプ（NBKP）、広葉樹未漂白クラフトパルプ（LUKP）、広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）等のクラフトパルプ）等が挙げられる。さらに、製紙用パルプの他に溶解パルプを用いてもよい。溶解パルプとは、化学的に精製されたパルプであり、主として薬品に溶解して使用され、人造繊維、セロハンなどの主原料となる。

[0058] 再生セルロースとしては、セルロースを銅アンモニア溶液、セルロースザンテート溶液、モルフォリン誘導体など何らかの溶媒に溶解し、改めて紡糸されたものが例示される。微細セルロースとしては、上記天然セルロースや再生セルロースをはじめとする、セルロース系素材を、解重合処理（例えば、酸加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、爆砕処理、振動ボールミル処理等）して得られるものや、前記セルロース系素材を、機械的に処理して得

られるものが例示される。

[0059] <マーセル化>

原料として前述のセルロースを用い、マーセル化剤（アルカリ）を添加することによりマーセル化セルロース（アルカリセルロースともいう。）を得る。本明細書に記載の方法にしたがって、このマーセル化反応における溶媒に水を主として用い、次のカルボキシメチル化の際に有機溶媒と水との混合溶媒を使用することにより、特定のカルボキシメチル置換度とセルロースⅠ型の結晶化度を両立するカルボキシメチルセルロースを経済的に得ることができる。

[0060] 溶媒に水を主として用いる（水を主とする溶媒）とは、水を50質量%より高い割合で含む溶媒をいう。水を主とする溶媒中の水は、好ましくは55質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上である。特に好ましくは水を主とする溶媒は、水が100質量%（すなわち、水）である。マーセル化時の水の割合が多いほど、カルボキシメチル基がセルロースにより均一に導入されるという利点を得られる。水を主とする溶媒中の水以外の（水と混合して用いられる）溶媒としては、後段のカルボキシメチル化の際の溶媒として用いられる有機溶媒が挙げられる。例えば、メタノール、エタノール、N-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、N-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノール等のアルコールや、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ならびに、ジオキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、ジクロロメタンなどを挙げることができ、これらの単独または2種以上の混合物を水に50質量%未満の量で添加してマーセル化の際の溶媒として用いることができる。水を主とする溶媒中の有機溶媒は、好ましくは45質量%以下であり、さらに好ましくは40質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下であり、さらに好ま

しくは5質量%以下であり、より好ましくは0質量%である。

- [0061] マーセル化剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物が挙げられ、これらのうちいずれか1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。マーセル化剤は、これに限定されないが、これらのアルカリ金属水酸化物を、例えば、1～60質量%、好ましくは2～45質量%、より好ましくは3～25質量%の水溶液として反応器に添加することができる。
- [0062] マーセル化剤の使用量は、カルボキシメチルセルロースにおけるカルボキシメチル置換度0.20以上及びセルロースI型の結晶化度50%以上を両立できる量であればよく特に限定されないが、一実施形態において、セルロース100g（絶乾）に対して0.1モル以上2.5モル以下であることが好ましく、0.3モル以上2.0モル以下であることがより好ましく、0.4モル以上1.5モル以下であることがさらに好ましい。
- [0063] マーセル化の際の水を主とする溶媒の量は、原料の攪拌混合が可能な量であればよく特に限定されないが、セルロース原料に対し、1.5～20質量倍が好ましく、2～10質量倍であることがより好ましい。
- [0064] マーセル化処理は、発底原料（セルロース）と水を主とする溶媒とを混合し、反応器の温度を0～70℃、好ましくは10～60℃、より好ましくは10～40℃に調整して、マーセル化剤の水溶液を添加し、15分～8時間、好ましくは30分～7時間、より好ましくは30分～3時間攪拌することにより行う。これによりマーセル化セルロース（アルカリセルロース）を得る。
- [0065] マーセル化の際のpHは、9以上が好ましく、これによりマーセル化反応を進めることができる。該pHは、より好ましくは11以上であり、更に好ましくは12以上であり、13以上でもよい。pHの上限は特に限定されない。
- [0066] マーセル化は、温度制御しつつ上記各成分を混合攪拌することができる反応機を用いて行うことができ、従来からマーセル化反応に用いられている各

種の反応機を用いることができる。例えば、2本の軸が攪拌し、上記各成分を混合するようなバッチ型攪拌装置は、均一混合性と生産性の両観点から好ましい。

[0067] <カルボキシメチル化>

マーセル化セルロースに対し、カルボキシメチル化剤（エーテル化剤ともいう。）を添加することにより、カルボキシメチルセルロースを得る。本明細書に記載の方法にしたがって、マーセル化の際は水を主とする溶媒として用い、カルボキシメチル化の際には水と有機溶媒との混合溶媒を用いることにより、特定のカルボキシメチル置換度とセルロースⅠ型の結晶化度を両立するカルボキシメチルセルロースを経済的に得ることができる。

[0068] カルボキシメチル化剤としては、モノクロロ酢酸、モノクロロ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸メチル、モノクロロ酢酸エチル、モノクロロ酢酸イソプロピルなどが挙げられる。これらのうち、原料の入手しやすさという点でモノクロロ酢酸、またはモノクロロ酢酸ナトリウムが好ましい。

[0069] カルボキシメチル化剤の使用量は、カルボキシメチルセルロースにおけるカルボキシメチル置換度0.20以上及びセルロースⅠ型の結晶化度50%以上を両立できる量であればよく特に限定されないが、一実施形態において、セルロースの無水グルコース単位当たり、0.5～1.5モルの範囲で添加することが好ましい。上記範囲の下限はより好ましくは0.6モル以上、さらに好ましくは0.7モル以上であり、上限はより好ましくは1.3モル以下、さらに好ましくは1.1モル以下である。カルボキシメチル化剤は、これに限定されないが、例えば、5～80質量%、より好ましくは30～60質量%の水溶液として反応器に添加することができるし、溶解せず、粉末状態で添加することもできる。

[0070] マーセル化剤とカルボキシメチル化剤のモル比（マーセル化剤／カルボキシメチル化剤）は、カルボキシメチル化剤としてモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムを使用する場合には、0.90～2.45が一般的に採用される。その理由は、0.90未満であるとカルボキシメチル化反応が不

十分となる可能性があり、未反応のモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムが残って無駄が生じる可能性があること、及び2.45を超えると過剰のマーセル化剤とモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムによる副反応が進行してグリコール酸アルカリ金属塩が生成する恐れがあるため、不経済となる可能性があることにある。

[0071] カルボキシメチル化において、カルボキシメチル化剤の有効利用率は、15%以上であることが好ましい。より好ましくは20%以上であり、さらに好ましくは25%以上であり、特に好ましくは30%以上である。カルボキシメチル化剤の有効利用率とは、カルボキシメチル化剤におけるカルボキシメチル基のうち、セルロースに導入されたカルボキシメチル基の割合を指す。マーセル化の際に水を主とする溶媒を用い、カルボキシメチル化の際に水と有機溶媒との混合溶媒を用いることにより、高いカルボキシメチル化剤の有効利用率で（すなわち、カルボキシメチル化剤の使用量を大きく増やすことなく、経済的に）、本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースを得ることができる。カルボキシメチル化剤の有効利用率の上限は特に限定されないが、現実的には80%程度が上限となる。なお、カルボキシメチル化剤の有効利用率は、AMと略すことがある。

[0072] カルボキシメチル化剤の有効利用率の算出方法は以下の通りである：

$$AM = (DS \times \text{セルロースのモル数}) / \text{カルボキシメチル化剤のモル数}$$

DS：カルボキシメチル置換度（測定方法は後述する）

セルロースのモル数：パルプ質量（100℃で60分間乾燥した際の乾燥質量）／162

（162はセルロースのグルコース単位当たりの分子量）。

[0073] カルボキシメチル化反応におけるセルロース原料の濃度は、特に限定されないが、カルボキシメチル化剤の有効利用率を高める観点から、1～40%（w/v）であることが好ましい。

[0074] カルボキシメチル化剤を添加すると同時に、あるいはカルボキシメチル

化剤の添加の前または直後に、反応器に有機溶媒または有機溶媒の水溶液を適宜添加し、又は減圧などによりマーセル化処理時の水以外の有機溶媒等を適宜削減して、水と有機溶媒との混合溶媒を形成し、この水と有機溶媒との混合溶媒下で、カルボキシメチル化反応を進行させる。有機溶媒の添加または削減のタイミングは、マーセル化反応の終了後からカルボキシメチル化剤を添加した直後までの間であればよく、特に限定されないが、例えば、カルボキシメチル化剤を添加する前後30分以内が好ましい。

[0075] 有機溶媒としては、メタノール、エタノール、N-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、N-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノール等のアルコールや、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ならびに、ジオキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、ジクロロメタンなどを挙げることができ、これらの単独または2種以上の混合物を水に添加してカルボキシメチル化の際の溶媒として用いることができる。これらのうち、水との相溶性が優れることから、炭素数1~4の一価アルコールが好ましく、炭素数1~3の一価アルコールがさらに好ましい。

[0076] カルボキシメチル化の際の混合溶媒中の有機溶媒の割合は、水と有機溶媒との総和に対して有機溶媒が20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましく、50質量%以上であることが特に好ましい。有機溶媒の割合が高いほど、均一なカルボキシメチル基の置換が起こりやすいなど、品質の安定したカルボキシメチルセルロースが得られるという利点が得られる。有機溶媒の割合の上限は限定されず、例えば、99質量%以下であってよい。添加する有機溶媒のコストを考慮すると、好ましくは90質量%以下であり、更に好ましくは85質量%以下であり、更に好ましくは80質量%以下であり、更に好ましくは70質量%以下である。

[0077] カルボキシメチル化の際の反応媒（セルロースを含まない、水と有機溶媒等との混合溶媒）は、マーセル化の際の反応媒よりも、水の割合が少ない（

言い換えれば、有機溶媒の割合が多い) ことが好ましい。本範囲を満たすことで、得られるカルボキシメチルセルロースの結晶化度を維持しやすくなり、本発明に用いられるカルボキシメチルセルロースを、より効率的に得ることができるようになる。また、カルボキシメチル化の際の反応媒が、マーセル化の際の反応媒よりも水の割合が少ない(有機溶媒の割合が多い)場合、マーセル化反応からカルボキシメチル化反応に移行する際に、マーセル化反応終了後の反応系に所望の量の有機溶媒を添加するという簡便な手段でカルボキシメチル化反応用の混合溶媒を形成させることができるという利点も得られる。

[0078] 水と有機溶媒との混合溶媒を形成し、マーセル化セルロースにカルボキシメチル化剤を投入した後、温度を好ましくは10～40℃の範囲で一定に保ったまま15分～4時間、好ましくは15分～1時間程度攪拌する。マーセル化セルロースを含む液とカルボキシメチル化剤との混合は、反応混合物が高温になることを防止するために、複数回に分けて、または、滴下により行うことが好ましい。カルボキシメチル化剤を投入して一定時間攪拌した後、必要であれば昇温して、反応温度を30～90℃、好ましくは40～90℃、さらに好ましくは60～80℃として、30分～10時間、好ましくは1時間～4時間、エーテル化(カルボキシメチル化)反応を行い、カルボキシメチルセルロースを得る。カルボキシメチル化反応時に昇温することにより、エーテル化反応を短時間で効率的に行えるという利点が得られる。

[0079] カルボキシメチル化の際には、マーセル化の際に用いた反応器をそのまま用いてもよく、あるいは、温度制御しつつ上記各成分を混合攪拌することが可能な別の反応器を用いてもよい。

[0080] 反応終了後、残存するアルカリ金属塩を鉱酸または有機酸で中和してもよい。また、必要に応じて、副生する無機塩、有機酸塩等を含むメタノールで洗浄して除去し、乾燥、粉碎、分級してカルボキシメチルセルロース又はその塩としてもよい。乾式粉碎で用いる装置としてはハンマーミル、ピンミル等の衝撃式ミル、ボールミル、タワーミル等の媒体ミル、ジェットミル等が

例示される。湿式粉碎で用いる装置としてはホモジナイザー、マスコロイダー、パールミル等の装置が例示される。

[0081] <カルボキシメチルセルロースと水系媒体とを含む混合物>

続いて、特定のカルボキシメチル置換度とセルロース I 型の結晶化度を有するカルボキシメチルセルロースを、水系媒体と混合して混合物を得る。水系媒体は、上述した通りである。水系媒体とカルボキシメチルセルロースとの混合割合は、特に限定されないが、次の工程 2 において効率よく攪拌処理を進めるためには、混合物におけるカルボキシメチルセルロースの固形分の割合は、0.5~5.0% (w/v) が好ましく、0.8~3.0% (w/v) がさらに好ましい。

[0082] <工程 2>

工程 2 では、工程 1 で得られた混合物を、回転数 8000~15000 rpm で 1 分間以上攪拌処理して分散組成物を得る。

[0083] 攪拌処理に際しては、回転数 8000~15000 rpm を達成できる任意の装置を用いればよい。そのような装置としては、例えば、これらに限定されないが、ジューサーミキサー、ホモミキサー等が挙げられる。

[0084] 攪拌処理は、回転数 8000~15000 rpm で、1 分間以上行う。好ましくは、5~15 分間程度である。

[0085] 工程 2 における上記攪拌処理をする前のカルボキシメチルセルロースのメディアン径 D_{50A} と、工程 2 における上記攪拌処理をした後のカルボキシメチルセルロースのメディアン径 D_{50B} とは、好ましくは、

$$90 \leq D_{50B} / D_{50A} \times 100 \leq 110$$

の式を満たす。すなわち、上記攪拌処理により、カルボキシメチルセルロースのメディアン径が大きくは変化しないことが好ましい。なお、メディアン径の測定方法は上述した通りである。本発明では、このようにカルボキシメチルセルロースのメディアン径に対してほとんど影響を及ぼさない程度の低攪拌力の装置を用いても、高い粘度を呈するカルボキシメチルセルロース含有分散組成物を製造することができる。

実施例

[0086] 以下、本発明を実施例及び比較例をあげてより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断らない限り、部および％は質量部および質量％を示す。

[0087] (製造例1)

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーに、水酸化ナトリウム20部を水100部に溶解したものとを加え、広葉樹パルプ(日本製紙(株)製、LBKP)を100℃60分間乾燥した際の乾燥質量で100部仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合しマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつイソプロパノール(IPA)230部と、モノクロ酢酸ナトリウム60部を添加し、30分間攪拌した後、70℃に昇温して90分間カルボキシメチル化反応をさせた。カルボキシメチル化反応時の反応媒中のIPAの濃度は、70％である。反応終了後、酢酸でpH7程度になるよう中和し、脱液、乾燥、粉碎して、カルボキシメチル置換度0.24、セルロースI型の結晶化度71％、メディアン径59.0 μ m(D_{50A})のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を得た。なお、カルボキシメチル置換度、セルロースI型の結晶化度、及びメディアン径の測定方法は、上述の通りである。

[0088] 得られたカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を水に添加し、カルボキシメチルセルロースの固形分1％(w/v)となるように調整した。得られたカルボキシメチルセルロースと水の混合物を、家庭用のジューサーミキサー(製品名:ミキサーYM-B12D1 メーカー:ハーブリラックス)で、回転数10500rpmで、10分間攪拌処理した。得られた分散組成物について、上述の方法で粘度(25℃、回転数6rpmまたは60rpm)を測定した。また、カルボキシメチルセルロースのメディアン径(D_{50B})を測定した。結果を表1に示す。

[0089] (製造例2)

IPAの添加量を230部から280部に変更した以外は、製造例1と同様にして、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシ

メチル置換度は0.31、セルロースⅠ型の結晶化度は69%、メディアン径58.1 μm (D_{50A})であった。

[0090] 得られたカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を水に添加し、カルボキシメチルセルロースの固形分1% (w/v) となるように調整し、製造例1と同様にして家庭用のジューサーミキサーで処理した。処理後のカルボキシメチルセルロースのメディアン径 (D_{50B}) の測定結果を表1に示す。

[0091] (製造例3)

IPAの添加量を230部から400部に変更した以外は、製造例1と同様にして、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は0.45、セルロースⅠ型の結晶化度は65%、メディアン径54.4 μm (D_{50A})であった。

[0092] 得られたカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を水に添加し、カルボキシメチルセルロースの固形分1% (w/v) となるように調整し、製造例1と同様にして家庭用のジューサーミキサーで処理した。処理後のカルボキシメチルセルロースのメディアン径 (D_{50B}) の測定結果を表1に示す。

[0093] (比較製造例1)

マーセル化反応時の溶媒を水10%、IPA90%とし、マーセル化時の水酸化ナトリウムを15部、カルボキシメチル化反応時のモノクロ酢酸ナトリウムを45部とした以外は製造例1と同様にして、カルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は0.15、セルロースⅠ型の結晶化度は69%、メディアン径56.3 μm (D_{50A})であった。

[0094] 得られたカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を水に添加し、カルボキシメチルセルロースの固形分1% (w/v) となるように調整し、製造例1と同様にして家庭用のジューサーミキサーで処理した。処理後のカルボキシメチルセルロースのメディアン径 (D_{50B}) の測定結果を表1に示す。

[0095] (比較製造例2)

マーセル化反応時の溶媒を水30%、IPA70%とし、マーセル化時の

水酸化ナトリウムを68部とし、カルボキシメチル化反応時にモノクロロ酢酸ナトリウムではなく、モノクロロ酢酸を80部添加した以外は実施例1と同様にして、カルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は0.29、セルロースI型の結晶化度は0%、メディアン径51.4 μm (D_{50A})であった。

[0096] 得られたカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を水に添加し、カルボキシメチルセルロースの固形分1% (w/v) となるように調整し、実施例1と同様にして家庭用のジューサーミキサーで処理した。得られた分散組成物について、実施例1と同様にして測定した粘度とメディアン径 (D_{50B}) の結果を表1に示す。

[0097] <液ダレの評価方法>

製造例1~3及び比較製造例1、2で得られたジューサーミキサーで処理した後の分散組成物 (固形分1% (w/v)) 10gを30cm×30cmのプラスチック板の中央付近にスポイトを用いて載せ、静置させた。その後プラスチック板を30度の角度となるように傾け、分散組成物の状態を目視確認した。

○：分散組成物がある場にとどまり液だれしない。

×：分散組成物が流れはじめ、液だれした。

[0098]

[表1]

| | カルボキシ メチル セルロース | マーセル化時 溶媒 | | カルボキシ メチル化時溶媒 | | 加水 置換度 | セルロース I型の 結晶化度 | ゲル径 D _{50B} (μ m) | 1%粘度 (mPa·s) | | D _{50B} /D _{50A} | 液ダレの しにくさ |
|------|-----------------------|--------------|-----|------------------|-----|-----------|----------------------|---------------------------------------|-----------------|-------|---------------------------------------|--------------|
| | | 水 | IPA | 水 | IPA | | | | 6rpm | 60rpm | | |
| 実施例1 | 製造例1 | 100% | 0% | 30% | 70% | 0.24 | 71% | 59.2 | 3820 | 920 | 1.00 | ○ |
| 実施例2 | 製造例2 | 100% | 0% | 30% | 70% | 0.31 | 69% | 58.1 | 8200 | 1200 | 1.00 | ○ |
| 実施例3 | 製造例3 | 100% | 0% | 30% | 70% | 0.45 | 65% | 54.4 | 19000 | 1500 | 1.00 | ○ |
| 比較例1 | 比較 製造例1 | 10% | 90% | 10% | 90% | 0.15 | 69% | 56.3 | 沈殿を生じて 測定不可 | | 1.00 | — |
| 比較例2 | 比較 製造例2 | 30% | 70% | 30% | 70% | 0.29 | 0% | 51.4 | 2440 | 510 | 1.00 | × |

[0099] 表1の結果より、カルボキシメチル置換度が0.20以上、セルロースI型の結晶化度が50%以上、メディアン径 (D_{50B}) が10.0~150.0 μ mのカルボキシメチルセルロースと、水とを含む本発明の分散組成物（実施例1~3）は、カルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の粘度が、高いことがわかる。一方、セルロースI型の結晶化度は50%以上であるがカルボキシメチル置換度が0.20未満である比較例1では、ジューサーミキサーを用いた攪拌では水に分散せず、沈殿を生じ、粘度の測定ができなかった。また、従来の溶媒法である比較例1において、カルボキシメチル置換度を高めるために薬品量を増大した比較例2では、結晶性がなくなり、1%粘度もやや低いことがわかる。液ダレの評価において、実施例1~3の分散組成物は、ゲル状に（傾けても流れないほど）固まっていたが、比較例2の分散組成物は、傾けると流動した。比較例1は、カルボキシメチルセルロースが沈殿し、分散組成物が得られなかったため、液ダレの評価は行わなかった。

[0100] <食品中での増粘性の評価>

製造例1~3及び比較製造例1、2で得られたカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を水に添加し、カルボキシメチルセルロースの固形分1% (w/v) となるように調整した。ここに、ココアパウダー（バンホーテン（登録商標）ピュアココア）を固形分1% (w/v) となるように添加し、得られた混合物を、家庭用のジューサーミキサー（製品名：ミキサー YM-B12 D1 メーカー：ハーブリラックス）で、回転数10500 rpmで、10分間攪拌処理した。得られた分散組成物について、上述の方法で粘度（25℃、回転数6 rpmまたは60 rpm）を測定した。また、分散組成物の分散性を目視確認した。結果を表2に示す。

○：3時間静置後もココアが分散状態を維持した。

×：3時間静置後にココアが沈降した。

[0101]

[表2]

| | カルボキシ メチル セルロース | ココア中の粘度 (mPa・s) | | 分散性 |
|-------|-----------------------|--------------------|-------|-----|
| | | 6rpm | 60rpm | |
| 実施例 4 | 製造例1 | 1200 | 147 | ○ |
| 実施例 5 | 製造例2 | 2150 | 288 | ○ |
| 実施例 6 | 製造例3 | 9441 | 1300 | ○ |
| 比較例 3 | 比較 製造例1 | — | — | — |
| 比較例 4 | 比較 製造例2 | 500 | 90 | × |

[0102] 表2の結果より、本発明の分散組成物（実施例4～6）は、ココアパウダーを含む食品中においても増粘性が高く、分散性も高いことがわかる。なお、比較例3は、カルボキシメチルセルロースが沈殿し、分散組成物が得られなかったため、粘度測定及び分散性の評価は行わなかった。

[0103] <塗料中での増粘性の評価>

製造例1～3及び比較製造例1、2で得られたカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩をアミノアルキド系樹脂の水系塗料（固形分55%）に1質量%添加した。得られた混合物を、家庭用のジューサーミキサー（製品名：ミキサー YM-B12D1 メーカー：ハーブリラックス）で、回転数10500rpmで、10分間攪拌処理した。得られた分散組成物について、上述の方法で粘度（25℃、回転数6rpmまたは60rpm）を測定した。また、分散組成物の分散性を目視確認した。結果を表3に示す。

○：1日間静置後も分散状態を維持していた。

△：5時間静置後は分散状態を維持していたが、1日間静置後には一部沈殿が見られた。

×：5時間静置後に沈殿が見られた。

[0104]

[表3]

| | カルボキシ メチル セルロース | 分散性 |
|-------|-----------------------|-----|
| 実施例 7 | 製造例1 | ○ |
| 実施例 8 | 製造例2 | ○ |
| 実施例 9 | 製造例3 | ○ |
| 比較例 5 | 比較 製造例1 | — |
| 比較例 6 | 比較 製造例2 | △ |

[0105] 表3の結果より、本発明の分散組成物（実施例7～9）は、塗料中での分散性が高いことがわかる。なお、比較例5は、カルボキシメチルセルロースが沈殿し、分散組成物が得られなかったため、分散性の評価は行わなかった。

[0106] <化粧品中での増粘性の評価>

製造例1～3及び比較製造例1、2で得られたカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を水に添加し、カルボキシメチルセルロースの固形分1%（w/v）となるように調整した。ここに、グリセリン（富士フィルム和光純薬製）を10%（v/v）となるように添加した。得られた混合物を、家庭用のジューサーミキサー（製品名：ミキサー YM-B12D1 メーカー：ハーブリラックス）で、回転数10500rpmで、10分間攪拌処理した。得られた分散組成物について、上述の方法で粘度（25℃、回転数6rpmまたは60rpm）を測定した。また、分散組成物の分散性を目視確認した。結果を表4に示す。

○：1日間静置後も分散状態を維持した。

×：1日間静置後に分離が見られた。

[0107]

[表4]

| | カルボキシ メチル セルロース | 化粧水中の粘度 (mPa·s) | | 分散性 |
|-------|-----------------------|--------------------|-------|-----|
| | | 6rpm | 60rpm | |
| 実施例10 | 製造例1 | 3510 | 820 | ○ |
| 実施例11 | 製造例2 | 7400 | 1050 | ○ |
| 実施例12 | 製造例3 | 17000 | 1320 | ○ |
| 比較例7 | 比較 製造例1 | — | — | — |
| 比較例8 | 比較 製造例2 | 1800 | 390 | × |

[0108] 表4の結果より、本発明の分散組成物（実施例10～12）は、グリセリンを含有する化粧水中においても増粘性が高く、分散性も高いことがわかる。なお、比較例7は、カルボキシメチルセルロースが沈殿し、分散組成物が得られなかったため、粘度測定及び分散性の評価は行わなかった。

[0109] （製造例4）

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーに、水130部と、水酸化ナトリウム20部を水100部に溶解したものを加え、広葉樹パルプ（日本製紙（株）製、LBKP）を100℃60分間乾燥した際の乾燥質量で100部仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合しマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつイソプロパノール（IPA）100部と、モノクロ酢酸ナトリウム60部を添加し、30分間攪拌した後、70℃に昇温して90分間カルボキシメチル化反応をさせた。カルボキシメチル化反応時の反応媒中のIPAの濃度は、30%である。反応終了後、酢酸でpH7程度になるよう中和し、脱液、乾燥、粉碎して、カルボキシメチル置換度0.24、セルロースI型の結晶化度73%のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル化剤の有効利用率は、29%であった。な

お、カルボキシメチル置換度及びセルロースⅠ型の結晶化度の測定方法、ならびにカルボキシメチル化剤の有効利用率の算出方法は、上述の通りである。

[0110] (製造例5)

IPAの添加量を変えることによりカルボキシメチル化反応時の反応液中のIPAの濃度を50%とした以外は製造例4と同様にして、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は0.31、セルロースⅠ型の結晶化度は66%、カルボキシメチル化剤の有効利用率は37%であった。

[0111] (製造例6)

IPAの添加量を変えることによりカルボキシメチル化反応時の反応液中のIPAの濃度を65%とした以外は製造例1と同様にして、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は0.20、セルロースⅠ型の結晶化度は74%、カルボキシメチル化剤の有効利用率は25%であった。

[0112] (比較製造例3)

マーセル化反応時に水酸化ナトリウム20部を水100部に溶解したものに代えて水酸化ナトリウム45部を水100部に溶解したものをを用い、カルボキシメチル化反応時の溶媒を水100%とし、カルボキシメチル化剤としてモノクロ酢酸ナトリウム60部に代えてモノクロ酢酸ナトリウム150部を用いた以外は製造例4と同様にして、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は0.28、セルロースⅠ型の結晶化度は45%、カルボキシメチル化剤の有効利用率は13%であった。

[0113] (比較製造例4)

広葉樹パルプに代えて溶解パルプ（日本製紙（株）製、NDPS）を用い、マーセル化反応時にIPA500部と水酸化ナトリウム48部を水100部に溶解したものをを用い、カルボキシメチル化反応時に90%IPA45部

に溶解したモノクロロ酢酸 37部を用いた以外は製造例4と同様にして、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は0.50、セルロースI型の結晶化度は43%、カルボキシメチル化剤の有効利用率は78.8%であった。

[0114] 製造例4～6のカルボキシメチルセルロースについて、上述の方法により、濾過残渣の割合、ショッパー・リーグラろ水度、カナディアンスタンダードフリーネス、濾水量、及びアニオン化度を測定した。結果を表5に示す。

[0115] [表5]

| | | 製造例 4 | 製造例 5 | 製造例 6 |
|------------------------|------|--------|--------|--------|
| マーセル化時溶媒 | 水 | 100% | 100% | 100% |
| | 有機溶媒 | — | — | — |
| カルボキシメチル化時溶媒 | 水 | 70% | 50% | 35% |
| | 有機溶媒 | IPA30% | IPA50% | IPA65% |
| カルボキシメチル化剤の有効利用率 | | 29% | 37% | 25% |
| カルボキシメチル置換度 | | 0.24 | 0.31 | 0.20 |
| セルロースI型の結晶化度 | | 73% | 66% | 74% |
| 濾過残渣の割合 | | 7% | 2% | 3% |
| ショッパー・リーグラろ水度 (°SR) | | 66.7 | 71.3 | 未測定 |
| カナディアンスタンダードフリーネス (ml) | | 106 | 85 | 未測定 |
| 濾水量 (ml/10秒) | | 369 | 302 | 未測定 |
| アニオン化度 (meq/g) | | 0.32 | 0.53 | 未測定 |

[0116] (実施例13～15、比較例9、10：パン類)

以下に示す配合で実施例、比較例の生地を調製した。その後、得られた各

生地を、通常のスレート法の工程により発酵し、焼成して、角形食パンを得た。得られた食パンについて、焼成後の保水性について、10名の訓練されたパネラーにより官能評価した。結果を表6に示す。

[0117] 食パン用の生地の配合

| | |
|-----------------|--------|
| 小麦粉 | 100.0部 |
| イースト | 2.0部 |
| イーストフード | 0.05部 |
| 砂糖 | 7.0部 |
| 塩 | 2.0部 |
| 脱脂粉乳 | 2.0部 |
| ショートニング | 4.0部 |
| 各カルボキシメチルセルロース塩 | 0.5部 |
| 水 | 72.0部。 |

[0118] 保水性についての官能評価

得られた各食パンの保水性（しっとりとした食感）について、訓練された10人のパネラーが、良好または不良のいずれかで評価した。結果を表6に示す。表6における○、△、×の記号は、以下の評価結果を示す：

○：10人中9人以上が保水性（しっとりとした食感）が良好であると評価した

△：10人中6～8人が保水性が良好であると評価した

×：保水性が良好であると評価した人が10人中5人以下であった。

[0119] 保形成についての評価

得られた各食パンの保形成について、トースターによる加熱前後の体積をレーザー体積計VM-2000V（アステックス社）を用いて測定し、その値から体積縮小率を算出し、下記の基準で評価した：

○：トースターによる加熱後の体積縮小率が、7%以下

△：トースターによる加熱後の体積縮小率が、7%超～9%以下

×：トースターによる加熱後の体積縮小率が9%超。

[0120] [表6]

| | 使用したCMC塩 | 保水性 (しっとりとした食感) | 保形性 |
|-------|----------|-----------------|-----|
| 実施例13 | 製造例4 | ○ | ○ |
| 実施例14 | 製造例5 | ○ | ○ |
| 実施例15 | 製造例6 | ○ | ○ |
| 比較例9 | 比較製造例3 | △ | × |
| 比較例10 | 比較製造例4 | × | × |

[0121] 表6の結果からわかるように、本発明の分散組成物は、食パンにしっとりとした食感を与え、食品用の保水性付与剤として適していることがわかる。

[0122] (実施例16～18、比較例11、12：グミ)

以下に示す配合で実施例、比較例のグミ原液を調製した。得られたグミ原液をPP製のモールド（縦×横×高さ＝20mm×20mm×15mm）に高さ10mmとなるよう充填した。直径24cm、高さ14cmのIHヒーター専用鍋に、直径20cm、高さ6cmのメッシュの底面を上向きにして置き、水1リットルを入れた。IHヒーターを用いて鍋を加熱し、水が沸騰し、蒸気が出始めたところで保温設定にした。この時の鍋の内部の温度は100℃であった。グミ原液を充填したPP製モールドをメッシュの底面に置き、鍋と蓋との間に濡れ布巾を挟んだ状態にして蓋をし、30分間蒸気加熱することで、グミを得た。得られたグミについて、食感及びベタツキ感を評価した。結果を表7に示す。

[0123] グミ原液の配合

| | |
|-----------------|-------|
| 還元水飴 | 49.4部 |
| 粉糖 | 42.8部 |
| 各カルボキシメチルセルロース塩 | 6.4部 |
| クエン酸 | 1.2部 |
| グレープ香料 | 0.2部 |

[0124] 食感の評価

得られたグミの食感（弾力性、みずみずしさ）を、訓練された10人のパネラーが、良好または不良のいずれかで評価した。結果を表7に示す。表7

における○、△、×の記号は、以下の評価結果を示す：

○：10人中9人以上が食感良好と評価した

△：10人中6～8人が食感良好と評価した

×：食感良好と評価した人が10人中5人以下であった。

[0125] ベタツキ感の評価

得られたグミを触って、ベタツキ度合いを官能評価した。基準は以下の通りである：

○：全くべたつかない

△：ほとんどべたつかない

×：ベタツキ感が強い。

[0126] [表7]

| | 使用したCMC塩 | 食感（弾力性、みずみずしさ） | ベタツキ感 |
|-------|----------|----------------|-------|
| 実施例16 | 製造例4 | ○ | ○ |
| 実施例17 | 製造例5 | ○ | ○ |
| 実施例18 | 製造例6 | ○ | ○ |
| 比較例11 | 比較製造例3 | × | ○ |
| 比較例12 | 比較製造例4 | × | × |

[0127] 表7の結果より、本発明の分散組成物は、グミにしっかりした弾力を与えることができ、食品用の保形性付与剤として適していることがわかる。また、みずみずしい食感を与えながら、べたつきにくく、食品用の保水性付与剤として適していることがわかる。

[0128] （実施例19～21、比較例13、14：乳酸菌飲料）

以下に示す配合となるように、グラニュー糖、70%異性化液糖に、各カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を所定量となるように計算して水を加え、完全に溶解させた。この溶解液を80℃で10分間殺菌して、20℃±1℃まで冷却した後、所定量の発酵乳を加えて混合攪拌した。これを150kg/cm²にてホモジナイザーにて1回通した。ホモジナイズした混合攪拌液を90℃で殺菌した後、20℃まで冷却し、さらに、腐敗防止のために7%安息香酸ナトリウムを2.0ml添加して実施例、比較例の乳酸菌飲料

料を得た。得られた乳酸菌飲料について、食感及び分散安定性を評価した。結果を表8に示す。

[0129] 乳酸菌飲料の配合

| | |
|-----------------|-------|
| 発酵乳（無水換算） | 3.0部 |
| グラニュー糖 | 1.5部 |
| 70%異性化液糖 | 9.3部 |
| 各カルボキシメチルセルロース塩 | 0.5部 |
| 水 | 85.7部 |

[0130] 食感の評価

得られた乳酸菌飲料の食感（なめらかさ、ねばつきやダマの少なさ）を、訓練された10人のパネラーが、良好または不良のいずれかで評価した。結果を表8に示す。表8における○、△、×の記号は、以下の評価結果を示す：

- ：10人中9人以上が食感良好と評価した
- △：10人中6～8人が食感良好と評価した
- ×：食感良好と評価した人が10人中5人以下であった。

[0131] 分散安定性の評価

得られた乳酸菌飲料を100mlのメスシリンダーに入れ、2週間放置し、2週間後の円筒管の乳蛋白沈殿量を読んだ。この値が小さいほど乳酸菌飲料に対する安定性が優れていることを示す。基準は以下の通りである：

- ：沈殿量が5.0ml未満
- △：沈殿量が5.0ml以上8.0ml未満
- ×：沈殿量が8.0ml以上。

[0132]

[表8]

| | 使用したCMC塩 | 食感（なめらかさ、ねばつきやダマの少なさ） | 分散安定性 |
|-------|----------|-----------------------|-------|
| 実施例19 | 製造例4 | ○ | ○ |
| 実施例20 | 製造例5 | ○ | ○ |
| 実施例21 | 製造例6 | ○ | ○ |
| 比較例13 | 比較製造例3 | △ | × |
| 比較例14 | 比較製造例4 | × | △ |

[0133] 表8の結果より、本発明の分散組成物は、乳酸菌飲料の分散安定化に優れ、食品用の分散安定剤として適していることがわかる。また、なめらかなのど越しで、ねばつきやダマが少なく、ねばつきの少ない食品用粘度調整剤として使用できることがわかる。

[0134] （実施例22～24、比較例15、16：チョコレート飲料）

以下に示す配合となるように、ココアパウダー、砂糖、脱脂粉乳、各カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を所定量となるように計算して水を加え、ホモミキサーにて攪拌しながら80℃になるまで加熱して予備乳化し、ホモジナイザーにて300kgf/cm²の圧力下で均質化を行った。その後、缶に充填し、121℃、30分の殺菌を行い、実施例、比較例のチョコレート飲料を得た。得られたチョコレート飲料について、食感及び分散安定性を評価した。結果を表9に示す。

[0135] チョコレート飲料の配合

| | |
|-----------------|-------|
| ココアパウダー | 4.0部 |
| 砂糖 | 10.0部 |
| 脱脂粉乳 | 4.0部 |
| 各カルボキシメチルセルロース塩 | 2.0部 |
| 水 | 80.0部 |

[0136] 食感の評価

得られたチョコレート飲料の食感（なめらかさ、ざらつきの少なさ）を、訓練された10人のパネラーが、良好または不良のいずれかで評価した。結

果を表9に示す。表9における○、△、×の記号は、以下の評価結果を示す：

○：10人中9人以上が食感良好と評価した

△：10人中6～8人が食感良好と評価した

×：食感良好と評価した人が10人中5人以下であった。

[0137] 分散安定性の評価

得られたチョコレート飲料を100mlのメスシリンダーに入れ、2週間放置し、2週間後の円筒管の乳蛋白沈殿量を読んだ。この値が小さいほどチョコレート飲料に対する安定性が優れていることを示す。基準は以下の通りである：

○：沈殿量が5.0ml未満

△：沈殿量が5.0ml以上8.0ml未満

×：沈殿量が8.0ml以上。

[0138] [表9]

| | 使用したCMC塩 | 食感 (なめらかさ、ざらつきの少なさ) | 分散安定性 |
|-------|----------|---------------------|-------|
| 実施例22 | 製造例4 | ○ | ○ |
| 実施例23 | 製造例5 | ○ | ○ |
| 実施例24 | 製造例6 | ○ | ○ |
| 比較例15 | 比較製造例3 | △ | × |
| 比較例16 | 比較製造例4 | × | △ |

[0139] 表9の結果より、本発明の分散組成物は、チョコレート飲料の分散安定化に優れ、ざらつきの少ないなめらかな食感を飲料に与えることができ、食品用の分散安定化剤として適していることがわかる。

[0140] (実施例25～27、比較例17、18：ココア粉末の分散安定性)

市販粉末ココア(森永製菓(株)製)の20%水溶液100部に対して、各カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を5部添加した時の分散安定性について目視で観察した。また、24時間静置後に再攪拌し、再分散性を目視で観察した。分散安定性と再分散性の両方とも、保存容器の底に沈殿物が

見られないものを○、保存容器底面の一部に少量沈殿が見られるものを△、保存容器底面に全体的に沈殿物が見られるものを×とした。結果を表10に示す。

[0141] [表10]

| | 使用したCMC塩 | 分散安定性 | 再分散性 |
|-------|----------|-------|------|
| 実施例25 | 製造例4 | ○ | ○ |
| 実施例26 | 製造例5 | ○ | ○ |
| 実施例27 | 製造例6 | ○ | ○ |
| 比較例17 | 比較製造例3 | × | × |
| 比較例18 | 比較製造例4 | △ | △ |

[0142] 表10の結果より、本発明の分散組成物は、ココア飲料の分散安定化と再分散性に優れ、食品用の分散安定化剤として適していることがわかる。

[0143] (実施例28～30、比較例19、20：プリン)

以下に示す配合で、水と生クリームを攪拌しながら、プリンフレーバー以外の原料を粉体混合物として添加し80℃10分間攪拌溶解した後、プリンフレーバーを添加し、容器充填後、冷却して、実施例、比較例のプリンを調整した。その後、容器から取り出した際の保形性、食感を評価した。結果を表11に示す。

[0144] プリンの配合

| | |
|----------------|-------|
| 生クリーム | 5.0部 |
| 砂糖 | 10.0部 |
| 脱脂粉乳 | 8.0部 |
| カルボキシメチルセルロース塩 | 0.3部 |
| プリンフレーバー | 0.1部 |
| 水 | 77.0部 |

[0145] 食感の評価

得られたプリンの食感(なめらかさ)を、訓練された10人のパネラーが、良好または不良のいずれかで評価した。結果を表11に示す。表11における○、△、×の記号は、以下の評価結果を示す：

○：10人中9人以上が食感良好と評価した

△：10人中6～8人が食感良好と評価した

×：食感良好と評価した人が10人中5人以下であった。

[0146] 保形性の評価

得られたプリンを容器から取り出し、形が崩れるか否かを下記の基準で目視評価した。

○：容器と同様の形をほぼ維持している

×：自重でかなりつぶれている。

[0147] [表11]

| | 使用したCMC塩 | 食感 (なめらかさ) | 保形性 |
|-------|----------|---------------|-----|
| 実施例28 | 製造例4 | ○ | ○ |
| 実施例29 | 製造例5 | ○ | ○ |
| 実施例30 | 製造例6 | ○ | ○ |
| 比較例19 | 比較製造例3 | △ | × |
| 比較例20 | 比較製造例4 | × | × |

[0148] 表11の結果より、本発明の分散組成物は、プリンに十分な保形性を与え、ると同時になめらかな食感も維持することができ、食品用の乳化安定剤及び保形性付与剤として適していることがわかる。

[0149] (実施例31～33、比較例21、22：ゼリー)

以下に示す配合で、水を攪拌しながら、砂糖、各カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、クエン酸三ナトリウム、及び乳酸カルシウムの粉体混合物を加え、80℃10分間加熱攪拌溶解後、クエン酸(無水)を添加し、攪拌混合、全量を水にて補正し、容器充填し、85℃30分間殺菌して、水冷固化し、実施例、比較例のゼリーを調整した。その後、容器から取り出した際の保形性、食感を評価した。結果を表12に示す。

[0150] ゼリーの配合

砂糖 15.0部
クエン酸 0.2部

| | |
|-----------------|-------|
| 各カルボキシメチルセルロース塩 | 0.3部 |
| クエン酸三ナトリウム | 0.2部 |
| 乳酸カルシウム | 0.2部 |
| 水 | 84.0部 |

[0151] 食感の評価

得られたゼリーの食感（適度な弾力、みずみずしさ）を、訓練された10人のパネラーが、良好または不良のいずれかで評価した。結果を表12に示す。表12における○、△、×の記号は、以下の評価結果を示す：

- ：10人中9人以上が食感良好と評価した
- △：10人中6～8人が食感良好と評価した
- ×：食感良好と評価した人が10人中5人以下であった。

[0152] 保形性の評価

得られたゼリーを容器から取り出し、形が崩れるか否かを下記の基準で目視評価した。

- ：容器と同様の形をほぼ維持している
- ×：自重でかなりつぶれている。

[0153] [表12]

| | 使用したCMC塩 | 食感（適度な弾力、みずみずしさ） | 保形性 |
|-------|----------|------------------|-----|
| 実施例31 | 製造例4 | ○ | ○ |
| 実施例32 | 製造例5 | ○ | ○ |
| 実施例33 | 製造例6 | ○ | ○ |
| 比較例21 | 比較製造例3 | × | × |
| 比較例22 | 比較製造例4 | × | × |

[0154] 表12の結果より、本発明の分散組成物は、ゼリーに十分な保形性や適度な弾力を与えるのと同時に、みずみずしい食感も付与することができ、食品用の保形性付与剤及び保水性付与剤として適していることがわかる。

[0155] （実施例34～36、比較例23、24：ハンバーグ）

以下に示す配合で、挽肉、玉ねぎ、パン粉、卵、黒コショウ、食塩、水を

S Kミキサーで3分間混合した後、各カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を加えてよく混ぜ、100gずつ小判型に成形した。このハンバーグをフライパン中で、強火で両面を計2分、その後弱火にしてからフタをして両面を計12分加熱調理し、実施例、比較例のハンバーグを調整した。得られたハンバーグの保形性、食感を評価した。結果を表13に示す。

[0156] ハンバーグの配合

| | |
|-----------------|-------|
| 挽肉 | 57.9部 |
| 玉ねぎ | 21.1部 |
| パン粉 | 10.5部 |
| 卵 | 6.3部 |
| 黒コショウ | 0.1部 |
| 食塩 | 0.8部 |
| 各カルボキシメチルセルロース塩 | 0.5部 |
| 水 | 3.2部 |

[0157] 食感の評価

得られたハンバーグの食感（適度な歯ごたえ、なめらかさ）を、訓練された10人のパネラーが、良好または不良のいずれかで評価した。結果を表13に示す。表13における○、△、×の記号は、以下の評価結果を示す：

○：10人中9人以上が食感良好と評価した

△：10人中6～8人が食感良好と評価した

×：食感良好と評価した人が10人中5人以下であった。

[0158] 保形性の評価

調理中のハンバーグの保形性について下記の基準で評価した。

○：形がくずれにくい

×：形がくずれやすい。

[0159]

[表13]

| | 使用したCMC塩 | 食感（適度な歯ごたえ、なめらかさ） | 保形性 |
|-------|----------|-------------------|-----|
| 実施例34 | 製造例4 | ○ | ○ |
| 実施例35 | 製造例5 | ○ | ○ |
| 実施例36 | 製造例6 | ○ | ○ |
| 比較例23 | 比較製造例3 | △ | × |
| 比較例24 | 比較製造例4 | × | × |

[0160] 表13の結果より、本発明の分散組成物は、ハンバーグに十分な保形性や良好な食感も付与することができ、食品用の保形性付与剤等として適していることがわかる。

[0161] （実施例37～39、比較例25、26：ホットケーキとパンの食感）
市販のホットケーキミックス（日本製粉株式会社製ホットケーキミックス）に、牛乳、卵を加え、各カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を1重量%添加し、5分後、ホットプレート（160℃、5分）で焼き、調理直後と20時間後のホットケーキのしっとり感を、パネラー10人で評価した。

[0162] また、市販の強力粉（銘柄：日清カメリア）に、食塩、砂糖、牛乳、卵、バター、ドライイーストを加え、各カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を1重量%添加し、常法に従ってロールパンを製造し、製造直後と20時間後のロールパンのしっとり感を、パネラー10人で評価した。

[0163] 結果を表14に示す。表14における○、△、×の記号は、以下の評価結果を示す：

○：10人中9人以上が食感良好（しっとりとした食感）と評価した

△：10人中6～8人が食感良好と評価した

×：食感良好と評価した人が10人中5人以下であった。

[0164]

[表14]

| | 使用した CMC塩 | ホットケーキ | | ロールパン | |
|-------|--------------|--------|-------|-------|-------|
| | | 直後 | 20時間後 | 直後 | 20時間後 |
| 実施例37 | 製造例4 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例38 | 製造例5 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例39 | 製造例6 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例25 | 比較製造例3 | △ | × | △ | × |
| 比較例26 | 比較製造例4 | △ | × | × | × |

[0165] 表14の結果より、本発明の分散組成物は、ホットケーキやロールパンにしっとりとした食感を長時間にわたり与えることができ、食品用の保水性付与剤等として適していることがわかる。

[0166] (実施例40～42、比較例27、28：乳液(化粧品))

以下に示す配合で、実施例、比較例の乳液(化粧品)を製造した。得られた乳液について、乳化安定性、ざらつき感のなさ、べとつき感のなさ、伸び、保湿性、及び付着性を評価した。結果を表15に示す。

[0167] 乳液の配合

| | |
|-----------------|-------|
| ステアリン酸 | 4.0部 |
| スクワラン | 5.0部 |
| グリセリン | 5.0部 |
| プロピレングリコール | 5.0部 |
| シヨ糖脂肪酸エステル | 2.0部 |
| 各カルボキシメチルセルロース塩 | 3.0部 |
| 水 | 70.0部 |

[0168] 乳化安定性の評価

得られた乳液を室温にて1週間放置後、保存容器の底に沈殿物が見られないものを○、沈殿物が見られるものを×とした。

[0169] ざらつき感のなさ、べとつき感のなさ、伸び、保湿性、及び付着性の評価

得られた乳液のざらつき感のなさ、べとつき感のなさ、伸び、保湿性、及び付着性を、訓練された15人の女性パネラーが、良好または不良のいずれかで評価した。結果を表15に示す。表15における○、△、×の記号は、以下の評価結果を示す：

○：15人中11人以上が良好と評価した

△：15人中6～10人が良好と評価した

×：良好と評価した人が15人中5人以下であった。

[0170] [表15]

| | 使用した CMC塩 | ざらつき感 のなさ | べとつき感 のなさ | 伸び | 保湿性 | 付着性 |
|-------|--------------|--------------|--------------|----|-----|-----|
| 実施例40 | 製造例4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例41 | 製造例5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例42 | 製造例6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例27 | 比較製造例3 | × | △ | × | × | × |
| 比較例28 | 比較製造例4 | × | × | × | △ | △ |

[0171] 表15の結果より、本発明の分散組成物は、乳化安定性と、ざらつき感やべとつき感の少なさ、また、伸び、保湿性、良好な付着性を乳液に与え、化粧品用の乳化安定剤、保水性付与剤、粘度調整剤として適していることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] カルボキシメチル置換度が0.20以上であり、セルロースI型の結晶化度が50%以上であるカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを含む分散組成物。
- [請求項2] 前記カルボキシメチルセルロースのメディアン径が10.0~150.0 μm である、請求項1に記載の分散組成物。
- [請求項3] 前記カルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の粘度 (6 rpm、25 $^{\circ}\text{C}$) が、1000 mPa \cdot s~30000 mPa \cdot sである、請求項1または2に記載の分散組成物。
- [請求項4] 前記カルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の粘度 (60 rpm、25 $^{\circ}\text{C}$) が、100 mPa \cdot s~10000 mPa \cdot sである、請求項1~3のいずれか1項に記載の分散組成物。
- [請求項5] 請求項1~4のいずれか1項に記載の分散組成物を含む含有する飲食品。
- [請求項6] 請求項1~4のいずれか1項に記載の分散組成物を含む含有する医薬品。
- [請求項7] 請求項1~4のいずれか1項に記載の分散組成物を含む含有する化粧品。
- [請求項8] 請求項1~4のいずれか1項に記載の分散組成物を含む含有する飼料。
- [請求項9] 請求項1~4のいずれか1項に記載の分散組成物を含む含有する紙。
- [請求項10] 請求項1~4のいずれか1項に記載の分散組成物を含む含有する塗料。
- [請求項11] カルボキシメチル置換度が0.20以上であり、セルロースI型の結晶化度が50%以上であるカルボキシメチルセルロースと、水系媒体とを含む混合物を準備する工程1、及び
工程1で得られた混合物を、回転数8000~15000 rpmで1分間以上攪拌処理し、分散組成物を得る工程2を含む分散組成物の製造方法であって、

前記分散組成物におけるカルボキシメチルセルロースのメディアン径が10.0～150.0 μmである、上記製造方法。

[請求項12] 前記分散組成物を前記カルボキシメチルセルロースの固形分を1% (w/v) とした際の粘度 (6 rpm、25℃) が1000 mPa·s～30000 mPa·sである、請求項11に記載の製造方法。

[請求項13] 前記工程2で攪拌処理をする前のカルボキシメチルセルロースのメディアン径 D_{50A} と、前記工程2で攪拌処理をした後のカルボキシメチルセルロースのメディアン径 D_{50B} とが、

$$90 \leq D_{50B} / D_{50A} \times 100 \leq 110$$

の式を満たす、請求項11または12に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. A23L29/00 (2016.01) i, A23K20/163 (2016.01) i, A61K8/73 (2006.01) i, A61K47/38 (2006.01) i, A61Q19/02 (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)

Int. Cl. A23L29/00, A23K20/163, A61K8/73, A61K47/38, A61Q19/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 10-251119 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 22 September 1998, example 1D (Family: none) | 1, 3, 4, 7 |
| X | JP 10-251301 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 22 September 1998, examples 3, 4, paragraph [0019] (Family: none) | 1-10 11-13 |
| Y | JP 2011-006609 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 13 January 2011, paragraph [0125] (Family: none) | 11-13 |
| X | JP 10-251446 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 22 September 1998, examples 7, 9, paragraph [0059] (Family: none) | 1-10 11-13 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

Date of the actual completion of the international search
11.06.2019

Date of mailing of the international search report
25.06.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019675

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P, X | JP 6337225 B1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-10 |
| P, Y | 06 June 2018, examples 1, 2, paragraphs [0024], [0025] (Family: none) | 11-13 |
| P, X | JP 6351821 B1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-10 |
| P, Y | 04 July 2018, examples 1, 2, paragraphs [0004], [0042] (Family: none) | 11-13 |
| P, X | JP 2018-164443 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-5 |
| P, Y | 25 October 2018, entire text (Family: none) | 11-13 |
| P, X | JP 6442106 B1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-10 |
| P, Y | 19 December 2018, entire text (Family: none) | 11-13 |
| P, X | JP 6505900 B1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-10 |
| P, Y | 24 April 2019, entire text (Family: none) | 11-13 |
| P, X | JP 6505901 B1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-10 |
| P, Y | 24 April 2019, entire text (Family: none) | 11-13 |
| A | JP 11-140793 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-13 |
| | 25 May 1999, entire text (Family: none) | |
| A | WO 2014/087767 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-13 |
| | 12 June 2014, entire text (Family: none) | |
| A | JP 2015-149929 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-13 |
| | 24 August 2015, entire text (Family: none) | |
| A | JP 2015-149930 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-13 |
| | 24 August 2015, entire text (Family: none) | |
| P, A | JP 6417490 B1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) | 1-13 |
| | 07 November 2018, entire text (Family: none) | |

| | | | |
|---|--|--|---------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A23L29/00(2016.01)i, A23K20/163(2016.01)i, A61K8/73(2006.01)i, A61K47/38(2006.01)i, A61Q19/02(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. A23L29/00, A23K20/163, A61K8/73, A61K47/38, A61Q19/02 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | |
| X | JP 10-251119 A (日本製紙株式会社) 1998.09.22, 実施例1D (ファミリーなし) | 1, 3, 4, 7 | |
| X Y | JP 10-251301 A (日本製紙株式会社) 1998.09.22, 実施例3, 4, 段落 [0019] (ファミリーなし) | 1-10 11-13 | |
| Y | JP 2011-006609 A (ダイセル化学工業株式会社) 2011.01.13, 段落 [0125] (ファミリーなし) | 11-13 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 | | <input type="checkbox"/> 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 11.06.2019 | | 国際調査報告の発送日 25.06.2019 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 吉森 晃 | 4N 3633 |
| | | 電話番号 03-3581-1101 内線 | 3488 |

| 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 |
| X Y | JP 10-251446 A (日本製紙株式会社) 1998.09.22, 実施例7, 9、 段落 [0059] (ファミリーなし) | 1-10 11-13 |
| P, X P, Y | JP 6337225 B1 (日本製紙株式会社) 2018.06.06, 実施例1, 2、段 落 [0024], [0025] (ファミリーなし) | 1-10 11-13 |
| P, X P, Y | JP 6351821 B1 (日本製紙株式会社) 2018.07.04, 実施例1, 2、段 落 [0004], [0042] (ファミリーなし) | 1-10 11-13 |
| P, X P, Y | JP 2018-164443 A (日本製紙株式会社) 2018.10.25, 全文 (ファミ リーなし) | 1-5 11-13 |
| P, X P, Y | JP 6442106 B1 (日本製紙株式会社) 2018.12.19, 全文 (ファミリ ーなし) | 1-10 11-13 |
| P, X P, Y | JP 6505900 B1 (日本製紙株式会社) 2019.04.24, 全文 (ファミリ ーなし) | 1-10 11-13 |
| P, X P, Y | JP 6505901 B1 (日本製紙株式会社) 2019.04.24, 全文 (ファミリ ーなし) | 1-10 11-13 |
| A | JP 11-140793 A (日本製紙株式会社) 1999.05.25, 全文 (ファミリ ーなし) | 1-13 |
| A | WO 2014/087767 A1 (日本製紙株式会社) 2014.06.12, 全文 (ファミ リーなし) | 1-13 |
| A | JP 2015-149929 A (日本製紙株式会社) 2015.08.24, 全文 (ファミ リーなし) | 1-13 |
| A | JP 2015-149930 A (日本製紙株式会社) 2015.08.24, 全文 (ファミ リーなし) | 1-13 |
| P, A | JP 6417490 B1 (日本製紙株式会社) 2018.11.07, 全文 (ファミリ ーなし) | 1-13 |