(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5243371号
(P5243371)

(45)発行日　平成25年7月24日(2013.7.24)　(24)登録日　平成25年4月12日(2013.4.12)

(51)Int.Cl.			F I	
C08L	39/06	(2006.01)	C08L	39/06
C08L	1/04	(2006.01)	C08L	1/04
A61K	8/73	(2006.01)	A61K	8/73
A61K	8/81	(2006.01)	A61K	8/81
A61K	8/02	(2006.01)	A61K	8/02

請求項の数 4　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2009-205807 (P2009-205807)
(22)出願日　平成21年9月7日 (2009.9.7)
(65)公開番号　特開2011-57746 (P2011-57746A)
(43)公開日　平成23年3月24日 (2011.3.24)
審査請求日　平成24年8月6日 (2012.8.6)

(73)特許権者　000003506
第一工業製薬株式会社
京都府京都市下京区西七条東久保町５５番地
(74)代理人　100079382
弁理士　西藤　征彦
(72)発明者　後居　洋介
京都府京都市下京区西七条東久保町５５番地　第一工業製薬株式会社内
(72)発明者　角　英行
京都府京都市下京区西七条東久保町５５番地　第一工業製薬株式会社内

審査官　鈴木　亨

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ゲル状組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記の（Ａ）～（Ｃ）成分を含有し、（Ａ）成分のセルロース繊維の含有割合がゲル状組成物全体の０．３～３．０重量％の範囲であることを特徴とするゲル状組成物。
（Ａ）最大繊維径が１０００ｎｍ以下で、数平均繊維径が２～１００ｎｍのセルロース繊維であって、そのセルロースが、Ｉ型結晶構造を有するとともに、セルロース分子中のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、上記カルボキシル基量が０．６～２．２ｍｍｏｌ／ｇの範囲である、セルロース繊維。
（Ｂ）ポリビニルピロリドン。
（Ｃ）水。
【請求項２】
上記（Ａ）成分のセルロース繊維が、Ｎ－オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたものである請求項１記載のゲル状組成物。
【請求項３】
上記（Ｂ）成分のＫ値が２０以上で、（Ｂ）成分の含有割合がゲル状組成物全体の２．０～２０重量％の範囲であり、上記（Ａ）成分および（Ｂ）成分を除いた残りが（Ｃ）成分からなる請求項１または２記載のゲル状組成物。
【請求項４】
得られるゲルの強度が１５ｇ／ｃｍ^2 以上であり、かつ６６０ｎｍにおける光透過率が

８５％Ｔ以上である請求項１～３のいずれか一項に記載のゲル状組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、セルロース繊維と、ポリビニルピロリドンとを用いて得られるゲル状組成物に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来より、セルロース繊維を用いてなるゲル状組成物としては、例えばナノサイズに微粒子化したセルロースを用いた組成物（特許文献１）や、化学処理によりセルロースを一部変性することにより得られるセルロースナノファイバーを用いた組成物（特許文献２）等が使用されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】国際公開第９９／２８３５０号公報
【特許文献２】特開２００８－１７２８号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、上記特許文献に記載のセルロース繊維を用いてなるゲル状組成物にあっては、強固なゲルを得るためには、セルロース繊維の含有量を増加させる必要があり、そうすると、セルロース繊維の含有量の増加に伴って、ゲルの透明度が低下したり、他の添加物の添加量が減少する等の難点があった。このように、ゲルの高強度化と、高透明度とは、相反する物性であり、従来のセルロース繊維を用いてなるゲル状組成物では、ゲルの高強度化と、高透明度とを両立することが困難であった。
【０００５】
本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高強度かつ高透明度なゲルを得ることができるゲル状組成物の提供をその目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
上記の目的を達成するために、本発明のゲル状組成物は、下記の（Ａ）～（Ｃ）成分を含有し、（Ａ）成分のセルロース繊維の含有割合がゲル状組成物全体の０．３～３．０重量％の範囲であるという構成をとる。
（Ａ）最大繊維径が１０００ｎｍ以下で、数平均繊維径が２～１００ｎｍのセルロース繊維であって、そのセルロースが、Ｉ型結晶構造を有するとともに、セルロース分子中のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、上記カルボキシル基量が０．６～２．２ｍｍｏｌ／ｇの範囲である、セルロース繊維。
（Ｂ）ポリビニルピロリドン。
（Ｃ）水。
【０００７】
本出願人は、ゲル状組成物に用いるセルロース繊維について、鋭意研究を重ね、特定のセルロース繊維を用いたゲル状組成物や化粧料組成物について、既に特許出願を行っている（特願２００８－１９７８４７号、特願２００８－１９７８４８号）。本出願人は、高強度かつ高透明度なゲルを得るため、上記ゲル状組成物を改良すべく鋭意研究を重ねた。そして、上記特定のセルロース繊維に、ゲル化剤を配合することを想起し、好ましいゲル化剤について実験を重ねる過程で、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）を用いると、所期の目的が達成できることを見いだし、本発明に到達した。この理由については、以下のように考えられる。すなわち、ゲル化剤のなかでも、特にポリビニルピロリドンは、特定のセ

ルロース繊維との分散性に優れるため、特定のセルロース繊維と、ポリビニルピロリドンとの相乗効果により、ゲル強度が向上すると考えられる。従来、セルロース繊維の単独使用の場合は、ゲル強度を向上させるために、セルロース繊維自身の使用量を増量する必要があり、そのため、ゲルの透明度が低下するという問題があった。本発明によると、特定のセルロース繊維と、ポリビニルピロリドンとの相乗効果により、セルロース繊維単独使用の場合に比べて、セルロース繊維自身の使用量を減量することができるため、ゲルの透明性を損なうこともなく、光透過率が向上し、高強度かつ高透明度なゲルを得ることができるようになるものと考えられる。

【０００８】

なお、本発明において、ゲルが「透明」であるとは、無色透明、有色透明の双方を意味する。ゲル状組成物中のセルロース繊維（Ａ成分）およびポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の含有量が少なく、水（Ｃ成分）の含有量が多いときは、得られるゲルは無色透明となる。一方、ゲル状組成物中のポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の含有量が多くなると、得られるゲルは、ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の淡黄色に起因して有色透明となる。

【発明の効果】

【０００９】

このように、本発明のゲル状組成物は、最大繊維径が１０００ｎｍ以下で、数平均繊維径が２～１００ｎｍのセルロース繊維であって、そのセルロースが、Ｉ型結晶構造を有するとともに、セルロース分子中のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、上記カルボキシル基量が０．６～２．２ｍｍｏｌ／ｇの範囲である、微細なセルロース繊維（Ａ成分）と、ゲル化剤であるポリビニルピロリドン（Ｂ成分）と、水（Ｃ成分）とを含有し、上記微細なセルロース繊維（Ａ成分）の含有割合が、ゲル状組成物全体の０．３～３．０重量％の範囲に調整されている。本発明のゲル状組成物は、特定のセルロース繊維（Ａ成分）と、ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）との相乗効果により、セルロース繊維（Ａ成分）単独使用の場合に比べて、セルロース繊維（Ａ成分）自身の使用量を減量することができるため、ゲルの透明性を損なうこともなく、光透過率が向上し、高強度かつ高透明度なゲルを得ることができる。また、本願発明のゲル状組成物は、保形性能、分散安定性、耐塩性にも優れている。

【００１０】

また、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）が、Ｎ－オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたものであると、共酸化剤の使用量および酸化時間を調整することにより、上記酸化され変性された官能基量（カルボキシル基量）を特定の範囲に調整することが容易となり、ゲル状組成物としてより良好な結果を得ることができるようになる。

【００１１】

さらに、上記ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）のＫ値が２０以上で、ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の含有割合がゲル状組成物全体の２．０～２０重量％の範囲であると、得られるゲルの強度および透明度がさらに良好となる。

【００１２】

そして、ゲル状組成物を用いて得られるゲルの強度が１５ｇ／ｃｍ^2 以上であり、かつ６６０ｎｍにおける光透過率が８５％Ｔ以上であると、より高強度かつ高透明度なゲルとなり、例えば、化粧品基材や、芳香剤のようなトイレタリー用品基材等の用途により好適に使用することができるようになる。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

つぎに、本発明を実施するための形態について説明する。

【００１４】

本発明のゲル状組成物は、特定のセルロース繊維（Ａ成分）と、ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）と、水（Ｃ成分）とを用いて得ることができる。

【００１５】

ここで、本発明においては、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）の含有割合が、ゲル状組成物全体の０．３～３．０重量％の範囲であることが最大の特徴であり、好ましくは０．５～２．０重量％の範囲である。すなわち、上記Ａ成分の含有割合が上記範囲内であると、高強度かつ高透明度なゲルを得ることができるようになる。これに対し、上記Ａ成分の含有割合が少なすぎると、ゲル状とならず、流動性を示し、逆に上記Ａ成分の含有割合が多すぎると、非常に高粘度で分散工程において微細化処理が不可能となり、マクロ的に均質なゲル状組成物を得ることができず、また、得られたとしても、ゲルの透明度が著しく低下するからである。

【００１６】

上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）としては、最大繊維径が１０００ｎｍ以下で、数平均繊維径が２～１００ｎｍのセルロース繊維であって、そのセルロースが、Ｉ型結晶構造を有するとともに、セルロース分子中のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、上記カルボキシル基量が０．６～２．２ｍｍｏｌ／ｇの範囲である、微細なセルロース繊維（Ａ成分）が用いられる。この微細なセルロース繊維（Ａ成分）は、Ｉ型結晶構造を有する天然由来のセルロース固体原料を表面酸化し、微細化した繊維である。すなわち、天然セルロースの生合成の過程においては、ほぼ例外なくミクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーがまず形成され、これらが多束化して高次な固体構造を構成するが、上記ミクロフィブリル間の強い凝集力の原動となっている表面間の水素結合を弱めるために、その水酸基の一部が酸化され、アルデヒド基およびカルボキシル基に変換されているものである。

【００１７】

ここで、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）を構成するセルロースがＩ型結晶構造を有することは、例えば、広角Ｘ線回折像測定により得られる回折プロファイルにおいて、２シータ＝１４～１７°付近と、２シータ＝２２～２３°付近の２つの位置に典型的なピークを持つことから同定することができる。

【００１８】

上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）は、最大繊維径が１０００ｎｍ以下、かつ数平均繊維径が２～１００ｎｍであり、分散安定性の点から、好ましくは最大繊維径が５００ｎｍ以下、かつ数平均繊維径が３～８０ｎｍである。すなわち、最大繊維径が１０００ｎｍを超えるか、もしくは数平均繊維径が１００ｎｍを超えるセルロース繊維を用いると、セルロース繊維が沈降し流動性を保持したままで、ゲル状とはならないからである。

【００１９】

上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）の数平均繊維径・最大繊維径は、例えば、つぎのようにして測定することができる。すなわち、セルロース繊維に水を加え、セルロースの固形分を１重量％とする。これを、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、回転速度１５，０００ｒｐｍ以上の能力を有するブレンダー等を用いて分散させた後、水を加えて希釈し、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、これを透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）等により観察し、得られた画像からセルロース繊維の数平均繊維径、最大繊維径を測定・算出することができる。

【００２０】

また、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）は、セルロース分子中のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が選択的に酸化されてアルデヒド基およびカルボキシル基に変性されており、カルボキシル基量が０．６～２．２ｍｍｏｌ／ｇであり、保形性能、分散安定性の点から、好ましくは０．６～２．０ｍｍｏｌ／ｇの範囲である。すなわち、上記カルボキシル基量が少なすぎると、セルロース繊維（Ａ成分）の分散安定性に乏しく、沈降を生じ、逆に上記カルボキシル基量が高すぎると、水溶性が強くなり、化粧用基材等に使用した場合べたついた使用感を与えるからである。

【００２１】

また、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）は、アルデヒド基量が０．０３～０．３ｍｍｏｌ／ｇの範囲が好ましく、特に好ましくは０．１０～０．２５ｍｍｏｌ／ｇの範囲で

ある。

【００２２】

ここで、上記カルボキシル基量、アルデヒド基量の測定は、以下のような電位差滴定により行うことができる。

【００２３】

〔カルボキシル基量の測定〕

乾燥させたセルロース繊維を水に分散させ、０．０１Ｎの塩化ナトリウム水溶液を加えて、充分に撹拌してセルロース繊維を分散させる。つぎに、０．１Ｎの塩酸溶液をｐＨ２．５～３．０になるまで加え、０．０４Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を毎分０．１ｍｌの速度で滴下し、得られたｐＨ曲線から過剰の塩酸の中和点と、このセルロース繊維由来のカルボキシル基の中和点との差から、カルボキシル基量を算出することができる。

【００２４】

〔アルデヒド基量の測定〕

セルロース繊維（試料）を水に分散させ、酢酸酸性下で亜塩素酸ナトリウムを用いてアルデヒド基を全てカルボキシル基まで酸化させた試料のカルボキシル基量を測定し、酸化前のカルボキシル基量の差から、アルデヒド基量を算出することができる。

【００２５】

なお、上記カルボキシル基量，アルデヒド基量の調整は、後述するように、セルロース繊維の酸化工程で用いる共酸化剤の添加量や反応時間を制御することにより行うことができる。

【００２６】

本発明において、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）のセルロースに、アルデヒド基あるいはカルボキシル基が導入されていることは、つぎのようにして確認することができる。すなわち、セルロース繊維（Ａ成分）を水に分散させ、０．１Ｎの塩酸溶液をｐＨ２．５～３．０になるまで加えた後、濾過と水洗を繰り返して、水分を完全に除去したサンプルにおいて、全反射式赤外分光スペクトル（ＡＴＲ）解析により、カルボニル基に起因する吸収（１６０８ｃｍ$^{-1}$付近）および酸型のカルボキシル基（ＣＯＯＨ）に起因する吸収（１７３０ｃｍ$^{-1}$付近）が存在することにより確認することができる。

【００２７】

つぎに、本発明のゲル状組成物には、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）とともにポリビニルピロリドン（Ｂ成分）が用いられる。

【００２８】

上記ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）としては、例えば、Ｋ値が２０以上のものが好ましく、特に好ましくは５０～９０の範囲である。すなわち、上記ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）のＫ値が小さすぎると、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）との充分な相乗効果が得られず、高強度かつ高透明度のゲルを調製することが困難となる傾向がみられるからである。

【００２９】

なお、上記Ｋ値（粘性特性値）は、ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の分子量の尺度として用いられる数値であり、毛細管粘度計により測定される２５℃での相対粘度値をいう。Ｋ値が大きいほど、ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の分子量が高いことを表す。

【００３０】

また、上記ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の含有割合は、ゲル状組成物全体の２．０～２０重量％の範囲が好ましく、特に好ましくは２．０～１０重量％の範囲である。すなわち、上記Ｂ成分の含有割合が少なすぎると、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）との充分な相乗効果が得られず、高強度かつ高透明度のゲルの調製が困難となる傾向がみられ、逆に上記Ｂ成分の含有割合が多すぎると、べたついた使用感を与える傾向が見られるからである。

【００３１】

本発明のゲル状組成物には、上記特定のセルロース繊維（Ａ成分）およびポリビニルピ

ロリドン（Ｂ成分）に加えて、水（Ｃ成分）が用いられる。本発明のゲル状組成物においては、セルロース繊維（Ａ成分）およびポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の含有量を除いた残量が、水（Ｃ成分）の含有量となる。

【００３２】

本発明のゲル状組成物に使用されるセルロース繊維（Ａ成分）は、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、まず、針葉樹パルプ等の天然セルロースを、水に分散させてスラリー状としたものに、臭化ナトリウム、Ｎ－オキシル化合物（例えば、Ｎ－オキシラジカル触媒）を加え、充分撹拌して分散・溶解させる。つぎに、次亜塩素酸ナトリウム水溶液等の共酸化剤を加え、ｐＨ１０．５を保持するように０．５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながらｐＨ変化が見られなくなるまで反応を行なう。上記反応により得られたスラリーを水洗、濾過し、未反応原料、触媒等を除去して精製することにより、繊維表面が酸化された特定のセルロース繊維（Ａ成分）の水分散体を得ることができる。

【００３３】

上記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ノオキシラジカル（ＴＥＭＰＯ）、４－アセトアミド－ＴＥＭＰＯのようなＮ－オキシラジカル触媒等があげられる。上記Ｎ－オキシル化合物の添加量は、通常、０．１～４ｍｍｏｌ／ｌ、好ましくは０．２～２ｍｍｏｌ／ｌの範囲である。

【００３４】

また、上記共酸化剤としては、例えば、次亜ハロゲン酸またはその塩、亜ハロゲン酸またはその塩、過ハロゲン酸またはその塩、過酸化水素、過有機酸等があげられる。これらは単独でもしくは二種類以上併せて用いられる。なかでも、次亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウム等のアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩が好ましい。そして、上記次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合は、臭化ナトリウム等の臭化アルカリ金属の存在下で反応を進めることが、反応速度の点において好ましい。上記臭化アルカリ金属の添加量は、上記Ｎ－オキシル化合物に対して約１～４０倍モル量、好ましくは約１０～２０倍モル量である。

【００３５】

本発明のゲル状組成物は、上記のようにして得られたセルロース繊維（Ａ成分）の水分散体に、ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）を配合し、混合処理することにより調製することができる。上記混合処理には、例えば、真空ホモミキサー、ディスパー、プロペラミキサー、ニーダー等の各種混練機、各種粉砕機、ブレンダー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ペブルミル、ビーズミル粉砕機、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー等を用いることができる。これらのなかでも、超高圧ホモジナイザー等の分散力の大きい混合装置を用いると、透明度の高いゲルが得られる傾向にあるため好ましい。なお、上記セルロース繊維（Ａ成分）およびポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の含有割合、混合時の分散化処理条件を変更することにより、所望の性状のゲル状組成物を調製することができる。

【００３６】

このようにして得られる本発明のゲル状組成物を用いてなるゲルは、ゲル強度が１０ｇ／ｃｍ^2 以上が好ましく、特に好ましくは１５ｇ／ｃｍ^2 以上であり、かつ６６０ｎｍにおける光透過率が７０％Ｔ以上が好ましく、特に好ましくは８５％Ｔ以上である。

【００３７】

上記ゲル強度は、例えば、レオメーター（山電社製、クリープメータＲＥ－３３０５）により測定することができる。すなわち、１００ｍｌビーカーにゲル状組成物を７０ｇ入れ、２４時間以上放置したものを試料として用い、１ｍｍ／秒の速度で直径３０ｍｍの円柱形プランジャーにより圧力を加え、ゲルの歪率５０％のときの応力を測定し、これをゲル強度として規定する。

【００３８】

また、上記ゲルの光透過率は、例えば、可視紫外分光光度計（日立テクノロジーズ社製

、Ｕ－１８００形レシオビーム分光光度計）により測定することができる。すわなち、調製したゲル状組成物を光路長１ｃｍの石英セルに充填し、波長６６０ｎｍの可視光を入射した時の入射光の強さ（対照試料を水とした時の対照セルを通過した光の強さ：I_o）と、透過光の強さ（試料セルを通過した光の強さ：I_t）との比（I_t／I_o）の百分率（％）で規定する。

【実施例】

【００３９】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【００４０】

まず、実施例および比較例に先立ち、セルロース繊維およびセルロース微粒子を、つぎのようにして作製した。

【００４１】

〔セルロース繊維Ｔ１（実施例用）の作製〕

針葉樹パルプ２０ｇ（乾燥重量）に水１５００ｍｌ、臭化ナトリウム２．５ｇ、ＴＥＭＰＯ（Ｎ－オキシル化合物）０．２５ｇを加え、充分撹拌して分散させた後、１３重量％次亜塩素酸ナトリウム水溶液（共酸化剤）を、１．０ｇのパルプに対して次亜塩素酸ナトリウム量が６．０ｍｍｏｌ／ｇとなるように加え、ｐＨを１０．５に保持するように０．５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながらｐＨ変化が見られなくなるまで反応させた（反応時間：１２０分）。反応終了後、０．１Ｎ塩酸を添加して中和した後、ろ過と水洗を繰り返して精製し、繊維表面が酸化されたセルロース繊維Ｔ１を得た。

【００４２】

〔セルロース繊維Ｔ２，Ｔ３（実施例用）、セルロース繊維Ｈ１，Ｈ２（比較例用）の作製〕

添加する次亜塩素酸ナトリウム水溶液の量および反応時間を、下記の表１に示すように変更する以外は、セルロース繊維Ｔ１の作製に準じて、各セルロース繊維を作製した。

【００４３】

【表１】

	セルロース繊維				
	実施例用			比較例用	
	Ｔ１	Ｔ２	Ｔ３	Ｈ１	Ｈ２
次亜塩素酸ナトリウム水溶液の量(mmol/g)	6.0	4.2	12.0	3.0	20.5
反応時間（分）	１２０	６０	１２０	６０	２１０
カルボキシル基量（ｍｍｏｌ／ｇ）	1.46	0.88	1.92	0.46	2.33
アルデヒド基量（ｍｍｏｌ／ｇ）	0.14	0.21	0.03	0.33	0.02
最大繊維径（nm）	１０	１２	１０	３５	９
数平均繊維径（nm）	７	７	６	１５	６

【００４４】

〔セルロース微粒子Ｈ３（比較例用）の作製〕

特開２０００－２６２２９号公報に記載の実施例１に準じて、低結晶性セルロース微粒子を作製した。すなわち、平均重合度（ＤＰ）７６０の木材パルプを、－５℃で６０重量％硫酸水溶液にセルロース濃度が４重量％になるように溶解してセルロースドープを得た。このセルロースドープを重量で２．５倍量の水中（５℃）に撹拌しながら注ぎ、セルロースをフロック状に凝集させ懸濁液を得た。この懸濁液を８０℃の温度に達してから１０分間加水分解し、つぎに洗液のｐＨが４以上になるまで充分に水洗と減圧脱水とを繰り返し、セルロース濃度６重量％のペースト状のセルロース微粒子の半透明白色ペースト状物を得た。さらに、このペーストを水でセルロース濃度５重量％に希釈し、ブレンダーで１５０００ｒｐｍ以上の回転速度にて５分間混合し、低結晶性セルロース微粒子Ｈ３を含有する半透明白色ペースト状物を得た。

【００４５】

このようにして得られたセルロース繊維Ｔ１～Ｔ３（実施例用）、セルロース繊維Ｈ１，Ｈ２（比較例用）を用い、下記の基準に従って各項目の測定を行った。これらの結果を、上記の表１に併せて示した。

【００４６】

〔最大繊維径、数平均繊維径〕

各セルロース繊維に水を加え、セルロースの固形分を１重量％とした。これを、超高圧ホモジナイザー（みずほ工業社製、ＭｉｃｒｏｆｌｕｉｄｉｚｅｒＭ－１１０ＥＨ）を用いて分散させた後、水を加えて希釈し、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、これを透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察し、得られた画像から、各セルロース繊維の数平均繊維径、最大繊維径を測定した。なお、本方法で測定される最大繊維径、数平均繊維径は、後述の実施例で得られる、本発明のゲル状組成物中のセルロース繊維の最大繊維径、数平均繊維径と一致することを確認している。

【００４７】

〔カルボキシル基量の測定〕

セルロース繊維表面のカルボキシル基の定量は、電位差滴定により行った。すなわち、乾燥させた各セルロース繊維０．３ｇを水５５ｍｌに分散させ、０．０１Ｎの塩化ナトリウム水溶液５ｍｌを加えて、充分に撹拌してセルロース繊維を分散させた。つぎに、０．１Ｎの塩酸溶液をｐＨ２．５～３．０になるまで加え、０．０４Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を毎分０．１ｍｌの速度で滴下し、得られたｐＨ曲線から過剰の塩酸の中和点と、このセルロース繊維由来のカルボキシル基の中和点との差から、カルボキシル基量を算出した。

【００４８】

〔アルデヒド基量の測定〕

セルロース繊維（試料）表面のアルデヒド基の定量は、以下に示す方法により行った。すなわち、試料を水に分散させ、酢酸酸性下で亜塩素酸ナトリウムを用いてアルデヒド基を全てカルボキシル基まで酸化させた試料のカルボキシル基量を測定し、酸化前のカルボキシル基量の差から、アルデヒド基量を算出した。

【００４９】

〔セルロースＩ型結晶構造、カルボキシル基、アルデヒド基の確認〕

上記各セルロース繊維に水を添加したスラリーの一部を乾燥、圧縮させて、シート状セルロースを作製した。そして、これを広角Ｘ線回折像測定した結果、回折プロファイルにおいて、２シータ＝１４～１７°付近と、２シータ＝２２～２３°付近の２つの位置に典型的なピークを持つことから、セルロースＩ型結晶構造を有することが確認された。また、上記各セルロース繊維を水に分散させ、０．１Ｎの塩酸溶液をｐＨ２．５～３．０になるまで加えた後、濾過と水洗を繰り返して、水分を完全に除去したサンプルにおいて、全反射式赤外分光スペクトル（ＡＴＲ）解析した結果、カルボニル基に起因する吸収（１６０８ｃｍ$^{-1}$付近）および酸型のカルボキシル基（ＣＯＯＨ）に起因する吸収（１７３０ｃｍ$^{-1}$付近）が存在することも確認された。このことから、上記セルロース繊維Ｔ１～Ｔ３（実施例用）およびセルロース繊維Ｈ１，Ｈ２（比較例用）は、Ｉ型結晶構造を有すると

ともに、セルロース分子中のグルコースユニットのＣ６位の水酸基が酸化されてなるカルボキシル基およびアルデヒド基も有することも確認された。

【００５０】

つぎに、上記セルロース繊維もしくはセルロース微粒子を用いて、以下のようにしてゲル状組成物を調製した。

【００５１】

なお、実施例および比較例に先立ち、下記に示すポリビニルピロリドン（Ｂ成分）を準備もしくは調製した。

【００５２】

〔ポリビニルピロリドン（Ｋ値９０）〕

第一工業製薬社製、クリージャスＫ９０

〔ポリビニルピロリドン（Ｋ値５０）〕

第一工業製薬社製、クリージャスＫ５０）

〔ポリビニルピロリドン（Ｋ値２０）〕

特開２００２－１５５１０８号公報に記載の方法に準じて、作製した。

〔ポリビニルピロリドン（Ｋ値１５）〕

特開２００２－１５５１０８号公報に記載の方法に準じて、作製した。

【００５３】

〔実施例１〕

上記セルロース繊維Ｔ１（Ａ成分）に、水（Ｃ成分）を加えてセルロース固形分４重量％に調製し、高圧分散機（スギノマシン社製、アルティマイザーＨＪＰ－２５００３、操作圧力１５０ＭＰａ）で１回処理して透明なゲル状物を得た。つぎに、このゲル状物に、Ｂ成分であるポリビニルピロリドン（Ｋ値９０）および水（Ｃ成分）を加え、セルロース繊維（Ａ成分）の含有量がゲル状組成物全体の０．３重量％、ポリビニルピロリドン（Ｂ成分）の含有量がゲル状組成物全体の５．０重量％となるように調製し、ホモミキサー（プライミクス社製、Ｔ．Ｋロボミックス、８，０００ｒｐｍ×１分）を用いて混合し、ゲル状組成物を調製した。

【００５４】

〔実施例２～１２、比較例１～９〕

下記の表２および表３に示すように、セルロース繊維もしくはセルロース微粒子の種類、配合量もしくはポリビニルピロリドンのＫ値，配合量を変更する以外は、実施例１に準じて、ゲル状組成物を調製した。なお、比較例４～６は、ポリビニルピロリドンを配合せず、これに代えて水を用いた（水を増量した）。表中のセルロース繊維およびポリビニルピロリドンの含有量は、ゲル状組成物全体中の含有割合（重量％）を示し、セルロース繊維およびポリビニルピロリドンの含有量を除く残量が、水の添加量（重量％）である（以下、同様）。

【００５５】

【表２】

（その１）

（重量%）

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
セルロース繊維（A）	含有量	0．3	0．5	1．0	3．0	0．3	0．5	1．0
	種類	T 1	T 1	T 1	T 1	T 2	T 2	T 2
ポリビニルピロリドン（B）	含有量	5．0	5．0	5．0	5．0	5．0	5．0	5．0
	K値	90	90	90	90	90	90	90
粘度（Pa・s）		55.9 ◎	63.1 ◎	92.9 ◎	165.7 ◎	57.3 ◎	66.1 ◎	94.7 ◎
光透過率（%T）		96.1 ◎	95.7 ◎	94.8 ◎	90.9 ◎	95.8 ◎	95.0 ◎	92.5 ◎
ゲル強度（g／cm²）		15.3 ◎	16.2 ◎	24.8 ◎	43.4 ◎	15.6 ◎	17.6 ◎	25.7 ◎

（その２）

（重量%）

		実施例				
		8	9	10	11	12
セルロース繊維（A）	含有量	3．0	0．3	0．5	1．0	3．0
	種類	T 2	T 3	T 3	T 3	T 3
ポリビニルピロリドン（B）	含有量	5．0	5．0	5．0	5．0	5．0
	K値	90	90	90	90	90
粘度（Pa・s）		163.9 ◎	55.2 ◎	61.3 ◎	77.1 ◎	135.6 ◎
光透過率（%T）		86.8 ◎	96.6 ◎	96.6 ◎	96.3 ◎	96.1 ◎
ゲル強度（g／cm²）		48.0 ◎	15.1 ◎	16.6 ◎	20.2 ◎	37.6 ◎

【００５６】

【表３】

（その１）　（重量%）

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
セルロース繊維（A）	含有量	6．0	6．0	6．0	1．0	1．0	1．0
	種　類	T 1	T 2	T 3	T 1	T 2	T 3
ポリビニルピロリドン（B）	含有量	5．0	5．0	5．0	―	―	―
	K 値	90	90	90	―	―	―
粘度（Pa・s）		調製不可	調製不可	調製不可	34.1 ×	39.6 ×	29.6 ×
光透過率（%T）		―	―	―	71.1 ○	62.1 ×	94.5 ◎
ゲル強度（g／cm²）		―	―	―	9．2 ×	9．8 ×	8．0 ×

（その２）　（重量%）

		比較例		
		7	8	9
セルロース繊維	含有量	1．0	1．0	1．0
	種　類	H 1	H 2	H3＊
ポリビニルピロリドン（B）	含有量	5．0	5．0	5．0
	K 値	90	90	90
粘度（Pa・s）		31.1 ×	25.8 ×	30.3 ×
光透過率（%T）		10.8 ×	92.7 ◎	5．9 ×
ゲル強度（g／cm²）		8．5 ×	5．7 ×	8．2 ×

＊：セルロース微粒子

【００５７】
　このようにして得られた各試料を用い、下記の基準に従って、各特性の評価を行った。これらの結果を、上記の表２および表３に併せて示した。

【００５８】
〔粘度〕
　各ゲル状組成物の調製１日後の粘度を、ＢＨ型粘度計（８０Ｐａ・ｓ未満：ローターＮ

ｏ．４、回転数２．５ｒｐｍ、３分、２５℃、８０Ｐａ・ｓ以上：ローターＮｏ．５、回転数２．５ｒｐｍ、３分、２５℃）を用いて測定した。粘度の評価は、４０～５５Ｐａ・ｓのものを○、５５Ｐａ・ｓを超えるものを◎、４０Ｐａ・ｓ未満のものを×とした。

【００５９】

〔光透過率〕

ゲルの光透過率は、可視紫外分光光度計（日立テクノロジーズ社製、Ｕ－１８００形レシオビーム分光光度計）を用いて測定した。調製したゲル状組成物を光路長１ｃｍの石英セルに充填し、波長６６０ｎｍの光透過率を測定した。光透過率の評価は、７０％Ｔ以上で８５％Ｔ未満のものを○、８５％以上のものを◎、７０％Ｔ未満のものを×とした。

【００６０】

〔ゲル強度〕

ゲル強度は、レオメーター（山電社製、クリープメータＲＥ－３３０５）により評価した。すなわち、１００ｍｌビーカーにゲル状組成物を７０ｇ入れ、２４時間以上放置したものを試料として用い、１ｍｍ／秒の速度で直径３０ｍｍの円柱形プランジャーにより圧力を加え、ゲルの歪率５０％のときの応力を測定し、これをゲル強度とした。ゲル強度の評価は、１０ｇ／ｃｍ^2 以上で１５ｇ／ｃｍ^2 未満のものを○、１５ｇ／ｃｍ^2 以上のものを◎、１０ｇ／ｃｍ^2 未満のものを×とした。

【００６１】

上記表２および表３の結果から明らかなように、カルボキシル基量が所定の範囲のセルロース繊維Ｔ１～Ｔ３を用い、セルロース繊維の含有量が０．３～３．０重量％であり、ポリビニルピロリドンを含有する実施例１～１２品は、粘度、ゲル強度が高く、かつ光透過率も高かった。なお、本発明者らは、上記セルロース繊維Ｔ１～Ｔ３に代えて、カルボキシル基量が０．６ｍｍｏｌ／ｇ（下限）のセルロース繊維、およびカルボキシル基量が２．２ｍｍｏｌ／ｇ（上限）のセルロース繊維を用いた場合にも、セルロース繊維Ｔ１～Ｔ３を用いた場合と同様の優れた効果が得られることを実験により確認している。

【００６２】

これに対して、セルロース繊維Ｔ１～Ｔ３およびポリビニルピロリドンを含有するが、セルロース繊維の含有量が上限（３．０重量％）を超える比較例１～３品は、粘度が高すぎるために均一分散することができず、ゲル状組成物を調製することができなかった。

【００６３】

セルロース繊維Ｔ１，Ｔ２を用いているが、ポリビニルピロリドンを含有しない比較例４，５品は、粘度、光透過率、ゲル強度ともに低かった。カルボキシル基量が所定の範囲のセルロース繊維Ｔ３を用いているが、ポリビニルピロリドンを含有しない比較例６品は、光透過率は高かったが、粘度、ゲル強度が低かった。

【００６４】

カルボキシル基量が０．６ｍｍｏｌ／ｇ未満のセルロース繊維Ｈ１を用いた比較例７品は、粘度、光透過率、ゲル強度ともに低かった。カルボキシル基量が２．２ｍｍｏｌ／ｇを超えるセルロース繊維Ｈ２を用いた比較例８品は、ゲル状とならず、流動性を示した。セルロース微粒子Ｈ３を用いた比較例９品は、ポリビニルピロリドンによりセルロース微粒子が凝集し、光透過率が著しく低下した。

【００６５】

〔実施例１３～３４、比較例１０〕

下記の表４および表５に示すように、ポリビニルピロリドンのＫ値，配合量を変更する以外は、実施例１に準じて、ゲル状組成物を調製した。なお、比較例１０品は、セルロース繊維を配合せず、これに代えて水を用いた（水を増量した）。

【００６６】

【表４】

（その１）

（重量%）

		実施例						
		１３	１４	１５	１６	１７	１８	１９
セルロース繊維（A）	含有量	１．０	１．０	１．０	１．０	１．０	１．０	１．０
	種類	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１
ポリビニルピロリドン（B）	含有量	0.05	0．１	２．０	５．０	１０.0	２０.0	３０.0
	Ｋ値	５０	５０	５０	５０	５０	５０	５０
粘度（Ｐａ・ｓ）		47.8 ○	50.6 ○	62.2 ◎	86.1 ◎	121.3 ◎	145.4 ◎	158.7 ◎
光透過率（%T）		75.3 ○	77.3 ○	91.5 ◎	92.7 ◎	93.2 ◎	92.9 ◎	82.1 ○
ゲル強度（g／cm²）		１１.4 ○	１３.7 ○	１７.5 ◎	２２.５ ◎	３２.４ ◎	３９.３ ◎	４２.９ ◎

（その２）

（重量%）

		実施例						
		２０	２１	２２	２３＊	２４	２５	２６
セルロース繊維（A）	含有量	１．０	１．０	１．０	１．０	１．０	１．０	１．０
	種類	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１
ポリビニルピロリドン（B）	含有量	0.05	0．１	２．０	５．０	１０.0	２０.0	３０.0
	Ｋ値	９０	９０	９０	９０	９０	９０	９０
粘度（Ｐａ・ｓ）		52.6 ○	54.5 ○	74.6 ◎	92.9 ◎	138.5 ◎	152.3 ◎	180.1 ◎
光透過率（%T）		78.6 ○	81.9 ○	93.4 ◎	94.8 ◎	95.6 ◎	94.6 ◎	84.6 ○
ゲル強度（g／cm²）		１１.９ ○	１４.６ ○	２０.３ ◎	２４.８ ◎	３６.９ ◎	４１.３ ◎	４８.７ ◎

＊：実施例２３は、実施例３（表２）と同じ

【００６７】

【表５】

（その１）　（重量%）

		実施例						
		２７	２８	２９	３０	３１	３２	３３
セルロース繊維（A）	含有量	１．０	１．０	１．０	１．０	１．０	１．０	１．０
	種類	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１	Ｔ１
ポリビニルピロリドン（B）	含有量	0.05	０．１	２．０	５．０	10.0	20.0	30.0
	K値	２０	２０	２０	２０	２０	２０	２０
粘度（Pa・s）		42.9 ○	45.1 ○	56.3 ◎	69.9 ◎	105.4 ◎	124.6 ◎	149.8 ◎
光透過率（%T）		72.7 ○	76.1 ○	85.8 ◎	87.3 ◎	87.5 ◎	88.2 ◎	83.4 ○
ゲル強度（g／cm²）		11.6 ○	12.3 ○	15.2 ◎	18.8 ◎	28.6 ◎	33.6 ◎	40.5 ◎

（その２）　（重量%）

		実施例	比較例
		３４	１０
セルロース繊維（A）	含有量	１．０	――
	種類	Ｔ１	――
ポリビニルピロリドン（B）	含有量	５．０	５．０
	K値	１５	９０
粘度（Pa・s）		53.8 ○	０．５ ×
光透過率（%T）		80.4 ○	99.3 ◎
ゲル強度（g／cm²）		14.5 ○	測定不可

【００６８】

このようにして得られた各試料を用い、上記の基準に従って、各特性の評価を行った。これらの結果を、上記の表４および表５に併せて示した。

【００６９】

上記表４および表５の結果から明らかなように、実施例１３～３４品は、いずれも粘度、ゲル強度が高く、かつ光透過率も高かった。なかでも、ポリビニルピロリドンのＫ値が２０以上で、ポリビニルピロリドンの含有量が２．０～２０．０重量%である実施例品（実施例１５～１８品，２２～２５品，２９～３２品）は、粘度、ゲル強度、光透過率の点

で特に優れていた。

【００７０】

これに対して、ポリビニルピロリドンを含有するが、セルロース繊維を含まない比較例１０品は、ゲル状とならず、流動性を示した。

【産業上の利用可能性】

【００７１】

本発明のゲル状組成物は、天然素材であるセルロース繊維（Ａ成分）と、人体に対して安全なポリビニルピロリドン（Ｂ成分）をゲル化剤として使用し、また、高強度かつ高透明度であることから、化粧品基材や、芳香剤のようなトイレタリー用品基材等として広く好適に利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
Ａ６１Ｋ	*47/38*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｋ	47/38
Ａ６１Ｋ	*47/32*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｋ	47/32
Ａ６１Ｋ	*9/06*	*(2006.01)*	Ａ６１Ｋ	9/06

(56)参考文献 特開２００８－００１７２８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０２６２２９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００６／１２１０９８（WO，Ａ１）
特開昭６２－１５８７４４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２７０３１５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２４２０６３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０３７１９９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１１６４７７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
ＣＯ８Ｂ　１／００－　３７／１８
ＣＯ８Ｋ　３／００－　１３／０８
ＣＯ８Ｌ　１／００－１０１／１４
ＣＡ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）