

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/004723 A1

(51) 国際特許分類:

C08B 15/02 (2006.01) C08L 1/04 (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
C08B 15/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020495

(22) 国際出願日: 2024年6月5日(05.06.2024)

(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 2023-107874 2023年6月30日(30.06.2023) JP
特願 2023-193250 2023年11月13日(13.11.2023) JP
特願 2023-193251 2023年11月13日(13.11.2023) JP

(71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

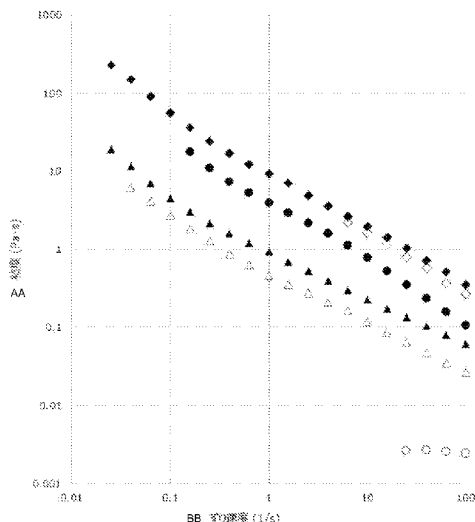
(72) 発明者: ▲ 高 ▼ 田 じゅん (TAKADA, Jun); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 彰宏 (GOTOU, Akihiro); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP). 関口 珠恵理 (SEKIGUCHI, Jueri); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 T M I 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: CELLULOSE-CONTAINING COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR ADJUSTING VISCOSITY

(54) 発明の名称: セルロース含有組成物及びその製造方法、並びに粘度調節方法

【図1】



AA Viscosity (Pa·s)
BB Shear rate (1/s)
CC Only 1.0% hypoxidized CNF
DD 1.0% hypoxidized CNF + 0.1% MC
EE Only 0.5% TEMPO-oxidized CNF
FF 0.5% TEMPO-oxidized CNF + 0.05% MC
GG Only 1.0% mechanically-defibrated CNF
HH 1.0% mechanically-defibrated CNF + 0.1% MC

(57) Abstract: A composition containing cellulose and a thickener, wherein the cellulose contains oxidized cellulose that is an oxide of a cellulosic raw material oxidized using hypochlorous acid or a salt thereof, and/or nanocellulose that is a defibrated material of the oxidized cellulose, and the cellulose is substantially free of N-oxyl compounds.

(57) 要約: セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N-オキシル化合物を実質的に含まない、組成物。

[続葉有]

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称：

セルロース含有組成物及びその製造方法、並びに粘度調節方法

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース含有組成物及びその製造方法、並びに粘度調節方法に関する。

背景技術

[0002] 各種セルロース系原料を酸化剤で酸化し、得られた酸化セルロースを微細化することにより、ナノセルロース材料を製造する技術が種々提案されている。

[0003] 例えば、特許文献1は、有効塩素濃度が1.4～4.3質量%の次亜塩素酸またはその塩を用いて、セルロース系原料を酸化させて酸化セルロースを製造する工程と、該酸化セルロースを解繊処理してナノ化させる工程とを有するセルロースナノファイバーの製造方法を開示している。また、特許文献2は、有効塩素濃度が6質量%～1.4質量%の次亜塩素酸またはその塩を用いて、pHを5.0～14.0の範囲に調整しながら、セルロース系原料を酸化反応させる、酸化セルロースの製造方法を開示している。これらの方法では、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシラジカル（TEMPO）等のN-オキシル化合物を用いずに酸化処理を行うため、セルロース繊維中にN-オキシル化合物が残存せず、これによって、環境等に及ぼす影響を低減することができる。

[0004] 特許文献3は、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロースであって、N-オキシル化合物を実質的に含まず、重合度が600以下である、酸化セルロースを開示している。

特許文献4は、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であり、平均繊維幅が1nm以上200nm以下であるナノセルロースであって、N-オキシル化合物を実質的に含まず、ゼータ電位が-30mV以下で

ある、ナノセルロースを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2018/230354号

特許文献2：国際公開第2020/027307号

特許文献3：国際公開第2022/009979号

特許文献4：国際公開第2022/009980号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、粘度が好適に調節可能な（又は調節された）組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む分散液を、増粘剤と混合すると、粘度が顕著に上昇することを見出した。

[0008] 本発明は以下の実施形態を含む。

[1]

セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、

前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N-オキシル化合物を実質的に含まない、組成物。

[2]

セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、

前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む、組成物。

[3]

前記増粘剤が、増粘多糖類である、請求項[1]又は[2]に記載の組成物。

[4]

前記増粘剤が、前記酸化セルロースと疎水性相互作用することができる疎水性領域を有する、請求項[1]～[3]のいずれかに記載の組成物。

[5]

前記増粘剤の量が、前記酸化セルロースの質量（固形分）に対して、0.1～40質量%である、請求項[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

[6]

塩を更に含む、請求項[1]～[5]のいずれかに記載の組成物。

[7]

前記塩の量が、前記組成物に対して、0.01～10質量%である、[6]に記載の組成物。

[8]

pH調整剤を更に含む、請求項[1]～[7]のいずれかに記載の組成物。

[9]

前記組成物のpHが、0以上14.0以下の範囲内である、[8]に記載の組成物。

[10]

前記pH調整剤が、酸又は塩基を含む、[8]又は[9]に記載の組成物。

[11]

前記セルロースが、前記ナノセルロースを含む、請求項 [1] ～ [1 0] のいずれかに記載の組成物。

[1 2]

前記組成物が、水系組成物である、請求項 [1] ～ [1 1] のいずれかに記載の組成物。

[1 3]

前記水系組成物の粘度が、 $0.01 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、[1 2] に記載の組成物。

[1 4]

前記水系組成物の粘度が、前記水系組成物から前記増粘剤を除いた対照組成物の粘度よりも、 $10 \sim 1 \times 10^6 \%$ 高い、[1 2] 又は [1 4] に記載の組成物。

[1 5]

セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、

前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N-オキシル化合物を実質的に含まず、

前記組成物のpHが、0以上14.0以下の範囲内である、組成物。

[1 6]

セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、

前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、

前記組成物のpHが、0以上14.0以下の範囲内である、組成物。

[1 7]

前記組成物が、化粧品である、請求項 [1] ～ [1 6] のいずれかに記載

の組成物。

[1 8]

組成物の製造方法であって、

セルロースと増粘剤とを混合する工程を含み、

前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N－オキシル化合物を実質的に含まない、製造方法。

[1 9]

組成物の製造方法であって、

セルロースと増粘剤とを混合する工程を含み、

前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む、製造方法。

[2 0]

セルロースを含む水系組成物の粘度を調節する方法であって、

前記水系組成物と増粘剤とを混合する工程を含み、

前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N－オキシル化合物を実質的に含まない、方法。

[2 1]

セルロースを含む水系組成物の粘度を調節する方法であって、

前記水系組成物と増粘剤とを混合する工程を含み、

前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む、

方法。

[2 2]

前記水系組成物と前記増粘剤とを混合することにより、前記水系組成物の粘度を $10 \sim 1 \times 10^6\%$ 上昇させる、[2 0] 又は [2 1] に記載の方法。

発明の効果

[0009] 本発明は、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、粘度が好適に調節可能な（又は調節された）組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]各種CNFの粘度、及び前記CNFとメチルセルロース（CNFの質量に対して10質量%）との混合物の粘度を示す。

[図2]各種CNFの粘度、及び前記CNFとメチルセルロース（CNFの質量に対して2質量%）との混合物の粘度を示す。

[図3]各種CNFの粘度、及び前記CNFとメチルセルロース（CNFの質量に対して10質量%）との混合物の粘度を示す。

[図4]各種CNFの粘度、及び前記CNFとメチルセルロース（CNFの質量に対して2質量%）との混合物の粘度を示す。

[図5]アクリル樹脂を含むエマルションの粘度、並びに前記エマルションとCNF及び／又はメチルセルロースとの混合物の粘度を示す。

[図6]CNFの粘度、CNFとメチルセルロース（CNFの質量に対して、1.4質量%、7.1質量%、及び14質量%）との混合物の粘度、CNFとグアーガム（CNFの質量に対して、1.4質量%、7.1質量%、及び14質量%）との混合物の粘度を示す。

[図7]塩濃度を変化させた組成物の粘度を示す（実施例5及び比較例4）。

[図8]塩濃度を変化させた組成物の粘度を示す（実施例5及び比較例5）。

[図9]塩濃度を変化させた組成物の粘度を示す（実施例5及び比較例6）。

[図10]塩濃度を変化させた組成物の粘度を示す（実施例5及び比較例7）。

[図11]実施例6並びに比較例8及び9の各組成物のpHと粘度との関係を示す。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について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く、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0012] <組成物>

本発明の一実施形態は、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースと、増粘剤と、を含む、組成物に関する。

[0013] 本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースを含む分散液は、その他の方法（例えば、TEMPO酸化、又は機械解繊）で得られた酸化セルロース及び／又はナノセルロース（以下「比較セルロース」ともいう。）を含む分散液よりも、低い粘度を有する傾向にある。

驚くべきことに、比較セルロースを含む分散液は、増粘剤と混合しても、粘度が上昇しにくいのに対し、本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースを含む分散液は、増粘剤と混合すると、粘度が顕著に上昇する。そのため、少量の増粘剤で粘度を上昇させることができるため、粘度の調節を容易に行うことができる。

[0014] また、本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースを含む分散液は、好ましくはチキソトロピー性を示すため、力を加えることにより、一時的に粘度を低下させることができる。これにより、例えば、本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースを含む分散液を、塗料、化粧品などとして使用する場合、塗布時には粘度が低下して使用しやすくなる一方、塗布後には粘度が上昇して保持されやすくなる。

[0015] 本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースと増粘剤とを混合することによって粘度が顕著に上昇する理由としては、前記酸化セルロース及び／又は前記ナノセルロースと増粘剤との間で相互作用（好ましく

は疎水性相互作用)が生じるためであると推定されるが、本発明は前記推定によって何ら限定されるものではない。

[0016] 本実施形態に係る組成物のpHは、特に限定されないが、粘度の低下を抑制する観点から、0以上14、0以下の範囲内であることが好ましい。

[0017] 本実施形態に係る組成物のpHの下限値は、粘度を維持する観点から、好ましくは2、0、より好ましくは2、5である。

本実施形態に係る組成物のpHの上限値は、粘度を維持する観点から、好ましくは13、0であり、より好ましくは12、0である。

本実施形態に係る組成物のpHは、好ましくは2、0以上13、0以下であり、より好ましくは2、5以上12、0以下である。

[0018] 本実施形態に係る組成物のpHは、0以上7、0未満の範囲内、0以上6、9以下の範囲内、0以上6、8以下の範囲内、0以上6、7以下の範囲内、0以上6、6以下の範囲内、0以上6、5以下の範囲内、7、0超過14、0以下の範囲内、7、1以上14、0以下の範囲内、7、2以上14、0以下の範囲内、7、3以上14、0以下の範囲内、7、4以上14、0以下の範囲内、又は7、5以上14、0以下の範囲内であってもよい。

[0019] 本実施形態に係る組成物のpHの範囲としては、前記の範囲を適宜組み合わせた範囲でもよい。組み合わせた範囲の具体例としては、例えば、0以上7、0未満、且つ、7、0超過14、0以下の範囲；又は0以上7、0未満、且つ、7、5以上14、0以下の範囲が挙げられる。

[0020] 組成物のpHは、例えば、後述のpH調整剤を添加することにより調整することができる。

[0021] 本実施形態に係る組成物のpHは、pH計により測定することができる。

[0022] 本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースの量は、特に制限されないが、組成物の質量に対して、好ましくは0、01～50質量%であり、より好ましくは0、1～30質量%であり、更に好ましくは0、1～20質量%であり、特に好ましくは0、1～15質量%である。酸化セルロース及びナノセルロースの両方が組成物に含まれている場合には、前記

の量は、酸化セルロース及びナノセルロースの合計量を意味する。

[0023] 本実施形態に係る組成物は、分散媒を含んでいなくともよい。言い換えると、本実施形態に係る組成物は、乾燥状態でもよい。乾燥状態の組成物は、必要に応じて、分散媒と混合され、適切な粘度に調節可能である。

[0024] 本実施形態に係る組成物は、分散媒を含んでいることが好ましい。分散媒は、水を含むことが好ましく、安全性の観点から、水のみを含むことがより好ましい。本明細書において、分散媒として水を含む組成物を「水系組成物」と称する。

[0025] 本実施形態に係る水系組成物の粘度は、目的とする用途に応じて適宜調節すればよい。水系組成物の粘度を、例えば、 $0.01 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、 $0.1 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、又は $0.1 \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ としてもよい。

[0026] 本明細書において「粘度」とは、特に明記しない限り、せん断型のレオメーターを使用し、 25°C 、 $0.01 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度で測定を行った際の、 0.1 s^{-1} のせん断速度の時点における粘度である。具体的な粘度の測定方法は後述の実施例に記載のとおりである。

[0027] 本実施形態に係る水系組成物の粘度は、 10 s^{-1} のせん断速度の測定において、前記水系組成物から増粘剤を除いた対照組成物の粘度よりも、 $10 \sim 1 \times 10^6\%$ 高いことが好ましく、 $100 \sim 1 \times 10^5\%$ 高いことがより好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5\%$ 高いことが更に好ましい。粘度上昇率は、以下の式で計算する。

粘度上昇率 (%) =

$$\left[\frac{(\text{水系組成物の粘度} - \text{対照組成物の粘度})}{(\text{対照組成物の粘度})} \right] \times 100$$

[0028] [酸化セルロース]

本実施形態における酸化セルロースは、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であって、解繊前のものを意味する。

[0029] 次亜塩素酸又はその塩としては、例えば、次亜塩素酸水、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム、及び次亜塩素酸アン

モニウムが挙げられる。

[0030] 次亜塩素酸又はその塩の使用量は特に制限されないが、反応系の有効塩素濃度が6～43質量%となるように使用することが好ましい。有効塩素濃度は、6～14質量%の低濃度としてもよいし、14～43質量%の高濃度としてもよい。

[0031] 次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度の定義は、国際公開第2022/09979号に記載のとおりである。

[0032] セルロース系原料は、セルロースを主体とする材料であれば特に限定されず、例えば、パルプ、天然セルロース、及びセルロースを機械的処理することにより解重合した微細セルロース等が挙げられる。セルロース系原料は、I型結晶構造を有することが好ましい。セルロース系原料としては、パルプを原料とする結晶セルロース等の市販品をそのまま使用することができる。その他、おからや大豆皮等、セルロース成分を多量に含む未利用バイオマスも原料としてもよい。また、使用する酸化剤を原料パルプの中に浸透しやすくする目的で、予めセルロース系原料を適度な濃度のアルカリで処理してもよい。

なお、植物の主成分はセルロースであり、セルロース分子が束になったものがセルロースミクロフィブリルと称される。セルロース系原料中のセルロースもまた、セルロースミクロフィブリルの形態で含まれている。

[0033] (N-オキシル化合物)

本実施形態における酸化セルロースは、N-オキシル化合物を実質的に含まない。N-オキシル化合物を実質的に含まないことによって、環境や人体への影響が十分に低減されており安全性が高い。N-オキシル化合物としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) が挙げられる。

[0034] 本明細書において「N-オキシル化合物を実質的に含まない」とは、酸化セルロースを製造する際にN-オキシル化合物が用いられていない、酸化セルロース中にN-オキシル化合物が全く含まれていない、又はN-オキシル

化合物の含有量が酸化セルロースの総量に対して、2.0質量ppm以下、好ましくは1.0質量ppm以下であることを意味する。

また、N-オキシル化合物の含有量が、セルロース系原料からの増加分として、好ましくは2.0質量ppm以下、より好ましくは1.0質量ppm以下である場合も、「N-オキシル化合物を実質的に含まない」こととする。

[0035] N-オキシル化合物の含有量は、公知の手段で測定することができる。公知の手段としては、微量全窒素分析装置（例えば、日東精工アナリテック株式会社製のTN-2100H）を用いる方法が挙げられる。

[0036] （カルボキシ基量）

本実施形態における酸化セルロースのカルボキシ基量は、好ましくは0.1～3.0mmol/gであり、より好ましくは0.2～2.0mmol/gであり、更に好ましくは0.3～1.5mmol/gであり、特に好ましくは0.4～1.2mmol/gであり、最も好ましくは0.5～0.9mmol/gである。

[0037] 酸化セルロースのカルボキシ基量は、国際公開第2022/009979号に記載の方法で測定することができる。

[0038] 本実施形態における酸化セルロースは、好適には、セルロースを構成するグルコピラノース環の水酸基のうち少なくとも2個が酸化された構造を有し、より具体的には、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有することが好ましい。また、グルコピラノース環の第6位の水酸基は酸化されず、水酸基のままであることが好ましい。なお、グルコピラノース環におけるカルボキシ基の位置は、固体¹³C-NMRスペクトルにより解析することができる。

[0039] レーオンはセルロースと同一の化学構造を持ち、その酸化物（酸化レーオン）は水溶性である。酸化レーオンを重水に溶かして溶液一次元¹³C-NMR測定を行うことで165～185ppmにカルボキシ基に帰属される炭素のピークが観察される。次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸

化物の一態様では、このケミカルシフト範囲に2本のシグナルが出現する。さらに、溶液二次元NMR測定によって、カルボキシ基は2位と3位に導入されたものと決定することができる。

[0040] 次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物の固体 ^{13}C -NMRでは、カルボキシ基の導入量が多い場合は165～185 ppmに2本のシグナルが出現し、カルボキシ基の導入量が少ない場合には非常にブロードなシグナルが出現しうる。酸化レーヨンの結果からわかるように、2位と3位に導入されたカルボキシ基炭素のシグナルは近接しており、分解能の低い固体 ^{13}C -NMRでは2本のシグナルの分離が不十分となる。よって、カルボキシ基の導入量が少ない場合にはブロードなシグナルとして観察される。つまり、固体 ^{13}C -NMRスペクトルでは、165～185 ppmに出現するピークの広がり进行评估することで2位と3位にカルボキシ基が導入されていることを確認できる。

[0041] すなわち、固体 ^{13}C -NMRスペクトルにおける165 ppm～185 ppmの範囲のピークにベースラインを引いて、全体の面積値を求めた後、ピークトップで面積値を垂直分割して得られる2つのピーク面積値の比率（大きな面積値／小さな面積値）を求め、該ピーク面積値の比率が1.2以上であればブロードなピークであるといえる。

また、上記ブロードなピークの有無は、165 ppm～185 ppmの範囲のベースラインの長さ L と、上記ピークトップからベースラインへの垂線の長さ L' との比によって判断することができる。すなわち、比 L'/L が0.1以上であれば、ブロードなピークが存在すると判断できる。上記比 L'/L は、0.2以上であってもよく、0.3以上であってもよく、0.4以上であってもよく、0.5以上であってもよい。比 L'/L の上限値は特に制限されないが、通常3.0以下であればよく、2.0以下であってもよく、1.0以下であってもよい。

[0042] 上記グルコピラノース環の構造は、Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 48, 17800-17806に記載の方法に準じて解析することにより決定することもでき

る。

[0043] (粘度平均重合度)

本実施形態における酸化セルロースの粘度平均重合度は、好ましくは30～500であり、より好ましくは60～300であり、更に好ましくは70～150であり、特に好ましくは80～130である。

[0044] 粘度平均重合度は、粘度法により測定された平均重合度である。粘度平均重合度は、国際公開第2022/009979号に記載の方法により測定することができる。

[0045] [酸化セルロースの製造方法]

本実施形態における酸化セルロースは、セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化することにより製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、国際公開第2022/009979号、国際公開第2022/009980号に記載の方法が挙げられる。酸化セルロースは、市販品として入手することもでき、例えば、東亜合成株式会社製アロンフィブロ（登録商標）等が挙げられる。

[0046] [ナノセルロース]

本実施形態におけるナノセルロースは、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であって、解繊後のものを意味する。

[0047] ナノセルロースは、セルロースを微細化したものの総称を表し、微細セルロース繊維やセルロースナノクリスタル(CNC)等を含む。微細セルロース繊維は、セルロースナノファイバー(CNF)ともいう。粘度を上昇させる観点から、ナノセルロースはCNFであることが好ましい。ナノセルロースは、非晶質部を有することが好ましい。CNFは非晶質部を有するのに対し、CNCは非晶質部を有しない。

[0048] 本実施形態におけるナノセルロースは、カルボキシ基を含む。カルボキシ基はH型(—COOH)であってもよく、塩型であってもよい。塩の種類は、特に制限されないが、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩；マ

グネシウム塩、アルミニウム塩等のその他の金属塩；アンモニウム塩、有機アミン塩等が挙げられる。

[0049] ナノセルロースは、1本単位の繊維の集合体である。ナノセルロースがカルボキシル化ナノセルロースを含む場合、少なくとも1本のカルボキシル化ナノセルロースを含んでいればよく、カルボキシル化ナノセルロースが主成分であることが好ましい。ここでカルボキシル化ナノセルロースが主成分であるとは、ナノセルロース全量に占めるカルボキシル化ナノセルロースの割合が50質量%超過であること、好ましくは70質量%超過であること、より好ましくは80質量%超過であることを指す。上記割合の上限は100質量%であるが、98質量%であってもよく、95質量%であってもよい。

[0050] (N-オキシル化合物)

本実施形態におけるナノセルロースは、N-オキシル化合物を実質的に含まない。ナノセルロースが「N-オキシル化合物を実質的に含まない」ことの意味、及びN-オキシル化合物の含有量の測定方法は、上記「酸化セルロース」の(N-オキシル化合物)の欄の記載に従うものとする。

[0051] (カルボキシ基量)

本実施形態におけるナノセルロースのカルボキシ基量及びその測定方法は、上記「酸化セルロース」の(カルボキシ基量)の欄の記載に従うものとする。

[0052] (平均繊維長)

本実施形態におけるナノセルロースの平均繊維長は、好ましくは50～700nmであり、より好ましくは50～500nmであり、更に好ましくは50～300nmであり、より更に好ましくは60～300nmであり、特に好ましくは70～200nmである。

[0053] (平均繊維幅)

本実施形態におけるナノセルロースの平均繊維幅は、好ましくは1～200nmであり、より好ましくは1～15nmであり、更に好ましくは1～10nmであり、特に好ましくは1～5nmである。

[0054] ナノセルロースの平均繊維幅及び平均繊維長は、国際公開第2022/009980号に記載の方法により測定することができる。

[0055] (アスペクト比)

本実施形態におけるナノセルロースのアスペクト比（平均繊維長／平均繊維幅）は、好ましくは20～200であり、より好ましくは30～190であり、更に好ましくは40～180である。

[0056] (ゼータ電位)

本実施形態におけるナノセルロースのゼータ電位は、好ましくは−30 mV以下であり、より好ましくは−90 mV以上−30 mV以下であり、更に好ましくは−80 mV以上−30 mV以下であり、より更に好ましくは−70 mV以上−30 mV以下であり、特に好ましくは−65 mV以上−35 mV以下である。

[0057] ゼータ電位は、国際公開第2022/009980号に記載の方法により測定することができる。

[0058] (光透過率)

本実施形態におけるナノセルロースを分散媒中に分散させたナノセルロース分散体は、セルロース繊維の光散乱等が少なく、高い光透過率を示すことができる。具体的には、ナノセルロースを水と混合して固形分濃度0.1質量%とした混合液における光透過率は、好ましくは95%以上であり、より好ましくは96%以上であり、更に好ましくは97%以上であり、特に好ましくは99%以上である。光透過率は、分光光度計により測定した波長660 nmでの値である。

[0059] 光透過率は、国際公開第2022/009979号に記載の方法により測定することができる。

[0060] [ナノセルロースの製造方法]

本実施形態におけるナノセルロースは、上述の酸化セルロースを解繊することにより製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、国際公開第2022/009979号、国際公開第2022/009980号

に記載の方法が挙げられる。ナノセルロースは、酸化セルロースの市販品（例えば、東亜合成株式会社製アロンフィブロ（登録商標）等）を解繊することにより得ることもできる。

[0061] [増粘剤]

本実施形態に係る組成物は、増粘剤を含む。本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースと、増粘剤とを組み合わせることにより、著しく粘度を上昇させることができる。増粘剤は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0062] 増粘剤は、増粘多糖類であることが好ましい。増粘多糖類は水溶性であることが好ましい。本明細書において「水溶性」とは、２０℃の水１００ｇに溶解する量が１ｇ以上であることを意味する。上記溶解する量は、好ましくは３ｇ以上であり、より好ましくは１０ｇ以上であり、更に好ましくは２０ｇ以上である。

[0063] 増粘多糖類としては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、グアーガム、キサンタンガム、ローカストビーンガム、カシアガム、ジェランガム、サイリウムシードガム、トラガントガム、カラヤガム、アラビアガム、ガティガム、タラガム、タマリンドシードガム、カラギーナン、ペクチン、プルラン、カードラン、デンプン、ゼラチン、寒天、アルギン酸、及び大豆多糖類が挙げられる。

[0064] 増粘剤は、本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースと疎水性相互作用することができる疎水性領域を有する増粘剤（以下「疎水性増粘剤」という。）であってもよい。

[0065] 疎水性増粘剤の疎水性領域としては、例えば、連続した環状構造、及び鎖状又は分岐状の炭化水素鎖構造等が挙げられる。

[0066] 連続した環状構造を有する疎水性増粘剤は、例えば、環状構造を有する単量体を重合することにより得られる。環状構造としては、例えば、芳香族炭化水素構造、及び脂環式炭化水素構造が挙げられる。環状構造は、好ましくはシクロアルカン構造であり、より好ましくはシクロヘキサン構造である。

前記増粘多糖類は一般に、連続したシクロヘキサン構造を有するため、疎水性増粘剤に包含される。

[0067] 増粘剤の量は、所望の粘度に応じて適宜調整すればよいが、本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースの質量（固形分）に対して、好ましくは0.1～40質量％であり、より好ましくは0.3～35質量％であり、更に好ましくは0.5～30質量％であり、特に好ましくは0.5～20質量％である。なお、酸化セルロース及びナノセルロースの両方が組成物に含まれている場合には、前記「酸化セルロース及び／又はナノセルロースの質量（固形分）」は、「酸化セルロース及びナノセルロースの合計質量（固形分）」を意味する。本実施形態における酸化セルロース及びナノセルロースを含む分散液は、少量の増粘剤で、著しく粘度を上昇させることができる。

[0068] [塩]

本実施形態に係る組成物は、塩を更に含んでもよい。本明細書において塩とは、陽イオン（以下、「カチオン」ともいう。）と陰イオン（以下、「アニオン」ともいう。）とからなる化合物である。本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースと、増粘剤との組み合わせによって上昇した粘度は、塩が含まれていても、低下することなく維持することができる。

[0069] 粘度上昇の機構は、上述のとおり、酸化セルロース及び／又はナノセルロースと増粘剤との間で相互作用（好ましくは疎水性相互作用）が生じるためであると推定され、この相互作用は塩の影響を受けにくいため、塩が存在していても、粘度低下が抑制されると推定される。

[0070] 塩は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0071] 塩は、無機塩であってもよく、有機塩であってもよく、これらの混合物であってもよい。

[0072] 無機塩又は有機塩を構成するカチオンとしては、例えば、リチウムイオン

(Li^+)、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+) 等のアルカリ金属のイオン；マグネシウムイオン (Mg^{2+})、カルシウムイオン (Ca^{2+}) 等のアルカリ土類金属のイオン；鉄イオン (Fe^{3+} 、 Fe^{2+})、銅イオン (Cu^{2+} 、 Cu^+) 等の遷移金属のイオン；及び亜鉛イオン (Zn^{2+})、アルミニウムイオン (Al^{3+}) 等の第 12 族又は第 13 族の金属のイオンが挙げられる。これらのカチオンの中でも、粘度を維持する観点から、1 価のカチオンを用いることが好ましい。

[0073] 無機塩又は有機塩を構成するアニオンとしては、例えば、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-) 等のハロゲンイオン；硫酸イオン (SO_4^{2-})；硝酸イオン (NO_3^-)；炭酸イオン (CO_3^{2-})；炭酸水素イオン (HCO_3^-)；硫酸水素イオン (HSO_4^-)；リン酸イオン (PO_4^{3-})；リン酸水素イオン (HPO_4^{2-})；リン酸二水素イオン (H_2PO_4^-)；亜硫酸イオン (SO_3^{2-})；チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)；塩素酸イオン (ClO_3^-)；過塩素酸イオン (ClO_4^-)；及びカルボキシ基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$)、スルホ基 ($-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$) 等の酸基から水素イオン (H^+) が除かれた基を有するイオンが挙げられる。

[0074] 無機塩としては、例えば、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl) 等のアルカリ金属の塩化物；塩化アンモニウム (NH_4Cl) 等の塩酸塩；硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、硫酸カリウム (K_2SO_4)、硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硫酸マグネシウム (MgSO_4)、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ニッケル (NiSO_4)、ミョウバン ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$)、アンモニウムミョウバン ($\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$) 等の硫酸塩；硝酸ナトリウム (NaNO_3)、硝酸カリウム (KNO_3)、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3)、硝酸カルシウム四水和物 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 等の硝酸塩；炭酸カリウム (K_2CO_3) 等の炭酸塩；炭酸水素カリウム (KHCO_3)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) 等の炭酸水素塩；塩化カルシウム (CaCl_2)、塩化マグネシウム (MgCl_2) 等のアルカリ土類金属の塩化物；リン酸二水素ナトリウム (NaH_2

PO_4)、リン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4)、リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4)、リン酸水素二カリウム (K_2HPO_4)、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 等のリン酸水素塩；リン酸三ナトリウム (Na_3PO_4) 等のリン酸塩；亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 等の亜硫酸塩；塩素酸カリウム (KClO_3) 等の塩素酸塩；過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) 等の過塩素酸塩；チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 等のチオ硫酸塩；臭化カリウム (KBr)、臭化ナトリウム (NaBr) 等のアルカリ金属の臭化物；ヨウ化カリウム (KI)、ヨウ化ナトリウム (NaI) 等のアルカリ金属のヨウ化物；及びホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 等のホウ酸塩が挙げられる。

これらの無機塩は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

これらのカチオンの中でも、粘度を維持する観点から、1価のカチオンを有する無機塩を用いることが好ましい。

[0075] 有機塩としては、例えば、酢酸塩、乳酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、酒石酸塩、メタンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、トリエタノールアミン塩、及びアミノ酸塩が挙げられる。

[0076] 塩の量は、組成物の質量に対して、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.01～5質量%であり、更に好ましくは0.05～5質量%である。

[0077] 塩の量は、本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースの質量（固形分）に対して、好ましくは1～1000質量%であり、より好ましくは1～500質量%であり、更に好ましくは5～500質量%である。なお、酸化セルロース及びナノセルロースの両方が組成物に含まれている場合には、前記「酸化セルロース及び／又はナノセルロースの質量（固形分）」は、「酸化セルロース及びナノセルロースの合計質量（固形分）」を意味する。

[0078] [pH調整剤]

本実施形態に係る組成物は、pH調整剤を更に含んでいてもよい。本明細書においてpH調整剤とは、pHを所定の範囲とする作用を有する剤である。本実施形態における酸化セルロース及び／又はナノセルロースと、増粘剤との組み合わせによって上昇した粘度は、pH調整剤が含まれていても、低下することなく維持することができる。

[0079] 粘度上昇の機構は、上述のとおり、酸化セルロース及び／又はナノセルロースと増粘剤との間で相互作用（好ましくは疎水性相互作用）が生じるためであると推定され、この相互作用はpHの影響を受けにくいいため、pHが変化しても、粘度低下が抑制されると推定される。

[0080] pH調整剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0081] pH調整剤は、酸、塩基、又は中和剤のいずれであってもよいが、好ましくは、酸又は塩基を含む。また、pH調整剤として、酸と中和剤とを組み合わせ用いてもよく、塩基と中和剤とを組み合わせ用いてもよい。

[0082] 酸は、有機酸であってもよく、無機酸であってもよく、これらの混合物であってもよい。

[0083] 有機酸としては、例えば、クエン酸、酒石酸、フマル酸、リンゴ酸、マレイン酸、グルコン酸、コハク酸、アスコルビン酸、グリコール酸、及びサリチル酸が挙げられる。

[0084] 無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、及びスルファミン酸が挙げられる。

[0085] 塩基は、有機塩基であってもよく、無機塩基であってもよく、これらの混合物であってもよい。

[0086] 有機塩基としては、例えば、トリエタノールアミン、カルバミド過酸化物、及びセメントリン酸が挙げられる。

[0087] 無機塩基としては、例えば、アンモニア、アンモニウムヒドロキシド、並びにリチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属塩が挙げられる。

[0088] 中和剤としては、目的のpHに調整する作用を有するものであれば特に制

限されない。中和剤は、酸性又は塩基性のレベルを調整又は維持するために使用することができる。中和剤は緩衝剤と表現することもできる。中和剤としては、例えば、クエン酸、炭酸ナトリウム、リン酸、アンモニウムヒドロキシド、及びグリコール酸が挙げられる。

[0089] pH調整剤の量は、目的とするpHに応じて適宜変更すればよい。本実施形態に係る組成物のpHは上述のとおりである。

[0090] [任意成分]

本実施形態に係る組成物は、更なる成分（任意成分）を含んでいてもよい。任意成分を含んでいても、増粘効果を発揮することができる。

[0091] 任意成分は、目的とする用途に応じて適宜選択すればよいが、例えば、樹脂、顔料、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、可塑剤、安定剤、及び酸化防止剤が挙げられる。

[0092] [化粧品]

本実施形態の組成物の態様としては、例えば、塗料及び化粧品が挙げられ、好ましくは化粧品である。

[0093] 化粧品としては、例えば、メイクアップ化粧品、頭髮用化粧品、皮膚用化粧品、香水、オーデコロン、浴用化粧料、爪化粧料、リップケア化粧料、及びボディパウダーが挙げられる。

[0094] メイクアップ化粧品としては、例えば、口紅、リップグロス等の口唇化粧料；アイシャドウ、アイライナー、チーク、マスカラ液等のポイントメイクアップ化粧料；及びファンデーション、コンシーラー、パウダー等のベースメイクアップ化粧料が挙げられる。

[0095] 頭髮用化粧品としては、例えば、整髪料、毛髪着色料（染毛剤）、洗髪料、及びリンスが挙げられる。

[0096] 皮膚用化粧品としては、例えば、化粧水、化粧液、クリーム、乳液、日焼け用化粧料、日焼け止め用化粧料、アフターケアローション、洗浄料、及びパックが挙げられる。

[0097] 爪化粧料としては、例えば、マニキュア、ペディキュア、及び除光液が挙

げられる。

[0098] 本明細書における化粧品には、医薬部外品も含まれる。すなわち、予防や衛生等を目的とする有効成分を含んだものも、本明細書の化粧品に含まれる。

[0099] また、例えば、毛髪着色料（染毛剤）の場合、化粧品にも医薬部外品にも該当する。毛髪着色料（染毛剤）としては、ヘアカラー、白髪染め等の永久染毛剤；ヘアブリーチ等の脱色剤；ヘアマニキュア、カラートリートメント、カラーリンス等の半永久染毛剤；ヘアマスカラ、ヘアカラースプレー、ヘアマーカー、ヘアファンデーション等の一時染毛剤；の態様が挙げられ、本明細書における毛髪着色料（染毛剤）にはこれらの態様が含まれる。

[0100] 本発明の別の実施形態は、セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む、組成物に関する。本実施形態に係る組成物の詳細（好ましい性質及び成分など）については、上述の実施形態に係る組成物の記載を適宜引用する。

[0101] <組成物の製造方法>

本発明の一実施形態は、組成物の製造方法であって、セルロースと増粘剤と、必要に応じて塩及び／又はpH調整剤と、を混合する工程を含み、前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N-オキシル化合物を実質的に含まない、製造方法に関する。

[0102] 本実施形態に係る製造方法の詳細（例えば、組成物及びその材料の詳細）は、上記<組成物>の欄の記載に従うものとする。

[0103] 次亜塩素酸又はその塩による酸化反応で得られた酸化セルロースは容易に解繊されるため、増粘剤との緩やかな混合でも、少なくとも一部の酸化セルロースはナノセルロースに解繊される。

[0104] 本発明の別の実施形態は、組成物の製造方法であって、セルロースと増粘剤とを混合する工程を含み、前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む、製造方法に関する。本実施形態に係る製造方法の詳細については、上述の実施形態に係る製造方法の記載を適宜引用する。

[0105] <組成物の粘度調節方法>

本発明の一実施形態は、セルロースを含む水系組成物の粘度を調節する方法であって、前記水系組成物と増粘剤と、必要に応じて塩及び／又はpH調整剤と、を混合する工程を含み、前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N-オキシル化合物を実質的に含まない、方法に関する。

[0106] 本実施形態に係る方法の詳細（例えば、水系組成物及びその材料の詳細）は、上記<組成物>の欄の記載に従うものとする。

[0107] 水系組成物と増粘剤とを混合することにより、 10 s^{-1} のせん断速度の測定において、水系組成物の粘度を $10\sim 1\times 10^6\%$ 上昇させることが好ましく、 $100\sim 1\times 10^5\%$ 上昇させることがより好ましく、 $1\times 10^3\sim 1\times 10^5\%$ 上昇させることが更に好ましい。

[0108] 本発明の別の実施形態は、セルロースを含む水系組成物の粘度を調節する方法であって、前記水系組成物と増粘剤とを混合する工程を含み、前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む、方法に関する。本実施形態に係る調節方法の詳細については、上述の実施形態に係る調節方法の記載を適宜引用する。

実施例

[0109] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明

の技術的範囲はこれに限定されるものではない。

なお、実施例における各種の値は、本発明の実施形態における好ましい下限値又は上限値としてもよい。また、実施例における同種の2つの値を適宜組み合わせて好ましい数値範囲としてもよい。

[0110] [製造例1]

セルロース系原料として、市販の粉末セルロースを用いた。

ビーカーに、有効塩素濃度が4.2質量%である次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を350g入れ、純水を加えて攪拌し、有効塩素濃度が2.1質量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を得た。そこへ、3.5質量%塩酸を加えて攪拌し、pH11.0の水溶液とした。この次亜塩素酸ナトリウム水溶液を新東科学社製の攪拌機（スリーワンモータ、BL600）にて、プロペラ型攪拌羽根を使用して200rpmで攪拌しながら恒温水浴により30℃に加温した後、上記粉末セルロースを50g加えた。

セルロース系原料を供給後、同じ恒温水槽で30℃に保温した状態で、4.8質量%水酸化ナトリウムを添加しながら反応中のpHを11.0に調整して、30分間、上記攪拌機にて、プロペラ型攪拌羽根を使用して200rpmで攪拌し、酸化反応を行った。反応終了後、目開き0.1μmのPTFE製メンブランフィルターを使用して、吸引ろ過により生成物を固液分離し、酸化セルロースを得た。得られた酸化セルロースを純水で洗浄し、洗浄後のろ過上物（酸化セルロース）につき、カルボキシ基量を測定したところ、0.70mmol/gであった。

また、酸化セルロース中のN-オキシル化合物由来の窒素成分を、微量全窒素分析装置（日東精工アナリテック株式会社製、装置名：TN-2100H）を用いて窒素量として測定し、原料パルプからの増加分を算出した結果、1ppm以下であった。

[0111] なお、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は以下の方法により測定した。

（次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度の測定）

次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶を純水に加えた水溶液 0.582 g を精密に量り、純水 50 ml を加え、ヨウ化カリウム 2 g 及び酢酸 10 ml を加え、直ちに密栓して暗所に 15 分間放置した。15 分間の放置後、遊離したヨウ素を 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した結果（指示薬 デンプン試液）、滴定量は 34.55 ml であった。別に空試験を行い補正し、0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1 ml が 3.545 mg Cl に相当するので、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は 2.1 質量%である。

[0112] 酸化セルロースのカルボキシ基量は以下の方法により測定した。

（カルボキシ基量の測定）

酸化セルロースの濃度を 0.5 質量%に調整した酸化セルロース水分散体 60 ml に、0.1 M 塩酸水溶液を加えて pH 2.5 にした後、0.05 N の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pH が 11.0 になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が穏やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（a）から、下記式を用いてカルボキシ基量（mmol/g）を算出した。

カルボキシ基量 = a (ml) × 0.05 / 酸化セルロースの質量 (g)

[0113] 製造例 1 で得られた酸化セルロースを凍結乾燥させた後、23℃、50% RH で 24 時間以上放置した試料の固体¹³C-NMR を測定した結果、いずれもグルコピラノース環の第 2 位及び第 3 位の水酸基が酸化されてカルボキシ基が導入された構造を有することが確認された。固体¹³C-NMR の測定条件を以下に示す。

- （1）試料管：ジルコニア製管（4 mm 径）
- （2）磁場強度：9.4 T（¹H 共鳴周波数：400 MHz）
- （3）MAS 回転数：15 kHz
- （4）パルスシーケンス：CPMAS 法
- （5）コンタクトタイム：3 ms
- （6）待ち時間：5 秒

(7) 積算回数：10000～15000回

(8) 測定装置：JNM ECA-400（日本電子社製）

また、得られた酸化セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてカルボキシ基が導入された構造を有することは、当該酸化セルロースのモデル分子を試料とし、二次元NMRを測定した結果からも確認された。

また、第6位に係る、セルロース系原料の固体 ^{13}C -NMRと、酸化セルロースの固体 ^{13}C -NMRとのスペクトルデータの変化が見られなかったことから、第6位の水酸基は酸化されず、酸化セルロースにおいて水酸基のままであると判断した。

[0114] [比較製造例1]

TEMPO酸化により得られたナノセルロースは、Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60, 24630-24636に準じて製造することにより入手した。すなわち、以下の方法により製造した。

TEMPOを0.016g及び臭化ナトリウムを0.1gビーカーに入れ、純水を加えて攪拌して水溶液とし、セルロース系原料として日本製紙社の粉末パルプ（KCフロックW-100GK）、を1.0g加えた。

上記水溶液をスターラーで攪拌しながら恒温水浴にて25℃に加温した後、0.1mol/L水酸化ナトリウムを加えて攪拌し、pH10.0の水溶液とした。そこへ、有効塩素濃度13.2質量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液2.58gを加え、同じ恒温水槽で25℃に保温した状態で、0.1mol/L水酸化ナトリウムを添加しながら反応中のpHを10.0に調整して、120分間スターラーで攪拌を行った。

反応終了後、目開き0.1μmのPTFE製メンブランフィルターを使用して、吸引ろ過により生成物を固液分離し、酸化セルロースを得た。得られたろ過上物を純水で洗浄した後に、カルボキシ基量を測定した。カルボキシ基量は1.55mmol/gで、ろ過上物量は約1.0gであった。また、酸化セルロース中のN-オキシル化合物由来の窒素成分を、微量全窒素分析

装置（日東精工アナリテック株式会社製、装置名：TN-2100H）を用いて窒素量として測定し、原料パルプからの増加分を算出した結果、5 ppmであった。この酸化セルロースを機械解繊することにより、TEMPO酸化により得られたナノセルロース水分散液（固形分2.0質量%）を得た。

[0115] [比較製造例2]

市販の粉末セルロースをスターバーストで解繊して、機械解繊により得られたナノセルロース水分散液（固形分2.0質量%）を得た。

[0116] [実施例1]

製造例1で得られた酸化セルロースを水分散液（固形分約10質量%）とし、ここに蒸留水を加えて、固形分5質量%に希釈した。この状態でホモミキサー（TOKUSHU KIKA ROBO MICS）を用いて10000 rpm、60分間の攪拌を行い、酸化セルロースをCNFに解繊した。

別途、メチルセルロース（MC）の濃度1質量%の水溶液と蒸留水を準備した。固形分5質量%のCNF水分散液、1質量%のメチルセルロース水溶液、蒸留水を混合して所定のCNF／メチルセルロース／水の比率となったサンプルを調製した（具体的な比率は結果を参照のこと）。

[0117] 各サンプルの粘度測定法は以下のとおりとした。

粘度測定はせん断型レオメーター（Anton Paar、Physica MCR301）を用い、ジグは直径50 mmの平行円盤型を使用した。せん断速度は0.01～100 s⁻¹、温度は25℃に設定した。測定は1つのサンプルに対して2回行い（0.01～100 s⁻¹の測定を1回行い、測定終了後20秒間静置した。その後、同じせん断速度範囲で2回目の測定を行った。）、2回目のデータを採用した。

[0118] [比較例1]

比較製造例1で製造した、TEMPO酸化により得られたナノセルロース水分散液（固形分2.0質量%）、1質量%のメチルセルロース水溶液、蒸留水を混合して所定のCNF／メチルセルロース／水の比率となったサンプルを調製した。

[0119] [比較例 2]

比較製造例 2 で製造した、機械解繊により得られたナノセルロース水分散液（固形分 2.0 質量%）、1 質量%のメチルセルロース水溶液、蒸留水を混合して所定の CNF / メチルセルロース / 水の比率となったサンプルを調製した。

[0120] 実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 における各種サンプルの測定結果を図 1 ～図 4 に示す。なお、図中の各成分の%は、各サンプルの全成分量に対する各成分の質量%を表す。

[0121] [実施例 2]

製造例 1 で得られた酸化セルロースを水分散液（固形分約 10 質量%）とし、ここに蒸留水を加えて、固形分 5 質量%に希釈した。この状態でホモミキサー（TOKUSHU KIKA ROBO MICS）を用いて 10000 rpm、60 分間の攪拌を行い、酸化セルロースを CNF に解繊した（事前解繊）。

別途、固形分 18 質量%のアクリルエマルションと、メチルセルロースの水溶液 1 質量%を準備した。CNF 5 質量%水分散液、アクリルエマルション、1 質量%のメチルセルロース水溶液と蒸留水を混合して所定の CNF / エマルション / メチルセルロースの比率にしたサンプル 1 を調製した。

実施例 1 と同様の粘度測定法で粘度測定を行った。

[0122] [比較例 3]

実施例 2 のサンプルから、CNF を除いたサンプル 2、メチルセルロースを除いたサンプル 3、並びに CNF 及びメチルセルロースを除いたサンプル 4 を調製した。

実施例 1 と同様の粘度測定法で粘度測定を行った。

[0123] 実施例 2 及び比較例 3 における各種サンプルの組成を表 1 に示し、その測定結果を図 5 に示す。

[表1]

	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4
アクリルエマルジョン	18.2	18.2	18.2	18.2
水	80.8	81.71	80.89	81.8
CNF	0.91	0	0.91	0
メチルセルロース	0.091	0.091	0	0

水以外の成分の数値は、固形分の質量%

[0124] [実施例3]

製造例1で得られた酸化セルロースを水分散液（固形分約10質量%）とし、ここに蒸留水を加えて、固形分5質量%に希釈した。この状態でホモミキサー（TOKUSHU KIKA ROBO MICS）を用いて10000rpm、60分間の攪拌を行い、酸化セルロースをCNFに解繊した。

CNFとメチルセルロースと水を所定の比率で混合したサンプルを調整した。

実施例1と同様の粘度測定法で粘度測定を行った。

[0125] [実施例4]

実施例3のメチルセルロースに代えてグアーガム（GG）を使用したサンプルを調整した。

実施例1と同様の粘度測定法で粘度測定を行った。

[0126] 実施例3及び4における各種サンプルの測定結果を図6に示す。なお、図中の各成分の%は、各サンプルの全成分量に対する各成分の質量%を表す。

[0127] [実施例5]

製造例1で得られた酸化セルロースを水分散液（固形分約10質量%）とし、ここに蒸留水を加えて、固形分7.5質量%に希釈した。この状態でホモミキサー（TOKUSHU KIKA ROBO MICS）を用いて10000rpm、60分間の攪拌を行い、酸化セルロースをCNFに解繊した。

別途、メチルセルロース（MC）の濃度1質量%の水溶液を準備した。また、塩化ナトリウム（NaCl）の濃度12.5質量%の水溶液と蒸留水を準備した。固形分7.5質量%のCNF水分散液、1質量%のメチルセルロ

ース水溶液、12.5質量%の塩化ナトリウム水溶液、蒸留水を混合して、全組成物量に対するCNF／メチルセルロース／塩化ナトリウムの比率が、1.0質量%／0.1質量%／0～1.0質量%であるサンプルを調製した。

各サンプルについて、実施例1と同様の粘度測定法で粘度測定を行った。

[0128] [比較例4]

Carbopol（登録商標）980を用い、12.5質量%の塩化ナトリウム水溶液、蒸留水を混合して、全組成物量に対するCarbopol（登録商標）／塩化ナトリウムの比率が、0.075質量%／0～1.0質量%であるサンプルを調製した。

各サンプルについて、実施例1と同様の粘度測定法で粘度測定を行った。

[0129] [比較例5]

Carbopol（登録商標）980を用い、12.5質量%の塩化ナトリウム水溶液、蒸留水を混合して、全組成物量に対するCarbopol（登録商標）／塩化ナトリウムの比率が、1.0質量%／0～1.0質量%であるサンプルを調製した。

各サンプルについて、実施例1と同様の粘度測定法で粘度測定を行った。

[0130] 実施例5（CNF及びMC）及び比較例4（Carbopol（登録商標）980）の粘度測定の結果を図7に示す。実施例5において塩を含まないサンプルと、比較例4において塩を含まないサンプルとは同程度の粘度であった。比較例4では、塩を追加すると、粘度が著しく低下したが、実施例5では、塩を追加しても、粘度の低下が抑えられた。

[0131] 実施例5（CNF及びMC）及び比較例5（Carbopol（登録商標）980）の粘度測定の結果を図8に示す。実施例5のCNFの量と、比較例5のCarbopol（登録商標）の量は同じであった。比較例5では、塩を追加すると、粘度が低下したが、実施例5では、塩を追加しても、粘度の低下が抑えられた。

[0132] [比較例6]

Carbopol（登録商標）Ultrez 30（以下、単にUltrez 30とも記載する）を

用い、12.5質量%の塩化ナトリウム水溶液、蒸留水を混合して、全組成物量に対するUltrez 30/塩化ナトリウムの比率が、0.075質量%/0~1.0質量%であるサンプルを調製した。

各サンプルについて、実施例1と同様の粘度測定法で粘度測定を行った。

[0133] [比較例7]

Ultrez 30を用い、12.5質量%の塩化ナトリウム水溶液、蒸留水を混合して、全組成物量に対するUltrez 30/塩化ナトリウムの比率が、1.0質量%/0~1.0質量%であるサンプルを調製した。

各サンプルについて、実施例1と同様の粘度測定法で粘度測定を行った。

[0134] 実施例5 (CNF及びMC) 及び比較例6 (Ultrez 30) の粘度測定の結果を図9に示す。実施例5において塩を含まないサンプルと、比較例6において塩を含まないサンプルとは同程度の粘度であった。比較例6では、塩を追加すると、粘度が著しく低下したが、実施例5では、塩を追加しても、粘度の低下が抑えられた。

[0135] 実施例5 (CNF及びMC) 及び比較例7 (Ultrez 30) の粘度測定の結果を図10に示す。実施例5のCNFの量と、比較例7のUltrez 30の量は同じであった。比較例7では、塩を追加すると、粘度が低下したが、実施例5では、塩を追加しても、粘度の低下が抑えられた。

[0136] [実施例6]

製造例1で得られた酸化セルロースを水分散液 (固形分約10質量%) とし、ここに蒸留水を加えて、固形分7.5質量%に希釈した。この状態でホモキサー (TOKUSHU KIKA ROBO MICS) を用いて10000rpm、60分間の攪拌を行い、酸化セルロースをCNFに解繊した。

別途、メチルセルロース (MC) の濃度1質量%の水溶液と蒸留水を準備した。固形分7.5質量%のCNF水分散液、1質量%のメチルセルロース水溶液、蒸留水を混合して、全組成物量に対してCNF 1質量%/メチルセルロース0.1質量%の比率であるサンプルを調製した。

上記サンプルのpHを、0.5M塩酸又は0.5M水酸化ナトリウム水溶

液を用いて調整した。酸性側に調整する際は0.5 M塩酸を用い、アルカリ性側に調整する際は0.5 M水酸化ナトリウム水溶液を用い、pH計（HORIBA D-51 pH METER）の電極を前述のサンプルが入ったスクリー管に浸して値を確認しながら上記試薬を滴下した。

実施例1と同様の粘度測定法で、せん断速度を1 [1/s] 及び10 [1/s] とし、粘度測定を行った。結果を図11に示した。

[0137] [比較例8]

Carbopol（登録商標）980と蒸留水とを混合して、全組成物量に対してCarbopol（登録商標）が0.1質量%の比率であるサンプルを調製した。このサンプルを用いたこと以外は、実施例6と同様にして、粘度測定を行った。結果を図11に示した。

[0138] [比較例9]

Carbopol（登録商標）Ultrez 30と蒸留水とを混合して、全組成物量に対してUltrez 30が0.1質量%の比率であるサンプルを調製した。このサンプルを用いたこと以外は、実施例6と同様にして、粘度測定を行った。結果を図11に示した。

[0139] 図11に示されるとおり、実施例6（CNF及びMC）の組成物では、pHが7から変化しても、粘度低下を抑制できる傾向にある。一方、比較例8（Carbopol（登録商標）980）の組成物、又は比較例9（Ultrez 30）の組成物では、pHが7から変化すると、粘度が低下する傾向にある。

したがって、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースと増粘剤とを含む分散液は、粘度を上昇させることができ、かつ、pH変化による粘度低下を抑制できる。

請求の範囲

- [請求項1] セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、
前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N-オキシル化合物を実質的に含まない、
組成物。
- [請求項2] セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、
前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む、
組成物。
- [請求項3] 前記増粘剤が、増粘多糖類である、
請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記増粘剤が、前記酸化セルロース及び／又は前記ナノセルロースと疎水性相互作用することができる疎水性領域を有する、
請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項5] 前記増粘剤の量が、前記酸化セルロース及び／又は前記ナノセルロースの質量（固形分）に対して、0.1～40質量%である、
請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項6] 塩を更に含む、
請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項7] 前記塩の量が、前記組成物に対して、0.01～10質量%である、
請求項6に記載の組成物。
- [請求項8] pH調整剤を更に含む、
請求項1又は2に記載の組成物。

- [請求項9] 前記組成物のpHが、0以上14.0以下の範囲内である、請求項8に記載の組成物。
- [請求項10] 前記pH調整剤が、酸又は塩基を含む、請求項8に記載の組成物。
- [請求項11] 前記セルロースが、前記ナノセルロースを含む、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項12] 前記組成物が、水系組成物である、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項13] 前記水系組成物の粘度が、0.01～1000Pa・sである、請求項12に記載の組成物。
- [請求項14] 前記水系組成物の粘度が、前記水系組成物から前記増粘剤を除いた対照組成物の粘度よりも、10～1×10⁶%高い、請求項12に記載の組成物。
- [請求項15] セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、
前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N-オキシ化合物を実質的に含まず、
前記組成物のpHが、0以上14.0以下の範囲内である、組成物。
- [請求項16] セルロースと増粘剤とを含む、組成物であって、
前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、
前記組成物のpHが、0以上14.0以下の範囲内である、組成物。
- [請求項17] 前記組成物が、化粧品である、

請求項 1、2、15 及び 16 のいずれか一項に記載の組成物。

[請求項18]

組成物の製造方法であって、

セルロースと増粘剤とを混合する工程を含み、

前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N-オキシル化合物を実質的に含まない、

製造方法。

[請求項19]

組成物の製造方法であって、

セルロースと増粘剤とを混合する工程を含み、

前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む、

製造方法。

[請求項20]

セルロースを含む水系組成物の粘度を調節する方法であって、

前記水系組成物と増粘剤とを混合する工程を含み、

前記セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物である酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含み、かつ、N-オキシル化合物を実質的に含まない、

方法。

[請求項21]

セルロースを含む水系組成物の粘度を調節する方法であって、

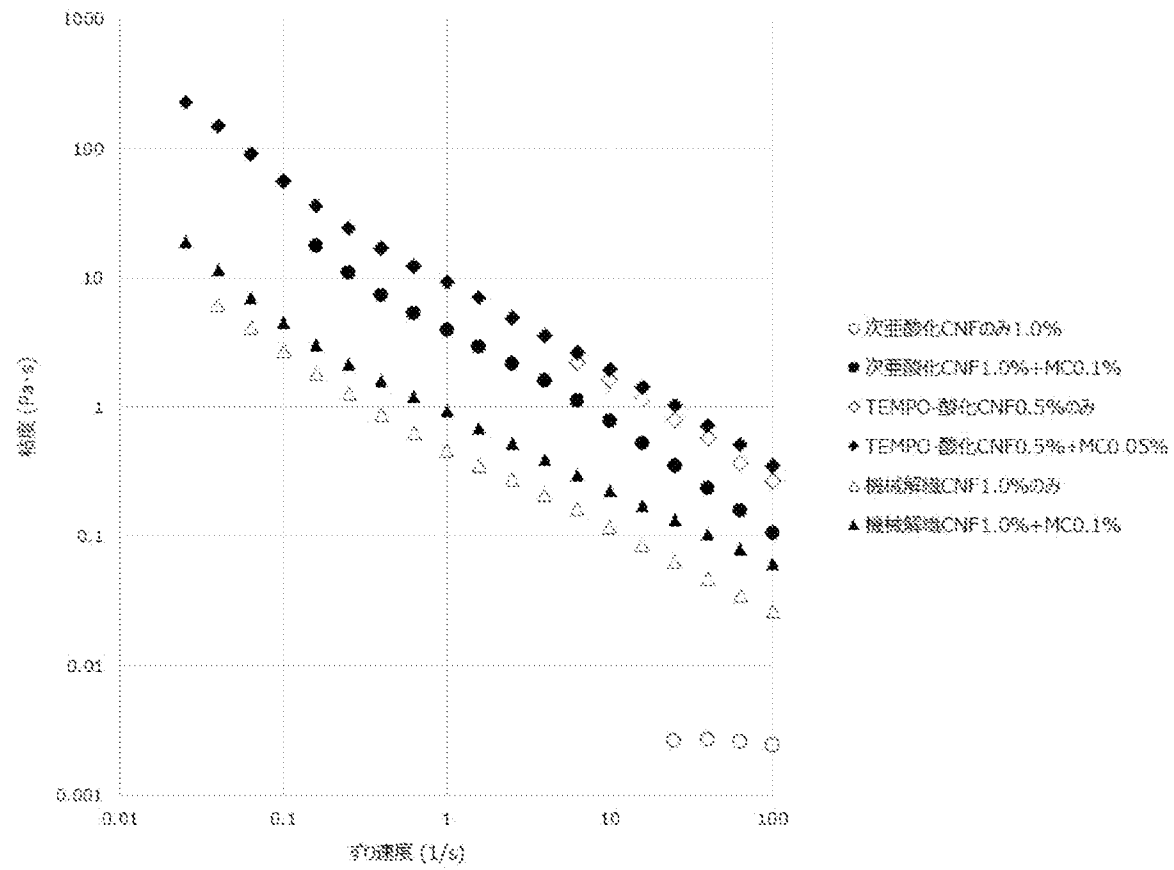
前記水系組成物と増粘剤とを混合する工程を含み、

前記セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてジカルボキシ基が導入された構造を有する酸化セルロース、及び／又は前記酸化セルロースの解繊物であるナノセルロースを含む、

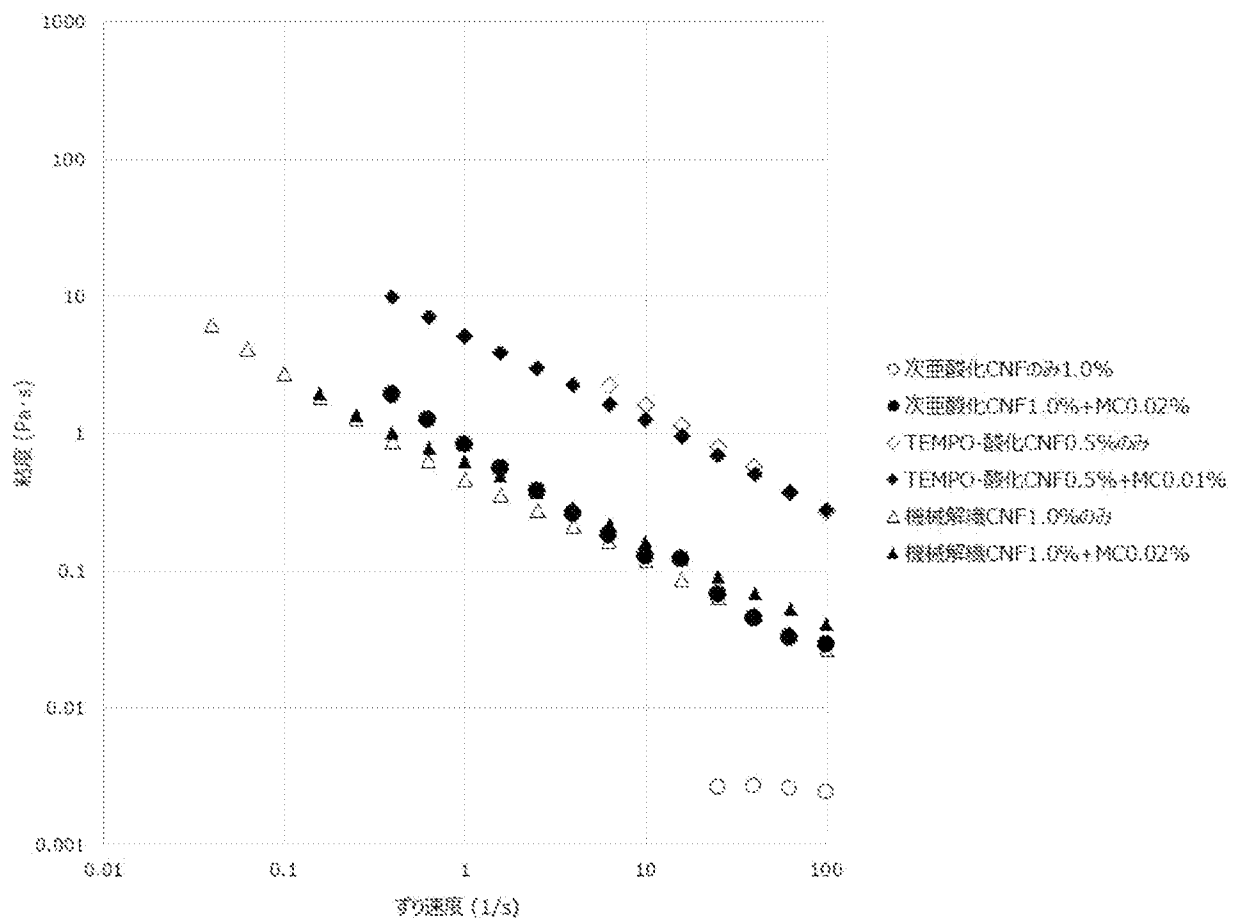
方法。

[請求項22] 前記水系組成物と前記増粘剤とを混合することにより、前記水系組成物の粘度を $10 \sim 1 \times 10^6\%$ 上昇させる、
請求項20又は21に記載の方法。

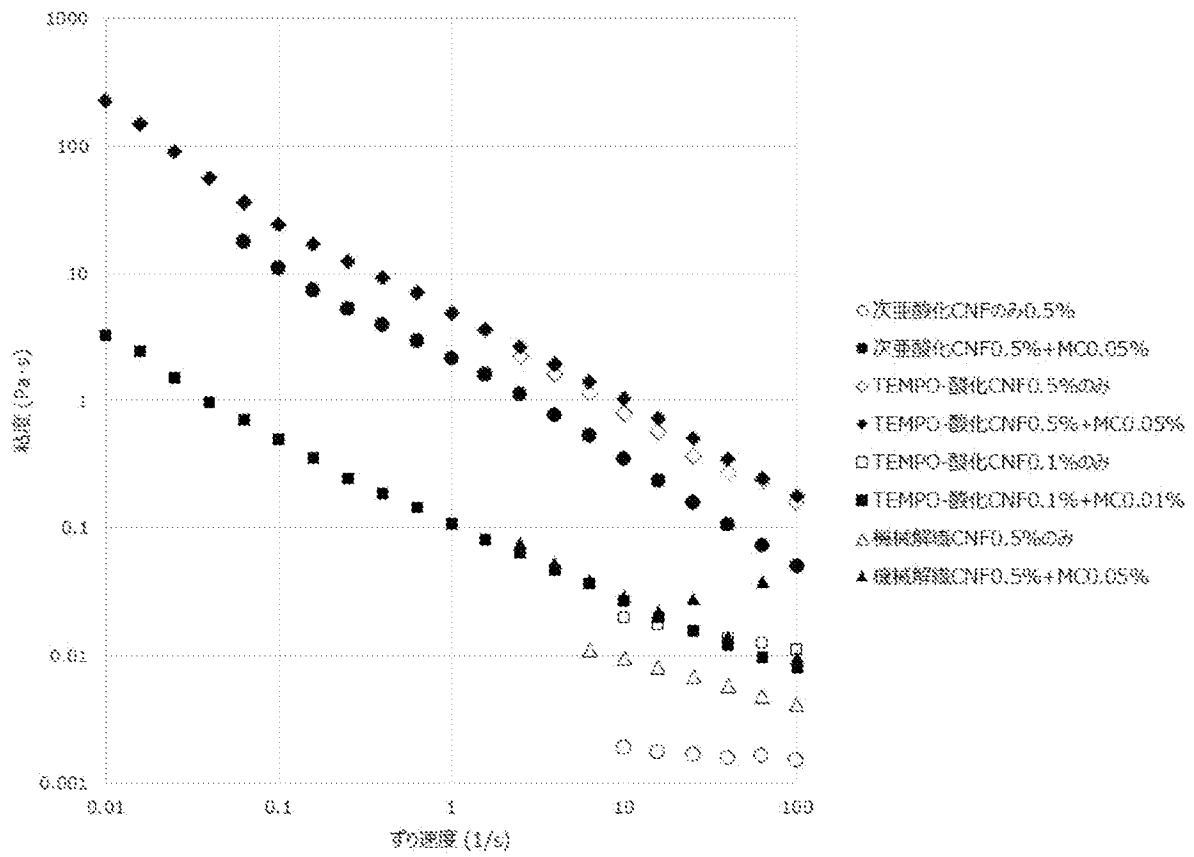
[図1]



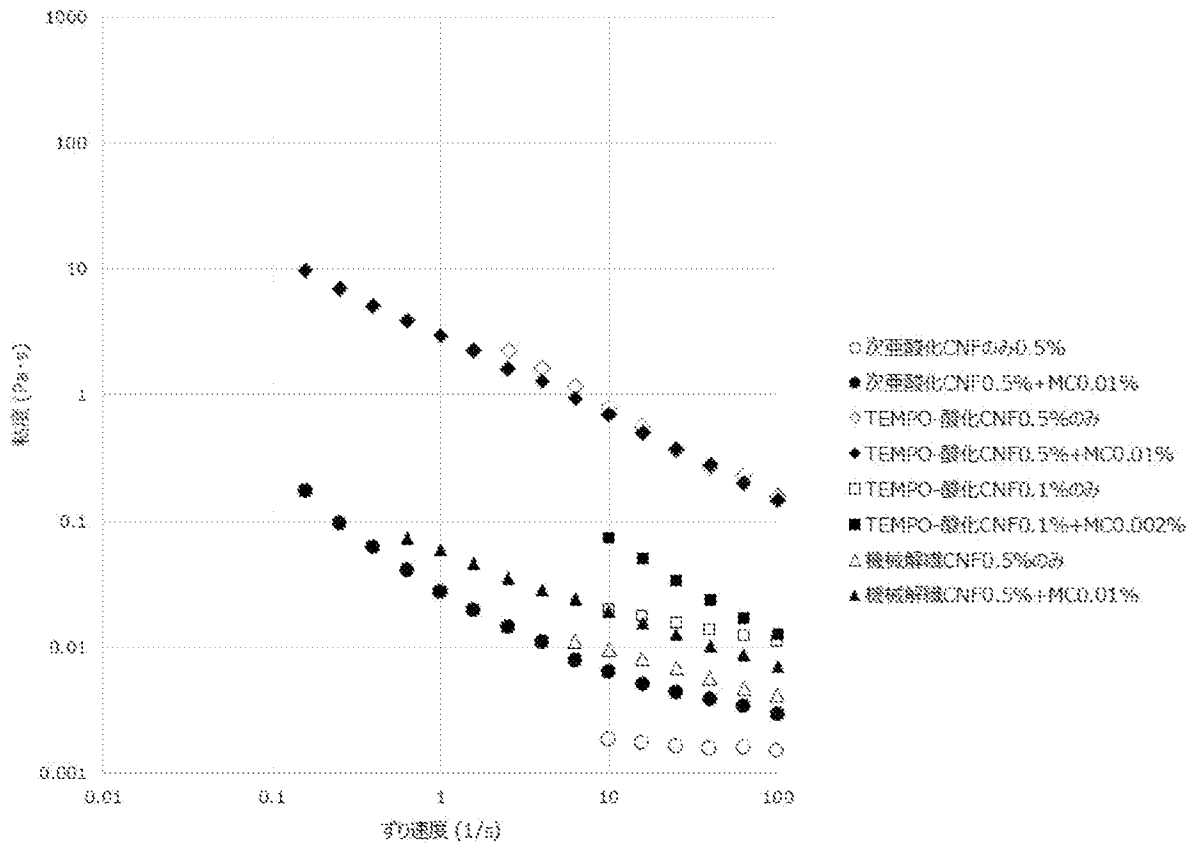
[図2]



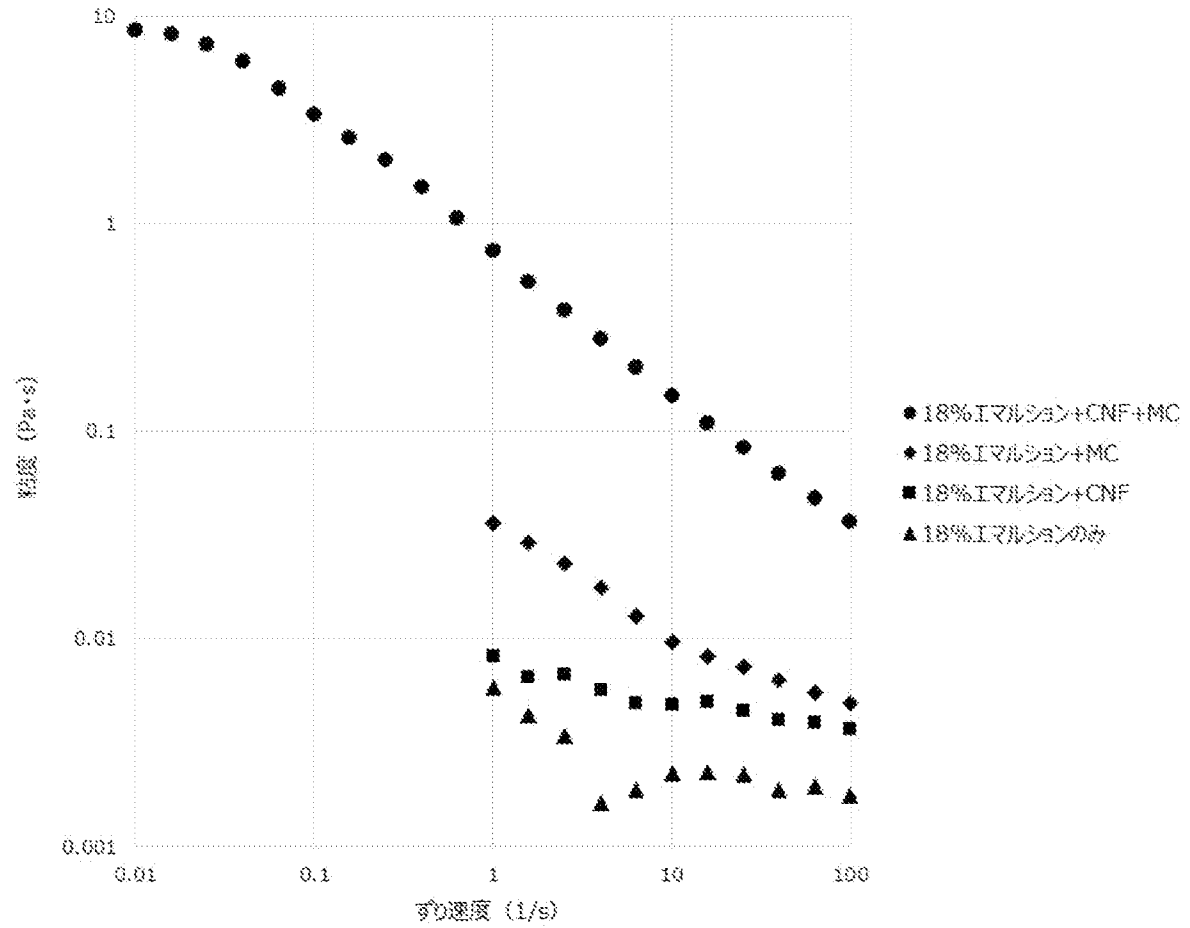
[図3]



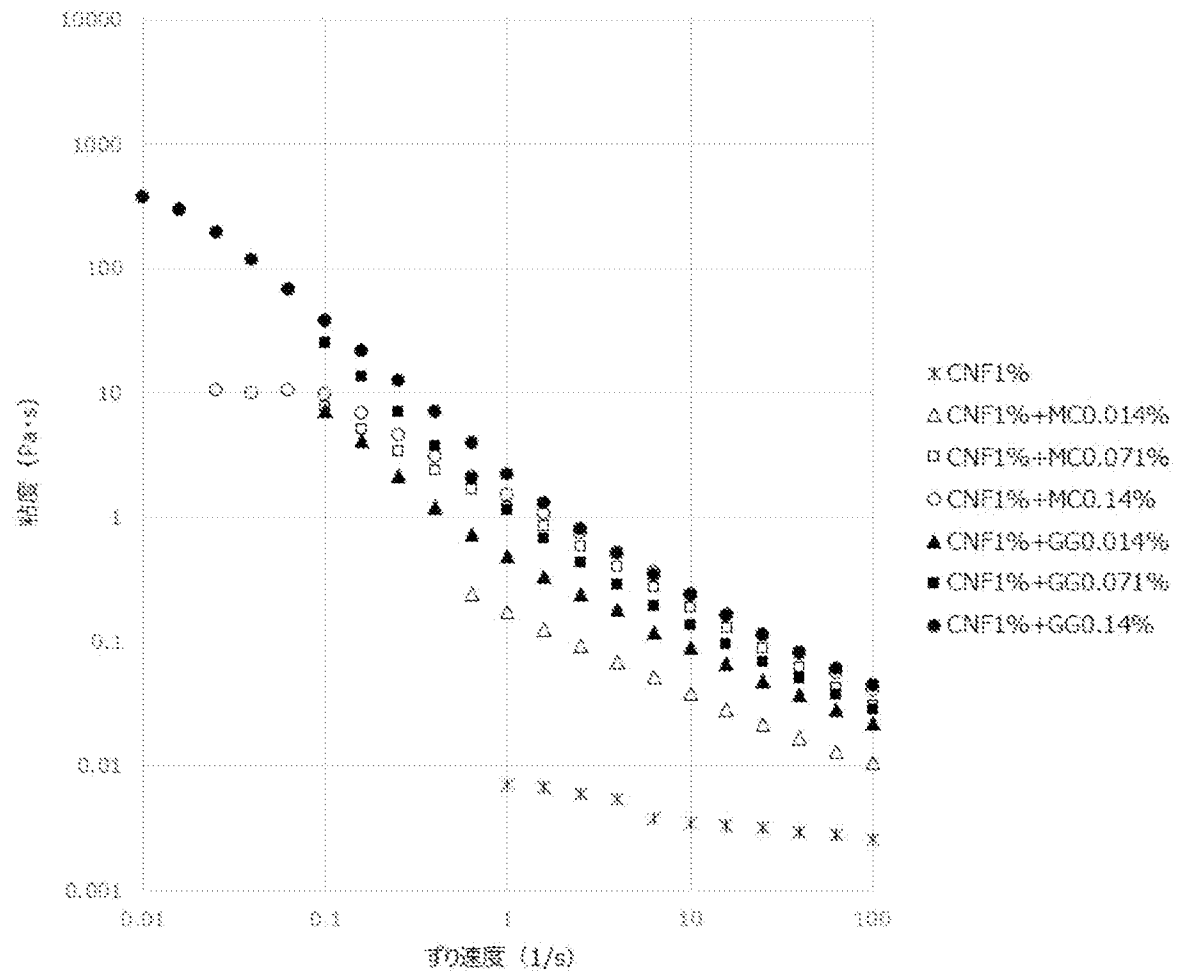
[図4]



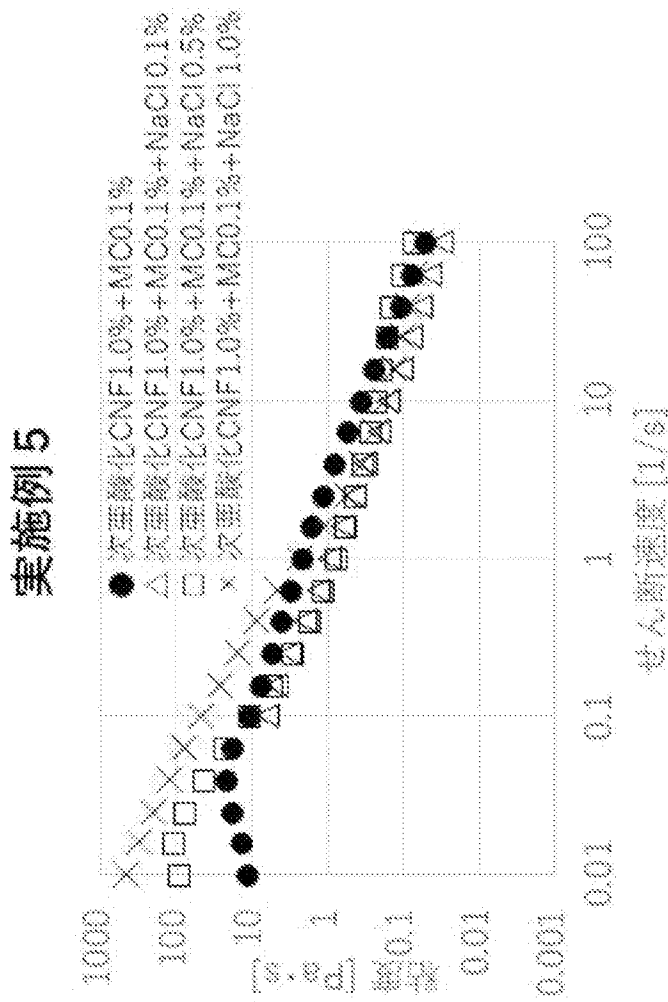
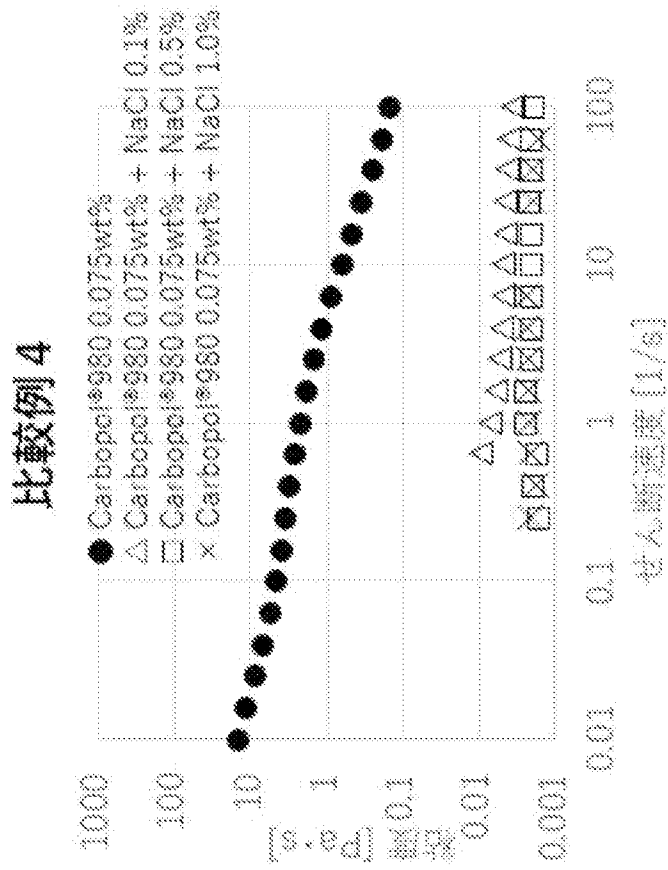
[図5]



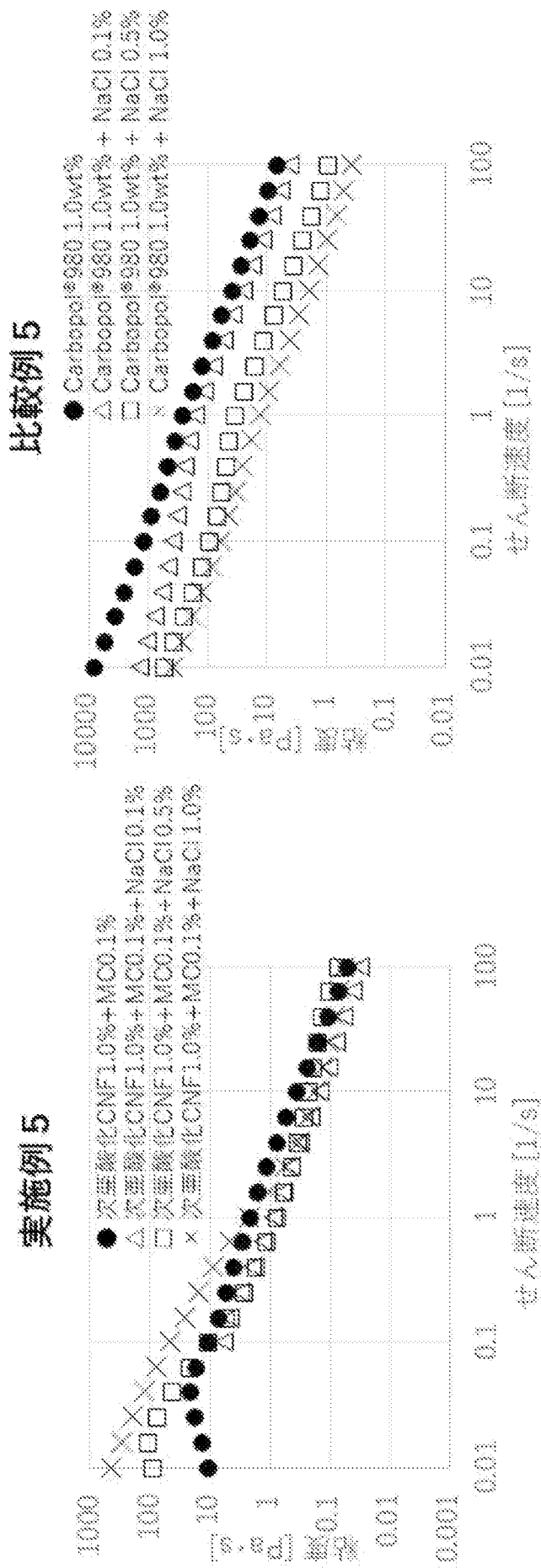
[図6]



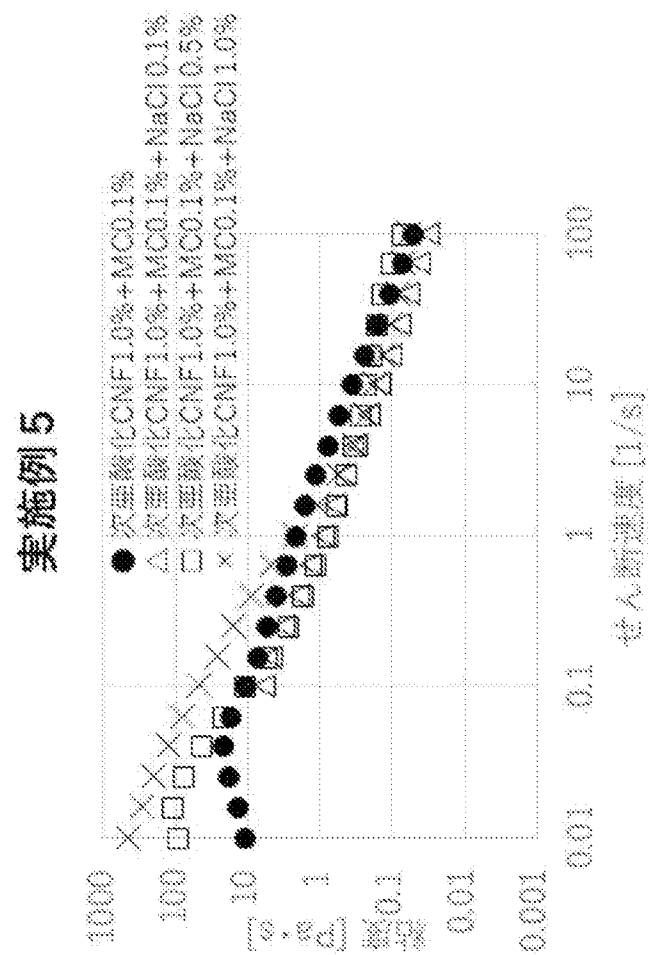
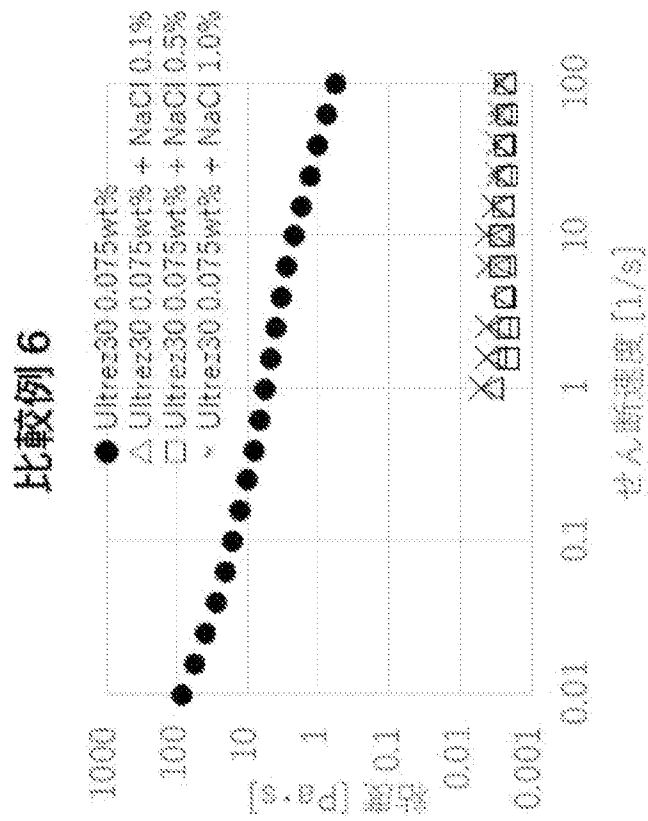
[図7]



[図8]

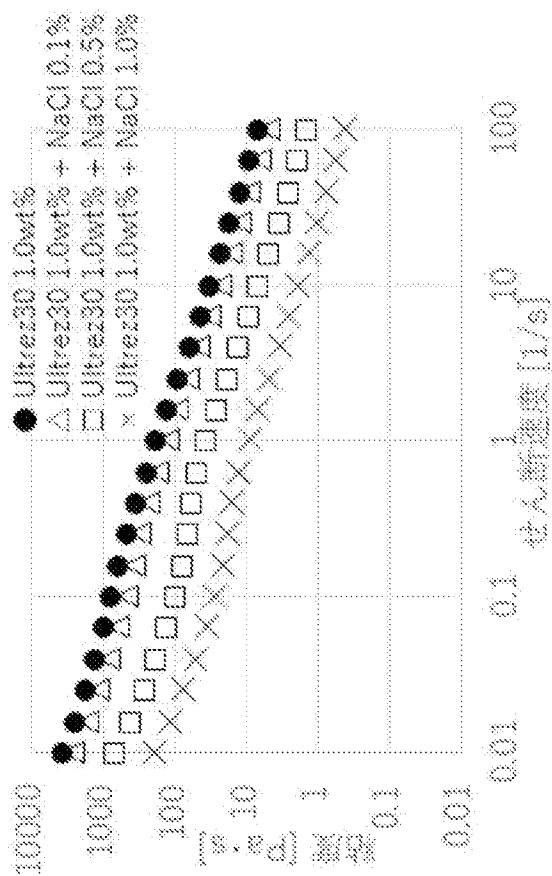


[図9]

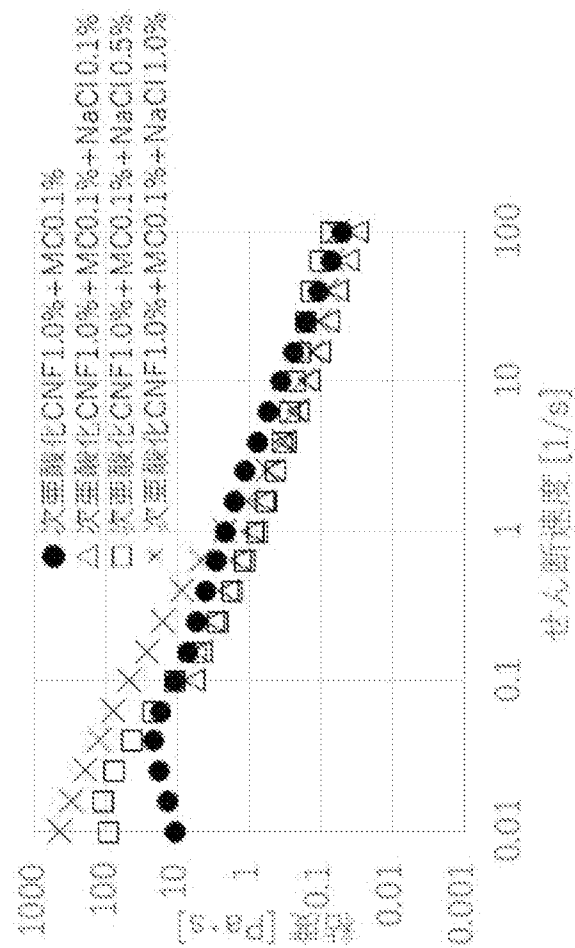


[図10]

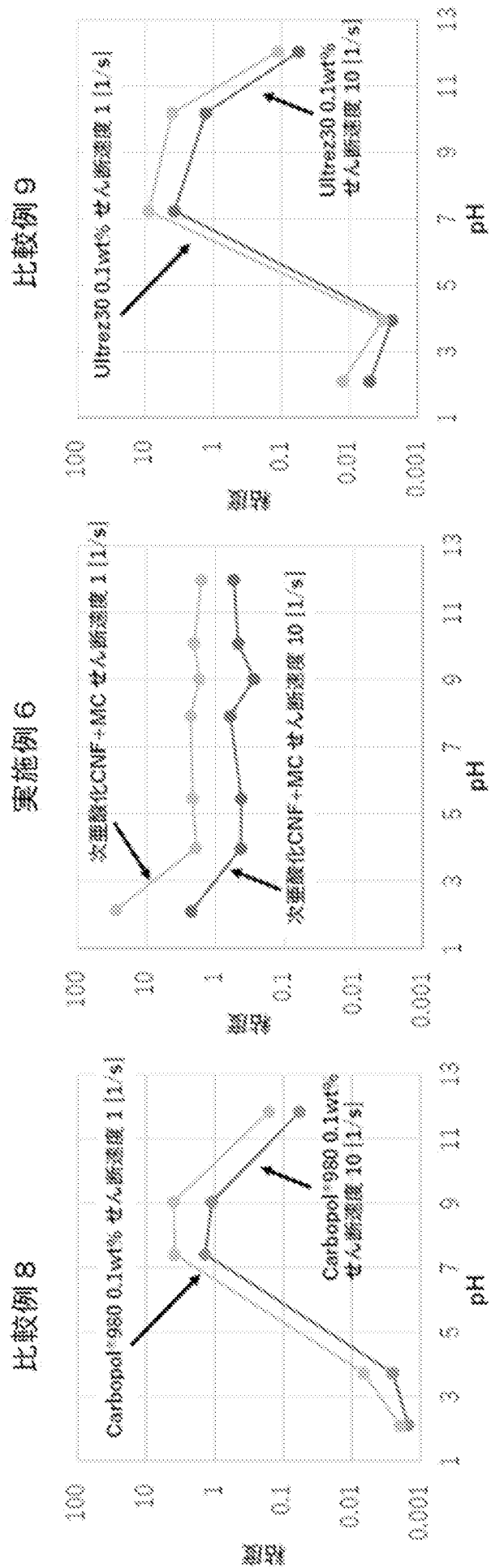
比較例 7



実施例 5



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B 15/02(2006.01)i; **A61K 8/73**(2006.01)i; **C08B 15/04**(2006.01)i; **C08L 1/04**(2006.01)i; **C09K 3/00**(2006.01)i
FI: C08B15/02; A61K8/73; C08L1/04 ZNM; C08B15/04; C09K3/00 103G

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)

C08B15/02; A61K8/73; C08B15/04; C08L1/04; C09K3/00

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-126788 A (DKS CO. LTD.) 05 July 2012 (2012-07-05) claims, paragraphs [0018], [0026], [0043], [0062], [0065], examples 1-12	1, 3-15, 17-18, 20, 22
Y		1-22
Y	WO 2022/009980 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 13 January 2022 (2022-01-13) claims, paragraphs [0016], [0045], examples	1-22
Y	WO 2018/030392 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 15 February 2018 (2018-02-15) paragraphs [0002], [0041]	1-22
Y	JP 2017-36217 A (OJI HOLDINGS CORPORATION) 16 February 2017 (2017-02-16) claims, paragraph [0002], examples	1-22
A	JP 2020-33398 A (OJI HOLDINGS CORPORATION) 05 March 2020 (2020-03-05) claims, examples	1-22

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2024

Date of mailing of the international search report

13 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020495

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2023-13727 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 26 January 2023 (2023-01-26) claims, examples	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/020495

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-126788	A	05 July 2012	(Family: none)	
WO	2022/009980	A1	13 January 2022	US 2023/0250198 A1	
				claims, paragraphs [0021], [0062], examples	
				EP 4180461 A1	
				CN 115916845 A	
WO	2018/030392	A1	15 February 2018	US 2019/0353634 A1	
				paragraphs [0002], [0065]	
				EP 4179880 A1	
				KR 10-2019-0008282 A	
				CN 109219357 A	
JP	2017-36217	A	16 February 2017	US 2018/0296446 A1	
				claims, paragraph [0002], examples	
				EP 3332763 A1	
				KR 10-2018-0043793 A	
				CN 108024942 A	
JP	2020-33398	A	05 March 2020	(Family: none)	
JP	2023-13727	A	26 January 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08B 15/02(2006.01)i; A61K 8/73(2006.01)i; C08B 15/04(2006.01)i; C08L 1/04(2006.01)i;
C09K 3/00(2006.01)i
FI: C08B15/02; A61K8/73; C08L1/04 ZNM; C08B15/04; C09K3/00 103G

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））

C08B15/02; A61K8/73; C08B15/04; C08L1/04; C09K3/00

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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）

CAlplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-126788 A（第一工業製薬株式会社）05.07.2012（2012-07-05） 特許請求の範囲、段落 [0018]、[0026]、[0043]、[0062]、[0065]、実施例1-12	1,3-15,17-18,20,22
Y		1-22
Y	WO 2022/009980 A1（東亜合成株式会社）13.01.2022（2022-01-13） 請求の範囲、段落 [0016]、[0045]、実施例	1-22
Y	WO 2018/030392 A1（日本製紙株式会社）15.02.2018（2018-02-15） 段落 [0002]、[0041]	1-22
Y	JP 2017-36217 A（王子ホールディングス株式会社）16.02.2017（2017-02-16） 特許請求の範囲、段落 [0002]、実施例	1-22
A	JP 2020-33398 A（王子ホールディングス株式会社）05.03.2020（2020-03-05） 特許請求の範囲、実施例	1-22

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

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
26.07.2024

国際調査報告の発送日
13.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
増永 淳司 4P 4511
電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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
A	JP 2023-13727 A（東亜合成株式会社）26.01.2023（2023 - 01 - 26） 特許請求の範囲、実施例	1-22

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/020495

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-126788	A	05.07.2012	(ファミリーなし)	
WO	2022/009980	A1	13.01.2022	US 2023/0250198 A1	
				Claims, [0021], [0062],	
				Examples	
				EP 4180461 A1	
				CN 115916845 A	
WO	2018/030392	A1	15.02.2018	US 2019/0353634 A1	
				[0002], [0065]	
				EP 4179880 A1	
				KR 10-2019-0008282 A	
				CN 109219357 A	
JP	2017-36217	A	16.02.2017	US 2018/0296446 A1	
				Claims, [0002], Examples	
				EP 3332763 A1	
				KR 10-2018-0043793 A	
				CN 108024942 A	
JP	2020-33398	A	05.03.2020	(ファミリーなし)	
JP	2023-13727	A	26.01.2023	(ファミリーなし)	