(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2019-206521
(P2019-206521A)
(43)公開日　令和1年12月5日(2019.12.5)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
A61K 8/73	(2006.01)	A61K	8/73	2B150
A61Q 1/00	(2006.01)	A61Q	1/00	4B035
A23L 29/00	(2016.01)	A23L	29/00	4C083
C09D 201/00	(2006.01)	C09D	201/00	4C090
C09D 7/65	(2018.01)	C09D	7/65	4J038

審査請求 未請求　請求項の数 14　ＯＬ　（全 29 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-99206(P2019-99206)
(22)出願日　令和1年5月28日(2019.5.28)
(31)優先権主張番号　特願2018-101979(P2018-101979)
(32)優先日　平成30年5月29日(2018.5.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　000183484
日本製紙株式会社
東京都北区王子１丁目４番１号
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100126985
弁理士　中村　充利
(74)代理人　100141265
弁理士　小笠原　有紀
(74)代理人　100129311
弁理士　新井　規之
(72)発明者　多田　裕亮
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む添加剤

(57)【要約】
【課題】透明度の高い水分散体を形成するカルボキシメチル化セルロースのナノファイバー含有する添加剤を提供する。
【解決手段】セルロースＩ型の結晶化度が６０％以上であり、カルボキシメチル置換度が０．５０以下であり、固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体とした際の波長６６０ｎｍの光の透過率が７０％以上であるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む添加剤。好ましくは、上記セルロースナノファイバーは、水を主とする溶媒下でマーセル化反応を行い、次いで、水と有機溶媒との混合溶媒下でカルボキシメチル化反応を行うことにより製造されたカルボキシメチル化セルロースを解繊したものである。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
セルロースＩ型の結晶化度が６０％以上であり、カルボキシメチル置換度が０．５０以下であり、固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体とした際の波長６６０ｎｍの光の透過率が７０％以上である、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む添加剤。
【請求項２】
カルボキシメチル化セルロースナノファイバーが、水を主とする溶媒下でマーセル化反応を行い、次いで、水と有機溶媒との混合溶媒下でカルボキシメチル化反応を行うことにより製造されたカルボキシメチル化セルロースを、解繊することにより得られたものである、請求項１に記載の添加剤。
【請求項３】
前記水を主とする溶媒が、水を５０質量％より多く含む溶媒である、請求項２に記載の添加剤。
【請求項４】
カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの平均繊維径が３ｎｍ～５００ｎｍである、請求項１～３のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項５】
化粧品用添加剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項６】
食品用添加剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項７】
医薬品または医薬部外品用添加剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項８】
飼料用添加剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項９】
製紙用添加剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項１０】
塗料用添加剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項１１】
保水性付与剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項１２】
保形性付与剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項１３】
粘度調整剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【請求項１４】
乳化安定剤または分散安定剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載の添加剤。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む添加剤に関する。詳細には、特定範囲のカルボキシメチル置換度及びセルロースＩ型の結晶化度を有し、水分散体とした際に高い透明度を呈するカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む添加剤に関する。
【背景技術】
【０００２】
カルボキシメチル化セルロースは、セルロースの誘導体であり、セルロースの骨格を構成するグルコース残基中の水酸基の一部に、カルボキシメチル基をエーテル結合させたものである。カルボキシメチル化したセルロースは、化粧品、医薬品、食品、各種工業製品等において、増粘剤、粘結剤、バインダー、吸水材、保水材、乳化安定剤などの各種添加

剤として使用されている。カルボキシメチル化したセルロースは、天然セルロース由来であることから緩やかな生分解性を有するとともに焼却廃棄が可能である環境にやさしい素材であり、用途は今後拡大すると予測される。

【０００３】

カルボキシメチル化セルロースの製造方法としては、一般に、セルロースをアルカリで処理（マーセル化）した後、エーテル化剤（カルボキシメチル化剤ともいう。）で処理（カルボキシメチル化。エーテル化とも呼ぶ。）する方法が知られており、マーセル化とカルボキシメチル化の両方を水を溶媒として行う方法と、マーセル化とカルボキシメチル化の両方を有機溶媒を主とする溶媒下で行う方法（特許文献１）が知られており、前者は「水媒法」、後者は「溶媒法」と呼ばれる。

【０００４】

カルボキシメチル化セルロースにおいて、カルボキシメチル基の量が増えると（すなわち、カルボキシメチル置換度が増加すると）、カルボキシメチル化セルロースは水に溶解するようになる。一方、カルボキシメチル置換度を適度な範囲に調整することにより、水中でもカルボキシメチル化セルロースの繊維状の形状を維持させることができるようになる。繊維状の形状を有するカルボキシメチル化したセルロースは、機械的に解繊することにより、ナノスケールの繊維径を有するナノファイバーへと変換することができる（特許文献２）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１７－１４９９０１号公報

【特許文献２】国際公開第２０１４／０８８０７２号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

カルボキシメチル化セルロースは、その増粘性、吸水性、保水性等の性質から、飲食品、化粧品、水系塗料など、様々な分野において添加剤として使用されている。また、カルボキシメチル化セルロースをナノファイバー化したカルボキシメチル化セルロースナノファイバーについても、様々な分野の添加剤として使用されることが期待されている。

【０００７】

しかしながら、従来の溶媒法により得られるカルボキシメチル化セルロースの解繊により得られるセルロースナノファイバーは、水分散体としたときに透明性が低く、添加剤としての使用範囲が限られていた。また水媒法により得られるカルボキシメチル化セルロースの解繊により得られるセルロースナノファイバーは、透明性を高めるためにはマーセル化剤やカルボキシメチル化剤などの薬剤を多量に使用する必要があり、製造上及び経済上の課題が大きい物であった。

【０００８】

本発明は、透明度の高い水分散体を形成するカルボキシメチル化セルロースのナノファイバー含有する添加剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者らは、上記目的に対して鋭意検討を行った結果、セルロースのカルボキシメチル化において、マーセル化（セルロースのアルカリ処理）を水を主とする溶媒下で行い、その後、カルボキシメチル化（エーテル化ともいう。）を水と有機溶媒との混合溶媒下で行うことにより、従来の水媒法（マーセル化とカルボキシメチル化の両方を水を溶媒として行う方法）や溶媒法（マーセル化とカルボキシメチル化の両方を有機溶媒を主とする溶媒下で行う方法）で得たカルボキシメチル化セルロースに比べて、解繊した際に、非常に透明度の高いセルロースナノファイバー分散体を、カルボキシメチル化剤の高い有効利用率で、経済的に製造することができることを見出した。また、このカルボキシメチル化セ

ルロースナノファイバーを含む添加剤は、均質で分散安定性に優れ、保水性と保形性付与に優れ、また、水と接触した際にも比較的べたべたしにくくさらっとしており、水中でダマ（塊）を形成しにくく、透明な水分散体を与え、様々な分野で好適に使用できることを見出した。

【００１０】

本発明としては、以下に限定されないが、次のものが挙げられる。

（１）セルロースＩ型の結晶化度が６０％以上であり、カルボキシメチル置換度が０．５０以下であり、固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体とした際の波長６６０ｎｍの光の透過率が７０％以上である、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む添加剤。

（２）カルボキシメチル化セルロースナノファイバーが、水を主とする溶媒下でマーセル化反応を行い、次いで、水と有機溶媒との混合溶媒下でカルボキシメチル化反応を行うことにより製造されたカルボキシメチル化セルロースを、解繊することにより得られたものである、（１）に記載の添加剤。

（３）前記水を主とする溶媒が、水を５０質量％より多く含む溶媒である、（２）に記載の添加剤。

（４）カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの平均繊維径が３ｎｍ～５００ｎｍである、（１）～（３）のいずれか１つに記載の添加剤。

（５）化粧品用添加剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

（６）食品用添加剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

（７）医薬品または医薬部外品用添加剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

（８）飼料用添加剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

（９）製紙用添加剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

（１０）塗料用添加剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

（１１）保水性付与剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

（１２）保形性付与剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

（１３）粘度調整剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

（１４）乳化安定剤または分散安定剤である、（１）～（４）のいずれか１つに記載の添加剤。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の添加剤は、均質で分散安定性に優れ、保水性と保形性付与に優れ、また、水と接触した際にも比較的べたべたしにくくさらっとしており、水中でダマ（塊）を形成しにくく、透明度の高い水分散体を与えることから、食品、医薬品、化粧品、飼料、製紙、塗料等の様々な分野において保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、分散安定剤等の各種添加剤として好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

＜カルボキシメチル化セルロースのナノファイバー＞

本発明は、カルボキシメチル置換度が０．５０以下であり、かつ、セルロースＩ型の結晶化度が６０％以上であり、固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体とした際の波長６６０ｎｍの光の透過率が７０％以上であるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む添加剤に関する。カルボキシメチル化セルロースは、セルロースを構成するグルコース残基中の水酸基の一部がカルボキシメチル基とエーテル結合した構造を有するものである。

【００１３】

カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーとは、上記の構造を有するカルボキシメチル化セルロースをナノスケールの繊維径を有するナノファイバーへと変換したものをいう。カルボキシメチル化セルロースは、例えばカルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩などの金属塩といった塩の形態をとる場合もあり、カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーも塩の形態をとっていてもよい。

【００１４】
本発明のカルボキシメチル化セルロースのナノファイバーは、水に分散した際にも繊維状の形状の少なくとも一部が維持されるものである。すなわち、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの水分散体を電子顕微鏡で観察すると、繊維状の物質を観察することができるものである。また、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーをＸ線回折で測定した際にセルロースＩ型結晶のピークを観測することができるものである。
【００１５】
＜セルロースＩ型の結晶化度＞
本発明に用いられるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーにおけるセルロースの結晶化度は、結晶Ｉ型が６０％以上であり、好ましくは６５％以上である。セルロースＩ型の結晶化度が６０％以上と高いと、水等の溶媒中で溶解せずに結晶構造を維持するセルロースの割合が高いため、チキソ性が高くなり(チキソトロピー）、増粘剤等の粘度調整用途に適するようになる。また、例えば、これに限定されないが、ゲル状の物質(例えば、食品や化粧品など）に添加した際に、優れた保形性を付与できるという利点が得られる。セルロースの結晶性は、マーセル化剤の濃度と処理時の温度、並びにカルボキシメチル化の度合によって制御できる。マーセル化及びカルボキシメチル化においては高濃度のアルカリが使用されるために、セルロースのＩ型結晶がＩＩ型に変換されやすいが、アルカリ（マーセル化剤）の使用量を調整するなどして変性の度合いを調整することによって、所望の結晶性を維持させることができる。セルロースＩ型の結晶化度の上限は特に限定されない。現実的には９０％程度が上限となると考えられる。
【００１６】
カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのセルロースＩ型の結晶化度の測定方法は、以下の通りである：
試料をガラスセルに乗せ、Ｘ線回折測定装置（ＬａｂＸ　ＸＲＤ－６０００、島津製作所製）を用いて測定する。結晶化度の算出はＳｅｇａｌ等の手法を用いて行い、Ｘ線回折図の２θ＝１０°～３０°の回折強度をベースラインとして、２θ＝２２．６°の００２面の回折強度と２θ＝１８．５°のアモルファス部分の回折強度から次式により算出する。
【００１７】
Ｘｃ＝（Ｉ002c－Ｉａ）/Ｉ002c×１００
Ｘｃ＝セルロースＩ型の結晶化度（％）
Ｉ002c：２θ＝２２．６°、００２面の回折強度
Ｉａ：２θ＝１８．５°、アモルファス部分の回折強度。
【００１８】
カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーにおけるＩ型結晶の割合は、ナノファイバーとする前のカルボキシメチル化セルロースにおけるものと、通常、同じである。
＜カルボキシメチル置換度＞
本発明に用いられるカルボキシメチル化セルロースのナノファイバーは、セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が、０．５０以下である。カルボキシメチル置換度が０．５０を超えると水へ溶解し、繊維形状を維持できなくなると考えられる。操業性を考慮すると当該置換度は０．０２～０．５０であることが好ましく、０．０５～０．５０であることがさらに好ましく、０．１０～０．４０であることがさらに好ましく、０．２０～０．４０であることがさらに好ましい。セルロースにカルボキシメチル基を導入することで、セルロース同士が電気的に反発するため、ナノファイバーへと解繊することができるようになるが、無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が０．０２より小さいと、解繊が不十分となり、透明性の高いセルロースナノファイバーが得られない場合がある。なお、従来の水媒法では、カルボキシメチル置換度が０．２０～０．４０の範囲では、セルロースＩ型の結晶化度が６０％以上であるカルボキシメチル化セルロースのナノファイバーを得ることは困難であったが、本発明者らは、例えば後述する方法により、カルボキシメチル置換度が０．２０～０．４０の範囲であり、セルロー

スＩ型の結晶化度が６０％以上であるカルボキシメチル化セルロースのナノファイバーを製造できることを見出した。カルボキシメチル置換度は、反応させるカルボキシメチル化剤の添加量、マーセル化剤の量、水と有機溶媒の組成比率をコントロールすること等によって調整することができる。

【００１９】

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

【００２０】

カルボキシメチル置換度の測定方法は以下の通りである：

試料約２．０ｇを精秤して、３００ｍＬ共栓付き三角フラスコに入れる。硝酸メタノール１０００ｍＬに特級濃硝酸１００ｍＬを加えた液１００ｍＬを加え、３時間振盪して、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの塩（ＣＭＣ）をＨ－ＣＭＣ（水素型カルボキシメチル化セルロースナノファイバー）に変換する。その絶乾Ｈ－ＣＭＣを１．５～２．０ｇ精秤し、３００ｍＬ共栓付き三角フラスコに入れる。８０％メタノール１５ｍＬでＨ－ＣＭＣを湿潤し、０．１Ｎ－ＮａＯＨを１００ｍＬ加え、室温で３時間振盪する。指示薬として、フェノールフタレインを用いて、０．１Ｎ－H_2SO_4で過剰のＮａＯＨを逆滴定し、次式によってカルボキシメチル置換度（ＤＳ値）を算出する。

Ａ＝［（１００×Ｆ’－０．１Ｎ－H_2SO_4（ｍＬ）×Ｆ）×０．１］／（Ｈ－ＣＭＣの絶乾質量（ｇ））

カルボキシメチル置換度＝０．１６２×Ａ／（１－０．０５８×Ａ）

Ｆ’：０．１Ｎ－H_2SO_4のファクター

Ｆ：０．１Ｎ－ＮａＯＨのファクター。

【００２１】

カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーにおけるカルボキシメチル置換度は、ナノファイバーとする前のカルボキシメチル化セルロースにおけるカルボキシメチル置換度と、通常、同じである。

【００２２】

＜水分散体における透明度＞

本発明に用いられるカルボキシメチル化セルロースのナノファイバーは、水を分散媒として分散体としたときに（水分散体）、高い透明度を呈するという特徴を有する。透明度の高いナノファイバーは、透明性が要求されるような用途の添加剤としても使用することができ、好ましい。本明細書において、透明度は、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体とした際の、波長６６０ｎｍの光の透過率をいうものとする。カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの透明度の測定方法は、以下の通りである：

セルロースナノファイバー分散体（固形分１％（ｗ／ｖ）、分散媒：水）を調製し、ＵＶ－ＶＩＳ分光光度計ＵＶ－１８００（島津製作所製）を用い、光路長１０ｍｍの角型セルを用いて、６６０ｎｍ光の透過率を測定する。

【００２３】

本発明のカルボキシメチル化セルロースナノファイバーの透明度は、７０％以上である。より好ましくは７０～１００％であり、さらに好ましくは８０～１００％であり、さらに好ましくは９０～１００％である。このようなセルロースナノファイバーは、透明性が要求されるような用途に最適に使用することができる。上述のセルロースＩ型の結晶化度とカルボキシメチル置換度を有し、このような透明度を有するカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、例えば、後述する方法により製造することができる。

【００２４】

＜繊維径、アスペクト比＞

本発明に用いられるカルボキシメチル化セルロースのナノファイバーは、ナノスケールの繊維径を有するものである。平均繊維径は、好ましくは３ｎｍ～５００ｎｍ、さらに好ましくは３ｎｍ～１５０ｎｍ、さらに好ましくは３ｎｍ～２０ｎｍ、さらに好ましくは５ｎｍ～１９ｎｍ、さらに好ましくは５ｎｍ～１５ｎｍである。

【００２５】

カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのアスペクト比は、特に限定されないが、３５０以下であることが好ましく、３００以下であることがさらに好ましく、２００以下であることがさらに好ましく、１２０以下であることがさらに好ましく、１００以下であることがさらに好ましく、８０以下であることがさらに好ましい。アスペクト比が３５０以下であると、繊維が過度に長すぎず、繊維同士の絡まり合いが少なくなり、セルロースナノファイバーの塊（ダマ）の発生を低減することができ、添加剤として使用するのに適する。また、流動性が高いので、高濃度でも使用しやすくなり、高固形分が要求される用途においても使いやすくなるという利点が得られる。アスペクト比の下限は、特に限定されないが、好ましくは２５以上であり、さらに好ましくは３０以上である。アスペクト比が２５以上であると、その繊維状の形状から、チキソ性の向上といった効果が得られる。カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのアスペクト比は、カルボキシメチル化時の溶媒と水の混合比、薬品添加量、及びカルボキシメチル化の度合によって制御でき、また、例えば、後述する製法により製造することができる。

【００２６】

カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーの平均繊維径および平均繊維長は、径が２０ｎｍ以下の場合は原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）、２０ｎｍ以上の場合は電界放出型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）を用いて、ランダムに選んだ２００本の繊維について解析し、平均を算出することにより、測定することができる。また、アスペクト比は下記の式により算出することができる：

アスペクト比＝平均繊維長／平均繊維径。

【００２７】

＜水分散体における粘度とチキソ性＞

本発明に用いられるカルボキシメチル化セルロースのナノファイバーは、水を分散媒として分散体（水分散体）としたときに高いチキソ性を奏するものが好ましい。チキソ性（チキソトロピー）とは、剪断応力を受けることにより粘度が次第に低下し、静止すると粘度が次第に上昇する性質をいい、本願明細書では、チキソ性の指標として、低い剪断速度で測定した粘度を高い剪断速度で測定した粘度で除した値を用いる。具体的には、粘度及びチキソ性は以下の方法で測定する：

セルロースナノファイバー分散体（固形分１％（ｗ／ｖ）、分散媒：水）を調製し、２５℃で１６時間放置した後、撹拌機を用いて３０００ｒｐｍで１分間撹拌し、粘度測定用サンプルとする。得られた粘度測定用サンプルの一部について、Ｂ型粘度計（東機産業社製）を用いて、Ｎｏ．４ローター／回転数６ｒｐｍで３分後の粘度を測定する。また、粘度測定用サンプルの別の一部（粘度をまだ測定していないもの）を用いて、Ｂ型粘度計（東機産業社製）を用いて、Ｎｏ．４ローター／回転数６０ｒｐｍで３分後の粘度を測定する。粘度の測定時にはＪＩＳ－Ｚ－８８０３の方法に準じる。得られた６ｒｐｍにおける粘度を６０ｒｐｍにおける粘度で除した値を、チキソ性の指標として用いる。

【００２８】

本願発明に用いられるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体とした際の２５℃、６ｒｐｍにおける粘度を固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体とした際の２５℃、６０ｒｐｍにおける粘度で除した値（単に「６ｒｐｍの粘度を６０ｒｐｍの粘度で除した値」とも呼ぶ）が、６．０以上であることが好ましい。この値が高いほど、剪断応力の差によって粘度の変化が大きいことを示しており、チキソ性が高いことを示している。チキソ性の高いセルロースナノファイバーは、保形性付与剤や粘度調整剤として使用するのに適している。６ｒｐｍの粘度を６０ｒｐｍの粘度で除した値の上限は限定されないが、実際は１５．０程度が上限となると考えられる。

【００２９】
カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの６ｒｐｍにおける粘度（固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体、２５℃）は、１５０００ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましく、２００００ｍＰａ・ｓ以上であることがさらに好ましい。低い剪断速度（６ｒｐｍ）における粘度が高いほど、チキソ性が高くなる可能性がある。６ｒｐｍにおける粘度の上限は特に限定されないが、現実的には５００００ｍＰａ・ｓ程度となると考えられる。
【００３０】
カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの６０ｒｐｍにおける粘度（固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体、２５℃）は、１５００～８４００ｍＰａ・ｓ程度であることが好ましく、２０００～７０００ｍＰａ・ｓ程度であることがさらに好ましく、２５００～７０００ｍＰａ・ｓ程度であることがさらに好ましく、３０００～７０００ｍＰａ・ｓ程度であることがさらに好ましい。
【００３１】
このような粘度及びチキソ性を有するカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、例えば、後述する方法により製造することができる。
＜その他＞
本発明に用いられるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、本発明の効果を阻害しない範囲で、カルボキシメチル基由来のカルボキシル基（－ＣＯＯＨ）を、適宜変性したものであってもよい。そのような変性としては、例えばアルキル基やアリール基、アラルキル基などを有するアミン系化合物やリン系化合物などをカルボキシル基に結合させて、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを疎水化することが挙げられる。
【００３２】
また本発明に用いられるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、本発明の効果を阻害しない範囲で、金属担持させたものであってもよい。金属担持とは、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーまたは解繊前のカルボキシメチル化セルロースに、金属化合物を含む水溶液を接触させることにより、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ）由来のカルボキシレート基（－ＣＯＯ－）に、金属化合物を配位結合あるいは水素結合させることをいう。これにより、金属化合物由来の金属イオンがイオン結合している金属化合物を含有するカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを得ることができる。そのような金属化合物としては、例えばＡｇ、Ａｕ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｚｎ及びＣｕの群から選ばれる１種以上の金属元素のイオンを含む金属塩などを挙げることができる。
【００３３】
＜カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造方法＞
セルロースＩ型の結晶化度が６０％以上であり、カルボキシメチル置換度が０．５０以下であり、固形分１％（ｗ／ｖ）の水分散体とした際の波長６６０ｎｍの光の透過率が７０％以上であるカルボキシメチル化セルロースのナノファイバーは、これに限定されないが、以下の方法により製造したカルボキシメチル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。
【００３４】
カルボキシメチル化セルロースは、一般に、セルロースをアルカリで処理（マーセル化）した後、得られたマーセル化セルロース（アルカリセルロースともいう。）を、カルボキシメチル化剤（エーテル化剤ともいう。）と反応させることにより製造することができる。本発明の上記特徴を有するナノファイバーを形成することができるカルボキシメチル化セルロースは、マーセル化（セルロースのアルカリ処理）を水を主とする溶媒下で行い、その後、カルボキシメチル化（エーテル化ともいう。）を水と有機溶媒との混合溶媒下で行うことにより、製造することができる。このようにして得たカルボキシメチル化セルロースは、従来の水媒法（マーセル化とカルボキシメチル化の両方を水を溶媒として行う方法）や溶媒法（マーセル化とカルボキシメチル化の両方を有機溶媒を主とする溶媒下で行う方法）で得たカルボキシメチル化セルロースに比べて、カルボキシメチル化剤の高い

有効利用率を有しながら、解繊した際に、透明度の高いセルロースナノファイバー分散体へと変換することができる。

【００３５】

＜セルロース＞

本発明においてセルロースとは、Ｄ－グルコピラノース（単に「グルコース残基」、「無水グルコース」ともいう。）がβ－１，４結合で連なった構造の多糖を意味する。セルロースは、一般に起源、製法等から、天然セルロース、再生セルロース、微細セルロース、非結晶領域を除いた微結晶セルロース等に分類される。本発明では、これらのセルロースのいずれも、マーセル化セルロースの原料として用いることができるが、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーにおいて６０％以上のセルロースＩ型の結晶化度を維持するためには、セルロースＩ型の結晶化度が高いセルロースを原料として用いることが好ましい。原料となるセルロースのセルロースＩ型の結晶化度は、好ましくは、７０％以上であり、さらに好ましくは８０％以上である。セルロースＩ型の結晶化度の測定方法は、上述した通りである。

【００３６】

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

【００３７】

再生セルロースとしては、セルロースを銅アンモニア溶液、セルロースザンテート溶液、モルフォリン誘導体など何らかの溶媒に溶解し、改めて紡糸されたものが例示される。

微細セルロースとしては、上記天然セルロースや再生セルロースをはじめとする、セルロース系素材を、解重合処理（例えば、酸加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、爆砕処理、振動ボールミル処理等）して得られるものや、前記セルロース系素材を、機械的に処理して得られるものが例示される。

【００３８】

＜マーセル化＞

原料として前述のセルロースを用い、マーセル化剤（アルカリ）を添加することによりマーセル化セルロース（アルカリセルロースともいう。）を得る。本明細書に記載の方法にしたがって、このマーセル化反応における溶媒に水を主として用い、次のカルボキシメチル化の際に有機溶媒と水との混合溶媒を使用することにより、解繊した際に非常に高い透明度を有するセルロースナノファイバー分散体とすることができるカルボキシメチル化セルロースを経済的に得ることができる。

【００３９】

溶媒に水を主として用いる（水を主とする溶媒）とは、水を５０質量％より高い割合で含む溶媒をいう。水を主とする溶媒中の水は、好ましくは５５質量％以上であり、より好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは７０質量％以上であり、より好ましくは８０質量％以上であり、さらに好ましくは９０質量％以上であり、さらに好ましくは９５質量％以上である。特に好ましくは水を主とする溶媒は、水が１００質量％（すなわち、水）である。マーセル化時の水の割合が多いほど、カルボキシメチル化セルロースを解繊

して得られるセルロースナノファイバー分散体の透明度が高まる。水を主とする溶媒中の水以外の（水と混合して用いられる）溶媒としては、後段のカルボキシメチル化の際の溶媒として用いられる有機溶媒が挙げられる。例えば、メタノール、エタノール、Ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、Ｎ－ブタノール、イソブタノール、第３級ブタノール等のアルコールや、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ならびに、ジオキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、ジクロロメタンなどを挙げることができ、これらの単独または２種以上の混合物を水に５０質量％未満の量で添加してマーセル化の際の溶媒として用いることができる。水を主とする溶媒中の有機溶媒は、好ましくは４５質量％以下であり、さらに好ましくは４０質量％以下であり、さらに好ましくは３０質量％以下であり、さらに好ましくは２０質量％以下であり、さらに好ましくは１０質量％以下であり、さらに好ましくは５質量％以下であり、より好ましくは０質量％である。

【００４０】

マーセル化剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物が挙げられ、これらのうちいずれか１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。マーセル化剤は、これに限定されないが、これらのアルカリ金属水酸化物を、例えば、１～６０質量％、好ましくは２～４５質量％、より好ましくは３～２５質量％の水溶液として反応器に添加することができる。

【００４１】

マーセル化剤の使用量は、カルボキシメチル化セルロースにおけるセルロースＩ型の結晶化度６０％以上を維持できる量であり、一実施形態において、セルロース１００ｇ（絶乾）に対して０．１モル以上２．５モル以下であることが好ましく、０．３モル以上２．０モル以下であることがより好ましく、０．４モル以上１．５モル以下であることがさらに好ましい。

【００４２】

マーセル化の際の水を主とする溶媒の量は、セルロース原料に対し、１．５～２０質量倍が好ましく、２～１０質量倍であることがより好ましい。このような量とすることにより、原料の撹拌混合が容易になり、原料に均一に反応を生じさせることができるようになる。

【００４３】

マーセル化処理は、発底原料（セルロース）と水を主とする溶媒とを混合し、反応器の温度を０～７０℃、好ましくは１０～６０℃、より好ましくは１０～４０℃に調整して、マーセル化剤の水溶液を添加し、１５分～８時間、好ましくは３０分～７時間、より好ましくは３０分～３時間撹拌することにより行う。これによりマーセル化セルロース（アルカリセルロース）を得る。

【００４４】

マーセル化の際のｐＨは、９以上が好ましく、これによりマーセル化反応を進めることができる。該ｐＨは、より好ましくは１１以上であり、更に好ましくは１２以上であり、１３以上でもよい。ｐＨの上限は特に限定されない。

【００４５】

マーセル化は、温度制御しつつ上記各成分を混合撹拌することができる反応機を用いて行うことができ、従来からマーセル化反応に用いられている各種の反応機を用いることができる。例えば、２本の軸が撹拌し、上記各成分を混合するようなバッチ型攪拌装置は、均一混合性と生産性の両観点から好ましい。

【００４６】

＜カルボキシメチル化＞

マーセル化セルロースに対し、カルボキシメチル化剤（エーテル化剤ともいう。）を添加することにより、カルボキシメチル化セルロースを得る。本明細書に記載の方法にしたがって、マーセル化の際は水を主とする溶媒として用い、カルボキシメチル化の際には水と有機溶媒との混合溶媒を用いることにより、解繊した際に非常に高い透明度を有するセ

ルロースナノファイバー分散体とすることができるカルボキシメチル化セルロースを経済的に得ることができる。

【００４７】

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

【００４８】

カルボキシメチル化剤の使用量は、セルロースＩ型の結晶化度６０％以上を維持できる量であり、また、０．５０以下のカルボキシメチル置換度となる量である。特に限定されないが、一実施形態において、セルロースの無水グルコース単位当たり、０．５～１．５モルの範囲で添加することが好ましい。上記範囲の下限はより好ましくは０．６モル以上、さらに好ましくは０．７モル以上であり、上限はより好ましくは１．３モル以下、さらに好ましくは１．１モル以下である。カルボキシメチル化剤は、これに限定されないが、例えば、５～８０質量％、より好ましくは３０～６０質量％の水溶液として反応器に添加することができるし、溶解せず、粉末状態で添加することもできる。

【００４９】

マーセル化剤とカルボキシメチル化剤のモル比（マーセル化剤／カルボキシメチル化剤）は、カルボキシメチル化剤としてモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムを使用する場合では、０．９～２．４５が一般的に採用される。その理由は、０．９未満であるとカルボキシメチル化反応が不十分となる可能性があり、未反応のモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムが残って無駄が生じる可能性があること、及び２．４５を超えると過剰のマーセル化剤とモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムによる副反応が進行してグリコール酸アルカリ金属塩が生成する恐れがあるため、不経済となる可能性があることにある。

【００５０】

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

【００５１】

カルボキシメチル化剤の有効利用率の算出方法は以下の通りである：

ＡＭ　＝　（ＤＳ　×セルロースのモル数）／　カルボキシメチル化剤のモル数

ＤＳ：　カルボキシメチル置換度（測定方法は上述の通り）

セルロースのモル数：パルプ質量（１００℃で６０分間乾燥した際の乾燥質量）／１６２（１６２はセルロースのグルコース単位当たりの分子量）。

【００５２】

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

【００５３】

カルボキシメチル化剤を添加するのと同時に、あるいはカルボキシメチル化剤の添加の前または直後に、反応器に有機溶媒または有機溶媒の水溶液を適宜添加し、又は減圧など

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

【００５４】

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

【００５５】

カルボキシメチル化の際の混合溶媒中の有機溶媒の割合は、水と有機溶媒との総和に対して有機溶媒が２０質量％以上であることが好ましく、３０質量％以上であることがより好ましく、４０質量％以上であることがさらに好ましく、４５質量％以上であることがさらに好ましく、５０質量％以上であることが特に好ましい。有機溶媒の割合が高いほど、セルロースナノファイバー分散体としたときの透明度が高くなるという利点が得られる。有機溶媒の割合の上限は限定されず、例えば、９９質量％以下であってよい。添加する有機溶媒のコストを考慮すると、好ましくは９０質量％以下であり、更に好ましくは８５質量％以下であり、更に好ましくは８０質量％以下であり、更に好ましくは７０質量％以下である。

【００５６】

カルボキシメチル化の際の反応媒（セルロースを含まない、水と有機溶媒等との混合溶媒）は、マーセル化の際の反応媒よりも、水の割合が少ない（言い換えれば、有機溶媒の割合が多い）ことが好ましい。本範囲を満たすことで、得られるカルボキシメチル化セルロースの結晶化度を維持しながらカルボキシメチル置換度を高くしやすくなり、解繊した際に透明度の高いセルロースナノファイバー分散体となるカルボキシメチル化セルロースを、より効率的に得ることができるようになる。また、カルボキシメチル化の際の反応媒が、マーセル化の際の反応媒よりも水の割合が少ない（有機溶媒の割合が多い）場合、マーセル化反応からカルボキシメチル化反応に移行する際に、マーセル化反応終了後の反応系に所望の量の有機溶媒を添加するという簡便な手段でカルボキシメチル化反応用の混合溶媒を形成させることができるという利点も得られる。

【００５７】

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

【００５８】

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

【００５９】

反応終了後、残存するアルカリ金属塩を鉱酸または有機酸で中和してもよい。また、必要に応じて、副生する無機塩、有機酸塩等を含水メタノールで洗浄して除去し、乾燥、粉

砕、分級してカルボキシメチル化セルロース又はその塩としてもよい。副生物除去のために洗浄する際は、予め酸型にして線状し、洗浄後に塩型に戻しても良い。乾式粉砕で用いる装置としてはハンマーミル、ピンミル等の衝撃式ミル、ボールミル、タワーミル等の媒体ミル、ジェットミル等が例示される。湿式粉砕で用いる装置としてはホモジナイザー、マスコロイダー、パールミル等の装置が例示される。

【００６０】

＜ナノファイバーへの解繊＞

上記の方法により得たカルボキシメチル化セルロースを解繊することにより、ナノスケールの繊維径を有するセルロースナノファイバーへと変換することができる。

【００６１】

解繊の際には、上記の方法で得られたカルボキシメチル化セルロースの分散体を準備する。分散媒は、取扱いの容易性から、水が好ましい。解繊時の分散体におけるカルボキシメチル化セルロースの濃度は、解繊、分散の効率を考慮すると、０．０１～１０％（ｗ／ｖ）であることが好ましい。

【００６２】

カルボキシメチル化セルロースを解繊する際に用いる装置は特に限定されないが、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などの装置を用いることができる。解繊の際にはカルボキシメチル化セルロースの分散体に強力な剪断力を印加することが好ましい。特に、効率よく解繊するには、前記分散体に５０ＭＰａ以上の圧力を印加し、かつ強力な剪断力を印加できる湿式の高圧または超高圧ホモジナイザーを用いることが好ましい。前記圧力は、より好ましくは１００ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは１４０ＭＰａ以上である。また、高圧ホモジナイザーでの解繊及び分散処理に先立って、必要に応じて、高速せん断ミキサーなどの公知の混合、撹拌、乳化、分散装置を用いて、前記分散体に予備処理をほどこしてもよい。

【００６３】

高圧ホモジナイザーとは、ポンプにより流体に加圧（高圧）し、流路に設けた非常に繊細な間隙より噴出させることにより、粒子間の衝突、圧力差による剪断力等の総合エネルギーによって乳化、分散、解細、粉砕、及び超微細化を行う装置である。

【００６４】

上記の方法により、透明度が高いセルロースナノファイバーが得られる理由は明らかではないが、上記の方法によれば比較的高いセルロースＩ型の結晶化度を維持することができ、したがって、カルボキシメチル置換度を比較的高くしてもカルボキシメチル化セルロースの繊維状の形状を維持させることができることを本発明者らは確認している。繊維状の形状を維持しながらカルボキシメチル置換度を高くできる（すなわち、カルボキシメチル基を多く導入する）ことは、カルボキシメチル化セルロースの解繊性の向上につながると考えられ、これが透明度が高いナノファイバー分散体が得られることの理由の１つであると推測される。しかし、これに限定されない。

【００６５】

＜添加剤＞

上述の製法により得られるカルボキシメチル置換度が０．５０以下であり、セルロースＩ型の結晶化度が６０％以上であり、上述の透明度が６０％以上であるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、均質で分散安定性に優れ、保水性と保形性付与に優れ、また、水と接触した際にも比較的べたべたしにくくさらっとしており、水中でダマ（塊）を形成しにくく、透明度の高い水分散体を与えることができることから、食品、医薬品、化粧品、飼料、製紙、塗料等の様々な分野において保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、分散安定剤等の各種添加剤として好適に使用することができる。

【００６６】

また、他材料との混合性に優れ、水や親水性の有機溶媒中に分散させることによりチキソトロピー性を発現し、条件によってはゲル状となるため、ゲル化剤としても有効である。また、抄紙法やキャスト法で製膜することにより、高強度で耐熱性にすぐれ、低い熱膨

張性を有する材料となる。また、こうして得られた膜は親水性付与を目的としたコーティング層としても有用である。さらに、樹脂などの他材料と複合化する際、他材料中での分散性に優れるため、好適な場合には透明性に優れた複合体を提供することができる。また、補強フィラーとしても機能し、複合体中で繊維が高度にネットワークを形成するような場合には、使用した樹脂単体に比べて高い強度を示すようになり、熱膨張率を低下させることもできる。この他にも、両親媒的性質を有するため、乳化剤や分散安定剤として機能する。また、カルボキシメチル基は金属イオンと対イオンを形成するため、金属イオンの捕集剤等としても有効である。

【００６７】

カルボキシメチル化セルロースナノファイバーが用いられる分野は限定されず、一般的に添加剤が用いられる様々な分野、例えば、化粧品、食品、飲料、医薬、製紙、各種化学用品、塗料、インキ、スプレー、飼料、農薬、釉薬、土木、建築、電子材料、難燃剤、家庭雑貨、接着剤、洗浄剤、芳香剤、潤滑用組成物などで、増粘剤、ゲル化剤、糊剤、食品添加剤、賦形剤、塗料用添加剤、接着剤用添加剤、製紙用添加剤、研磨剤、ゴム・プラスチック用配合材料、保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、気泡安定剤、分散安定剤、泥水調整剤、ろ過助剤、溢泥防止剤などとして使用することができる。

【００６８】

例えば、本発明のカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含有する添加剤は、マンガン乾電池、アルカリマンガン電池、酸化銀電池、リチウム電池、鉛蓄電池、ニッケル－カドミウム蓄電池、ニッケル－水素蓄電池、ニッケル－亜鉛蓄電池、酸化銀－亜鉛蓄電池、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、各種のゲル電解質電池、全固体電池、亜鉛－空気蓄電池、鉄－空気蓄電池、アルミニウム－空気蓄電池、燃料電池、太陽電池、ナトリウム硫黄電池、ポリアセン電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ（電気二重層コンデンサともいう）などの各種電池の部材への添加剤として用いることができ、部材としては、正極または負極などの各電極の電極集電体、活物質、絶縁膜（セパレータ）、電解質膜などが挙げられる。また、各電極の集電体と活物質の結着剤、活物質同士の結着剤、活物質の分散剤、固体電解質の分散剤などとしても有効である。

【００６９】

本発明のカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む添加剤を化粧品用添加剤として用いる場合、これらに限定されないが、例えば、化粧品用の保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、触感改良剤、気泡安定剤、分散安定剤として用いることができる。化粧品としては、例えば、化粧水、美容液、乳液、モイスチャークリーム、オールインワンジェル、香水、洗顔フォーム、フォーム剤、クレンジング、パック、サンスクリーン、マッサージ用製品、美白化粧料、アンチエイジング製品、美容マスクなどのスキンケア用品；ファンデーション、口紅、アイブロウ、マスカラ、アイライナー、アイシャドー、マニキュア、ネイルケア、おしろい、リップクリーム、リップグロス、リップライナー、チーク、ＢＢクリーム、コンシーラーなどのメイクアップ製品；シャンプー、ヘアカラー、トリートメント、ヘアスプレー、液状整髪料、ヘアクリーム、ヘアワックス、ヘアジェル、セットローション、頭皮ケア化粧料、まつ毛ケア化粧料、眉毛ケア化粧料、パーマ剤、染毛剤液、染毛剤クリーム、育毛剤などのヘアケア製品；ボディクリーム、ハンドクリーム、ボディシャンプー、石鹸、シェービングクリーム、シェービングローションなどのボディケア製品などが挙げられる。また、オイル、リキッド、ワックス、スティック、パウダー、シート状製品に限定されず、液化石油ガス等の噴射剤と共に用いてエアゾールタイプのものとしてもよい。

【００７０】

例えば、ファンデーション、アイブロウ、マスカラなどの粉末状のメイクアップ製品に本発明の添加剤を配合することにより、顔料の分散性を向上させダマを防止する、保形性またはチキソ性を付与して塗りやすさ、定着性、つや感を向上させる、などの効果が得られる。

【００７１】

また、例えば、ＢＢクリーム、モイスチャークリーム、ヘアクリーム、液状整髪料、ヘアジェル、ヘアワックスなどのクリーム状、液状、またはジェル状の化粧品に本発明の添加剤を配合することにより、顔料などの粉末原料の分散性の向上、液体原料の乳化性の向上、チキソ性付与による塗りやすさ、保形性やチキソ性付与による髪のスタイリング性の向上及び持続、また、しなやかさやつや感の向上などの効果が得られる。

【００７２】

また、例えば、シャンプー、石鹸、ボディシャンプー、洗顔料、フォーム剤などの泡状にして用いる化粧品に本発明の添加剤を配合することにより、保形性付与による泡の安定性の向上、泡を洗い流した後の皮膚のすべり感やうるおい感の向上及び持続、などの効果が得られる。

【００７３】

また、例えば、化粧水、美容液などの肌への保湿性付与が期待される化粧品に本発明の添加剤を配合することにより、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーによる保水性付与により高い保湿効果を得ることができる。

【００７４】

また、例えば、ミストタイプの化粧水などに本発明の添加剤を使用すると、チキソ性付与により噴射しやすいという効果を得ることができる。

また、例えば、美容用パックに本発明の添加剤を使用すると、チキソ性、保形性付与により、肌に塗った後に垂れにくく使いやすいという効果を得ることができる。

【００７５】

食品用添加剤として用いる場合は、これらに限定されないが、食品用の保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、食感改良剤、気泡安定剤、分散安定剤が挙げられる。使用できる食品としては、これらに限定されないが、飲料（ココア、繊維・果肉入りジュース、しるこ、甘酒、乳酸菌飲料、フルーツ牛乳、清涼飲料、炭酸飲料、アルコール飲料など）、スープ類（コーンスープ、ラーメンスープ、味噌汁、コンソメなど）、たれ類、ドレッシング、ケチャップ、マヨネーズ、ジャム、ヨーグルト、ホイップクリーム、乾物類（乾燥加工食品、インスタントラーメン、パスタ麺など）、グルテンフリーパスタ、アイスクリーム、モナカ、シャーベット、ポリジュース、菓子類（グミ、ソフトキャンディ、ゼリー、クッキーなど）、嚥下食品（とろみ剤、服薬補助ゼリーなどのゲル状食品）、オブラート、寒天、ところてん、プルラン、水あめ、メレンゲ、パン（メロンパン、クリームパンなど）、グルテンフリーパン、フィリング、ホットケーキ、練り物、冷凍食品、肉加工食品、魚加工食品、米加工品（餅、煎餅、あられ）、可食性フィルムなどが挙げられる。

【００７６】

医薬品または医薬部外品用添加剤として用いる場合は、これらに限定されないが、医薬品用の保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、分散安定剤が挙げられる。医薬品または医薬部外品としては、これらに限定されないが、錠剤、軟膏、絆創膏、パップ剤、ハンドクリーム、練歯磨、薬用化粧品、毛髪用剤、薬用歯磨き剤、浴用剤、殺虫剤、殺鼠剤、腋臭防止剤、ソフトコンタクトレンズ用消毒剤、口中清涼剤、育毛剤、除毛剤、染毛剤、脱色・脱染剤、パーマネントウェーブ用剤などが挙げられる。

【００７７】

飼料用添加剤として用いる場合は、これらに限定されないが、飼料用の保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、分散安定剤が挙げられる。飼料としては、例えば、家畜や養殖魚用のモイストペレット、エクスパンジョンペレット、牛用代用乳などが挙げられる。

【００７８】

製紙用添加剤として用いる場合は、これらに限定されないが、製紙用の保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、分散安定剤が挙げられる。例えば、表面サイズ剤、歩留まり向上剤、紙力増強剤、コーティング剤、バリア性付与剤、嵩高紙用添加剤などとして用いることができる。

【００７９】
塗料用添加剤として用いる場合は、これらに限定されないが、塗料用の保水性付与剤、保形性付与剤、粘度調整剤、乳化安定剤、分散安定剤が挙げられる。塗料としては、クリア系塗料、艶消し塗料、建築用塗料、漆塗料、工芸品塗料、自動車内装塗料などが挙げられる。
【００８０】
その他、洗剤、柔軟剤、ラップ、フィルム、ウェットティッシュ、入浴剤などの日用品における分散安定剤、補強材等；食用油や各種溶剤の濾過（水分除去）；繊維壁、壁材、屋根材、コンクリート、モルタル、セラミック、窯業、砂壁、石膏ボードなどの建材の補強材；気泡シールド、連壁止水剤などの土木；発泡スチロール、生分解性樹脂、ゴム、セラミック、塩ビなどの樹脂充填剤、コンパウンド、または補強材；微粒子カーボンブラック、硫酸バリウム（Ｘ線造影剤）、酸化チタンや酸化亜鉛の分散などの分散剤；塩化カルシウム等の潮解性剤の吸湿時の保形性改善などの吸湿剤助剤；繊維（生地、糸）の改質剤；液体の担体；潤滑油剤；窯業；猫砂；乾燥剤用吸水材；緑化工法；バインダー；ペット用品；衛生用品；壁紙；培地などに用いることもできる。
【００８１】
また、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを添加剤として各種用途に使用する際に、本発明の効果を阻害しない範囲で、ｐＨ調節剤、防腐剤、防錆剤等、界面活性剤、結合剤、接着剤、発泡剤、賦形剤、カップリング剤、粘着剤、分散剤、接着剤、滑剤、離型剤、粘度調整剤、乳化安定剤、潤滑剤、研磨剤、着色剤などを、本発明のカルボキシメチル化セルロースナノファイバー添加剤に混合してもよい。
【実施例】
【００８２】
以下、本発明を実施例及び比較例をあげてより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断らない限り、部および％は質量部および質量％を示す。
【００８３】
（製造例１）
回転数を１５０ｒｐｍに調節した二軸ニーダーに、水１３０部と、水酸化ナトリウム２０部を水１００部に溶解したものとを加え、広葉樹パルプ（日本製紙（株）製、ＬＢＫＰ）を１００℃６０分間乾燥した際の乾燥質量で１００部仕込んだ。３５℃で８０分間撹拌、混合しマーセル化セルロースを調製した。更に撹拌しつつイソプロパノール（ＩＰＡ）２３０部と、モノクロロ酢酸ナトリウム６０部を添加し、３０分間撹拌した後、７０℃に昇温して９０分間カルボキシメチル化反応をさせた。カルボキシメチル化反応時の反応媒中のＩＰＡの濃度は、５０％である。反応終了後、ｐＨ７になるまで酢酸で中和、含水メタノールで洗浄、脱液、乾燥、粉砕して、カルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を得た。
【００８４】
得られたカルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を水に分散し、固形分１％（ｗ／ｖ）水分散体とした。これを、１４０ＭＰａの高圧ホモジナイザーで３回処理し、カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーの分散体を得た。得られた分散体の透明度と粘度、また、セルロースナノファイバーの平均繊維径、カルボキシメチル置換度、セルロースＩ型の結晶化度、及びカルボキシメチル化剤の有効利用率を、上述の方法で測定した。
【００８５】
（製造例２）
ＩＰＡの添加量を変えることによりカルボキシメチル化反応時の反応液中のＩＰＡの濃度を９０％とした以外は製造例１と同様にして、カルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は０．４７、セルロースＩ型の結晶化度は６３％、カルボキシメチル化剤の有効利用率は５６％であった。得られたカルボキシメチル化セ

ルロースのナトリウム塩を製造例１と同様にして解繊し、カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーの分散体を得た。

【００８６】

（製造例３）

ＩＰＡの添加量を変えることによりカルボキシメチル化反応時の反応液中のＩＰＡの濃度を３０％とした以外は製造例１と同様にして、カルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を得た。得られたカルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を製造例１と同様にして解繊し、カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーの分散体を得た。

【００８７】

（製造例４）

マーセル化反応時に水酸化ナトリウム２０部を水１００部に溶解したものに代えて水酸化ナトリウム４０部を水１００部に溶解したものを用い、カルボキシメチル化反応時のカルボキシメチル化剤としてモノクロロ酢酸ナトリウム６０部に代えてモノクロロ酢酸５０部を用いた以外は製造例１と同様にして、カルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は０．３１、セルロースＩ型の結晶化度は６０％、カルボキシメチル化剤の有効利用率は３６％であった。得られたカルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を製造例１と同様にして解繊し、カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーの分散体を得た。

【００８８】

（比較製造例５）

カルボキシメチル化反応時の溶媒を水１００％とし、マーセル化反応時に水酸化ナトリウム２０部を水１００部に溶解したものに代えて水酸化ナトリウム４５部を水１００部に溶解したものを用い、カルボキシメチル化反応時のカルボキシメチル化剤としてモノクロロ酢酸ナトリウム６０部に代えてモノクロロ酢酸ナトリウム１５０部を用いた以外は製造例１と同様にして、カルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を得た。カルボキシメチル置換度は０．２８、セルロースＩ型の結晶化度は４５％、カルボキシメチル化剤の有効利用率は１３％であった。得られたカルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を製造例１と同様にして解繊し、カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーの分散体を得た。

【００８９】

（比較製造例６）

マーセル化反応時の溶媒を水１０％、ＩＰＡ９０％とし、カルボキシメチル化反応時にも同じ組成の溶媒を用いた以外は製造例１と同様にして、カルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を得た。得られたカルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩を製造例１と同様にして解繊し、カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーの分散体を得た。

【００９０】

【表１】

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	比較製造例5	比較製造例6
マーセル化時溶媒	水	100%	100%	100%	100%	100%	10%
	有機溶媒	—	—	—	—	—	IPA90%
カルボキシメチル化時溶媒	水	50%	10%	70%	50%	100%	10%
	有機溶媒	IPA50%	IPA90%	IPA30%	IPA50%	—	IPA90%
カルボキシメチル化剤の有効利用率		37%	56%	29%	36%	13%	35%
カルボキシメチル置換度		0.31	0.47	0.24	0.31	0.28	0.29
セルロースI型の結晶化度		66%	63%	73%	60%	45%	66%
透明度		96%	92%	84%	90%	90%	32%
平均繊維径(nm)		3.2	未測定	3.5	未測定	未測定	3.1
6rpm粘度(mPa・s)		24000	20500	33000	未測定	未測定	未測定
60rpm粘度(mPa・s)		3320	2800	5350	未測定	未測定	未測定
6rpm粘度/60rpm粘度		7.2	7.3	6.2	—	—	—

【００９１】
（実施例１：洗顔料）
製造例１～４及び比較例製造例５、６の各セルロースナノファイバーナトリウム塩を用い、以下に示す配合で、慣用される方法で、洗顔料を製造した。

【００９２】
洗顔料の配合
Ｎ－アシルグルタミン酸ソーダ　２０．０質量％
グリセリン　１０．０質量％
ＰＥＧ　１５．０質量％
ＤＰＧ　１０．０質量％
アシルメチルタウリン　５．０質量％
ＰＯＥ・ＰＯＰブロックポリマー　５．０質量％
ＰＯＥ（１５）オレイルアルコールエーテル　３．０質量％
ラノリン誘導体　２．０質量％
アクリル酸・アクリルアシド・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体液　３．０質量％
各セルロースナノファイバー　１０．０質量％
精製水　１００．０質量％となる量
防腐剤　適量
キレート剤　適量
香料　適量
色素　適量。

【００９３】
製造例１～４のセルロースナノファイバーを用いて得られた洗顔料は、泡立てる前には

なめらかで均質なテクスチャーであり、べたべたせず、泡立ちがよく、泡立てた後の泡はしっかりとして消えにくかった。使用したところ、さっぱりとした洗い心地であるのと同時に、肌のうるおい感も感じられるものであった。比較製造例５のセルロースナノファイバーを用いた洗顔料は、ややべたつく感触があり、泡が消えやすい傾向があった。比較製造例６のセルロースナノファイバーを用いた洗顔料は、やはりべたつき感があり、また、より泡が消えやすい傾向があった。

【００９４】

（実施例２：ヘアワックス）

製造例１～４及び比較例製造例５、６の各セルロースナノファイバーナトリウム塩を用い、以下に示す配合で、慣用される方法で、ヘアワックスを製造した。

【００９５】

ヘアワックスの配合

ヒマシ油　２．０質量％

キャンデリラロウ　３．０質量％

サラシミツロウ　２０．０質量％

ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油　１２．０質量％

塩化Ｏ－（２－ヒドロキシ－３－トリメチルアンモニオプロピル）ヒドロキシエチルセルロース　３．０質量％

高重合メチルポリシロキサン　２．０質量％

メチルシロキサン　３．０質量％

アルキル変性シリコーン　５．０質量％

各セルロースナノファイバー　５．０質量％

ベントナイト　８．０質量％

タルク　１．０質量％

セチルヒドロキシセルロース　２．０質量％

精製水　１００．０質量％となる量

防腐剤　１．０質量％

キレート剤　適量。

【００９６】

製造例１～４のセルロースナノファイバーを用いて得られたヘアワックスは、なめらかで均質なテクスチャーであり、手になじませる際にべたべたしにくく、速やかに軟化、使用しやすかった。また、髪に塗ったところ、スタイリング性（髪型の保持性）が高いが、髪がかたくなりすぎず、髪のしなやかさやうるおい感が感じられるものであった。比較製造例５のセルロースナノファイバーを用いたヘアワックスは、ややべたつく感触があり、髪型の保持性もやや弱い傾向があった。比較製造例６のセルロースナノファイバーを用いたヘアワックスは、やはりべたつき感があり、また、より髪型の保持性が弱い傾向があった。

（実施例３：化粧水）

製造例１～４及び比較例製造例５、６の各セルロースナノファイバーナトリウム塩を用い、以下に示す配合で、慣用される方法で、化粧水を製造した。

【００９７】

化粧水の配合

ＰＯＥソルビタンモノステアリン酸エステル　４０．０質量％

エタノール　２６．０質量％

１，３－ブチレングリコール　５．０質量％

スルホ石炭酸亜鉛　５．０質量％

セラミド　５．０質量％

コラーゲン　３．０質量％

レシチン　３．０質量％

ヒアルロン酸ナトリウム　３．０質量％

ビタミン　３．０質量％
プラセンタエキス　２．０質量％
グリセリン　適量
色素　適量
香料　適量
植物抽出物液　適量
クインスシード　適量
精製水　１００．０質量％となる量
各セルロースナノファイバー　２．０質量％。

【００９８】

製造例１～４のセルロースナノファイバーを用いて得られた化粧水は、均質であった。肌に塗ったところ、不快なべとつきがない一方で、良好なうるおい感が感じられた。比較製造例５、６のセルロースナノファイバーを用いた化粧水は、ややべたつく感触があった。

【００９９】

（実施例４：各種配合例）

本発明のセルロースナノファバーを含む添加剤を用いた製品の配合例の一部を以下に示す。配合例における数値の単位は、すべて質量％である。本発明の添加剤は、以下に示すもの以外にも、様々な分野における各種添加剤として、好適に使用することができる。

【０１００】

シャンプー

ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム　5.0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン　3.0
ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム　2.0
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン　2.0
２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン　２．０質量％
ポリオキシエチレンラウリルエーテル　1.0
ジステアリン酸エチレングリコール　3.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド　1.0
ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体　1.0
メチルポリシロキサン　0.5
ジイソステアリン酸ポリグリセリル　2.0
混合植物抽出液（１０）　0.5
加水分解ケラチン末　0.3
アスコルビン酸ナトリウム　0.1
ピロクトンオラミン　0.5
メチルパラベン　0.3
塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体　0.1
塩化Ｏ－（２－ヒドロキシ－３－トリメチルアンモニオプロピル）ヒドロキシエチルセルロース　0.1
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
精製水　100とする量。

【０１０１】

リンス

セトステアリルアルコール　3.0
オレイルアルコール　2.0
白色ワセリン　0.5
モノイソステアリン酸ｎ－アルキレン（２０～３０）グリコール　1.0
流動パラフィン　1.0

パルミチン酸オクチル　2.0
コメヌカ油　1.0
パラメトキシケイ皮酸２－エチルヘキシル　0.2
塩化アルキルトリメチルアンモニウム　3.0
親油型モノステアリン酸グリセリン　1.0
エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム（２）　2.0
フェノキシエタノール　0.2
海藻エキス（１）　0.1
ヒドロキシエチルセルロース　0.5
塩化Ｏ－（２－ヒドロキシ－３－トリメチルアンモニオプロピル）ヒドロキシエチルセルロース　0.1
１，３－ブチレングリコール　2.0
濃グリセリン　2.0
エタノール　5.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
精製水　100とする量。

【０１０２】

ボディシャンプー

ラウリン酸　5.0
ミリスチン酸　10.0
Ｎ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－グルタミン酸ナトリウム　3.0
β－ラウロイルアミノプロピオン酸ナトリウム　3.0
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン　2.0
ラウリン酸ジエタノールアミド　2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油　2.0
モノステアリン酸ポリエチレングリコール　3.0
ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール1000　1.0
プロピレングリコール　5.0
ジブチルヒドロキシトルエン　0.2
水酸化カリウム　3.0
トリエタノールアミン　0.3
メチルパラベン　0.3
フィチン酸　0.3
エチレンジアミン四酢酸カルシウム二ナトリウム　0.2
水溶性コラーゲン　0.2
アクリルアミド・アクリル酸・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体液　2.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
精製水　100とする量。

【０１０３】

パーマ剤

パーマ１剤

チオグリコール酸アンモニウム　4.0
アンモニア水（２８％）　3.0
モノエタノールアミン　2.0
塩化ジココイルジメチルアンモニウム　0.1
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム　0.1
塩化ラウリルピリジニウム　0.1
加水分解コムギたん白液　0.1
プロピレングリコール　3.0
１，３－ブチレングリコール　3.0

エチレンジアミン四酢酸カルシウム二ナトリウム　0.1
塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリル酸共重合体液　0.3
ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジニウム液　0.2
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
精製水　～83.7
パーマ２剤
臭素酸ナトリウム　5.0
アミノメチルアミノプロピルシロキサンジメチルシロキサン共重合体エマルジョン　3.0
加水分解エラスチン　0.2
ジプロピレングリコール　1.0
グリセリン　1.0
ヒドロキシエチルセルロース　0.1
コハク酸　0.2
コハク酸二ナトリウム　0.1
クエン酸　0.1
アクリルアミド・アクリル酸・塩化メタクリル酸アミドプロピルトリメチルアンモニウム共重合体液　0.2
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
精製水　～88.8。

【０１０４】
ヘアクリーム
流動パラフィン　13.0
ワセリン　13.0
サラシミツロウ　2.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油　3.0
キサンタンガム　2.0
塩化Ｏ－（２－ヒドロキシ－３－トリメチルアンモニオプロピル）ヒドロキシエチルセルロース　2.0
高重合メチルポリシロキサン　3.0
メチルシロキサン　3.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
精製水　～55.7
防腐剤　1.0
キレート剤　1.0
色素　1.0。

【０１０５】
ヘアジェル
アクリル酸・アクリルアシド・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体液　1～5
カルボキシビニルポリマー　0.5
ポリビニルピロリドン　1～5
メチルポリシロキサン　0.5
グリセリン　適量
中和剤　適量
エチルアルコール　10～30
ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル　適量
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
ＵＶ吸収剤　適量
ビタミン誘導体　適量
天然抽出物　適量

キレート剤　適量
香料　適量
色素　適量
防腐剤　適量
精製水を加えて100.0とする。

【０１０６】

サンスクリーン剤

１，３－ブチレングリコール　5.0
スクワラン　40.0
酸化チタン分散物　3.0
ＵＶ吸収剤　1.0
パラメトキシケイ皮酸オクチル　5.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
オキシベンゾン　3.0
増粘剤　2.0
防腐剤　適量
香料　適量
色素　適量
精製水を加えて100.0とする。

【０１０７】

入浴剤（カプセルタイプ）

流動パラフィン　60.0
スクワラン　10.0
アクリル酸・アクリルアシド・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体液　5.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
マカデミアナッツ油　10.0
ソルビタンオレエート　5.0
ビタミン誘導体　適量
香料　適量
色素　適量
防腐剤　適量
精製水を加えて100.0とする。

【０１０８】

カプセル

ゼラチン　41.0
グリセリン　18.0
色素　適量
精製水を加えて100.0とする。

【０１０９】

クリーム

流動パラフィン　30.0
マイクロクリスタリンワックス　2.0
ワセリン　5.0
ソルビタン高級脂肪酸エステル　5.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
アミノ酸誘導体　2.0
プロピレングリコール　5.0
精製水を加えて100.0とする
防腐剤　適量
香料　適量

色素　適量。
【０１１０】
ファンデーション
タルク　3.0
二酸化チタン　5.0
ベンガラ　0.5
黄酸化鉄　1.4
黒酸化鉄　0.1
ベントナイト　0.5
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン　0.9
トリエタノールアミン　1.0
プロピレングリコール　10.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
精製水を加えて100.0とする
ステアリン酸　2.2
イソヘキサデシルアルコール　7.0
モノステアリン酸グリセリン　2.0
液状ラノリン　2.0
流動パラフィン　8.0
防腐剤　適量。
【０１１１】
２層式ファンデーション
タルク　7.0
二酸化チタン　12.0
無水ケイ酸　2.0
ナイロンパウダー　4.0
着色顔料　2.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン　10.0
ロジンペンタエリスリットエステル　1.5
ジイソオクタン酸ネオペンチルグリコール　5.0
スクワラン　2.5
トリイソオクタン酸グリセリン　2.0
ポリオキシエチレン変性ジメチルポリシロキサン　1.5
精製水を加えて100.0とする
１，３－ブチレングリコール　4.0
エタノール　7.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0。
【０１１２】
石鹸
ラウリル酸モノグリセリド硫酸エステルソーダ塩　40.0
セチルアルコール　26.0
ステアリン酸グリセリル　5.0
ラウリン酸グリセリル　5.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
石鹸素地　3.0
アクリルアミドメチルプロパン硫酸・アクリル酸共重合体液　3.0
アクリル酸・アクリルアシド・塩化ジメチルジアリルアンモニウム共重合体液　3.0
ヤシ油脂肪酸エチルエステルスルホン酸ナトリウム　3.0
ヤシ油脂肪酸　2.0
酸化防止剤　適量

顔料　適量
香料　適量
色素　適量
天然抽出物　適量
金属イオン封鎖剤　適量。
【０１１３】
染毛剤液
染毛剤第１剤
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
ポリオキシエチレン（２）オレイルエーテル　5.0～15.0
ポリオキシエチレン（１２）アルキル（１２～１４）エーテル　1.0～10.0
オレイン酸　1.0～5.0
アンモニア水（２８％）　0.1～10.0
モノエタノールアミン　0.1～10.0
炭酸水素アンモニウム　0.1～5.0
プロピレングリコール　5.0～15.0
イソプロピルアルコール　5.0～15.0
亜硫酸ナトリウム　0.1～1.0
エデト酸二ナトリウム　0.1～1.0
パラフェニレンジアミン　1.0
レゾルシン　1.0
メタアミノフェノール　0.5
塩酸２，４－ジアミノフェノキシエタノール　0.5
加水分解コラーゲン液　0.01～5.0
塩化Ｎ－（２－ヒドロキシ－３－トリメチルアンモニオプロピル）加水分解ケラチン液　0.01～5.0
塩化Ｎ－（２－ヒドロキシ－３－トリメチルアンモニオプロピル）加水分解コムギたん白液　0.01～5.0
香料　適量
精製水を加えて100.0とする
染毛剤第２剤
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
セタノール　0.1～5.0
ラウリル硫酸ナトリウム　0.01～2.0
過酸化水素水（３５％）　17.0
フェナセチン　0.05
リン酸　ｐＨ３に調整
精製水を加えて100.0とする
第１剤と第２剤を１／１の割合で混合した後使用する。
【０１１４】
染毛剤クリーム
染毛剤第１剤
セタノール　5.0～15.0
ラウリル硫酸ナトリウム　1.0～3.0
ポリオキシエチレン（１５）セチルエーテル　0.5～3.0
流動パラフィン　1.0～10.0
ホホバ油　0.1～5.0
オリブ油　0.1～5.0
メチルポリシロキサン　0.1～5.0
モノエタノールアミン　0.1～10.0

トリエタノールアミン　0.1～10.0
炭酸水素アンモニウム　0.1～5.0
プロピレングリコール　5.0～15.0
チオグリコール酸アンモニウム　0.1～1.0
エデト酸四ナトリウム　0.1～1.0
トルエン－２，５，－ジアミン　1.0
レゾルシン　0.5
メタアミノフェノール　0.5
パラアミノフェノール　0.3
パラアミノオルトクレゾール　0.1
塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリル酸共重合体　0.01～5.0
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
混合植物抽出液（１）　0.01～5.0
混合植物抽出液（３）　0.01～5.0
混合植物抽出液（６）　0.01～5.0
香料　適量
精製水を加えて100.0とする
染毛剤第２剤
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
セタノール　5.0～15.0
ラウリル硫酸ナトリウム　1.0～3.0
ポリオキシエチレン（１５）セチルエーテル　0.5～3.0
流動パラフィン　1.0～10.0
過酸化水素水（３５％）　17.0
フェナセチン　0.05
クエン酸　ｐＨ３に調整
精製水を加えて100.0とする
第１剤と第２剤を１／１の割合で混合した後使用する。
【０１１５】
脱色剤
脱色剤第１剤
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム　10.0～20.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド　5.0～15.0
ポリオキシプロピレンブチルエーテル　5.0～15.0
ヘキシルデカノール　1.0～10.0
オレイン酸　1.0～5.0
アンモニア水（２８％）　0.1～10.0
モノエタノールアミン　0.1～10.0
プロピレングリコール　1.0～10.0
エタノール　5.0～15.0
エデト酸二ナトリウム　0.1～1.0
海藻エキス　0.01～5.0
香料　適量
精製水を加えて100.0とする
脱色剤第２剤
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
セタノール　0.1～5.0
ラウリル硫酸ナトリウム　0.01～2.0
過酸化水素水（３５％）　17.0

フェナセチン　0.05
リン酸　ｐＨ３に調整
精製水を加えて100.0とする
第１剤と第２剤を１／１の割合で混合した後使用する。
【０１１６】
脱色剤
脱色剤第１剤
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
セタノール　5.0～15.0
塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム　1.0～3.0
ポリオキシエチレン（２）セチルエーテル　0.5～3.0
流動パラフィン　1.0～10.0
軽質流動イソパラフィン　1.0～5.0
植物性スクワラン　0.1～5.0
高重合メチルポリシロキサン（１）　0.1～5.0
アンモニア水（２８％）　0.1～10.0
プロピレングリコール　5.0～15.0
エデト酸二ナトリウム　0.1～1.0
ローヤルゼリーエキス　0.01～5.0
ショウブ根エキス　0.01～5.0
ヤグルマギクエキス　0.01～5.0
ムラサキセンブリエキス　0.01～5.0
香料　適量
精製水を加えて100.0とする
脱色剤第２剤
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
過酸化水素水（３５％）　17.0
フェナセチン　0.05
酒石酸　ｐＨ３に調整
精製水を加えて100.0とする
脱色剤第３剤
過硫酸カリウム　30.0～50.0
過硫酸アンモニウム　20.0～40.0
無水メタケイ酸ナトリウム　10.0～30.0
無水ケイ酸　1.0～10.0
無水硫酸ナトリウムを加えて100.0とする。
【０１１７】
美白および美肌剤
イノシトール　0.5
グリチルリチン酸ジカリウム　0.1
ナイアシンアミド　0.15
酢酸トコフェロール　0.1
パンテノール　0.3
メントール　0.45
ＰＣＡメンチル　0.2
メチルパラベン　0.1
シクロヘキサンジカルボン酸ビスエトキシジグリコール　1.0
ペンチレングリコール　2.0
イソステアリン酸ＰＥＧ－５０水添ヒマシ油　2.4
エタノール　15.0

ユーカリ油　0.2
センブリエキス　3.0
オタネニンジンエキス　3.0
水酸化Ｎａ　0.007
セルロースナノファイバー　0.01～30.0
精製水100とする量。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
Ａ２３Ｋ	*20/163*	*(2016.01)*	Ａ２３Ｋ	20/163	
Ａ６１Ｑ	*1/12*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｑ	1/12	
Ａ６１Ｑ	*5/00*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｑ	5/00	
Ａ６１Ｑ	*19/00*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｑ	19/00	
Ａ６１Ｑ	*17/04*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｑ	17/04	
Ｃ０８Ｂ	*11/12*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｂ	11/12	

(72)発明者　井上　一彦
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社内
(72)発明者　中谷　丈史
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社内
(72)発明者　大島　玲子
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社内
(72)発明者　川崎　貴史
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社内
(72)発明者　藤本　俊則
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社内

Ｆターム(参考)　2B150 AE49 DC13
4B035 LC03 LC16 LE03 LG26 LK04 LK12 LK13 LK19 LP59
4C083 AA072 AA082 AA112 AA122 AB012 AB032 AB082 AB172 AB232 AB242
AB312 AB332 AB352 AB412 AB432 AB442 AC012 AC022 AC072 AC082
AC092 AC102 AC122 AC132 AC172 AC182 AC242 AC302 AC342 AC392
AC402 AC422 AC432 AC442 AC472 AC482 AC532 AC542 AC552 AC582
AC642 AC662 AC692 AC712 AC772 AC782 AC792 AC852 AC902 AD072
AD092 AD152 AD162 AD262 AD271 AD282 AD332 AD352 AD412 AD432
AD532 AD572 AD612 AD642 AD662 CC04 CC12 CC19 CC23 CC25
CC32 CC33 CC35 CC36 CC38 CC39 DD14 DD22 DD27 DD31
EE16 EE17
4C090 AA08 BA29 BB12 BB36 BB52 BB65 BB92 BD36 CA36 DA02
DA07 DA11 DA22 DA26 DA27 DA28 DA31
4J038 BA092 KA19 MA10 MA14 PB02 PB05 PB07