



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0132902
 (43) 공개일자 2018년12월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23L 29/00 (2016.01) *A23L 2/52* (2006.01)
A23L 27/00 (2016.01) *A23L 7/157* (2016.01)
C08B 11/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
A23L 29/035 (2016.08)
A23L 2/52 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7033359
- (22) 출원일자(국제) 2017년05월15일
 심사청구일자 2018년11월16일
- (85) 번역문제출일자 2018년11월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/018252
- (87) 국제공개번호 WO 2017/199924
 국제공개일자 2017년11월23일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2016-097634 2016년05월16일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)

- (71) 출원인
 닛뽀세이시가부시키가이샤
 일본국도쿄도기타구오오지1조메4-1
- (72) 발명자
 가와사키 다쿠후미
 일본 1140002 도쿄도 기타쿠 오지 5조메 21반 1고
 닛뽀세이시가부시키가이샤 내
 나카타니 다케시
 일본 1140002 도쿄도 기타쿠 오지 5조메 21반 1고
 닛뽀세이시가부시키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **식품용 첨가제**

(57) 요약

본 발명은, 가공 식품 등의 식품에 첨가했을 때에, 보수성, 보형성, 분산 안정성 등의 품질 및 물성을 개선할 수 있고, 본래적으로 식품이 갖고 있는 식감, 풍미 등의 특성을 손상하지 않는 식품용 첨가제 및 이를 함유하는 식품을 제공하는 것을 목적으로 한다. 즉, 본 발명은, 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버를 함유하고 있는 식품용 첨가제 및 이것을 포함하는 식품을 제공한다.

(52) CPC특허분류

A23L 27/00 (2016.08)

A23L 7/157 (2016.08)

C08B 11/12 (2013.01)

(72) 발명자

사토 신지

일본 1140002 도쿄도 기타쿠 오지 5초메 21반 1고
닛뽀세이시가부시끼가이샤 내

기무라 고지

일본 1140002 도쿄도 기타쿠 오지 5초메 21반 1고
닛뽀세이시가부시끼가이샤 내

후지이 다케시

일본 1140002 도쿄도 기타쿠 오지 5초메 21반 1고
닛뽀세이시가부시끼가이샤 내

이와호리 후미코

일본 1140002 도쿄도 기타쿠 오지 5초메 21반 1고
닛뽀세이시가부시끼가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2016-155387 2016년08월08일 일본(JP)

JP-P-2016-159517 2016년08월16일 일본(JP)

JP-P-2016-222068 2016년11월15일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버를 함유하는, 식품용 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 글루코스 단위당 카르복시메틸 치환도가 0.01 내지 0.50의 범위 내인, 식품용 첨가제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 수분 함유량이 12질량% 이하이고, 또한 하기 (1) 내지 (5)의 공정에 의해 구해지는 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 CNF 분산 지수가 8,000 이하인, 식품용 첨가제.

공정 (1): 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버에 25℃의 물을 첨가하여 5분간 교반하고, 수득되는 1.0질량%의 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액 1g에, 평균 입자 직경이 0.03 μ m 이상 1 μ m 이하인 유색 안료를 5 내지 20질량% 함유하는 색재(色材)를 첨가하고, 1분간 교반하는 공정;

공정 (2): 상기 공정 (1)에서 수득되는 색재를 함유하는 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액을 2장의 유리판 사이에 끼워, 2장의 유리판 사이에 막 두께가 0.15mm인 막을 형성하는 공정;

공정 (3): 상기 공정 (2)에서 수득되는 막을 현미경(배율: 100배)으로 관찰하는 공정;

공정 (4): 상기 공정 (3)에서 관찰되는 막의 3mm \times 2.3mm의 범위에 존재하는 응집물의 장경(長徑)을 측정하고, 응집물을, 특대: 장경 150 μ m 이상의 응집물, 대: 장경 100 μ m 이상 150 μ m 미만의 응집물, 중: 장경 50 μ m 이상 100 μ m 미만의 응집물, 소: 장경 20 μ m 이상 50 μ m 미만의 응집물로 분류하는 공정; 및

공정 (5): 상기 공정 (4)에서 분류한 각 응집물의 개수를, 하기 식에 대입함으로써 CNF 분산 지수를 산출하는 공정;

CNF 분산 지수=(특대의 응집물의 개수 \times 512 + 대의 응집물의 개수 \times 64 + 중의 응집물의 개수 \times 8 + 소의 응집물의 개수 \times 1) \div 2.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 수분 함유량이 12질량%를 초과하고 있고, 또한 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의, 하기 (1') 내지 (5)의 공정에 의해 구해지는 CNF 분산 지수가 8,000 이하인, 식품용 첨가제.

공정 (1'): 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 수분 함유량을 조정하고, 수득되는 1.0질량%의 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액 1g에, 평균 입자 직경이 0.03 μ m 이상 1 μ m 이하인 유색 안료를 5 내지 20질량% 함유하는 색재를 첨가하고, 1분간 교반하는 공정;

공정 (2): 상기 공정 (1')에서 수득되는 색재를 함유하는 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액을 2장의 유리판 사이에 끼워, 2장의 유리판 사이에 막 두께가 0.15mm인 막을 형성하는 공정;

공정 (3): 상기 공정 (2)에서 수득되는 막을 현미경(배율: 100배)으로 관찰하는 공정;

공정 (4): 상기 공정 (3)에서 관찰되는 막의 3mm \times 2.3mm의 범위에 존재하는 응집물의 장경을 측정하고, 응집물을, 특대: 장경 150 μ m 이상의 응집물, 대: 장경 100 μ m 이상 150 μ m 미만의 응집물, 중: 장경 50 μ m 이상 100 μ m 미만의 응집물, 소: 장경 20 μ m 이상 50 μ m 미만의 응집물로 분류하는 공정; 및

공정 (5): 상기 공정 (4)에서 분류한 각 크기의 응집물의 개수를 세고, 하기 식에 대입함으로써 CNF 분산 지수를 산출하는 공정;

CNF 분산 지수=(특대의 응집물의 개수 \times 512 + 대의 응집물의 개수 \times 64 + 중의 응집물의 개수 \times 8 + 소의 응집물

의 개수×1)÷2.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 식품용 첨가제를 함유하는, 양념장 식품.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 식품용 첨가제를 함유하는, 튀김 식품.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 식품용 첨가제를 함유하는, 분산계 음료.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 식품용 첨가제를 함유하는, 곡물 가루 가공 식품.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 식품용 첨가제에 관한 것이며, 구체적으로는, 가공 식품 등의 식품에 보형성(保形性), 보수성(保水性) 및 분산 안정성 등의 품질 및 물성을 개선 또는 부여할 수 있는 식품용 첨가제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 햄버거, 만두 등의 축육계(蓄肉系) 식품, 어묵 등의 수산 반죽 제품, 마들렌, 도넛, 일본식 과자 등의 생과자 및 구운과자, 젤리, 푸딩 등의 겔상 식품 등의 가공 식품에는 다양한 식품용 첨가제가 사용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 내지 11). 식품용 첨가제를 사용함으로써 가공 식품에 보수성, 보형성, 분산 안정성 등의 특성이 부여된다.

[0003] 특허문헌 1에는, 평균 입자 직경이 5 내지 40 μ m이 되도록 미세 가공한 비지를 다짐육 가공 식품 원료로서 사용함으로써, 다짐육 가공 식품의 소성 후의 수율 향상이나, 동결 해동시의 드립 방지 효과, 고기 입자감을 잃지 않고 소프트하고 주시(juicy)한 식감을 얻을 수 있는 것이 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 민스상(minced)의 축육 또는 어육 가공 식품 원료에 젤란검 분쇄물 및 물을 직접 첨가하여 혼합하여 얻어지는 축육 또는 어육 가공 식품은, 냉동 처리, 레토르트 살균 처리 등의 처리에 의한 형(型) 붕괴, 볼륨의 감소가 억제되어, 풍미, 주시감 등의 식감이 손상되지 않는 것이 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에는, 육류, 야채류, 조미료류 등의 식품 재료와, 젤라틴, 콜라겐 파우더 등의 졸·겔화제를 포함하는 속재료를 외포재 내에 내포하여 가열하여 고기만두 등의 가공 식품을 제조하는 방법이 개시되어 있고, 이러한 방법에 의해, 속재료가 헨들링 가능한 보형성을 갖고, 상온을 초과하면 졸화되어 유동성을 회복하는 것이 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 4에는, 평균 분자량 1,000 내지 5,000의 저분자 콜라겐 펩티드를, 밀가루 또는 쌀가루를 사용한 마들렌 케이크의 재료 전량에 대하여 0.5중량% 내지 2.0중량% 첨가함으로써, 씹는맛, 감칠맛 등의 식감 개량, 수분 변화 억제 등의 품질 개량 효과를 부여하는 방법이 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 5에는, 유지(油脂), 효소 처리 난황, 메틸셀룰로오스, 물을 함유하는 산성 수중유형 유화물을 배합하여 이루어지는 튀김 식품이 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 6에는, 2% 수용액 점도가 100 내지 20,000mPa·s이고, 또한 에테르화도가 0.3 내지 2.2인 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염으로 이루어진 호료(糊料)를 함유하는 식용 양념장은, 경시적 변화가 없고 광택, 투명성, 텍스처로피성 및 점도가 우수한 것이 개시되어 있다.

[0009] 특허문헌 7에는, 물, 간장, 이성화당(異性化糖) 등의 액체 원료에, 0.5중량% 이상의 분말 셀룰로오스와 천연 검(gum)류, 천연 전분, 화공 전분 등의 증점제를 첨가하고, 교반, 증점시킴으로써 얻어지는 조미 조성물이, 식품 소재 등에 도포되었을 때에 양념장 떨어짐이 적은 코팅용 양념장으로서 유용한 것이 개시되어 있다.

[0010] 특허문헌 8에는, 육류를 찌고나서 유지를 10중량% 이상 함유하는 양념장을 부착시켜 숯불에서 구울 때에, 양념

장의 점도 조절제로서 증점 다당류, 겔화제, 전분을 첨가함으로써, 양념장의 점도를 높여 육류에 충분히 부착되게 하는 것이 개시되어 있다.

- [0011] 특허문헌 9에는, 글루코스 단위당 카르복시메틸 치환도가 0.01 내지 0.40이고, 또한 셀룰로오스 I형의 결정화도가 40% 이상 88% 미만인 카르복시메틸셀룰로오스 또는 이의 염인, 식품용 분산 안정제가 개시되어 있다.
- [0012] 특허문헌 10에는, 점탄성을 갖는 식품(예를 들면, 젤리, 면류)의 강도를 높이는 방법으로서, 평균 섬유 직경이 100nm 미만이고, 또한 평균 섬유 직경에 대한 평균 섬유 길이의 비가 2,000 이상인 셀룰로오스 나노파이버를 포함하는 식품이 개시되어 있다.
- [0013] 특허문헌 11에는, 바이오 나노파이버를 곡물 가루 함유 반죽에 배합하는 공정을 포함하는, 강도를 높인 곡물 가루 함유 반죽의 제조방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2002-204675호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2007-222041호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 특개2001-128650호
- (특허문헌 0004) 특허공보 제5203336호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 특개2001-037425호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 특개평7-194335호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 특개평6-141815호
- (특허문헌 0008) 특허공보 제5666736호
- (특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 특개2015-149929호
- (특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 특개2013-236585호
- (특허문헌 0011) 일본 공개특허공보 특개2016-027795호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 그러나, 특허문헌 2의 방법에서는, 어육 가공 식품의 보형성 및 보수성을 충분히 부여하기 위해 젤란검 분쇄물 및 물이 다량 첨가되는 경우가 많고, 그 결과, 어육 가공 식품의 먹었을 때의 끈적임 및 식감이 나빠지는 등의 문제가 발생할 우려가 있었다. 조립 햄버거, 미트볼 등의 소스계 축육 가공 식품이 레토르트 식품, 냉동 식품 일 경우, 조리시의 가열 시간의 길이에 따라 고기 특유의 짐승 냄새가 강해지는 문제도 있었다.
- [0016] 특허문헌 1의 방법에서는, 비지 등의 섬유상 물질이 다짐육 가공 식품의 보형성을 효과적으로 향상시킬 수 있지만, 이의 섬유 사이즈가 크면 다짐육 가공 식품을 먹었을 때의 퍼석퍼석함 및 섬유감이 남는 등의 문제가 있었다.
- [0017] 특허문헌 3의 방법에서는, 속재료와 외포재의 가열 공정 중에 속재료에 포함되는 물의 분자 운동이 활발해지기 때문에, 속재료로부터 수분이 빠지기 쉽고, 형태가 흐트러지기 쉬워지는 문제가 있었다.
- [0018] 특허문헌 4 및 5의 방법에서는, 마들렌 케이크 및 튀김 식품의 품질을 충분히 향상시킬 수 없는 우려가 있었다. 특허문헌 6 내지 9의 방법에서는, 양념장의 코팅성 및 음료의 분산 안정화가 충분히 달성되지 않을 우려가 있었다.
- [0019] 특허문헌 10 및 11의 방법에서는, 대상 식품이 곡물 가루를 원료로 하는 가공 식품(면류 등) 등 특정한 가공 식품에 한정되어 있으며, 다양한 가공 식품의 품질을 향상시킬 수 있는 셀룰로오스 나노파이버의 물성에

대해서는, 충분히 검토되어 있다고는 할 수 없었다.

[0020] 따라서, 본 발명은 가공 식품 등의 식품에 첨가했을 때에, 보수성, 보형성, 분산 안정성 등의 품질 및 물성을 개선할 수 있고, 본래적으로 식품이 갖고 있는 식감, 풍미 등의 특성을 손상시키지 않는 식품용 첨가제, 및 이를 함유하는 식품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0021] 상기 과제는 이하의 [1] 내지 [8]을 포함하는 수단에 의해 해결된다.
- [0022] [1] 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버를 함유하는, 식품용 첨가제.
- [0023] [2] 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 글루코스 단위당 카르복시메틸 치환도가 0.01 내지 0.50의 범위 내인, [1]에 기재된 식품용 첨가제.
- [0024] [3] 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 수분 함유량이 12질량% 이하이고, 또한 하기 (1) 내지 (5)의 공정에 의해 구해지는 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 CNF 분산 지수가 8,000 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 식품용 첨가제.
- [0025] 공정 (1): 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버에 25℃의 물을 첨가하여 5분간 교반하고, 수득되는 1.0질량%의 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액 1g에, 평균 입자 직경이 0.03 μ m 이상 1 μ m 이하인 유색 안료를 5 내지 20질량% 함유하는 색재(色材)를 첨가하고, 1분간 교반하는 공정;
- [0026] 공정 (2): 상기 공정 (1)에서 수득되는 색재를 함유하는 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액을 2장의 유리판 사이에 끼워, 2장의 유리판의 사이에 막 두께가 0.15mm인 막을 형성하는 공정;
- [0027] 공정 (3): 상기 공정 (2)에서 수득되는 막을 현미경(배율: 100배)으로 관찰하는 공정;
- [0028] 공정 (4): 상기 공정 (3)에서 관찰되는 막의 3mm \times 2.3mm의 범위에 존재하는 응집물의 장경(長徑)을 측정하고, 응집물을, 특대: 장경 150 μ m 이상의 응집물, 대: 장경 100 μ m 이상 150 μ m 미만의 응집물, 중: 장경 50 μ m 이상 100 μ m 미만의 응집물, 소: 장경 20 μ m 이상 50 μ m 미만의 응집물로 분류하는 공정; 및
- [0029] 공정 (5): 상기 공정 (4)에서 분류한 각 응집물의 개수를, 하기 식에 대입함으로써 CNF 분산 지수를 산출하는 공정;
- [0030] CNF 분산 지수=(특대의 응집물의 개수 \times 512 + 대의 응집물의 개수 \times 64 + 중의 응집물의 개수 \times 8 + 소의 응집물의 개수 \times 1) \div 2.
- [0031] [4] 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 수분 함유량이 12질량%를 초과하고 있고, 또한 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의, 하기 (1') 내지 (5)의 공정에 의해 구해지는 CNF 분산 지수가 8,000 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 식품용 첨가제.
- [0032] 공정 (1'): 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 수분 함유량을 조정하고, 수득되는 1.0질량%의 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액 1g에, 평균 입자 직경이 0.03 μ m 이상 1 μ m 이하인 유색 안료를 5 내지 20질량% 함유하는 색재를 첨가하고, 1분간 교반하는 공정;
- [0033] 공정 (2): 상기 공정 (1')에서 수득되는 색재를 함유하는 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액을 2장의 유리판 사이에 끼워, 2장의 유리판 사이에 막 두께가 0.15mm인 막을 형성하는 공정;
- [0034] 공정 (3): 상기 공정 (2)에서 수득되는 막을 현미경(배율: 100배)으로 관찰하는 공정;
- [0035] 공정 (4): 상기 공정 (3)에서 관찰되는 막의 3mm \times 2.3mm의 범위에 존재하는 응집물의 장경을 측정하고, 응집물을, 특대: 장경 150 μ m 이상의 응집물, 대: 장경 100 μ m 이상 150 μ m 미만의 응집물, 중: 장경 50 μ m 이상 100 μ m 미만의 응집물, 소: 장경 20 μ m 이상 50 μ m 미만의 응집물로 분류하는 공정; 및
- [0036] 공정 (5): 상기 공정 (4)에서 분류한 각 크기의 응집물의 개수를 세고, 하기 식에 대입함으로써 CNF 분산 지수를 산출하는 공정;
- [0037] CNF 분산 지수=(특대의 응집물의 개수 \times 512 + 대의 응집물의 개수 \times 64 + 중의 응집물의 개수 \times 8 + 소의 응집물의 개수 \times 1) \div 2.
- [0038] [5] [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 식품용 첨가제를 함유하는, 양념장 식품.

- [0039] [6] [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 식품용 첨가제를 함유하는, 튀김 식품.
- [0040] [7] [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 식품용 첨가제를 함유하는, 분산계 음료.
- [0041] [8] [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 식품용 첨가제를 함유하는, 곡물 가루 가공 식품.

발명의 효과

[0042] 본 발명에 의하면, 가공 식품 등의 식품에 첨가했을 때에, 보수성, 보형성, 분산 안정성 등의 품질 및 물성을 개선할 수 있고, 본래적으로 식품이 갖고 있는 식감, 풍미를 손상시키지 않는 식품용 첨가제, 및 이를 함유하는 식품을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태를 설명한다. 다만, 본 발명은 이하에 개시하는 실시형태 및 예시물에 한정되지 않고, 본 발명의 청구범위 및 이의 균등한 범위를 일탈하지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.

[0044] [1. 식품용 첨가제]

[0045] 본 발명의 식품용 첨가제는 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버(이하, 「음이온 변성 CNF」라고 하는 경우가 있음)를 함유한다. 이로써, 본래적으로 가공 식품 등의 식품이 갖고 있는 식감, 풍미 등의 특성을 손상시키지 않고, 보수성, 보형성, 분산 안정성 등의 품질 및 물성을 개선 또는 부여할 수 있다.

[0046] 음이온 변성 CNF를 식품에 첨가하면 우수한 효과가 발휘되는 이유는 명확하지는 않지만, 이하와 같다. 첫째로, 카르복시메틸기를 갖고 있는 음이온 변성 CNF는 보수성이 높은 점, 섬유인 점(결정성을 갖고 있는 점)으로부터, 음이온 변성 CNF가 첨가된 식품은 보수성, 보형성이 우수하다고 추측된다. 둘째로, 음이온 변성 CNF는 물에 분산된 상태에서는 예사성(曳絲性)이 없고 고점성이 되는 점, 셀룰로오스가 무미 무취인 점으로부터, 음이온 변성 CNF가 식품에 첨가되었을 때에 그 식품의 분산 안정성을 향상시킬 수 있고, 본래적으로 식품이 갖고 있는 식감, 풍미 등의 특성이 손상되는 경우가 없다고 추측된다.

[0047] (음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버(음이온 변성 CNF))

[0048] 본 명세서에서 음이온 변성 CNF란, 셀룰로오스에 음이온성 관능기가 도입된 구조를 갖는 나노 스케일의 섬유상 체이다. 음이온성 관능기는 통상, 셀룰로오스를 구성하는 글루코스 단위가 갖는 적어도 1개의 하이드록시기에 도입된다. 음이온성 관능기란, 수중에서 음이온의 형태를 취하는 관능기를 의미하고, 카르복실기, 카르복시메틸기, 설펜기, 인산에스테르기, 니트로기가 예시된다. 이들 중, 카르복실기, 카르복시메틸기, 인산에스테르기가 바람직하고, 카르복실기, 카르복시메틸기가 보다 바람직하고, 카르복시메틸기가 더욱 바람직하다. 음이온 변성 CNF는 통상, 섬유 폭이 4 내지 500nm이고, 중형비가 20 이상인 미세 섬유이다. 평균 섬유 길이 및 평균 섬유 직경은, 전계 방출형 주사 전자 현미경의 관찰상 중에서 랜덤으로 선택한 200개의 섬유의 섬유 길이 및 섬유 직경의 평균값으로서 산출될 수 있다. 중형비는 평균 섬유 길이의 평균 섬유 직경에 대한 비의 값으로서 산출될 수 있다.

[0049] <음이온 변성 CNF의 제조방법>

[0050] 음이온 변성 CNF의 제조방법으로서, 예를 들면, 음이온기를 셀룰로오스 원료에 도입하는 음이온 변성 처리, 및 필요에 따라 행하는 해섬(解纖) 처리를 포함하는 방법을 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 음이온 변성 처리를 거친 셀룰로오스를 음이온 변성 셀룰로오스라고 한다.

[0051] (셀룰로오스 원료)

[0052] 셀룰로오스 원료로서는, 예를 들면, 식물성 재료(예를 들면, 목재, 대나무, 마, 황마, 케나프, 농지 잔폐물, 섬유, 펄프(침엽수 미표백 크라프트 펄프(NUKP), 침엽수 표백 크라프트 펄프(NBKP), 활엽수 미표백 크라프트 펄프(LUKP), 활엽수 표백 크라프트 펄프(LBKP), 침엽수 미표백 설파이트 펄프(NUSP), 침엽수 표백 설파이트 펄프(NBSP), 열기계 펄프(TMP), 재생 펄프, 폐지 등), 동물성 재료(예를 들면 멧게류), 해조류, 미생물(예를 들면 아세트산균(아세트박터)), 미생물 생산물 등을 기원으로 하는 것을 들 수 있고, 이들 모두 사용할 수 있다. 바람직하게는 식물 또는 미생물 유래의 셀룰로오스 섬유이고, 보다 바람직하게는 식물 유래의 셀룰로오스 섬유이다. 셀룰로오스 원료는 상기 중 어느 하나를 고압 호모지나이저(homogenizer), 분쇄기 등의 기기로 분쇄한 분말 셀룰로오스, 이들을 산 가수분해 등의 화학 처리에 의해 정제된 미결정(微結晶) 셀룰로오스 분말, 고속 회전

식, 콜로이드 밀식, 고압식, 롤 밀식, 초음파식 등의 분산 장치나, 습식의 고압 또는 초고압 호모지나이저 등으로 미세화한 미세화 셀룰로오스 분말이라도 좋다. 양산화 및 비용 관점에서는, 바람직하게는 분말 셀룰로오스, 미결정 셀룰로오스 분말, 또는 크라프트 펄프, 설피아이트 펄프 등의 화학 펄프가 바람직하고, 화학 펄프에 표백 처리를 실시하여 리그닌이 제거되어 있는 표백된 펄프가 바람직하다. 표백된 펄프로서는, 예를 들면, 백색도 (ISO 2470)가 80% 이상인 표백된 크라프트 펄프 또는 표백된 설피아이트 펄프를 사용할 수 있다.

[0053] 표백 처리 방법으로서, 염소 처리(C), 이산화염소 표백(D), 알칼리 추출(E), 차아염소산염 표백(H), 과산화수소 표백(P), 알칼리성 과산화수소 처리단(Ep), 알칼리성 과산화수소·산소 처리단(Eop), 오존 처리(Z), 킬레이트 처리(Q) 등을 조합하여 행할 수 있다. 예를 들면, C/D-E-H-D, Z-E-D-P, Z/D-Ep-D, Z/D-Ep-D-P, D-Ep-D, D-Ep-D-P, D-Ep-P-D, Z-Eop-D-D, Z/D-Eop-D, Z/D-Eop-D-E-D 등의 시퀀스로 행할 수 있다. 시퀀스 중의 「/」은 「/」의 전후 처리를 세정 없이 연속적으로 행하는 것을 의미한다.

[0054] 셀룰로오스 원료에 음이온성 관능기를 도입하여 음이온성 셀룰로오스를 취득하는 처리로서, 예를 들면, 카르복시메틸기를 도입하는 처리(카르복시메틸화), 카르복실기를 도입하는 처리(카르복실화), 인산에스테르를 도입하는 처리(인산에스테르화)를 들 수 있지만, 카르복시메틸화가 바람직하다.

[0055] (카르복시메틸화)

[0056] 카르복시메틸화란, 셀룰로오스 원료를 머서화제에 의해 머서화 처리한 후, 카르복시메틸화제와 반응시키는 처리이다.

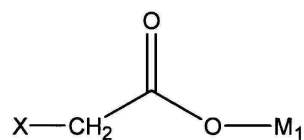
[0057] 머서화 처리는 통상, 셀룰로오스계 원료, 용매, 및 머서화제를 혼합하여 행할 수 있다.

[0058] 용매는 물 및/또는 저급 알코올인 것이 바람직하고, 물인 것이 보다 바람직하다. 용매의 사용량은 질량 환산으로, 셀룰로오스 원료의 3 내지 20배인 것이 바람직하다. 카르복시메틸화는 통상, 셀룰로오스 원료를 용매에 용해시켜서 행한다. 용매의 사용량은 질량 환산으로, 셀룰로오스 원료의 3 내지 20배가 바람직하다. 용매로서는 예를 들면, 물 및/또는 저급 알코올을 들 수 있다. 저급 알코올로서는, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올, 제3급 부틸알코올을 들 수 있다. 저급 알코올은 1종 단독이라도 좋고, 2종 이상의 혼합 매체라도 좋다. 용매가 저급 알코올을 포함하는 경우의 저급 알코올의 혼합 비율은 통상 60 내지 95질량%이다.

[0059] 머서화제로서는 알칼리 금속의 수산화물이 바람직하고, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이 보다 바람직하다. 머서화제의 사용량은 물 환산으로, 셀룰로오스계 원료의 무수 글루코스 잔기당 0.5 내지 20배가 바람직하다. 머서화 처리의 반응 온도는 통상, 0 내지 70℃, 바람직하게는 10 내지 60℃이다. 머서화 처리의 반응 시간은 통상, 15분 내지 8시간, 바람직하게는 30분 내지 7시간이다. 머서화 처리는 교반 하에서 행하여도 좋다.

[0060] 머서화 처리 후, 카르복시메틸화제를 반응계에 첨가하여 셀룰로오스에 카르복시메틸기를 도입하여, 카르복시메틸화 셀룰로오스를 취득한다. 카르복시메틸화제로서는 화학식 1로 표시되는 화합물이 바람직하고, 모노클로로아세트산, 모노클로로아세트산나트륨이 보다 바람직하다.

화학식 1



[0061] (화학식 1 중, X는 할로젠 원자를 나타내고, M₁은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타낸다)

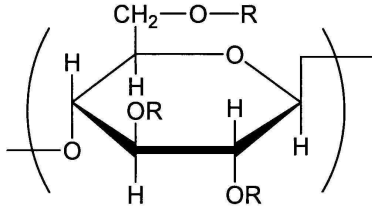
[0062] 화학식 1 중의 X로서 표시되는 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 그 중에서도 염소 원자가 바람직하다.

[0063] 화학식 1 중의 M₁로서 표시되는 알칼리 금속으로서, 예를 들면, 나트륨, 칼륨을 들 수 있다. 그 중에서도 나트륨이 바람직하다.

[0064] 카르복시메틸화제의 첨가량은 물 환산으로, 셀룰로오스 원료의 글루코스 잔기당 0.05 내지 10.0배 물이 바람직

하다. 카르복시메틸화 반응의 반응 온도는 통상, 30 내지 90℃, 바람직하게는 40 내지 80℃이다. 반응 시간은 통상, 30분 내지 10시간, 바람직하게는 1시간 내지 4시간이다. 이렇게 하여 카르복시메틸화 셀룰로오스가 제조된다. 카르복시메틸화 셀룰로오스의 부분 구조를 하기 화학식 2로 나타낸다.

화학식 2

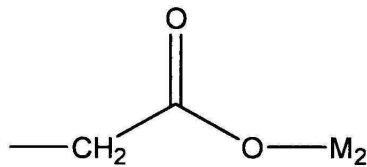


[0066]

(화학식 2 중, R은 각각 독립적으로 수소 원자, 알칼리 금속 또는 화학식 3으로 표시되는 기를 나타낸다)

[0067]

화학식 3



[0068]

(화학식 3 중, M₂는 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타낸다)

[0069]

화학식 2 중의 R, 화학식 3 중의 M₂로서 표시되는 알칼리 금속으로서는, 예를 들면, 나트륨, 칼륨을 들 수 있다. 그 중에서도 나트륨이 바람직하다.

[0070]

카르복시메틸화 후의 반응 생성물은 그대로 카르복시메틸화 셀룰로오스(염형)일 수 있다. 또한, 상기 생성물을 더욱 탈염 처리에 제공하여 수득되는 카르복시메틸화 셀룰로오스(산형)일 수 있다. 탈염은 후술하는 해섬 전 및 후 중 어느 한쪽의 시점에서 행하여도 좋다. 탈염은, 반응 생성물(염형)에 포함되는 염(예를 들면, 나트륨 염)을 프로톤으로 치환하여 산형으로 하는 것을 의미한다. 에테르화(예를 들면, 카르복실화) 후의 탈염 방법으로서 예를 들면, 변성 셀룰로오스 또는 변성 셀룰로오스 나노파이버를 양이온 교환 수지와 접촉시키는 방법을 들 수 있다. 양이온 교환 수지는 반대 이온이 H⁺인 한, 강산성 이온 교환 수지 및 약산성 이온 교환 수지 모두를 사용할 수 있다. 변성 셀룰로오스를 양이온 교환 수지와 접촉시킬 때의 양자의 비율은 특별히 한정되지 않고, 당업자라면 프로톤 치환을 효율적으로 행한다는 관점에서 적절히 설정할 수 있다. 일례를 들면, 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액에 대하여, 양이온 교환 수지 첨가 후의 분산액의 pH가, 바람직하게는 2 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 5가 되도록 비율을 조정할 수 있다. 접촉 후의 양이온 교환 수지의 회수는 흡인 여과 등의 통상적인 방법에 의해 행하면 좋다.

[0071]

카르복시메틸화 셀룰로오스 등의 음이온 변성 셀룰로오스는, 물에 분산되었을 때에도 섬유상의 형상의 적어도 일부가 유지되는 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서 이러한 음이온 변성 셀룰로오스를, 음이온 변성 셀룰로오스 섬유(예를 들면, 카르복시메틸화 셀룰로오스)라고 한다. 음이온 변성 셀룰로오스 섬유는, 물에 용해되어 점성을 부여하는 수용성 고분자의 1종인 카르복시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 분말과는 구별된다. 음이온 변성 셀룰로오스 섬유의 수분산액을 전자현미경으로 관찰하면, 섬유상의 물질을 관찰할 수 있다. 한편, 수용성 고분자의 1종인 카르복시메틸셀룰로오스의 수분산액을 관찰하여도, 섬유상의 물질을 관찰되지 않는다. 또한, 음이온 변성 셀룰로오스 섬유를 X선 회절로 측정했을 때에, 셀룰로오스 I형 결정의 피크를 관측할 수 있지만, 수용성 고분자인 카르복시메틸셀룰로오스 분말을 마찬가지로 측정했을 때는 셀룰로오스 I형 결정은 보이지 않는다.

[0072]

카르복시메틸화 셀룰로오스는, 글루코스 단위당 카르복시메틸 치환도가 0.01 내지 0.50의 범위 내인 것이 바람

[0073]

직하고, 0.10 내지 0.30의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 카르복시메틸 치환도란, 카르복시메틸기의 글루코스 단위당 평균 수를 의미한다. 카르복시메틸 치환도가 너무 크면, 결정성(결정화도)이 저하되기 때문에, 식품에 있어서 충분한 보형성이 발생되지 않는 동시에, 물에 대한 용해성이 높아지기 때문에, 식감이 악화(예를 들면, 달라붙는감이 발생)될 우려가 있다. 한편, 카르복시메틸 치환도가 작으면(친수기가 적으면) 식품에서의 보수성이 저하되기 때문에, 촉촉한감 등 식품 본래의 특성이 손상될 우려가 있다. 카르복시메틸화 셀룰로오스의 카르복시메틸 치환도와, 이러한 카르복시메틸화 셀룰로오스에 유래하는 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노파이버의 카르복시메틸 치환도는, 통상은 동일한 값이다.

[0074] 글루코스 단위당 카르복시메틸 치환도는 하기의 방법으로 산출할 수 있다. 카르복시메틸화 셀룰로오스(절건(絶乾)) 약 2.0g을 정칭(精秤)하여, 300mL의 마개 달린 삼각 플라스크에 넣는다. 질산 메탄올 1,000mL에 특급 농 질산 100mL를 첨가한 액 100mL를 첨가하고, 3시간 진탕하여, 염형 카르복시메틸화 셀룰로오스(이하, 「염형 CM화 셀룰로오스」라고도 함)를 산형 카르복시메틸화 셀룰로오스(이하, 「H형 CM화 셀룰로오스」라고도 함)로 한다. H형 CM화 셀룰로오스(절건)를 1.5 내지 2.0g 정칭하고, 300mL의 마개 달린 삼각 플라스크에 넣는다. 80% 메탄올 15mL로 H형 CM화 셀룰로오스를 습윤시키고, 0.1N의 NaOH를 100mL 첨가하여, 실온에서 3시간 진탕한다. 지시약으로서 페놀프탈레인을 사용하여, 0.1N의 H₂SO₄로 과잉의 NaOH를 역적정하고, 다음 식에 의해 카르복시메틸 치환도(DS)를 산출할 수 있다:

[0075]
$$A = [(100 \times F - (0.1N \text{의 } H_2SO_4(mL)) \times F') \times 0.1] / (\text{H형 CM화 셀룰로오스의 절건 질량}(g))$$

[0076]
$$DS = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

[0077] A: H형 CM화 셀룰로오스 1g의 중화에 필요한 1N의 NaOH의 양(mL)

[0078] F': 0.1N의 H₂SO₄의 액터

[0079] F: 0.1N의 NaOH의 액터

[0080] 카르복시메틸화 셀룰로오스의 셀룰로오스 결정 I형의 결정화도는, 바람직하게는 60% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상이다. 카르복시메틸화 셀룰로오스의 셀룰로오스 결정 II형의 결정화도의 셀룰로오스 I형의 결정화도에 대한 비율은, 바람직하게는 10 내지 50%, 보다 바람직하게는 20 내지 50% 이상이다. 즉, 카르복시메틸화 셀룰로오스의 셀룰로오스 결정 I형의 결정화도가 60% 이상이며 또한 셀룰로오스 결정 II형의 결정화도의 셀룰로오스 결정 I형의 결정화도에 대한 비율이 10 내지 50%인 것이 바람직하고, 셀룰로오스 결정 I형이 70% 이상이며 또한 셀룰로오스 결정 II형의 결정화도의 셀룰로오스 결정 I형의 결정화도에 대한 비율이 20 내지 50%인 것이 더욱 바람직하다. 카르복시메틸화 셀룰로오스의 결정화도와, 이러한 카르복시메틸화 셀룰로오스에 유래하는 카르복시메틸화된 셀룰로오스 나노파이버의 결정화도는, 통상은 동일한 값이다.

[0081] 셀룰로오스 I형 결정의 결정화도, 및 I형 결정과 II형 결정의 비는, 광각 X선 회절법에 의한 측정에서 얻어지는 그래프의 회절각 2θ의 피크로부터 산출할 수 있다. 순서는 다음과 같다. 우선, 측정 대상인 셀룰로오스를 액체 질소로 동결시키고, 이것을 압축하여 정제 펠렛을 작성한다. 그 후, 이 정제 펠렛의 X선 회절을, 시판의 X선 회절 측정 장치(예를 들면, LabX XRD-6000, 시마즈세이사쿠쇼 제조)를 사용하여 측정한다. 그리고, 측정 결과 얻어진 그래프를, 그래프 해석 소프트웨어 PeakFit(Hulinks사 제조)에 의해 피크 분리하여, 하기의 회절 각도를 기준으로 하여 I형 결정과 II형 결정, 비결정 성분을 판별한다. 셀룰로오스 결정 I형의 결정화도에 대한 셀룰로오스 결정 II형의 결정화도의 비율은, 상기 피크의 면적비로부터 산출된다.

[0082] I형 결정: 2θ=14.7° , 16.5° , 22.5°

[0083] II형 결정: 2θ=12.3° , 20.2° , 21.9°

[0084] 비결정 성분: 2θ=18°

[0085] 셀룰로오스 I형 결정의 결정화도는, 회절각 18°의 회절 강도(I_a)와 회절각 22.5°의 회절 강도(I_c)의 값을, Segal법에 기초한 하기 식에 대입함으로써 산출하였다.

[0086]
$$I \text{형 결정의 결정화도} = (I_c - I_a) / I_c \times 100$$

[0087] (해설)

[0088] 셀룰로오스 원료로부터의 음이온 변성 CNF의 제조시에는 통상, 해섬(나노 해섬) 처리를 행한다. 해섬 처리의

시기는 특별히 한정되지 않고, 변성 처리 전후 중 어느 한쪽 또는 양쪽이면 좋지만, 적어도 변성 처리 후에 행하는 것이 바람직하다. 이로써, 변성 처리 전의 해섬 처리에 필요한 에너지보다도 적은 에너지로 해섬 처리를 실시할 수 있다. 해섬 처리의 회수는 특별히 한정되지 않고, 1회라도 좋고, 복수회라도 좋다. 상기 탈염 처리를 행할 경우, 탈염 처리의 시기는 탈염 처리 전후 중 어느 한쪽 또는 양쪽이라도 좋다.

[0089] 해섬 처리로서는, 예를 들면, 음이온 변성 셀룰로오스를 충분히 수세(水洗) 후, 고속 전단 믹서, 고압 호모지나이저 등의 해섬 장치를 사용하는 처리를 들 수 있다. 해섬 장치는 특별히 한정되지 않지만, 고속 회전식, 콜로이드 밀식, 고압식, 롤 밀식, 초음파식 등의 장치를 사용할 수 있다. 이들 장치는 단독으로 사용하여도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용하여도 좋다. 해섬시에는 음이온 변성 셀룰로오스에(통상은 음이온 변성 셀룰로오스의 수분산체에) 강력한 전단력을 인가하는 것이 바람직하다. 이로써 효율적으로 해섬할 수 있다. 고압 호모지나이저를 사용할 경우, 인가하는 압력은 50MPa 이상이 바람직하고, 100MPa 이상이 보다 바람직하고, 140MPa 이상이 더욱 바람직하다. 상기 압력의 습식의 고압 또는 초고압 호모지나이저로 처리하면, 카르복시메틸화 셀룰로오스의 단섬유화가 효율적으로 진행되고, 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노파이버를 효율적으로 수득할 수 있다. 고속 전단 믹서를 사용할 경우, 전단 속도는 $1,000\text{sec}^{-1}$ 이상이 바람직하다. 전단 속도가 $1,000\text{sec}^{-1}$ 이상이면, 응집 구조가 적고, 균일한 음이온 변성 CNF를 수득할 수 있다. 음이온 변성 셀룰로오스는 분산액(통상은 수분산액)으로서 해섬 처리에 제공한다. 분산액 중의 음이온 변성 셀룰로오스의 농도가 높으면, 해섬 처리 도중에 점도가 과도하게 증대하여 균일하게 해섬할 수 없는 경우가 있다. 따라서, 카르복시메틸화 셀룰로오스 등의 음이온 변성 셀룰로오스의 농도는, 카르복시메틸화 셀룰로오스의 처리 조건에 따라 적절히 설정할 필요가 있고, 일례를 들면, 0.3 내지 50%(w/v)이고, 0.5 내지 10%(w/v)가 바람직하고, 1.0 내지 5%(w/v)가 보다 바람직하다.

[0090] 해섬 처리는 통상, 셀룰로오스계 원료의 분산액, 또는 음이온 변성 셀룰로오스의 분산액 중에서 행한다. 분산액은 통상, 수분산액 등의 수계 분산액이다. 분산체의 조제에 앞서, 필요에 따라 예비 처리를 실시하여도 좋다. 예비 처리로서는 혼합, 교반, 유화, 분산을 들 수 있고, 고속 전단 믹서 등의 공지된 장치를 사용하여 행하면 좋다.

[0091] 해섬 처리를 분산체에 대하여 행할 경우, 분산액에서 차지하는 셀룰로오스계 원료 또는 음이온 변성 셀룰로오스의 고형분 농도는, 하한은 통상은 0.1질량%, 바람직하게는 0.2질량%, 보다 바람직하게는 0.3질량%이다. 이로써, 처리하는 셀룰로오스계 원료 또는 음이온 변성 셀룰로오스의 양에 대하여 액량이 적당량이 되어 효율적이다. 상한은 통상 10질량%이고, 바람직하게는 6질량%이다. 이로써, 유동성을 유지할 수 있다.

[0092] (그 밖의 처리)

[0093] 셀룰로오스 원료로 셀룰로오스 섬유를 제조할 때에는, 해섬 처리 이외의 처리를 행하여도 좋다. 다른 처리로서는 예를 들면, 여과 처리(통상, 해섬 처리 후), 단섬유화 처리를 들 수 있다. 단섬유화 처리로서는 예를 들면, 자외선 조사 처리, 산화 분해 처리, 가수분해 처리, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 들 수 있다.

[0094] (형태)

[0095] 음이온 변성 CNF의 양태는 특별히 한정되는 것이 아니고, 액상, 겔상, 고형상(예를 들면, 펠렛상, 입자상, 분말상) 중 어느 하나라도 좋지만, 분말상이 바람직하다. 음이온 변성 CNF는 수분을 함유하고 있어도 좋고, 그 수분 함유량은 특별히 한정되지 않는다. 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 양태로서는, 예를 들면, 분산액, 건조 고형물, 또는 이들의 중간적인 상태인 습윤 고형물을 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 편의상, 수분 함유량이 12질량% 이하인 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버를 건조 고형물이라고 하는 경우가 있다. 여기서, 수분 함유량이란, 수분을 포함시킨 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 총질량에 대한 수분의 질량 비율(질량%)이다.

[0096] 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 건조 고형물을 조제하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 탈수/건조 처리를 들 수 있다. 즉, 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 건조 고형물의 조제 방법으로서, 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 분산액의 수분을 탈수/건조 처리 등의 처리에 의해 조제하는 방법을 들 수 있다. 음이온 변성 셀룰로오스의 분산액은 수용성 고분자를 추가로 함유하고 있어도 좋다. 이로써, 재분산성을 향상시킬 수 있다. 수용성 고분자로서는, 예를 들면, 셀룰로오스 유도체(예를 들면, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 또는 에틸셀룰로오스 또는 이들의 염), 크산탄검, 크실로글루칸, 텍스트린, 텍스트란, 카라기난, 로커스트빈검, 알긴산, 알긴산염, 폴루란, 전분, 녹말 가루, 칩 가루, 양성 전분, 인산화 전분, 옥수수 전분, 아라비아검, 로커스트빈검, 젤란검, 겔란검, 폴리텍스트로스, 펙틴, 키틴, 수용성

키틴, 키토산, 카세인, 알부민, 대두 단백질 용해물, 펩톤, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산 소다, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아세트산비닐, 폴리아미노산, 폴리락트산, 폴리말산, 폴리글리세린, 라텍스, 로진계 사이즈제, 석유 수지계 사이즈제, 요소 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드-폴리아민 수지, 폴리에틸렌이민, 폴리아민, 식물 검, 폴리에틸렌옥사이드, 친수성 가교 중합체, 폴리아크릴산염, 전분 폴리아크릴산 공중합체, 타마린드검, 젤란검, 펙틴, 구아검 및 콜로이드 실리카 및 이들 1개 이상의 혼합물을 말한다. 이 중에서도, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 이의 염을 사용하는 것이 상용성의 점에서 바람직하다.

[0097] 상기 탈수 처리시에는, 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 분산액의 pH를 9 내지 11로 조정하는 것이 바람직하다. 이로써 재분산성을 향상시킬 수 있다. 분산액 중의 수용성 고분자의 함유량은 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 절건고형분에 대하여, 5 내지 50질량%가 바람직하다. 수용성 고분자의 배합량이 5질량% 미만이면 충분한 재분산성을 얻을 수 없을 우려가 있다. 한편, 수용성 고분자의 배합량이 50질량%를 초과하면 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 특징인 점도 특성의 저하, 분산 안정성의 저하 등의 문제가 발생할 우려가 있다.

[0098] 탈수/건조 처리로서는, 종래 공지된 것이면 좋고, 예를 들면, 스프레이 드라이, 압착, 바람 건조, 열풍 건조, 및 진공 건조를 들 수 있다. 탈수/건조 처리에 사용하는 장치의 예로서는, 이하: 연속식의 터널 건조 장치, 밴드 건조 장치, 세로형 건조 장치, 수직 터보 건조 장치, 다중단원판 건조 장치, 통기 건조 장치, 회전 건조 장치, 기류 건조 장치, 스프레이 드라이어 건조 장치, 분무 건조 장치, 원통 건조 장치, 드럼 건조 장치, 스크류 컨베이어 건조 장치, 가열판 부착 회전 건조 장치, 진동 수송 건조 장치 등, 회분식의 상자형 건조 장치, 통기 건조 장치, 진공 상자형 건조 장치, 및 교반 건조 장치 등의 건조 장치를 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 드럼 건조 장치가 바람직하다. 이로써, 균일하게 피건조물에 열에너지를 직접 공급할 수 있는 점, 및 필요 이상으로 열을 가하지 않고 즉시 건조물을 회수할 수 있는 점에서, 에너지 효율을 높일 수 있다.

[0099] (CNF 분산 지수)

[0100] 음이온 변성 CNF의 CNF 분산 지수는, 바람직하게는 8,000 이하, 보다 바람직하게는 2,000 이하, 더 바람직하게는 1,000 이하, 더 바람직하게는 500 이하, 더 바람직하게는 100 이하이다. 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 통상은 0이다.

[0101] CNF 분산 지수에 의해 CNF의 분산성을 정량적으로 평가할 수 있다. CNF 분산 지수의 값이 작은 것은, 셀룰로오스 나노파이버가 분산액 중에 대형의 응집물을 형성 또는 잔존시키기 어려운 것을 나타낸다.

[0102] CNF 분산 지수는, 섬유의 분산성의 지표인 NEP 지수(예를 들면 일본 공개특허공보 특개평08-134329호에 개시되어 있음)를 CNF용으로 수정한 지표이다. CNF 분산 지수의 산출 방법을 이하에 설명한다. 이로써, 분산매에 양호한 분산성을 갖는 음이온 변성 CNF를 선택할 수 있다. CNF 분산 지수로부터, 분산매로의 분산성이 양호하다고 평가된 CNF는 이의 재분산액의 용해성이 좋을뿐만 아니라, 미분산물이 적다. 그러므로, 부드러운 촉감, 식품 등에 첨가한 경우에는 입맛이 개선되어, 식품, 화장품, 화장품 등의 용도에 있어서 바람직하게 사용된다. 상기 CNF를 화장 품 등 액상 제품에 사용한 경우, 액상 제품의 투명성, 광투과도, 점도 재현성 등의 물성을 개선할 수 있다. 상기 CNF를 광학 필름 등 화성품에 사용한 경우에는 투명성, 광투과도 등의 물성을 개선할 수 있다.

[0103] CNF 분산 지수는, 예를 들면, 대상으로 하는 셀룰로오스 나노파이버의 소정농도의 분산액(재분산액)을 조제하여, 상기 재분산액 중에서의 셀룰로오스 나노파이버의 응집물을 측정함으로써 구해진다. 구체적으로는, 이하의 공정에 의해 구해진다.

[0104] 음이온 변성 CNF의 수분 함유량이 12질량% 이하일 경우, 음이온 변성 CNF의 CNF 분산 지수는 하기 (1) 내지 (5)의 공정에 의해 구해진다.

[0105] 공정 (1): 상기 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버에 25℃의 물을 첨가하여, 5분간 교반하고, 수득되는 1.0질량%의 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액 1g에, 평균 입자 직경이 0.03 μ m 이상 1 μ m 이하인 유색 안료를 5 내지 20질량% 함유하는 색제를 첨가하고, 1분간 교반하는 공정;

[0106] 공정 (2): 상기 공정 (1)에서 수득되는 색제를 함유하는 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액을 2장의 유리판 사이에 끼워, 2장의 유리판 사이에 막 두께가 0.15mm인 막을 형성하는 공정;

[0107] 공정 (3): 상기 공정 (2)에서 수득되는 막을 현미경(배율: 100배)으로 관찰하는 공정;

[0108] 공정 (4): 상기 공정 (3)에서 관찰되는 관찰상 중 3mm \times 2.3mm의 관찰 범위에 존재하는 응집물의 장경을 측정하

고, 응집물을, 특대: 장경 150 μm 이상의 응집물, 대: 장경 100 μm 이상 150 μm 미만의 응집물, 중: 장경 50 μm 이상 100 μm 미만의 응집물, 소: 장경 20 μm 이상 50 μm 미만의 응집물로 분류하는 공정; 및

- [0109] 공정 (5): 상기 공정 (4)에서 분류된 각군의 응집물의 개수를, 하기 식에 대입함으로써 CNF 분산 지수를 산출하는 공정;
- [0110] CNF 분산 지수=(특대의 응집물의 개수 \times 512 + 대의 응집물의 개수 \times 64 + 중의 응집물의 개수 \times 8 + 소의 응집물의 개수 \times 1) \div 2.
- [0111] 음이온 변성 CNF의 수분 함유량이 12질량%를 초과할 경우, CNF 분산 지수는 상기 공정 (1) 대신에 하기 (1')을 행하는 것 이외에는, 상기 (2) 내지 (5)의 공정에 의해 구해진다.
- [0112] 공정 (1'): 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 수분 함유량을 조정하고, 수득되는 1.0질량%의 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액 1g에, 평균 입자 직경이 0.03 μm 이상 1 μm 이하인 유색 안료를 5 내지 20질량% 함유하는 색재를 첨가하고, 1분간 교반하는 공정
- [0113] 공정 (1) 및 (1')에서의 1.0질량%의 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액은, 분산액에서 차지하는 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버의 고형분 농도이다.
- [0114] (색재)
- [0115] CNF 분산 지수를 측정할 때에 사용되는 색재는, 평균 입자 직경이 0.03 μm 이상 1 μm 이하인 유색 안료를 포함하며, 통상은 유색 안료가 용매에 분산되어 있는 분산액이다. 색재의 색은 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들면, 백색, 흑색, 청색, 적색, 황색, 및 녹색을 들 수 있다. 색재의 첨가량은, 예를 들면, 음이온 변성 CNF의 분산액 1g에 대하여 2방울(통상, 0.03ml 내지 0.05ml)이다.
- [0116] (유색 안료)
- [0117] 유색 안료는 백색, 흑색, 청색, 적색, 황색, 또는 녹색 등의 색을 갖는 안료이다. 유색 안료의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 판상, 구상, 비늘 조각상을 들 수 있다. 유색 안료로서는 예를 들면, 무기 안료, 유기 안료를 들 수 있다.
- [0118] 무기 안료로서는 카본블랙, 철흑, 복합 금속 산화물 블랙, 크롬산아연, 크롬산납, 연단, 인산아연, 인산바나듐, 인산칼슘, 인몰리브덴산 알루미늄, 몰리브덴산칼슘, 트리폴리인산 알루미늄, 산화비스무트, 수산화비스무트, 염기성 탄산비스무트, 질산비스무트, 규산비스무트, 하이드로탈사이트, 아연말, 운모상 산화철, 탄산칼슘, 황산바륨, 알루미늄 화이트, 실리카, 규조토, 카울린, 탈크, 클레이, 운모, 바리타, 유기 벤토나이트, 화이트 카본, 산화티탄, 아연화, 산화안티몬, 리토포, 연백, 페틸렌 블랙, 몰리브덴 레드, 카드뮴 레드, 벵갈라, 유화세륨, 황연, 카드뮴 옐로우, 황색 산화철, 황토, 비스무트 옐로우, 세나, 앰버, 녹토, 마르스 바이올렛, 군청, 감청, 염기성 황산납, 염기성 규산납, 유화아연, 3산화안티몬, 칼슘 복합물, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 오카, 알루미늄 분말, 구리 분말, 붓쇠 분말, 스테인레스 분말, 산화티탄 피복 운모, 산화철 피복 운모, 아연산화물, 은 입자, 아나타제형 산화티탄, 산화철계 소성 안료, 도전성 금속 분말, 전자파 흡수 페라이트를 예시할 수 있다.
- [0119] 유기 안료로서는, 퀴나크리돈 레드, 폴리아조 옐로우, 안트라퀴논 레드, 안트라퀴논 옐로우, 폴리아조 레드, 아조레이크 옐로우, 페틸렌, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 이소인돌리논 옐로우, 워칭 레드, 퍼머넌트 레드, 파라 레드, 톨루이딘 마분, 벤지딘 옐로우, 패스트 스카이 블루, 브릴리언트 카민 6B 등을 예시할 수 있다.
- [0120] 유색 안료는 단독이라도 좋고, 2종류 이상의 조합이라도 좋다. 유색 안료는 적어도 1종의 유기 안료, 적어도 1종의 무기 안료, 또는 이들의 조합이라도 좋다.
- [0121] 유색 안료는, 광학 현미경에서의 관찰시에 명암이 명확하고 빛을 투과하기 어려운(빛을 흡수하기 쉬운) 유색 안료가 바람직하고, 흑색 안료가 보다 바람직하고, 묵(墨)이 더욱 바람직하다. 유색 안료는 관찰 중에 2차 응집 또는 CNF와의 상호작용으로 응집이 생기기 어려운 것이 바람직하다. 유색 안료 또는 색재로서는 유색 안료 분산액이라도 좋고, 예를 들면, 묵즙(墨汁), 묵적(墨滴), 잉크젯 프린터용 안료 잉크 등의 묵 분산액을 들 수 있다. 묵은 통상 수계(水系) 수지로 표면이 피복된 표면 처리 카본블랙이고, 바인더 수지와 혼합되었을 때 우수한 분산성을 갖고 2차 응집하기 어렵기 때문에, 비교적 저농도의 CNF 분산액이라도 충분히 높은 흑색도를 발휘할 수 있다. 묵즙 및 묵적은 통상 표면 처리 카본블랙을 포함하는 수계 분산액이다. 이들의 제법은 특별히 한

정되지 않지만, 예를 들면, 석유계 또는 석탄계의 오일을 고온 가스 중에서 불완전 연소시키는 퍼니스법 등의 방법으로 제조된 부정형 퍼니스 블랙의 표면을 수계 수지로 피복하고, 필요에 따라 글리콜계의 동결 방지제 및 방부제를 첨가하고, 혼합 및 슬러리화함으로써 제조하는 방법을 들 수 있다. 목즙 및 목적은 시판품(예를 들면, 가부시키카이사 쿠레타케 제조 「목적」 등)이라도 좋다. 표면 처리 카본블랙 및 이것을 포함하는 수계 분산액의 조제 방법은 특별히 한정되지 않고, 기존의 방법(예를 들면, 일본 공개특허공보 특개평7-188597호 및 일본 공개특허공보 특개평6-234946호)에 기초하여 조제할 수도 있다. 목즙, 목적, 및 잉크젯 프린터용 안료 잉크는 단독으로 사용하여도 좋고 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[0122] 색재 중의 유색 안료의 함유량은 한정되지 않지만, 통상은 5 내지 20질량%이다. 유색 안료의 함유량이 적으면 광학 현미경의 관찰 사진이 희미해질 우려가 있고, 한편, 유색 안료의 함유량이 많으면 유색 안료의 응집물이 발생할 가능성이 있다.

[0123] 유색 안료의 평균 입자 직경은 0.03 μm 이상 1 μm 이하의 범위 내이다. 유색 안료의 평균 입자 직경은 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(예, Malvern사 제조 마스터사이저 3000 및 제타사이저 나노 ZS)에 의해 측정된 값이다. 유색 안료의 형상은 구형 이외라도 좋고, 이의 평균 입자 직경은 최대 장경의 평균값이다.

[0124] (용매)

[0125] 색재에 사용되는 용매는 수계 용매가 바람직하다. 수계 용매로서는 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부탄올, 제3급 부탄올, 신상 또는 분지 펜타디올, 지방족 케톤(예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디아세톤알코올), 폴리에틸렌(예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜), 200 내지 2,000g/몰의 몰 질량을 갖는 폴리에틸렌, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 티오디글리콜, 2-피롤리돈, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 1,3-디메틸이미다졸리디논, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 들 수 있다.

[0126] (색재용 임의 성분)

[0127] 색재는 유색 안료 및 용매 이외의 임의 성분을 포함하여도 좋다. 임의 성분은 분산제를 포함하는 것이 바람직하다. 이로써, 색재 중의 유색 안료의 분산성을 안정시킬 수 있다. 분산제로서는 예를 들면, 고급 지방산, 고급 지방산 아미드, 금속 비누, 글리세린에스테르, 하이드로탈사이트, 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 아교, 젤라틴, 및 이들 중 둘 이상의 조합을 들 수 있다.

[0128] (교반)

[0129] 공정 (1) 및 (1')에서의 교반은 통상은 교반기를 사용하여 행한다. 교반기로서는 볼텍스 믹서가 바람직하다. 교반 조건은 목적에 따라 적절히 설정하면 좋다.

[0130] (표본의 형성)

[0131] CNF 분산 지수 측정을 위한 표본은, 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버 분산액을 2장의 유리판 사이에 막 두께 0.15mm의 막이 형성되도록 끼워서 제작할 수 있다. 2장의 유리판은 통상의 현미경 관찰에 사용되는 유리체의 판이면 좋고, 통상은 1쌍의 슬라이드 유리판과 커버 유리판이다. 유리판의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 현미경의 스테이지에 탑재했을 때에 대물 렌즈측에 위치하는 유리판(예를 들면, 커버 유리)은 핀트 맞춤을 방해하지 않을 정도로 얇은 것이 바람직하다.

[0132] (현미경)

[0133] CNF 분산 지수를 측정할 때에 사용되는 현미경은 통상은 광학 현미경이다. 광학 현미경은 특별히 한정되지 않고, 일반적인 광학 현미경(마이크로스코프를 포함함)이라도 좋다. 공정 (3)에서의 관찰 배율은 100배이다.

[0134] 공정 (4)에서의 응집물의 분류는 공정 (3)에서 관찰되는 관찰상 중 3mm \times 2.3mm의 관찰 범위에서 행하여진다. 이러한 관찰 범위는 관찰상 중에서 랜덤으로 선택하면 좋다. 응집물의 분류는 응집물의 사이즈에 따른 이하의 4개의 그룹으로 나누어진다: 특대: 장경 150 μm 이상의 응집물, 대: 장경 100 μm 이상 150 μm 미만의 응집물, 중: 장경 50 μm 이상 100 μm 미만, 소: 장경 20 μm 이상 50 μm 미만이다.

[0135] 공정 (5)에서의 CNF 분산 지수의 산출은, 공정 (4)에서 분류된 각 군의 응집물의 개수를 계수하고, 하기 식에 의해 산출된다.

[0136] CNF 분산 지수=(특대의 개수 \times 512 + 대의 개수 \times 64 + 중의 개수 \times 8 + 소의 개수 \times 1) \div 2

- [0137] 본 발명의 식품용 첨가제는 적어도 1종류의 음이온 변성 CNF를 포함하면 좋고, 구조 등이 다른 2종류 이상의 음이온 변성 CNF를 포함하여도 좋다. 본 발명의 식품용 첨가제는 음이온 변성 CNF 이외의 임의 성분을 함유하고 있어도 좋다. 임의 성분으로서, 예를 들면, 증점제, 감미료, 조미료, 착색료, 향료, 유화제, 안정제, 보존제, pH 조정제, 분산매를 들 수 있다.
- [0138] [2. 식품]
- [0139] 본 발명의 식품용 첨가제는 각종 식품에 첨가될 수 있다. 「식품」이란, 통상은 가공 식품이다. 가공 식품이란, 천연 식품, 천연 식재 또는 이들의 조합에 적어도 1종의 가공이 실시된 식품이고, 새로운 가공이 실시되는 것을 전제로 한 반조리품이라도 좋다. 「식품」은 음식물 및 음료, 껌 등의 섭취를 목적으로 하지 않는 식품도 포함한다. 「식재」는 축육, 어개육, 식물 등의 주식재, 및 속재료, 조미료, 소스, 양념장, 호료, 외포재, 또는 플레이버 조성물 등의 부식재를 포함한다. 「반조리품」으로는 예를 들면, 새로운 가열이 실시되는 것을 전제로 한 식품(예를 들면, 레토르트 식품 및 냉동 식품), 및 새로운 혼련 또는 혼합이 실시되는 것을 전제로 한 식품(예를 들면, 조합물(프리믹스) 및 분말 음료)을 들 수 있다. 또한, 가공 식품은 레토르트 식품, 분말 식품, 시트상 식품, 병조립 식품, 통조립 식품, 냉동 식품, 전자레인지용 식품 등의 형태라도 좋다. 본 발명의 식품용 첨가제는 용시 조제의 수단에 관계없이 본 발명의 효과를 발휘할 수 있다.
- [0140] 음이온 변성 CNF는 분산/현탁 안정제, 유화 안정제, 증점 안정제, 거품 안정제, 보형제, 보수제 및 분말화 기계 등의 효과를 발휘할 수 있다. 음이온 변성 CNF가 식품에 첨가되면, 본래적으로 식품이 갖고 있는 식감 및/또는 풍미 등의 특성을 손상시키지 않고 이들의 효과를 발휘할 수 있기 때문에, 음이온 변성 CNF는 식품용 첨가제의 유효 성분으로서 유용하다.
- [0141] 식품용 첨가제를 식품에 첨가하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 식품과 식품용 첨가제를 혼합하는 것을 포함하는 방법을 들 수 있다. 첨가의 시기는 섭취까지이면 좋고, 첨가 전후 중 어느 한쪽 또는 양쪽에서 조리 등의 가공이 행하여져도 좋다.
- [0142] 본 발명의 식품용 첨가제를 함유하는 식품은, 본 발명의 식품용 첨가제가 혼합된 상태의 식품이라도 좋고, 섭취 시에 식품과 본 발명의 식품용 첨가제가 혼합되는 것을 전제로 한 조합물(예를 들면, 개별 포장된 식품과 개별 포장된 본 발명의 식품용 첨가제의 세트)이라도 좋다. 본 발명의 식품은 본 발명의 식품용 첨가제를 포함하면 좋고, 다른 임의의 식품용 첨가제를 포함하여도 좋다.
- [0143] (식품의 예)
- [0144] 식품용 첨가제의 대상인 식품은 관용되어 있는 식재료로부터 조제될 수 있는 것이면 좋고 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 튀김 식품(예를 들면, 고로케, 크림 고로케, 민스 커틀릿); 양념장 식품(예를 들면, 불고기용 양념장, 닭꼬치 구이용 양념장, 생선 구이용 양념장, 야채볶음용 양념장, 이들의 양념장으로 맛을 내진 식품(예를 들면, 축육, 어육, 야채)); 분산계 음료(예를 들면, 코코아 음료, 말차 음료, 과즙 음료, 과육/과즙당이 들어간 음료, 젤리가 들어간 음료, 유산균 음료, 스포츠 음료, 단팥죽), 곡물 가루 가공 식품(예를 들면, 면(중화면, 우동, 파스타 등), 빵, 도넛 등의 양과자, 떡, 경단, 샌베이 등의 일본식 과자)을 들 수 있다.
- [0145] 튀김 식품은 통상 튀김의 종류에 따른 중종(中種; 튀김 속재료)과, 상기 중종의 외면에 적용되는 의재(衣材; 튀김 외피)를 포함한다. 본 발명의 식품용 첨가제는 튀김 식품의 중종에 포함되어도 좋고, 의재에 포함되어도 좋고, 중종 및 의재의 양쪽에 포함되어도 좋으며, 기름에 튀길 때의 터짐을 방지할 수 있는 점으로부터는, 중종에 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 튀김 식품이 크림 고로케일 경우, 입안에서 살살 녹는 것을 향상시킬 수 있으므로, 본 발명의 식품용 첨가제는 중종에 포함되는 것이 바람직하다. 본 발명의 식품용 첨가제를 함유하는 튀김 식품은 양호한 보형성을 가질 수 있다.
- [0146] 본 발명의 식품용 첨가제를 함유하는 양념장 식품은, 점도의 상승 및 식감의 변화를 수반하지 않고, 가열을 거쳐도 액 흘러내림이 억제되어, 양호한 보수성을 가질 수 있다.
- [0147] 본 발명의 식품용 첨가제를 함유하는 분산계 음료는 성분의 침전이 억제되어, 양호한 분산 안정성을 가질 수 있다.
- [0148] 곡물 가루 가공 식품의 원료인 곡물 가루는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 밀가루(강력분, 중력분, 박력분), 쌀가루(멥쌀가루, 찰쌀가루, 떡가루), 메밀가루, 녹말 가루, 옥수수가루 및 이들로부터 선택되는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 곡물 가루는 적어도 밀가루를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 식품용 첨가제를 함유하는 곡물 가루 가공 식품은 쫄깃한 식감을 갖고, 양호한 보형성을 가질 수 있다.

- [0149] (임의의 식품용 첨가제)
- [0150] 본 발명의 효과에 악영향을 끼치지 않는 한도에서 필요에 따라 임의의 식품용 첨가제를 본 발명의 식품용 첨가제와 병용할 수 있다. 임의의 식품용 첨가제로서는 예를 들면, 증점제, 감미료, 조미료, 착색료, 향료, 유화제, 안정제, 보존제, 및 이들로부터 선택되는 둘 이상의 임의의 조합을 들 수 있다. 증점제로서는, 예를 들면, 구아검, 람다카라기난, 크산탄검, 로커스트빈검, 타라검, 이오타카라기난, 카파카라기난, 카시아검, 글루코만난, 네이티브형 젤란검, 탈아실형 젤란검, 타마린드 종자 다당류, 펙틴, 사일리움씨드검, 트라간트검, 카라야검, 아라비아검, 매크로호뎀시스검, 람잔검, 한천, 알긴산류(알긴산, 알긴산염), 커드란, 풀루란, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)나트륨, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)칼슘, 메틸셀룰로오스(MC), 하이드록시프로필메틸셀룰로오스(HPMC), 하이드록시프로필셀룰로오스(HPC), 하이드록시에틸셀룰로오스(HEC) 등의 셀룰로오스 유도체, 미결정 셀룰로오스, 발효 셀룰로오스, 젤라틴, 수용성 대두 다당류, 전분, 가공 전분을 들 수 있다. 임의의 식품용 첨가제의 첨가량은 임의의 비율로 할 수 있다.
- [0151] (식품용 첨가제의 첨가량 및 함유량)
- [0152] 본 발명의 식품은 본 발명의 식품용 첨가제를 임의의 함유량으로 포함할 수 있지만, 음이온 변성 CNF의 유효량을 고려하여 포함하는 것이 바람직하다. 식품에 대한 음이온 변성 CNF의 첨가량은, 바람직하게는 0.001 내지 0.5질량%의 범위 내이다. 첨가량은 식품의 종류, 목적으로 하는 품질 및 물성에 따라 적절히 조정할 수 있다. 예를 들면, 제조하는 가공 식품이 튀김 식품의 크립 고로케일 경우에는 0.05 내지 0.2질량%, 분산계 음료이면 0.01 내지 0.3질량%, 닭꼬치 구이의 양념장이면 0.001 내지 0.1질량%의 범위를 들 수 있다. 상기 첨가량의 하한보다 음이온 변성 CNF의 첨가량이 적으면, 식품 또는 식재에 대하여 충분한 효과를 줄 수 없을 우려가 있다. 상기 첨가량의 상한을 초과하면 가공 식품의 점도가 높아지고, 식감이 무거워지는 등의 불편함이 발생할 우려가 있다.
- [0153] 또한, 음이온 변성 CNF를 상기 증점제와 조합하여 이용할 경우의 음이온 변성 CNF와 증점제의 첨가량의 비율은, 임의의 비율로 할 수 있다.
- [0154] **실시예**
- [0155] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예의 기재 중 특별히 명시하지 않는 한, %는 질량%, 부는 질량부를, 또한 농도는 총량에 대한 고형분 농도를 나타낸다.
- [0156] <제조예 1: 카르복시메틸(CM)화 CNF의 제조>
- [0157] 음이온 변성 셀룰로오스 나노파이버로서, 카르복시메틸화된 셀룰로오스 나노파이버를 이하와 같이 하여 제조하였다.
- [0158] 펄프를 섞을 수 있는 교반기 내에, 펄프(NBKP(침엽수 표백 크라프트 펄프), 니혼세이시 제조)를 건조 질량으로 200g, 수산화나트륨을 건조 질량으로 111g 첨가하고, 펄프 고형분이 200%(w/v)가 되도록 물을 첨가하였다. 그 후, 30℃에서 30분 교반한 후에 모노클로로아세트산나트륨을 216g(유효 성분 환산) 첨가하였다. 계속해서 더욱 30분 교반한 후에, 70℃까지 승온하여 1시간 교반하였다. 그 후, 반응물을 꺼내서 중화, 세정하여, 글루코스 단위당 카르복시메틸 치환도 0.25, 셀룰로오스 I형의 결정화도 65%, 셀룰로오스 결정 II형의 결정화도의 셀룰로오스 결정 I형의 결정화도에 대한 비율 50%의 카르복시메틸화된 펄프를 수득하였다. 그 후, 카르복시메틸화된 펄프를 물로 고형분 1%로 하고, 고압 호모지나이저에 의해 20℃, 150MPa의 압력으로 5회 처리함으로써 해섬하고, 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노파이버 분산액을 수득하였다. 수득된 섬유는 평균 섬유 직경이 50nm, 중형비가 120이었다. 수득된 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노파이버를 동결 건조하여 분말상으로 함으로써, 카르복시메틸화 셀룰로오스 나노파이버 분말(CM화 CNF 분말)을 수득하였다.
- [0159] <측정>
- [0160] 실시예에 있어서, 각 파라미터는 이하와 같이 하여 측정하였다.
- [0161] (글루코스 단위당 카르복시메틸 치환도(DS)의 측정)
- [0162] 카르복시메틸화 셀룰로오스 섬유(절건) 약 2.0g을 정칭하여, 300mL의 마개 달린 삼각 플라스크에 넣었다. 질산메탄올 1,000mL에 특급 농질산 100mL를 첨가한 액 100mL를 첨가하고, 3시간 진탕하여, 염형 카르복시메틸화 셀룰로오스(염형 CM화 셀룰로오스)를 산형 카르복시메틸화 셀룰로오스(H형 CM화 셀룰로오스)로 하였다. H형 CM화

셀룰로오스(절건)를 1.5 내지 2.0g 정칭하고, 300mL의 마개 달린 삼각 플라스크에 넣었다. 80% 메탄올 15mL로 H형 CM화 셀룰로오스를 습윤시키고, 0.1N의 NaOH를 100mL 첨가하여, 실온에서 3시간 진탕하였다. 지시약으로서 페놀프탈레인을 사용하여, 0.1N의 H₂SO₄로 과잉의 NaOH를 역적정하고, DS를 다음 식에 의해 산출하였다.

[0163] $A = [(100 \times F - (0.1N \text{의 } H_2SO_4)(mL) \times F') \times 0.1] / (H \text{형 CM화 셀룰로오스의 절건 질량}(g))$

[0164] $DS = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$

[0165] A: H형 CM화 셀룰로오스 1g의 중화에 필요한 1N의 NaOH량(mL)

[0166] F': 0.1N의 H₂SO₄의 팩터

[0167] F: 0.1N의 NaOH의 팩터.

[0168] (평균 섬유 직경, 중형비의 측정)

[0169] 음이온 변성 CNF의 평균 섬유 직경 및 평균 섬유 길이는 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 사용하여, 랜덤으로 선택한 200개의 섬유에 대하여 해석하였다. 또한, 중형비는 하기 식에 의해 산출하였다:

[0170] 중형비 = 평균 섬유 길이 / 평균 섬유 직경

[0171] (결정화도의 측정)

[0172] 셀룰로오스 I형 결정의 결정화도, I형과 II형의 비는 하기의 측정으로 구하였다. 셀룰로오스 결정화도는, 광각 X선 회절법에 의한 측정에서 얻어진 그래프의 회절각 2θ의 피크에 의해 산출하였다. 순서는 다음과 같다. 우선 셀룰로오스를 액체 질소로 동결시키고, 이것을 압축하여, 정제 펠렛을 작성하였다. 그 후, 이 샘플을 사용하여 X선 회절 측정 장치(LabX XRD-6000, 시마즈세이사쿠쇼 제조)에 의해 측정하였다. 얻어진 그래프를, 그래프 해석 소프트웨어 PeakFit(Hulinks사 제조)에 의해 피크 분리하여, 하기의 회절 각도를 기준으로 하여 결정 I형과 II형, 비결정을 판별하였다. 또한, 결정 I형과 II형의 비는 상기 피크의 면적비로부터 산출하였다.

[0173] 결정 I형: 2θ = 14.7°, 16.5°, 22.5°

[0174] 결정 II형: 2θ = 12.3°, 20.2°, 21.9°

[0175] 비결정 성분: 2θ = 18°

[0176] 다음으로 셀룰로오스 I형의 결정화도는 18°의 회절 강도(I_a)와 22.5°의 회절 강도(I_c)의 값으로부터 Segal 법이라고 불리는 하기 식으로 산출하였다.

[0177] I형의 결정화도 = $(I_c - I_a) / I_c \times 100$

[0178] (CNF 분산 지수의 측정)

[0179] 상기 CM화 CNF 분말을 25°C의 물에 첨가하여 1.0질량% 분산액 1g을 준비하고, 볼텍스 믹서(IUCHI사 제조, 기기명: Automatic Lab-mixer HM-10H)의 회전수의 눈금을 최대로 설정하여 5분간 교반하였다. 다음에, 목적(가부시키카이사 쿠레타케 제조, 고형분 10%)을 2방울 적하하고, 볼텍스 믹서의 회전수의 눈금을 최대로 설정하여 1분간 교반하였다. 상기 목적의 평균 입자 직경을, 제타사이저나노 ZS(Malvern사 제조)를 사용하여 3회 측정한다. 그 평균값은 0.22μm이었다. 상기 분산액을 슬라이드 유리에 적하하고 커버 유리를 올려서 표본(막 두께 0.15mm)을 조제하였다. 조제한 표본을, 광학 현미경(디지털 마이크로스코프 KH-8700(가부시키카이사 하이록스 제조))을 사용하여 배율 100배로 관찰하였다. 관찰 결과 얻어진 각 크기의 응집물의 개수로부터 상기한 바와 같이 하여 CNF 분산 지수를 구하였다.

[0180] [실시에 1-1, 1-2, 비교예 1; 닭꼬치 구이의 양념장]

[0181] 표 1의 처방에 기초하여 이하에 나타내는 조제 방법에 따라, 닭꼬치 구이용 양념장을 조제하였다. 크산탄검을 첨가한 양념장을 비교예 1로 하고, CM화 CNF 분말(표 1 중 「CNF 고형물」)을 첨가한 양념장을 실시예 1-1로 하였다. 크산탄검 무첨가 및 CNF 무첨가 이외에는 실시예 1-1과 같게 하여 조제한 양념장을 블랭크로 하였다. 이들 양념장 식품에 대해, 액 흘러내림의 억제 효과와 식감에 대하여 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2에 기재한다. CM화 CNF 분말의 1.0질량%의 수분산액(CM화 CNF 수분산액)을 제작하고, 이의 CNF 분산 지수를 측정한다.

바, CNF 분산 지수는 27이었다. 이 CM화 CNF 수분산액(표 1 중, 「CNF 분산액」)을 CM화 CNF 분말 대신에 사용한 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지로 조제한 양념장을 실시예 1-2로 하고, 실시예 1-1과 마찬가지로 평가하였다.

표 1

간장양념장 처방	블랭크	비교예 1	실시예 1-1	실시예 1-2
진간장	32	32	32	32
미림	14	14	14	14
과당 포도당 액당	10	10	10	10
설탕	12	12	12	12
글루타민산 나트륨	0.1	0.1	0.1	0.1
가공 전분	5	5	5	5
크산탄검 (산에이젠F·F·I(주) 산에스)	—	0.1	—	—
CNF 고형물	—	—	0.005	—
CNF 분산액	—	—	—	0.5
이온교환수로 전량	100	100	100	100

표 1 중의 각 수치의 단위는 질량%이다.

[0182]

[0183]

<양념장의 조제 방법>

[0184]

1. 비교예 1 및 실시예 1-1에 대해서는, 미리 식품용 첨가제(크산탄검(비교예 1), CM화 CNF 분말(실시예 1-1))을 이온 교환수에 첨가하고, 80℃에서 10분간 교반하여 용해하였다. CM화 CNF는 교반 후, 호모지나이저(15MPa)로 처리를 행하였다.

[0185]

2. 실온에서 진간장, 미림 이외의 성분을 혼합하고, 혼합액을 85℃까지 가온 후, 10분간 교반 혼합하였다.

[0186]

3. 추가로 진간장, 미림을 첨가하고, 이온 교환수로 전량(全量) 보정 후, 90℃ 온도도달에서 스크류병으로 핫팩 하였다.

[0187]

실시예 1-2에 대해서는, 실시예 1-1에서 사용한 처리액 대신에 1.0질량%의 CM화 CNF 수분산액을 사용한 것 이외에는, 상기 2 및 3을 행하였다.

[0188]

<평가 방법>

[0189]

· 점도: B형 회전 점도계를 사용하여, 측정 온도 60℃, 회전수 6rpm 및 60rpm의 조건으로 1분간 측정하였다.

[0190]

· 액 흘러내림: 조제한 시료 20g을 배트에 올려서 20°의 경사를 주어 60℃의 항온조에 1시간 정치 후의 액 흘러내림을 측정하였다. 액이 흘러내린 경우, 타원상이 되기 때문에, 타원의 장경 길이를 측정하였다.

표 2

	점도(mPa·s)		흘러내림의 장경(cm)	액 흘러내림 방지 효과	식감
	6rpm	60rpm			
블랭크	20,600	4,720	8.9	×	부드럽고 양호
비교예 1	26,700	5,680	6.9	○	미끈미끈함
실시예 1-1	21,700	4,800	6.5	○	부드럽고 양호
실시예 1-2	21,400	4,720	6.3	○	부드럽고 양호

[0191]

[0192]

<결과>

[0193]

CM화 CNF를 첨가한 실시예 1-1 및 1-2의 양념장은, 블랭크의 양념장과 같은 정도의 점도이면서 고온 보관시의 액 흘러내림을 효과적으로 억제하고 있고, 식감도 블랭크의 양념장과 같은 정도로 부드럽고 양호하였다. 한편 크산탄검을 첨가한 비교예 1의 양념장은, 실시예 1-1 및 1-2의 양념장과 같은 정도의 액 흘러내림 억제 효과적

이었지만, 그 식감은 미끈미끈한 것 같은 바람직하지 못한 식감이 되어 있었다. 이 결과는, 본 발명의 식품용 첨가제를 포함하는 양념장 식품이, 점도의 상승, 식감의 변화를 수반하지 않고, 효과적으로 액 흘러내림이 억제되고 있는 것을 나타내고 있다.

[0194] [실시에 2 내지 4, 비교예 2 내지 4; 크림 고로케]

[0195] 표 3의 처방에 기초하여 크림 고로케를 조제하였다. 비교예 2 내지 4에서는 각각, 메틸셀룰로오스(MC, 비교예 2), 하이드록시프로필메틸셀룰로오스(HPMC, 비교예 3) 및 하이드록시프로필셀룰로오스(HPC, 비교예 4)를 첨가한 크림 고로케를 조제하였다. 실시예에서는 각각, 제조예 1에서 수득한 CM화 CNF 분말(표 3 중, 「CNF」)을 표 3에 기재한 첨가량으로 첨가한 크림 고로케(실시에 2 내지 4)를 조제하였다. 각각의 크림 고로케를 10개 조제하고, 보형성 확인의 지표로서 기름에 튀길 때의 터짐의 발생을 확인하였다. 그 결과를 표 3에 기재한다.

표 3

크림 고로케 처방	블랭크	비교예 2	비교예 3	비교예 4	실시에 2	실시에 3	실시에 4
베소 밀가루	6	6	6	6	6	6	6
달지 분유	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
셀러드유	3	3	3	3	3	3	3
마가린	2	2	2	2	2	2	2
젤라틴	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
식염	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
조미료(아미노산 등)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
화이트 페퍼	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
우유	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
메틸셀룰로오스(MC) (신에츠카가쿠교교(주) 메트로즈 MCE-4000)	-	0.75	-	-	-	-	-
하이드록시프로필메틸 셀룰로오스(HPMC) (신에츠카가쿠교교(주) 메트로즈 SFE-4000)	-	-	0.75	-	-	-	-
하이드록시프로필 셀룰로오스(HPC) (산에이젠 F·F·I(주) K lucel Nutra W)	-	-	-	1.00	-	-	-
CNF	-	-	-	-	0.10	0.15	0.2
이온 교환수로 전량	100	100	100	100	100	100	100

표 3 중의 각 수치 단위는 질량%이다.

[0196]

[0197] <제법>

[0198] 1. 미리 다당류(MC, HPMC, HPC, CM화 CNF 분말)를 이온 교환수에 첨가하고, 80℃에서 10분간 교반 용해하였다. CM화 CNF 분말은 교반 후, 호모지나이저(15MPa) 처리를 행하였다.

[0199] 2. 상기 1에서 수득한 용액에 나머지 원료를 첨가하여, 85℃까지 가열하고, 이온 교환수로 전량 보정을 행하였다.

[0200] 3. 상기 2에서 수득한 원료 혼합물을 20g/개로 잘게 나누기 및 성형하여, 4℃까지 냉각하였다.

[0201] 4. 상기 3에서 수득한 냉각 처리물을 버터링(battering)하고, -40℃에서 하룻밤 급속 동결 보존하였다.

[0202] 5. 상기 4에서 수득한 동결 보존 처리물을 동결 상태로 180℃에서 4분간 기름에 튀겼다.

[0203] <평가 방법>

[0204] · 점도: B형 회전 점도계를 사용하여, 측정 온도 80℃, 회전수 6rpm 및 60rpm의 조건으로 1분간 측정하였다.

[0205] · 터짐: 각 시험구(試驗區)에서 크림 고로케를 10개씩 기름에 튀기고, 기름에 튀길 때에 터지는 개수를 육안으

로 확인하였다.

[0206] · 입에서 살살 녹아내림: 기름에 튀김 30분 후에 식감을 평가하였다.

[0207] (입에서 살살 녹아내림의 평가 기준) 양호한 것을 5로 하고, 바람직하지 못한 무거움이나 찰기가 나온 것은 숫자를 감(減)하였다.

표 4

	점도 (mPa · s)		터짐 수 (10개중)	터짐율 (%)	입에서 살살 녹아내림	입에서 살살 녹아내림의 상세한 평가
	6rpm	60rpm				
블랭크	7,200	2,800	10	100	—	터짐에 따라 속재료 유출 때문에 평가 불가
비교예 2	12,100	4,500	0	0	1	찰지게 점도 있는 식감으로 인해 입에서 살살 녹음이 나쁨
비교예 3	11,500	4,300	3	30	2	찰지게 점도 있는 식감으로 인해 입에서 살살 녹음이 나쁨
비교예 4	9,000	3,300	10	100	—	터짐에 따라 속재료 유출 때문에 평가 불가
실시예 2	18,300	4,600	1	10	5	어떤 비교예 보다도 입에서 살살 녹음이 양호
실시예 3	21,000	4,900	0	0	4.5	입에서 살살 녹음이 양호
실시예 4	22,500	5,200	0	0	4	조금 찰기를 느끼기 시작하여, 입에서 살살 녹는 것은 실시예3에 비하면 약간 무거움

[0208]

[0209] <결과>

[0210] CM화 CNF 분말을 첨가한 실시예 2 내지 4의 크림 고로케는 기름에 튀길 때의 터짐이 발생하지 않고, 입에서 살살 녹아내림도 양호하였다. 한편, HPC를 첨가한 비교예 4에서는, 기름에 튀길 때에 터져서 크림 고로케를 얻을 수 없었다. MC를 첨가한 비교예 2 및 HPMC를 첨가한 비교예 3의 크림 고로케는, 기름에 튀길 때에 터짐이 발생하지 않았지만, 입에서 살살 녹아내림이 나쁘고, 비교예와 실시예에서 크림 고로케로서의 평가는 명확하게 갈라졌다. 이들 결과는, 본 발명의 식품용 첨가제를 함유하는 튀김 식품은 본래의 식감 및 풍미 등의 특성을 손상시키지 않고 양호한 보형성을 갖는 것을 나타내고 있다.

[0211] [실시예 5 내지 6, 비교예 5 내지 8; 코코아 음료]

[0212] 표 5의 처방에 기초하여 코코아 음료를 조제하였다. 비교예에서는, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)나트륨(비교예 5, 6) 및 미결정 셀룰로오스 제제(비교예 7, 8)를 표 5에 기재한 첨가량으로 첨가한 코코아 음료를 조제하였다. 실시예에서는, 제조예 1에서 수득한 CM화 CNF 분말(표 5 중, 「CNF」)을 표 5에 기재한 첨가량으로 첨가한 코코아 음료(실시예 5 및 6)를 조제하였다. 각각의 코코아 음료의 점도(조제 직후)를 측정하고, 37℃와 60℃에서 2주간 보존했을 때의 침전의 정도와 현탁율을 평가하였다. 그 결과를 표 6에 기재한다.

표 5

코코아 음료 처방	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	실시예 5	실시예 6
우유	20	20	20	20	20	20
설탕	6	6	6	6	6	6
코코아파우더	1	1	1	1	1	1
자당 지방산 에스테르	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
CMC 나트륨 (니혼세이시가부시킴이(주) 제조 F04HC)	0.2	0.3	—	—	—	—
미결정 셀룰로오스 제제 (아사히카세이(주) 세오라스 SC-900)	—	—	0.2	0.3	—	—
CNF	—	—	—	—	0.2	0.3
이온교환수로 전량	100	100	100	100	100	100

표 5 중의 각 수치의 단위는 질량%이다.

[0213]

<조제 방법>

[0214]

1. 이온 교환수에 분체 혼합한 설탕, 자당 지방산 에스테르, 각 식품용 첨가제(CMC 나트륨, 미결정 셀룰로오스 제제, CM화 CNF 분말)를 첨가하고, 80℃에서 10분간 교반 용해하였다.

[0215]

[0216]

2. 상기 1에서 수득한 용액에 우유, 코코아 파우더를 투입하고, 이온 교환수로 전량 보정하였다.

[0217]

3. 상기 2에서 수득한 용액을 가온하여 75℃ 온도 도달 후, 호모지나이저(15MPa) 처리를 행하였다.

[0218]

4. 상기 3에서 수득한 용액을 냉각하고, 142℃ 및 60초간으로 UHT법(Ultra high temperature heating method)으로 살균하고, PET 용기에 충전하였다.

[0219]

<평가 조건>

[0220]

· 점도: B형 회전 점도계를 사용하여, 측정 온도 8℃ 및 회전수 60rpm의 조건으로 1분간 측정하였다.

[0221]

· 보존 시험: 37℃ 또는 60℃에서 2주간 보존 후의 침전 및 현탁율을 이하의 순서로 평가하였다.

[0222]

· 침전: 용기를 상하 거꾸로 하여 바닥의 모양을 육안으로 평가하였다.

[0223]

(평가 기준) 좋음 - < ± < + < ++ < +++ 나쁨

[0224]

· 현탁율: 이하 식으로 산출.

[0225]

$[(\text{분산층의 높이})/(\text{액의 높이})] \times 100\%$

표 6

	첨가제	첨가량	점도 (mPa · s)	2주간 보존 시험			
				37℃		60℃	
				침전	현탁율 (%)	침전	현탁율 (%)
비교예 5	CMC 나트륨	0.2%	8.5	+++	13	+++	6.5
비교예 6	CMC 나트륨	0.3%	10	+++	19.6	+++	15.2
비교예 7	미결정 셀룰로오스 제제	0.2%	7.2	+	65	+	41
비교예 8	미결정 셀룰로오스 제제	0.3%	8.5	+~±	100	+	63
실시예 5	CNF	0.2%	16.4	-	100	-	100
실시예 6	CNF	0.3%	47.7	-	100	-	100

[0226]

[0227]

<결과>

[0228] 표 6에서, CM화 CNF를 사용한 코코아 음료(실시에 5 및 6)는 37℃ 및 60℃ 중 어느 한쪽의 온도 조건에서 보존 후에도 침전이 억제되어 현탁율이 100%이었다. 한편, CMC 나트륨 및 미결정 셀룰로오스 제제를 사용한 코코아 음료(비교예 5 내지 8)는, 보존 후에 침전이 생겨 현탁율이 저하되는 경향이 있었다. 이것은, 본 발명의 식품용 첨가제가 다른 식품용 첨가제에서는 충분하지 않았던 분산계 음료의 분산 안정성을 개선할 수 있는 것을 나타내고 있다.

[0229] [실시에 7 내지 9, 비교예 9 및 10; 중화면]

[0230] 표 7의 처방에 기초하여 중화면(칠드품(chilled 品))을 조제하였다. 실시예에서는, 제조예 1에서 수득한 CM화 CNF 분말(표 7 중, 「CNF」)을 0.1질량%, 0.2질량% 및 0.3질량% 첨가한 중화면을 조제하였다(각각, 실시예 7, 8, 9). 비교예에서는 미결정 셀룰로오스 제제 및 미소(微小) 섬유상 셀룰로오스(물성이 다른 셀룰로오스 나노파이버)를 첨가한 중화면을 조제하였다(각각, 비교예 9 및 10). CM화 CNF 분말, 미결정 셀룰로오스 제제 및 미소 섬유상 셀룰로오스 모두 무첨가인 중화면을 블랭크로 하고, 중화면의 식감, 삶은 물에 대한 용출의 정도(삶은 물의 탁도를 측정) 및 삶음 신장율을 측정하였다. 결과를 표 8에 기재한다.

[0231] 미결정 셀룰로오스 제제 및 미소 섬유상 셀룰로오스의 첨가량은 중화면에 대한 다당류의 첨가량이 0.2질량%가 되도록 조정하였다.

표 7

	블랭크	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 9	비교예 10
1 밀가루	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
2 식염	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3 탄산칼슘	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
4 탄산나트륨	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
5 CNF	—	0.1	0.2	0.3	—	—
6 미결정 셀룰로오스 제제 (아사히카세이(주) 세오라스 DX-3)	—	—	—	—	0.37	—
7 미소 섬유상 셀룰로오스 (다이셀파인켄(주) 세릿슈 FD100G)	—	—	—	—	—	2.0
8 이온 교환수	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	33.0
합계(부)	137.5	137.6	137.7	137.8	137.9	137.5

[0232] 표 7 중의 각 수치의 단위는 밀가루의 질량을 100질량%로 했을 경우의 질량%이다.

[0233] <조제 방법>

[0234] 1) 표 7 중의 성분 8의 이온 교환수에 성분 5 내지 7 중 어느 하나를 첨가하고, 10분간 교반 용해하였다.

[0235] 2) 상기 1에서 수득한 액체를 호모지나이즈(homogenization) 처리(제1단 10MPa, 제2단 5MPa) 하였다.

[0236] 3) 상기 2에서 수득한 호모지나이즈 처리 후의 액체에 표 7 중의 성분 2 내지 4를 첨가하여, 교반하였다.

[0237] 4) 체면기에, 표 7 중의 성분 1을 투입하고, 계속하여 상기 3에서 수득한 액체를 첨가하여 혼합하고, 2mm각(角)으로 제면하였다.

[0238] 5) 상기 4에서 수득한 중화면을 2분 30초간 삶고, 그 후, 30초간 흐르는 물로 면을 짚기하게 하였다.

[0239] <평가>

[0240] · 식감

[0241] 훈련된 패널리스트 7명이 중화면을 먹고, 다음의 기준에 기초하여 면의 경도와 찰기를 관능 평가하고, 7명의 평균값을 산출하였다. 면의 경도와 찰기가 밸런스 좋게 높아짐으로써, 면 전체에 탄력 및 쫄깃함이 있는 식감이라고 판단된다.

[0242] 경도의 평가: 연합 1 내지 10 단단함

[0243] 찰기의 평가: 부서지기 쉬움 1 내지 10 찰기가 있음

- [0244] · 삶은 물에 대한 용출의 정도
- [0245] 조제 방법의 공정 5)의 삶은 물을 회수하고, 호모 믹서로 균질화한 후, 파장 720nm에서 탁도를 측정하였다(측정 기기명 분광 광도계).
- [0246] 삶은 물의 탁도를 측정함으로써, 삶은 물에 대한 면으로부터의 성분의 용출 정도를 파악할 수 있다. 탁도가 낮은 경우, 용출이 억제되어 수율 저하를 억제한다고 추정할 수 있다. 또한, 라면을 조제했을 경우에 면으로부터의 성분의 용출에 의한 수프의 탁함을 억눌러 맑고 깨끗한 수프로 할 수 있다.
- [0247] · 삶음 신장율
- [0248] 조제 방법의 공정 5)에 있어서 2분 30초간 삶은 직후의 면의 체적과, 또한 삶은 물에 10분간 침지한 면의 체적을 측정하였다(측정 방법: 네모나게 성형된 면 단면의 중형 길이를 버니어 캘리퍼로 측정, 면의 길이를 정규모 측정. 단면 세로×단면 가로×길이=체적). 10분 후의 체적의 직후의 체적에 대한 비율을 삶음 신장율로 하였다.
- [0249] 삶음 신장율이 낮은 것은, 면의 식감을 삶은 직후에 가까운 상태로 유지할 수 있는 것을 나타낸다.

표 8

		블랭크	실시에 7	실시에 8	실시에 9	비교예 9	비교예 10
식감의 관능평가	경도	5	6.3	7.6	7.6	5.2	6
	찰기	5	5.3	6.6	7.6	5.4	5.4
삶은 물의 탁도	흡광도	1.32	0.92	0.93	0.84	1.35	0.99
삶음 신장 억제	삶은 직후 (cm ³)	1.43	1.38	1.33	1.33	1.41	1.49
	10분후 (cm ³)	2.61	2.21	1.93	1.75	2.3	2.39
	신장율 (%)	182.5	160.1	145.1	131.6	163.1	160.4

- [0250]
- [0251] <결과>
- [0252] 표 8의 결과에서, CM화 CNF 분말을 첨가한 실시예 7 내지 9에서 얻어진 중화면은, 어느 첨가량에 있어서도, 다른 셀룰로오스계 식품용 첨가제를 사용한 비교예 9 및 10에서 얻어진 중화면보다도 경도 및 찰기의 평가가 높았다. 즉, 실시예에 있어서는, 비교예와 비교하여, 탄력 및 쫄깃함이 있는 식감이 부여된 것을 알 수 있다.
- [0253] CM화 CNF 분말을 첨가한 실시예 7 내지 9에서는, 다른 셀룰로오스계 식품용 첨가제를 사용한 비교예 9 및 10보다도, 삶은 물의 탁도가 낮았기 때문에, 삶았을 때에 면 성분의 삶은 물에 대한 용출이 억제되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0254] 또한, CM화 CNF 분말을 첨가한 실시예 7 내지 9에서는, 면의 삶음 신장이 블랭크 및 비교예 9 및 10보다도 억제되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0255] 이들 결과는, 본 발명의 식품용 첨가제가 곡물 가루 가공 식품의 보형성을 개선할 수 있는 것을 나타내고 있다.