(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
2022年4月7日(07.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/071473 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 1/02 (2006.01)	*B05D 1/00* (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01)	*C08B 1/00* (2006.01)
A61K 8/29 (2006.01)	*C08B 11/08* (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01)	*C08B 15/10* (2006.01)
A61K 9/06 (2006.01)	*C08K 3/22* (2006.01)
A61K 47/02 (2006.01)	*C08K 5/07* (2006.01)
A61K 47/38 (2006.01)	*C08K 7/18* (2006.01)
A61Q 17/04 (2006.01)	*C08L 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/036061

(22) 国際出願日： 2021年9月30日(30.09.2021)

(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 2020-167878 2020年10月2日(02.10.2020) JP

(71) 出願人:住友精化株式会社(**SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１ Hyogo (JP).

(72) 発明者: 茂川 香澄 (**SHIGEKAWA, Kasumi**); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町１番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 山口 博史 (**YAMAGUCHI, Hirofumi**); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町１番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜コニシビル Osaka (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, IT, 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, 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, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** VISCOUS COMPOSITION

(54) 発明の名称： 粘性組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides a viscous composition which contains a hydroxyethyl cellulose and an ionic surfactant, and which still exhibits excellent viscosity and excellent stability. The present invention specifically provides a viscous composition which contains cellulose nanocrystals, a hydroxyethyl cellulose, an ionic surfactant and water, wherein the magnitude relationship between the storage elastic modulus G' and the loss elastic modulus G" as obtained by frequency distribution measurement satisfies (storage elastic modulus G') > (loss elastic modulus G") over the entire frequency range of from 0.1 rad/s to 100 rad/s.

(57) 要約：ヒドロキシエチルセルロース及びイオン性界面活性剤を含有しつつも優れた粘性及び安定性を有する粘性組成物が提供される。より具体的には、セルロースナノクリスタル、ヒドロキシエチルセルロース、イオン性界面活性剤、並びに水を含有し、周波数分散測定によって得られる貯蔵弾性率G'、損失弾性率G"の大小関係が、周波数０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの全範囲において、貯蔵弾性率G'>損失弾性率G"である、粘性組成物が提供される。

WO 2022/071473 A1

明　細　書

発明の名称 ： 粘性組成物

技術分野

[0001] 本開示は、粘性組成物等に関し、より詳細にはセルロースナノクリスタルを含有する粘性組成物に関する。なお、本明細書に記載される全ての文献の内容は参照により本明細書に組み込まれる。

背景技術

[0002] 高分子増粘剤は、様々な分野、例えば化粧品分野や食品分野において、粘性組成物を調製するために広く用いられている。

[0003] 特に化粧品分野においては、粘性組成物に無機酸化物粒子を混合して、日焼け止め等として用いることがある。しかし、高分子増粘剤による増粘効果は、無機酸化物粒子により低下する場合がある。また、高分子増粘剤と無機酸化物粒子とを含有する組成物は、安定性も悪くなる場合がある。例えば、ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）も高分子増粘剤として広く用いられる成分であるが、無機酸化物粒子によりその増粘効果が低下してしまうため、ヒドロキシエチルセルロース及び無機酸化物粒子を含有しつつ優れた粘性及び安定性を有する粘性組成物を調製することは容易ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２０１２－５３１４７８号公報

特許文献2：特表２０１４－５１０８４６号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Langmuir 2012, 28, 6114-6123

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明者らは、ヒドロキシエチルセルロース及び無機酸化物粒子を含有しつつも優れた粘性及び安定性を有する粘性組成物を提供する新規な

手段を見いだすため検討を行った。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、ナノセルロース、特にセルロースナノクリスタルを、ヒドロキシエチルセルロースと混合し、これを水に溶解させて得られる粘性組成物が、無機酸化物粒子を加えても粘度低下が起こり難く安定な組成物であることを見いだし、さらに検討を重ねた。

[0008] 本開示は例えば以下の項に記載の主題を包含する。

項１．

セルロースナノクリスタル、ヒドロキシエチルセルロース、無機酸化物粒子、並びに水を含有し、

周波数分散測定によって得られる貯蔵弾性率Ｇ’、損失弾性率Ｇ’’の大小関係が、周波数０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの全範囲において、貯蔵弾性率Ｇ’＞損失弾性率Ｇ’’である、

粘性組成物。

項２．

セルロースナノクリスタル、ヒドロキシエチルセルロース、無機酸化物粒子、並びに水を含有し、

２５℃における粘度が１００００ｍＰａ・ｓ以上である、

粘性組成物。

項３．

周波数分散測定によって得られる貯蔵弾性率Ｇ’、損失弾性率Ｇ’’の大小関係が、周波数０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの全範囲において、貯蔵弾性率Ｇ’＞損失弾性率Ｇ’’である、項２に記載の粘性組成物。

項４．

前記ヒドロキシエチルセルロースが架橋剤で架橋されたヒドロキシエチルセルロースである、項１～３のいずれかに記載の粘性組成物。

項５．

前記架橋剤で架橋されたヒドロキシエチルセルロースが、

架橋剤を０．３５質量％以上含有する架橋ヒドロキシエチルセルロースである、

項４に記載の粘性組成物。

項６．

前記架橋剤がジアルデヒド化合物である、項４又は５に記載の粘性組成物。

項７．

無機酸化物が、酸化亜鉛および酸化チタンからなる群より選択される少なくとも１種である、項１～６のいずれかに記載の粘性組成物。

項８．

無機酸化物粒子の含有量が、１０質量％以上である、項１～７のいずれかに記載の粘性組成物。

項９．

スプレー用組成物である、項１～８のいずれかに記載の粘性組成物。

項１０．

（１）セルロースナノクリスタル及びヒドロキシエチルセルロースの混合物を水に混合すること、並びに

（２）当該混合物にさらに無機酸化物粒子を加えること

を含む、粘性組成物の製造方法。

項１１．

（１）セルロースナノクリスタル及びヒドロキシエチルセルロースの混合物を水に混合すること

を含む、無機酸化物粒子添加用の粘性組成物の製造方法。

項１２．

（１）の前に、さらに

（０）セルロースナノクリスタル及びヒドロキシエチルセルロースを混合すること

を含む、項１０又は１１に記載の方法。

発明の効果

[0009] ヒドロキシエチルセルロース及び無機酸化物粒子を含有しつつも優れた粘性及び安定性を有する粘性組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示に包含される各実施形態について、さらに詳細に説明する。本開示は、粘性組成物及びその製造方法等を好ましく包含するが、これらに限定されるわけではなく、本開示は本明細書に開示され当業者が認識できる全てを包含する。

[0011] 本開示に包含される粘性組成物は、セルロースナノクリスタル、ヒドロキシエチルセルロース、無機酸化物粒子、及び水を含有する。本開示に包含される当該粘性組成物を「本開示の組成物」ということがある。

[0012] セルロースナノクリスタルは、ナノセルロースの１種である。特に木材等を原料とするナノセルロースとして、セルロースナノファイバー（ＣＮＦ）とセルロースナノクリスタル（ＣＮＣ）が挙げられる。ナノセルロースのうち、長さが比較的長いものを、セルロースナノファイバー（ＣＮＦ）と呼び、長さが比較的短いものをセルロースナノクリスタル（ＣＮＣ）と呼ぶ。限定されるわけでは無いが、長さがおよそ５～１０μｍ若しくはそれ以上のナノセルロースをセルロースナノファイバー（ＣＮＦ）とし、長さがＣＮＦよりも短いものをセルロースナノクリスタル（ＣＮＣ）とすることが多いようである。

[0013] 本開示の組成物に用いるＣＮＣとしては、例えば上記特許文献１（特表２０１２－５３１４７８号公報）に記載のナノ結晶セルロースを好ましく用いることができる。

[0014] セルロースは、ヘミセルロース及びリグニンと共に木質バイオマス及び農業バイオマスを構成する天然ポリマー材料である。それは、β－１，４－グリコシド結合により連結されたグルコースの繰り返し単位のホモポリマーである。β－１，４－グリコシド結合によってセルロースは直鎖状に形成され、それらは水素結合を通して相互に強力に作用し合う。その規則的な構造及び強力な水素結合のため、セルロースポリマーは高結晶質であり、凝集して

部分構造体及びミクロフィブリルを形成する。そして、ミクロフィブリルが凝集して、セルロース系繊維を形成する。

[0015] 木質バイオマス又は農業バイオマスから精製したセルロースは、細菌のプロセスにより大規模に崩壊又は生成することができる。セルロース系材料がナノサイズの繊維により構成され、該材料の性質がそのナノファイバーの構造により決定する場合、これらのポリマーはナノセルロースと言われる。一般的に、ナノセルロースは、およそ２０～２００の長さ／直径比を有する棒状のフィブリルである。

[0016] 一般的にナノセルロースの調製は２つの方法により説明することができる。第１の方法においては、ナノセルロースは、例えば木質繊維又は農業繊維の化学パルプから、主に酸加水分解によって非晶領域を除き、ナノサイズのフィブリルを生成することにより調製することができる。当該フィブリルを、例えば超音波処理するか、又は高剪断マイクロフルイダイザーに通すかすることにより、水性懸濁液中でセルロースナノクリスタルを生成及び安定化することができる。

[0017] 第２の方法は、主に物理的処理である。セルロースミクロフィブリル又はミクロフィブリル化セルロース等と呼ばれる、通常数十ナノメートル（ｎｍ）～数マイクロメートル（μｍ）の直径を有するミクロフィブリルの束が、高圧均質化及び粉砕処理を用いることにより生成される。高強度超音波処理を用いた工程も、天然のセルロース繊維からフィブリルを単離するのに用いられてきた。高強度超音波は、非常に強い機械的振動力を生み出すことができ、そのためセルロースフィブリルのバイオマスからの分離が可能となる。この方法は、約６０ｎｍ未満、より好ましくは約４ｎｍ～約１５ｎｍの直径、及び１０００ｎｍ未満の長さを有するミクロフィブリル化セルロースを生成する。ミクロフィブリル化セルロースには、例えばさらに化学的、酵素的及び／又は機械的処理を施すこともできる。当該ミクロフィブリル化セルロースもセルロースナノクリスタルとして用いることができる。

[0018] つまりは概すれば、本開示の組成物に用いるセルロースナノクリスタルは

、例えばパルプから、酸加水分解により非結晶領域を除くことにより、あるいは、高圧処理、粉砕処理、超音波処理等の物理的な処理により、（またさらにはこれらを組み合わせて用いることにより）適宜調製することができる。

[0019] また、本開示の組成物に用いるセルロースナノクリスタルのセルロース部分は、硫酸セルロース塩（セルロース硫酸塩）であってもよい。塩としてはナトリウム塩が好ましい。つまり、本開示の組成物に用いるセルロースナノクリスタルのセルロース部分は、セルロース硫酸ナトリウムであってもよい。

[0020] よって、本開示においては、「セルロースナノクリスタル」若しくは「ＣＮＣ」との文言は、ナノサイズのセルロースの結晶を示しており、当該セルロースは非修飾体であっても修飾体であってもよい。セルロース修飾体としては、上記の通り、例えばセルロース硫酸塩（特にセルロース硫酸ナトリウム）が好ましく挙げられる。

[0021] 特に限定はされないが、ＣＮＣとしては、例えば、太さが１～１００ｎｍ程度、長さが５０～５００ｎｍ程度、のナノセルロースを挙げることができる。当該太さの範囲（１～１００ｎｍ）の上限又は下限は、例えば、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０、２１、２２、２３、２４、２５、２６、２７、２８、２９、３０、３１、３２、３３、３４、３５、３６、３７、３８、３９、４０、４１、４２、４３、４４、４５、４６、４７、４８、４９、５０、５１、５２、５３、５４、５５、５６、５７、５８、５９、６０、６１、６２、６３、６４、６５、６６、６７、６８、６９、７０、７１、７２、７３、７４、７５、７６、７７、７８、７９、８０、８１、８２、８３、８４、８５、８６、８７、８８、８９、９０、９１、９２、９３、９４、９５、９６、９７、９８、又は９９ｎｍであってもよい。例えば、当該太さの範囲は２～９９ｎｍであってもよい。また、当該長さの範囲（５０～５００ｎｍ）の上限又は下限は、例えば６０、７０、８０、９０、１００、１１０、１２

０、１３０、１４０、１５０、１６０、１７０、１８０、１９０、２００、２１０、２２０、２３０、２４０、２５０、２６０、２７０、２８０、２９０、３００、３１０、３２０、３３０、３４０、３５０、３６０、３７０、３８０、３９０、４００、４１０、４２０、４３０、４４０、４５０、４６０、４７０、４８０、又は４９０ｎｍであってもよい。例えば、当該長さの範囲は６０～４９０ｎｍであってもよい。

[0022] また、ＣＮＣとしては、長さ（ｎｍ）と太さ（ｎｍ）の比（長さ／太さ）が、例えば１～２００程度のもの挙げることができる。当該比の範囲の上限又は下限は、例えば2、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０、２１、２２、２３、２４、２５、２６、２７、２８、２９、３０、３１、３２、３３、３４、３５、３６、３７、３８、３９、４０、４１、４２、４３、４４、４５、４６、４７、４８、４９、５０、５１、５２、５３、５４、５５、５６、５７、５８、５９、６０、６１、６２、６３、６４、６５、６６、６７、６８、６９、７０、７１、７２、７３、７４、７５、７６、７７、７８、７９、８０、８１、８２、８３、８４、８５、８６、８７、８８、８９、９０、９１、９２、９３、９４、９５、９６、９７、９８、９９、１００、１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６、１０７、１０８、１０９、１１０、１１１、１１２、１１３、１１４、１１５、１１６、１１７、１１８、１１９、１２０、１２１、１２２、１２３、１２４、１２５、１２６、１２７、１２８、１２９、１３０、１３１、１３２、１３３、１３４、１３５、１３６、１３７、１３８、１３９、１４０、１４１、１４２、１４３、１４４、１４５、１４６、１４７、１４８、１４９、１５０、１５１、１５２、１５３、１５４、１５５、１５６、１５７、１５８、１５９、１６０、１６１、１６２、１６３、１６４、１６５、１６６、１６７、１６８、１６９、１７０、１７１、１７２、１７３、１７４、１７５、１７６、１７７、１７８、１７９、１８０、１８１、１８２、１８３、１８４、１８５、１８６、１８７、１８８、１８９、１９０、１９１、１９２、１９３、１９４、１９５、１

９６、１９７、１９８、又は１９９であってもよい。例えば、当該比の範囲は２～１９０であってもよい。

[0023] 本開示の組成物に用いるヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）は、効果が損なわれない限り、特に限定はされない。

[0024] 例えば、架橋剤で架橋されていないヒドロキシエチルセルロース（非架橋ＨＥＣ）も、架橋剤で架橋されたヒドロキシエチルセルロース（架橋ＨＥＣ）も、本開示の組成物のＨＥＣとして好ましく用いることができる。架橋ＨＥＣがより好ましい。

架橋剤としては、例えば、グルタルアルデヒドやグリオキザール等の多価アルデヒド化合物（好ましくはジアルデヒド化合物）、２，２－ビスヒドロキシメチルブタノール－トリス［３－（１－アジリジニル）プロピオネート］、１，８－ヘキサメチレンジエチレンウレア等の多価アジリジン化合物、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物等を挙げることができる。中でも、ジアルデヒド化合物が好ましく、グリオキザールが特に好ましい。架橋剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0025] 架橋ＨＥＣは、架橋剤含有割合が、例えば０．０５質量％以上であるものが好ましく、０．０５～２質量％程度であるものがさらに好ましい。当該架橋剤含有割合範囲の上限又は下限は、例えば、０．０５、０．０６、０．０７、０．０８、０．０９、０．１、０．１１、０．１２、０．１３、０．１４、０．１５、０．１６、０．１７、０．１８、０．１９、０．２、０．２１、０．２２、０．２３、０．２４、０．２５、０．２６、０．２７、０．２８、０．２９、０．３、０．３１、０．３２、０．３３、０．３４、０．３５、０．３６、０．３７、０．３８、０．３９、０．４０、０．４１、０．４２、０．４３、０．４４、０．４５、０．４６、０．４７、０．４８、０．４９、０．５、０．５１、０．５２、０．５３、０．５４、０．５５、０．５６、０．５７、０．５８、０．５９、０．６、０．６１、０．６２、０．６３、０．６４、０．６５、０．６６、０．６７、０．６８、０．６９

、０．７、０．７１、０．７２、０．７３、０．７４、０．７５、０．７６、０．７７、０．７８、０．７９、０．８、０．８１、０．８２、０．８３、０．８４、０．８５、０．８６、０．８７、０．８８、０．８９、０．９、０．９１、０．９２、０．９３、０．９４、０．９５、０．９６、０．９７、０．９８、０．９９、１、１．０１、１．０２、１．０３、１．０４、１．０５、１．０６、１．０７、１．０８、１．０９、１．１、１．１１、１．１２、１．１３、１．１４、１．１５、１．１６、１．１７、１．１８、１．１９、１．２、１．２１、１．２２、１．２３、１．２４、１．２５、１．２６、１．２７、１．２８、１．２９、１．３、１．３１、１．３２、１．３３、１．３４、１．３５、１．３６、１．３７、１．３８、１．３９、１．４、１．４１、１．４２、１．４３、１．４４、１．４５、１．４６、１．４７、１．４８、１．４９、１．５、１．５１、１．５２、１．５３、１．５４、１．５５、１．５６、１．５７、１．５８、１．５９、１．６、１．６１、１．６２、１．６３、１．６４、１．６５、１．６６、１．６７、１．６８、１．６９、１．７、１．７１、１．７２、１．７３、１．７４、１．７５、１．７６、１．７７、１．７８、１．７９、１．８、１．８１、１．８２、１．８３、１．８４、１．８５、１．８６、１．８７、１．８８、１．８９、１．９、１．９１、１．９２、１．９３、１．９４、１．９５、１．９６、１．９７、１．９８、又は１．９９質量％であってもよい。例えば当該架橋剤含有割合範囲は０．１～１質量％であってもよい。なお、特に、０．３５質量％以上が好ましい。

[0026] 架橋剤によるヒドロキシエチルセルロースの架橋は、公知の方法又は公知の方法から容易に想到できる方法により行うことができる。例えば、特公昭５８－４３４０２号公報に記載の方法により行うことができる。

[0027] ＨＥＣ（非架橋ＨＥＣ及び架橋ＨＥＣを包含する）は、１．３３質量％（ｗ／ｗ％）水溶液の２５℃における粘度が４０００ｍＰａ・ｓ以上のものが好ましく、４０００～１８０００ｍＰａ・ｓのものがより好ましい。当該粘度範囲の上限又は下限は、例えば、４１００、４２００、４３００、４４０

０、４５００、４６００、４７００、４８００、４９００、５０００、５１００、５２００、５３００、５４００、５５００、５６００、５７００、５８００、５９００、６０００、６１００、６２００、６３００、６４００、６５００、６６００、６７００、６８００、６９００、７０００、７１００、７２００、７３００、７４００、７５００、７６００、７７００、７８００、７９００、８０００、８１００、８２００、８３００、８４００、８５００、８６００、８７００、８８００、８９００、９０００、９１００、９２００、９３００、９４００、９５００、９６００、９７００、９８００、９９００、１００００、１０１００、１０２００、１０３００、１０４００、１０５００、１０６００、１０７００、１０８００、１０９００、１１０００、１１１００、１１２００、１１３００、１１４００、１１５００、１１６００、１１７００、１１８００、１１９００、１２０００、１２１００、１２２００、１２３００、１２４００、１２５００、１２６００、１２７００、１２８００、１２９００、１３０００、１３１００、１３２００、１３３００、１３４００、１３５００、１３６００、１３７００、１３８００、１３９００、１４０００、１４１００、１４２００、１４３００、１４４００、１４５００、１４６００、１４７００、１４８００、１４９００、１５０００、１５１００、１５２００、１５３００、１５４００、１５５００、１５６００、１５７００、１５８００、１５９００、１６０００、１６１００、１６２００、１６３００、１６４００、１６５００、１６６００、１６７００、１６８００、１６９００、１７０００、１７１００、１７２００、１７３００、１７４００、１７５００、１７６００、１７７００、１７８００、又は１７９００ｍＰａ・ｓであってもよい。例えば当該粘度範囲は４１００～１７９００ｍＰａ・ｓであってもよい。

[0028] また、ＨＥＣ（非架橋ＨＥＣ及び架橋ＨＥＣを包含する）は、特に限定はされないが、分子量が例えば１８００００～４３００００程度であることが好ましい。当該分子量範囲の上限または下限は、例えば１９００００、２０００００、２１００００、２２００００、２３００００、２

４００００、２５、２６００００、２７００００、２８００００、２９００００、３０００００、３１００００、３２００００、３３００００、３４００００、３５００００、３６００００、３７００００、３８００００、３９００００、４０００００、４１００００、又は４２００００であってもよい。例えば当該分子量範囲は１９００００～４２００００であってもよい。

[0029] なお、当該分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定を行い、ポリエチレンオキサイド換算により求められる質量平均分子量である。ＧＰＣによってポリエチレングリコール換算による質量平均分子量を測定する際のカラムとしては、例えば、Ｓｈｏｄｅｘ　ＯＨｐａｋ　ＳＢ－８０７ＨＱ、Ｓｈｏｄｅｘ　ＯＨｐａｋ　ＳＢ－８０６ＨＱ、Ｓｈｏｄｅｘ　ＯＨｐａｋ　ＳＢ－８０４ＨＱ等が挙げられる。詳細なＧＰＣ測定条件を次に示す。

装置：TOSOH　HLC-8220 GPC

カラム：Shodex OHpak SB-807HQ、OHpak SB-806 HQ、 OHpak SB-804 HQ移動相：0.2M-$NaNO_3$

流速：0.6ml/min

カラム温度：40℃

標準サンプル：PEO　Mw：3.76×10^4、1.07×10^5、1.43×10^5、2.77×10^5、5.8×10^5、7.86×10^5

サンプル濃度：0.06質量%

[0030] また、特に制限されるわけでは無いが、ＨＥＣは、セルロースのＯＨ基がＯＲ（ＲはＨ又はCH_2CH_2OHを示す）になった化合物であるところ、本開示の組成物に含有されるＨＥＣ（非架橋ＨＥＣ及び架橋ＨＥＣを包含する）においては、当該ＯＲのＲとしてＨ又はCH_2CH_2OH以外の基が存在していてもよいが、Ｒとして疎水基は存在しないことが好ましい。例えば、当該Ｒとしてアルキル基、特に炭素数６～２０（６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、又は２０）の直鎖若

しくは分岐鎖アルキル基（より具体的には、例えばセチル基）が存在するものは、使用してもよいが、使用しないことが好ましい。

[0031] 本開示の組成物は溶媒として水を含有する。また、本開示の組成物の効果を損なわない範囲であれば、水以外の溶媒をさらに含有してもよい。水以外の溶媒としては、例えば、水溶性溶媒が挙げられ、例えば水溶性有機溶媒が好ましい。水溶性有機溶媒としては、具合的には例えば炭素数１～６（１、２、３、４、５、又は６）の１価若しくは２価のアルキルアルコールが挙げられ、より具体的には例えばエタノール、ブチレングリコール等が挙げられる。

[0032] また、本開示の組成物は、貯蔵弾性率（Ｇ’）の値の方が損失弾性率（Ｇ’’）の値よりも大きい（すなわち、貯蔵弾性率Ｇ’＞損失弾性率Ｇ’’）ものが好ましい。言い換えれば、本開示の組成物は、損失正接（ｔａｎδ）が１より小さい（すなわち、ｔａｎδ＜１）ものが好ましい。損失正接（ｔａｎδ）は、貯蔵弾性率（Ｇ’）と損失弾性率（Ｇ’’）の比（Ｇ’’／Ｇ’）であり、粘弾性的な性質の指標の一つとして用いられる。損失正接の値が大きいほど反発弾性率が小さくなる。例えば、損失正接はゾル、ゲルの指標として用いられ、通常はｔａｎδ＞１でゾル、ｔａｎδ＜１でゲルとされる。

[0033] 貯蔵弾性率Ｇ’及び損失弾性率Ｇ’’の値は、２５℃において、粘弾性測定装置（レオメーター）を用いて測定することができる。より具体的には、１Ｈｚにおける歪み分散測定により、線形領域を確認後、線形領域の範囲内で適当な歪みを選択し、２５℃における周波数分散（周波数：０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓ）を測定して、Ｇ‘とＧ’’の大小関係を観測する。

[0034] 本開示の組成物は、周波数分散測定によって得られる貯蔵弾性率Ｇ’、損失弾性率Ｇ’’の大小関係が、周波数：０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの全範囲において、貯蔵弾性率Ｇ’＞損失弾性率Ｇ’’であるものが好ましい。

[0035] また、本開示の組成物は、２５℃における粘度が、１００００ｍＰａ・ｓ以上であり、好ましくは１００００～３５０００ｍＰａ・ｓである。当該粘度範囲の上限又は下限は、例えば、１０１００、１０２００、１０３００、１０４００、１０５００、１０６００、１０７００、１０８００、１０９００、１１０００、１１１００、１１２００、１１３００、１１４００、１１５００、１１６００、１１７００、１１８００、１１９００、１２０００、１２１００、１２２００、１２３００、１２４００、１２５００、１２６００、１２７００、１２８００、１２９００、１３０００、１３１００、１３２００、１３３００、１３４００、１３５００、１３６００、１３７００、１３８００、１３９００、１４０００、１４１００、１４２００、１４３００、１４４００、１４５００、１４６００、１４７００、１４８００、１４９００、１５０００、１５１００、１５２００、１５３００、１５４００、１５５００、１５６００、１５７００、１５８００、１５９００、１６０００、１６１００、１６２００、１６３００、１６４００、１６５００、１６６００、１６７００、１６８００、１６９００、１７０００、１７１００、１７２００、１７３００、１７４００、１７５００、１７６００、１７７００、１７８００、１７９００、１８０００、１８１００、１８２００、１８３００、１８４００、１８５００、１８６００、１８７００、１８８００、１８９００、１９０００、１９１００、１９２００、１９３００、１９４００、１９５００、１９６００、１９７００、１９８００、１９９００、２００００、２０１００、２０２００、２０３００、２０４００、２０５００、２０６００、２０７００、２０８００、２０９００、２１０００、２１１００、２１２００、２１３００、２１４００、２１５００、２１６００、２１７００、２１８００、２１９００、２２０００、２２１００、２２２００、２２３００、２２４００、２２５００、２２６００、２２７００、２２８００、２２９００、２３０００、２３１００、２３２００、２３３００、２３４００、２３５００、２３６００、２３７００、２３８００、２３９００、２４０００、２４１００、２４２００、２４３００、２４４００、２４５０

０、２４６００、２４７００、２４８００、２４９００、２５０００、２５１００、２５２００、２５３００、２５４００、２５５００、２５６００、２５７００、２５８００、２５９００、２６０００、２６１００、２６２００、２６３００、２６４００、２６５００、２６６００、２６７００、２６８００、２６９００、２７０００、２７１００、２７２００、２７３００、２７４００、２７５００、２７６００、２７７００、２７８００、２７９００、２８０００、２８１００、２８２００、２８３００、２８４００、２８５００、２８６００、２８７００、２８８００、２８９００、２９０００、２９１００、２９２００、２９３００、２９４００、２９５００、２９６００、２９７００、２９８００、２９９００、３００００、３０１００、３０２００、３０３００、３０４００、３０５００、３０６００、３０７００、３０８００、３０９００、３１０００、３１１００、３１２００、３１３００、３１４００、３１５００、３１６００、３１７００、３１８００、３１９００、３２０００、３２１００、３２２００、３２３００、３２４００、３２５００、３２６００、３２７００、３２８００、３２９００、３３０００、３３１００、３３２００、３３３００、３３４００、３３５００、３３６００、３３７００、３３８００、３３９００、３４０００、３４１００、３４２００、３４３００、３４４００、３４５００、３４６００、３４７００、３４８００、又は３４９００ｍＰａ・ｓであってもよい。例えば、当該粘度範囲は１５０００～３００００ｍＰａ・ｓであってもよい。

[0036] なお、本開示において、粘度は、２５℃において、ＢｒｏｏｋＦｉｅｌｄ社製の回転粘度計（型番：ＤＶＥ、スピンドル：ＬＶ）を用い、回転速度を毎分２０回転として測定した値である。なお、測定に使用するスピンドルは、目安として、２００ｍＰａ・ｓ未満の場合はスピンドルＬＶ－１、２００ｍＰａ・ｓ以上１０００ｍＰａ・ｓ未満の場合はスピンドルＬＶ－２、１０００ｍＰａ・ｓ以上４０００ｍＰａ・ｓ未満の場合はスピンドルＬＶ－３、４０００ｍＰａ・ｓ以上の場合はスピンドルＬＶ－４とした。

[0037] 無機酸化物粒子は、日焼け止め成分として用いられる公知の無機酸化物の

粒子であることが好ましく、より具体的には、例えば酸化セリウム、酸化鉄、タルク、酸化亜鉛および酸化チタンからなる群より選択される少なくとも１種の粒子であることが好ましい。無機酸化物粒子としては、例えば無機酸化物の粉体を用いることができる。また、無機酸化物粒子は、親水性処理されていてもよい。親水性処理としては、例えば、ハイドロゲンジメチコン処理、酸化アルミニウム若しくは水酸化アルミニウム処理、脂肪酸（特にステアリン酸）処理が挙げられる。親水性処理は、粒子表面に施されることが好ましい。また、無機酸化物粒子は、１種単独又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0038] 本開示の組成物における、ＣＮＣ及びＨＥＣ（非架橋ＨＥＣ及び架橋ＨＥＣを包含する）の含有量比は、効果が損なわれない範囲であれば特に限定はされないが、例えば、ＨＥＣ１質量部に対して、ＣＮＣ０．０５～１質量部程度が好ましい。当該範囲の上限又は下限は、例えば、０．１、０．１５、０．２、０．２５、０．３、０．３５、０．４、０．４５、０．５、０．５５、０．６、０．６５、０．７、０．７５、０．８、０．８５、０．９、又は０．９５であってもよい。例えば当該範囲は０．１～０．８であってもよい。

[0039] また、本開示の組成物における、ＣＮＣ含有量は、効果が損なわれない範囲であれば特に限定はされないが、例えば０．１～５質量％程度が挙げられる。当該範囲の上限又は下限は、例えば０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７、０．８、０．９、１、１．１、１．２、１．３、１．４、１．５、１．６、１．７、１．８、１．９、２、２．１、２．２、２．３、２．４、２．５、２．６、２．７、２．８、２．９、３、３．１、３．２、３．３、３．４、３．５、３．６、３．７、３．８、３．９、４、４．１、４．２、４．３、４．４、４．５、４．６、４．７、４．８、又は４．９質量％であってもよい。例えば当該範囲は０．２～２質量％であってもよい。

[0040] また、本開示の組成物における、ＨＥＣ（非架橋ＨＥＣ及び架橋ＨＥＣを包含する）含有量は、効果が損なわれない範囲であれば特に限定はされない

が、例えば０．１～５質量％程度が挙げられる。当該範囲の上限又は下限は、例えば０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７、０．８、０．９、１、１．１、１．２、１．３、１．４、１．５、１．６、１．７、１．８、１．９、２、２．１、２．２、２．３、２．４、２．５、２．６、２．７、２．８、２．９、３、３．１、３．２、３．３、３．４、３．５、３．６、３．７、３．８、３．９、４、４．１、４．２、４．３、４．４、４．５、４．６、４．７、４．８、又は４．９質量％であってもよい。例えば当該範囲は０．２～２質量％であってもよい。

[0041] また、本開示の組成物における、無機酸化物粒子の含有量は、１０質量％以上が好ましく、１０～３０質量％程度がより好ましい。当該範囲（１０～３０質量％）の上限又は下限は、例えば１０．１、１０．２、１０．３、１０．４、１０．５、１０．６、１０．７、１０．８、１０．９、１０、１１．１、１１．２、１１．３、１１．４、１１．５、１１．６、１１．７、１１．８、１１．９、１２、１２．１、１２．２、１２．３、１２．４、１２．５、１２．６、１２．７、１２．８、１２．９、１３、１３．１、１３．２、１３．３、１３．４、１３．５、１３．６、１３．７、１３．８、１３．９、１４、１４．１、１４．２、１４．３、１４．４、１４．５、１４．６、１４．７、１４．８、１４．９、１５、１５．１、１５．２、１５．３、１５．４、１５．５、１５．６、１５．７、１５．８、１５．９、１６、１６．１、１６．２、１６．３、１６．４、１６．５、１６．６、１６．７、１６．８、１６．９、１７、１７．１、１７．２、１７．３、１７．４、１７．５、１７．６、１７．７、１７．８、１７．９、１８、１８．１、１８．２、１８．３、１８．４、１８．５、１８．６、１８．７、１８．８、１８．９、１９、１９．１、１９．２、１９．３、１９．４、１９．５、１９．６、１９．７、１９．８、１９．９、２０、２０．１、２０．２、２０．３、２０．４、２０．５、２０．６、２０．７、２０．８、２０．９、２０、２１．１、２１．２、２１．３、２１．４、２１．５、２１．６、２１．７、２１．８、２１．９、２２、２２．１、２２．２、２２．３、２２．

４、２２．５、２２．６、２２．７、２２．８、２２．９、２３、２３．１、２３．２、２３．３、２３．４、２３．５、２３．６、２３．７、２３．８、２３．９、２４、２４．１、２４．２、２４．３、２４．４、２４．５、２４．６、２４．７、２４．８、２４．９、２５、２５．１、２５．２、２５．３、２５．４、２５．５、２５．６、２５．７、２５．８、２５．９、２６、２６．１、２６．２、２６．３、２６．４、２６．５、２６．６、２６．７、２６．８、２６．９、２７、２７．１、２７．２、２７．３、２７．４、２７．５、２７．６、２７．７、２７．８、２７．９、２８、２８．１、２８．２、２８．３、２８．４、２８．５、２８．６、２８．７、２８．８、２８．９、２９、２９．１、２９．２、２９．３、２９．４、２９．５、２９．６、２９．７、２９．８、又は２９．９質量％であってもよい。例えば当該範囲は、１５～２５質量％であってもよい。

[0042] なお、本開示の組成物は無機酸化物粒子を安定に含有し得る。このため、本開示の組成物においては無機酸化物粒子が分離及び／又は凝集が好ましく抑制されている。より具体的には、例えば、本開示の組成物は、好ましくは、製造直後から５０℃で１０日間保管されても、無機酸化物粒子の分離及び／又は凝集が抑制される。

[0043] 本開示の組成物は、効果を損なわない範囲において、ＣＮＣ、ＨＥＣ（非架橋ＨＥＣ及び架橋ＨＥＣを包含する）、無機酸化物粒子、及び水以外の成分を含有してもよい。このような成分としては、例えば医薬品分野、化粧品分野、食品分野において公知の単体や成分を挙げることができる。

[0044] 本開示の組成物は、例えば、ＣＮＣ及びＨＥＣ（非架橋ＨＥＣ及び架橋ＨＥＣを包含する）を混合した上で、当該混合物を水に混合することを経て、調製することができる。このように、水に添加する前に、ＣＮＣとＨＥＣとを混合しておくことが望ましい。

[0045] なお、水に添加する前の混合に用いるＣＮＣ及びＨＥＣは、ともに粉体であることが好ましい。また、水に添加するためのＣＮＣ及びＨＥＣの混合物は、粉体であることが好ましい。

[0046] 本開示の組成物は、例えば、ＣＮＣ及びＨＥＣの混合物を水に添加して必要に応じて混合して調製した粘性組成物に、さらに無機酸化物粒子を加えることにより調製することができる。なお、ＣＮＣ及びＨＥＣの混合物を水に添加して必要に応じて混合して調製した粘性組成物は、無機酸化物粒子添加用の粘性組成物として有用である。

[0047] また、本開示の組成物は、好ましくは、スプレー容器に入れ、スムースにスプレーすることが可能である。無機酸化物粒子を含有しつつも、スプレー可能な粘性組成物であることから、スプレー用組成物として好ましく利用できる。このような組成物は、特に日焼け止め等として皮膚に適用するのに好適である。なお、本開示の組成物をスプレーして用いる場合、例えば手動式スプレーに充填して用いることが好ましい。

[0048] 本開示の組成物は、優れた粘性及び粘弾性を有することから、このような特性が求められる製品が存在する技術分野、例えば医薬品分野、化粧品分野、及び食品分野等において有用である。すなわち、本開示の組成物は、例えば医薬品組成物、化粧品組成物、食品組成物等として好ましく用いられ得る。

[0049] なお、本明細書において「含む」とは、「本質的にからなる」と、「からなる」をも包含する（The term ”comprising” includes ”consisting essentially of” and ”consisting of.”）。また、本開示は、本明細書に説明した構成要件を任意の組み合わせを全て包含する。

[0050] また、上述した本開示の各実施形態について説明した各種特性（性質、構造、機能等）は、本開示に包含される主題を特定するにあたり、どのように組み合わせられてもよい。すなわち、本開示には、本明細書に記載される組み合わせ可能な各特性のあらゆる組み合わせからなる主題が全て包含される。

実施例

[0051] 以下、例を示して本開示の実施形態をより具体的に説明するが、本開示の実施形態は下記の例に限定されるものではない。

[0052] ［粘弾性測定］

各粘性組成物について、市販の粘弾性測定装置（レオメーター）を用い、周波数分散にてG’（貯蔵弾性率）、G”（損失弾性率）を求めた。

[0053] 測定条件

レオメーター：ＴＡインスツルメント製　ＡＲ－２０００ex

プレート：６０ｍｍ、１°コーンプレート

測定温度：２５℃

歪み：０．１～１０％（１Ｈｚにおける歪み分散測定において得られた線形領域の範囲で選定）

周波数：０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓ

[0054] ［粘度測定］

各粘性組成物について、２５℃において、ＢｒｏｏｋＦｉｅｌｄ社製の回転粘度計（型番：ＤＶＥ、スピンドル：ＬＶ）を用い、回転速度を毎分２０回転として、粘度を測定した。なお、測定に使用するスピンドルは、目安として、２００ｍＰａ・ｓ未満の場合はスピンドルＬＶ－１、２００ｍＰａ・ｓ以上１０００ｍＰａ・ｓ未満の場合はスピンドルＬＶ－２、１０００ｍＰａ・ｓ以上４０００ｍＰａ・ｓ未満の場合はスピンドルＬＶ－３、４０００ｍＰａ・ｓ以上の場合はスピンドルＬＶ－４とした。

[0055] ［安定性］

各粘性組成物に含まれる成分が分離を起こしていないか、目視で確認した。

[0056] ［粘性組成物の調製及び評価］

クリスタルナノセルロースとして、Cellulose Nanocrystals (Alberta-Pacific Forest Industries Inc.製）を用いた。なお、Cellulose Nanocrystalsの一部はセルロース硫酸ナトリウムである。

[0057] また、各種市販水溶性ポリマー（いずれも粉体）を購入して用いた。ＨＥＣ（ＣＦ－Ｙ）、は住友精化株式会社製である。また、用いたＨＥＣ（ＣＦ－Ｙ）は架橋剤（グリオキザール）により架橋された架橋ＨＥＣであり、架

橋剤含有量は０．５５質量％である。

[0058] 無機酸化物として、酸化亜鉛（ＦＩＮＥＸ－３３Ｗ：堺化学工業株式会社）及び酸化チタン（ＭＴ－１００ＴＶ：テイカ株式会社）を用いた。当該酸化亜鉛はハイドロゲンジメチコン処理が施されており、また、当該酸化チタンは酸化アルミニウム若しくは水酸化アルミニウム処理及びステアリン酸処理が施されている。

[0059] 表１の組成に従って、クリスタルナノセルロースの粉体及び水溶性ポリマー（ＨＥＣ又はカルボマー）の粉体を混合し、当該混合粉体をイオン交換水に撹拌混合して溶解させ、これにさらに無機酸化物（酸化亜鉛又は酸化チタン）を混合して、粘性組成物を調製した。より具体的には、セルロースナノクリスタル０．３３ｇとヒドロキシエチルセルロース又はカルボマー１ｇとを粉の状態で混合し、その混合粉末を水に投入し、４枚パドル攪拌翼５５０ｒｐｍにて４時間攪拌し、ゲル化させた。得られたゲルに対して無機酸化物を添加し、ディスパーにてさらに１０分ほど攪拌し粘性組成物を調製した。その後、遠心分離器にて脱泡した後に粘弾性及び粘度の測定を行った。但し、比較例２の粘性組成物については、カルボマー水分散体を調製して、これに無機酸化物を添加した後、カルボマーを中和して増粘させた。結果を表１にあわせて示す。

[0060] なお、表１においては、周波数：０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの全範囲においてG’がG’’より大きい場合はG’＞G’’、０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの全範囲においてG’がG’’より小さい場合はG’＜G’’と記載した。また、０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの範囲においてG’とG’’の大小関係が逆転するケースおよび、０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの全範囲においてG’とG’’が一致したケースはなかった。

[0061]

[表1]

	CNC・HECゲル調整条件・ゲル評価結果								酸化無機粒子			酸化無機粒子添加ゲル物性		
	水溶性ポリマー		セルロース	イオン交換水	固形分	ゲル調整法	粘弾性測定結果	粘度	添加物		添加物濃度	粘度	外観	50℃・10日後
	品名	添加量[g]	添加量[g]	添加量[g]	[wt%]			[mPa・s]	品名	添加量[g]	[wt%]	[mPa・s]		
実施例1	HEC(CF-Y)	1.00	CNC 0.33	98.67	1.33	CNC/HEC事前混合	G'>G"	14600	親水性ZnO+TiO_2	25	20	27400	分離・凝集なし	分離・凝集なし
実施例2	HEC(CF-Y)	1.00	CNC 0.33	98.67	1.33	CNC/HEC事前混合	G'>G"	15400	親水性ZnO	25	20	28100	分離・凝集なし	分離・凝集なし
実施例3	HEC(CF-Y)	1.00	CNC 0.33	98.67	1.33	CNC/HEC事前混合	G'>G"	15150	無修飾ZnO	25	20	19650	分離・凝集なし	分離・凝集なし
比較例1	HEC(CF-Y)	1.33	— —	98.67	1.33	—	G'<G"	4470	親水性ZnO	25	20	7980	分離・凝集なし	分離・凝集なし
比較例2	カルボマー	1.00	CNC 0.33	98.67	1.33	—	—	<100	親水性ZnO	25	20	測定不可	不均一（均一に混合することができなかった）	—

請求の範囲

[請求項1] セルロースナノクリスタル、ヒドロキシエチルセルロース、無機酸化物粒子、並びに水を含有し、
周波数分散測定によって得られる貯蔵弾性率Ｇ’、損失弾性率Ｇ’’の大小関係が、周波数０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの全範囲において、貯蔵弾性率Ｇ’＞損失弾性率Ｇ’’である、
粘性組成物。

[請求項2] セルロースナノクリスタル、ヒドロキシエチルセルロース、無機酸化物粒子、並びに水を含有し、
２５℃における粘度が１００００ｍＰａ・ｓ以上である、
粘性組成物。

[請求項3] 周波数分散測定によって得られる貯蔵弾性率Ｇ’、損失弾性率Ｇ’’の大小関係が、周波数０．１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓの全範囲において、貯蔵弾性率Ｇ’＞損失弾性率Ｇ’’である、請求項２に記載の粘性組成物。

[請求項4] 前記ヒドロキシエチルセルロースが架橋剤で架橋されたヒドロキシエチルセルロースである、請求項１～３のいずれかに記載の粘性組成物。

[請求項5] 前記架橋剤で架橋されたヒドロキシエチルセルロースが、
架橋剤を０．３５質量％以上含有する架橋ヒドロキシエチルセルロースである、
請求項４に記載の粘性組成物。

[請求項6] 前記架橋剤がジアルデヒド化合物である、請求項４又は５に記載の粘性組成物。

[請求項7] 無機酸化物が、酸化亜鉛および酸化チタンからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１～６のいずれかに記載の粘性組成物。

[請求項8] 無機酸化物粒子の含有量が、１０質量％以上である、請求項１～７の

いずれかに記載の粘性組成物。

[請求項9] スプレー用組成物である、請求項１～８のいずれかに記載の粘性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/036061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 1/02(2006.01)i; ***A61K 8/27***(2006.01)i; ***A61K 8/29***(2006.01)i; ***A61K 8/73***(2006.01)i; ***A61K 9/06***(2006.01)i; ***A61K 47/02***(2006.01)i; ***A61K 47/38***(2006.01)i; ***A61Q 17/04***(2006.01)i; ***B05D 1/00***(2006.01)i; ***C08B 1/00***(2006.01)i; ***C08B 11/08***(2006.01)i; ***C08B 15/10***(2006.01)i; ***C08K 3/22***(2006.01)i; ***C08K 5/07***(2006.01)i; ***C08K 7/18***(2006.01)i; ***C08L 1/00***(2006.01)i

FI: C08L1/02; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/73; A61K9/06; A61K47/02; A61K47/38; A61Q17/04; B05D1/00; C08B1/00; C08B11/08; C08B15/10; C08K3/22; C08K5/07; C08K7/18; C08L1/00

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)

C08L1/02; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/73; A61K9/06; A61K47/02; A61K47/38; A61Q17/04; B05D1/00; C08B1/00; C08B11/08; C08B15/10; C08K3/22; C08K5/07; C08K7/18; C08L1/00

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

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 (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 05 July 2012 (2012-07-05) claims, paragraphs [0046], [0053], [0057], [0062], example 10	1-3, 7-9
A	WO 2020/049995 A1 (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 12 March 2020 (2020-03-12)	1-9
A	JP 2012-531478 A (ALBERTA INNOVATES TECHNOLOGY FUTURES) 10 December 2012 (2012-12-10)	1-9
A	JP 2014-510846 A (SAPPI NETHERLANDS SERVICES B. V.) 01 May 2014 (2014-05-01)	1-9

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 November 2021	**16 November 2021**
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/036061

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 2020/049995 A1	12 March 2020	(Family: none)	
JP 2012-531478 A	10 December 2012	US 2010/0327215 A1	
		WO 2011/000081 A1	
		EP 2449022 A1	
		CN 102471537 A	
		KR 10-2012-0059459 A	
JP 2014-510846 A	01 May 2014	WO 2012/120074 A1	
		CN 103492621 A	
		EP 2683859 A1	
		US 2014/0053995 A1	
		KR 10-2014-0049974 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/036061

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 1/02(2006.01)i; A61K 8/27(2006.01)i; A61K 8/29(2006.01)i; A61K 8/73(2006.01)i; A61K 9/06(2006.01)i; A61K 47/02(2006.01)i; A61K 47/38(2006.01)i; A61Q 17/04(2006.01)i; B05D 1/00(2006.01)i; C08B 1/00(2006.01)i; C08B 11/08(2006.01)i; C08B 15/10(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 5/07(2006.01)i; C08K 7/18(2006.01)i; C08L 1/00(2006.01)i

FI: C08L1/02; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/73; A61K9/06; A61K47/02; A61K47/38; A61Q17/04; B05D1/00; C08B1/00; C08B11/08; C08B15/10; C08K3/22; C08K5/07; C08K7/18; C08L1/00

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））

C08L1/02; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/73; A61K9/06; A61K47/02; A61K47/38; A61Q17/04; B05D1/00; C08B1/00; C08B11/08; C08B15/10; C08K3/22; C08K5/07; C08K7/18; C08L1/00

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

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], [0046], [0053], [0057], [0062], [実施例10]	1-3,7-9
A	WO 2020/049995 A1 (信越化学工業株式会社) 12.03.2020 (2020-03-12)	1-9
A	JP 2012-531478 A (アルバータ イノベイツーテクノロジー フューチャーズ) 10.12.2012 (2012-12-10)	1-9
A	JP 2014-510846 A (エスエーピーピーアイ ネザーランズ サーヴィシーズ ビー．ヴイ) 01.05.2014 (2014-05-01)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
01.11.2021	16.11.2021

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）
横山　法緒 4J 6191
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2021/036061

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 2020/049995 A1	12.03.2020	（ファミリーなし）	
JP 2012-531478 A	10.12.2012	US 2010/0327215 A1	
		WO 2011/000081 A1	
		EP 2449022 A1	
		CN 102471537 A	
		KR 10-2012-0059459 A	
JP 2014-510846 A	01.05.2014	WO 2012/120074 A1	
		CN 103492621 A	
		EP 2683859 A1	
		US 2014/0053995 A1	
		KR 10-2014-0049974 A	