

明 細 書

発明の名称：気泡含有組成物製造用添加剤

技術分野

[0001] 本発明は、気泡含有組成物の製造時に添加することにより、または気泡含有組成物に添加することにより、起泡を促進し、かつ生成した気泡の安定性を向上させる、気泡含有組成物製造用添加剤に関するものである。

背景技術

[0002] 従来から、気泡を含有する又は使用時に起泡させることが意図された食品、化粧品、洗浄剤（固形石鹼、台所洗剤、ボディーソープ、シャンプー、歯磨き粉など）、樹脂、農薬、土木、ボーリング（気泡シールドなど）などに対し、きめが細かくクリーミーな泡を形成し、更に泡の分散状態を良好に保ち、気泡安定性を向上させる添加剤として、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系材料が用いられている。

[0003] 例えば、特許文献1には、空気含有量の低いアイスクリーム用の安定剤として、エーテル化度が0.8～2.0であって、2%水溶液の粘度が1～30 mPa・sのカルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩を用いることが開示されている。また、特許文献2には、結晶性の繊維状セルロース、及び／又は、前記繊維状セルロース30～95質量%と水溶性高分子及び／又は親水性物質5～70質量%とを含むセルロース乾燥組成物を、液卵に配合することにより、卵加工食品の気泡安定性などが改善される旨が記載されている。

[0004] また、特許文献3には、化学変性されたセルロースナノファイバーを気泡含有組成物用添加剤として用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-143321号公報

特許文献2：特開2009-065836号公報

特許文献3：特開2017-66283号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 水溶性のカルボキシメチルセルロースを用いる特許文献1や、化学変性していない繊維状セルロースを用いる特許文献2の方法では、気泡の持続性（気泡安定性）が十分ではない。これに対し、特許文献3に記載の化学変性されたセルロースナノファイバーを用いる方法では、気泡安定化効果が得られる。しかし、化学変性されたセルロースナノファイバーのみを添加剤として用いる場合には、起泡性（最初に泡を形成させる力）がやや劣ることが今回見出された。本発明は、特許文献3に記載の方法をさらに改良し、気泡安定性を維持しながら、起泡性（泡を形成させる力）も高い気泡含有組成物製造用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

[0007] 上記課題に関し、本発明者らが鋭意検討した結果、特定のカルボキシメチル置換度とセルロースⅠ型の結晶化度と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を、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤と共に用いて気泡含有組成物製造用添加剤とすることにより、組成物の気泡安定性を維持しながら、起泡性も高めることができることを見出した。本発明は、これらに限定されないが、以下を含む。

[1] グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が0.01～0.50であり、セルロースⅠ型の結晶化度が40%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と、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤とを含む、気泡含有組成物製造用添加剤。

[2] 少なくともノニオン性水溶性高分子を含み、ノニオン性水溶性高分子が、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、またはヒドロキシエチルメチルセルロースから選択される少なくとも1種である、[1]に記載の気泡含有組成物製造用添加剤。

〔３〕少なくともノニオン性水溶性高分子を含み、ノニオン性水溶性高分子が、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、ラクタン、プルラン、マンナン、スクレロチウムガム、またはグァーガムから選択される少なくとも１種である、〔１〕に記載の気泡含有組成物製造用添加剤。

〔４〕少なくとも界面活性剤を含み、界面活性剤が、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウラミドプロピルヒドロキシスルタイン、デシルジメチルアミンオキシド、ラウラミンオキシド、オレイン酸ナトリウム、ラウレス硫酸ナトリウム、ココイルメチルタウリンナトリウム、ココイルグルタミン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、コカミドプロピルベタイン、コカミドジエタノールアミド、ラウラミドプロピルベタイン、水添レシチン、またはココアンホ酢酸ナトリウムから選択される少なくとも１種である、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の気泡含有組成物製造用添加剤。

〔５〕カルボキシメチル化セルロースナノファイバー１００質量部に対して、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤の量（ノニオン性水溶性高分子と界面活性剤の両者を含む場合には両者の合計量）が１～５０００質量部である、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の気泡含有組成物製造用添加剤。

〔６〕〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の気泡含有組成物製造用添加剤を、気泡含有組成物用材料に混合し、攪拌して前記材料を起泡させることを含む、気泡含有組成物の製造方法。

〔７〕〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の気泡含有組成物製造用添加剤を、気泡含有組成物に添加することを含む、気泡含有組成物の気泡を安定化させる方法。

発明の効果

〔０００８〕 本発明の添加剤を気泡含有組成物の製造時に添加することにより、組成物の起泡性を高め、かつ、形成した気泡の持続性（気泡安定性）も高めることができる。また、気泡含有組成物に添加することにより、さらなる起泡を促

し、また、気泡安定性を付与することができる。すなわち、本発明の添加剤は、気泡を含有させる組成物に、起泡性と気泡安定性の両方を付与することができる。本発明の起泡含有組成物製造用添加剤は、特定のカルボキシメチル化セルロースナノファイバーと、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤とを含むが、例えばノニオン性水溶性高分子に代えてアニオン性水溶性高分子を用いた場合には、比較例１～３に示されるように上記効果は得られない。

- [0009] 本発明の気泡含有組成物製造用添加剤は、例えば、気泡を含有する又は使用時に起泡させることが意図された飲食品（アイスクリーム、ケーキ・ホットケーキ等の生地、パン、ホイップクリームなど）、化粧品（洗顔料、シェービングクリームなど）、洗浄剤（固形石鹸、台所洗剤、ボディーソープ、シャンプー、歯磨き粉など）、樹脂、農薬、土木、ボーリング（気泡シールドなど）等に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]実施例１の結果を示す写真である。
[図2]実施例２の結果を示す写真である。
[図3]比較例１の結果を示す写真である。
[図4]比較例２の結果を示す写真である。
[図5]比較例３の結果を示す写真である。
[図6]実施例３の結果を示す写真である。
[図7]実施例４の結果を示す写真である。
[図8]実施例５の結果を示す写真である。
[図9]実施例６の結果を示す写真である。
[図10]実施例７の結果を示す写真である。
[図11]実施例８の結果を示す写真である。

発明を実施するための形態

- [0011] <カルボキシメチル化セルロースナノファイバー>

本発明において、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー（以下、

「カルボキシメチル化」を「CM化」、セルロースナノファイバーを「CNF」と略すことがある。)は、カルボキシメチル化したセルロース(CM化セルロース)を、ナノメートルレベルの繊維幅まで微細化することにより得られるものであり、通常は、繊維幅が約3～数百nm程度、例えば、4～500nm程度の微細繊維である。アスペクト比は、限定されないが、例えば、50以上であり、好ましくは100以上である。CM化CNFの平均繊維径および平均繊維長は、原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、また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本の繊維を観察した結果から得られる繊維径および繊維長の平均値を算出することによって得ることができる。また、平均繊維長を平均繊維径で除すことによりアスペクト比を算出することができる。CM化CNFは、CM化セルロースに機械的な力を加えて微細化(解繊)することによって得ることができる。

[0012] CM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。CM化セルロースは、塩の形態をとる場合もあり、本明細書でCM化セルロースという場合には、CM化セルロースの塩も含まれるものとする。CM化セルロースの塩としては、例えばCM化セルロースのナトリウム塩などの金属塩等が挙げられる。

[0013] <セルロース原料>

CM化CNFの原料となるCM化セルロースを製造するためのセルロース原料としては、例えば、植物性材料(例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地残廃物、布、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(NBK P)、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(LBK P)、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)サーモメカニカルパルプ(TMP)、再生パルプ、古紙等))、動物性材料(例えばホヤ類)、藻類、微生物(例えば酢酸菌(アセトバクター))、及び

微生物産生物等を起源とするものを挙げることができ、それらのいずれも使用できる。好ましくは植物又は微生物由来のセルロース繊維であり、より好ましくは植物由来のセルロース繊維である。

[0014] <セルロース原料のCM化>

CM化CNFの原料となるCM化セルロースは、上記のセルロース原料を公知の方法でカルボキシメチル化することにより得てもよいし、市販品を用いてもよい。いずれの場合も、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基置換度が0.01～0.50となるものが好ましい。そのようなCM化セルロースを製造する方法の一例として次のような方法を挙げることができる。

[0015] セルロース原料と、溶媒として3～20質量倍の水及び／又は低級アルコール、具体的には水、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級ブタノール等の単独、又は2種以上の混合媒体を使用する。マーセル化剤としては、セルロース原料の無水グルコース残基当たり0.5～20倍モルの水酸化アルカリ金属、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを使用する。セルロース原料、溶媒、及びマーセル化剤を混合し、反応温度0～70℃、好ましくは10～60℃、かつ反応時間15分～8時間、好ましくは30分～7時間、マーセル化処理を行う。その後、CM化剤をグルコース残基当たり0.05～10.0倍モル添加し、反応温度30～90℃、好ましくは40～80℃、かつ反応時間30分～10時間、好ましくは1時間～4時間、エーテル化反応を行う。

[0016] CM化CNFの原料となるCM化セルロースは、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り、後述する水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロースとは区別される。「カルボキシメチル化セルロース（CM化セルロース）」の水分散液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。一方、水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロースの水分散液を観察しても、繊維状の物質は

観察されない。また、「カルボキシメチル化セルロース」は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が、水溶性高分子のカルボキシメチルセルロースではセルロースⅠ型結晶はみられない。

[0017] <CM化セルロースの解繊>

CM化セルロースを解繊することにより、CM化CNFを製造することができる。解繊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CM化セルロースの分散体に強力なせん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、かつ強力なせん断力を印加できる湿式の高圧または超高压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、攪拌、乳化、分散装置を用いて、前記分散体に予備処理を施してもよい。

[0018] 解繊に供するCM化セルロースの分散体の固形分濃度は、処理効率の観点から、好ましくは0.1質量%以上であり、さらに好ましくは0.2質量%以上であり、特に好ましくは0.3質量%以上である。また、流動性の観点から、10質量%以下であることが好ましく、6質量%以下であることがさらに好ましい。

[0019] <カルボキシメチル置換度>

CM化CNF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0.01~0.50である。カルボキシメチル置換度が0.01未満であると、十分な気泡安定性や起泡性が得られない。また、カルボキシメチル置換度が0.50を超えると水系媒体への溶解が起こりやすくなり、繊維形態を維持できなくなり、気泡安定性が低下する。カルボキシメチル置換度の下限値は、より好ましくは0.10以上であり、さらに好ましくは0.20以上である。カルボキシメチル置換度の上限値は、より好ましくは

0.40以下である。CM化CNFのカルボキシメチル置換度は、原料となるCM化セルロースの製造時に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。CM化セルロースのカルボキシメチル置換度と、それを解繊して得たCM化CNFのカルボキシメチル置換度とは、通常、同じである。

[0020] 本明細書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。

[0021] 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（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、CM化セルロースの塩（CMC）をH-CMC（水素型CM化セルロース）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-H₂SO₄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。

$$A = [(100 \times F' - 0.1N-H_2SO_4(mL) \times F) \times 0.1] / (H-CMCの絶乾質量(g))$$

$$\text{カルボキシメチル置換度} = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

F' : 0.1N-H₂SO₄のファクター

F : 0.1N-NaOHのファクター。

[0022] <セルロースⅠ型の結晶化度>

CM化CNFにおけるセルロースⅠ型の結晶化度は、起泡性と気泡安定性向上の観点から、40%以上であり、好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは60%以上である。CM化CNFにおけるセルロースⅠ型の結晶化度は、原料となるCM化セルロースの製造時のマーセル化剤の濃度と処理時の温度、並びにCM化の度合によって制御することができる。マーセル化及びCM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、例えば、アルカリ（マーセル化剤）の使用量を調整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。CM化セルロースのセルロースⅠ型の結晶化度と、それを解繊して得たCM化CNFのセルロースⅠ型の結晶化度とは、通常、同じである。

[0023] 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（Lab X 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 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の回折強度をベースラインとして、 $2\theta = 22.6^\circ$ の002面の回折強度と $2\theta = 18.5^\circ$ 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：

$$X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

$$X_c = \text{セルロースのⅠ型の結晶化度 (\%)}$$

$$I_{002c} : 2\theta = 22.6^\circ \text{、} 002 \text{ 面の回折強度}$$

$$I_a : 2\theta = 18.5^\circ \text{、アモルファス部分の回折強度。}$$

[0024] <ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤>

上記のCM化CNFに対し、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤を混合することにより、本発明の気泡含有組成物製造用添加剤を製造する。ノニオン性水溶性高分子と界面活性剤の両方を本発明の添加剤に含有させてもよいし、どちらか一方を含有させてもよい。例えば、ノニオン性水溶性高分子としては、これらに限定されないが、ヒドロキシエチルセルロース

、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロースのようなセルロース由来のノニオン性水溶性高分子が挙げられる。また、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、ガラクトタン、プルラン、マンナン、スクレロチウムガム、グァーガムのようなノニオン性水溶性高分子を用いてもよい。ノニオン性水溶性高分子は、例えば上記のものを複数種類混合して用いてもよいし、単独で用いてもよい。これらの中では、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、またはポリエチレングリコールが好ましい。また、界面活性剤としては、例えば、これらに限定されないが、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウラミドプロピルヒドロキシスルタイン、デシルジメチルアミノオキシド、ラウラミンオキシド、オレイン酸ナトリウム、ラウレス硫酸ナトリウム、ココイルメチルタウリンナトリウム、ココイルグルタミン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、コカミドプロピルベタイン、コカミドジエタノールアミド、ラウラミドプロピルベタイン、水添レシチン、ココアンホ酢酸ナトリウムが挙げられ、これらの中では、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウラミドプロピルヒドロキシスルタイン、デシルジメチルアミノオキシド、ラウラミンオキシド、及びオレイン酸ナトリウムが好ましく、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウラミドプロピルヒドロキシスルタイン、及びデシルジメチルアミノオキシドがさらに好ましい。界面活性剤は、例えば上記のものを複数種類を混合して用いてもよいし、単独で用いてもよい。ノニオン性水溶性高分子と界面活性剤の具体的な種類は、製造しようとする気泡含有組成物に応じて適宜選択すればよい。

[0025] CM化CNFと、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤との混合割合は、CM化CNFの量を100質量部とした場合に、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤の量が、1～5000質量部であることが好ましい。より好ましくは5～5000質量部であり、さらに好ましくは5～2000質量部であり、さらに好ましくは5～1000質量部であり、さらに好ましくは10～1000質量部であり、さらに好ましくは20～10

00質量部であり、さらに好ましくは20～500質量部である。「ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤の量」とは、ノニオン性水溶性高分子または界面活性剤のいずれか一方を用いる場合には、用いたものの量であり、ノニオン性水溶性高分子と界面活性剤の両方を用いる場合には、合計の量である。また、CM化CNF、ノニオン性水溶性高分子、界面活性剤の量はいずれも固形分である。

[0026] CM化CNFとノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤とを混合する方法は特に限定されず、両者のそれぞれを水等の分散媒に分散させた分散体同士を混合してもよいし、一方の分散体に粉末又は固形状のもう一方を添加して混合してもよい。

[0027] <気泡含有組成物製造用添加剤>

上記の通り、特定のカルボキシメチル置換度とセルロースⅠ型の結晶化度を有するCM化CNFと、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤とを混合することにより、気泡含有組成物製造用添加剤を製造する。「気泡含有組成物」とは、組成物中に空気などの気体を泡の状態で含んだものをいう。気泡含有組成物は通常、液体を攪拌機や泡立て器などにより攪拌することによって形成される。例えば、気泡含有組成物としては、これらに限定されないが、気泡を含有する又は使用時に起泡させることが意図された飲食品（アイスクリーム、ケーキ・ホットケーキ等の生地、パン、ホイップクリームなど）、化粧品（洗顔料、シェービングクリームなど）、洗浄剤（固形石鹼、台所洗剤、ボディーソープ、シャンプー、歯磨き粉など）、樹脂、農薬、土木、ボーリング（気泡シールドなど）等が挙げられる。

[0028] 「気泡含有組成物製造用添加剤」は、気泡含有組成物の製造時に、気泡含有組成物用材料（気泡を含有させる前の組成物の成分）に混合するための添加剤と、気泡含有組成物に添加する添加剤とを含む。前者の場合には、添加剤の添加後に攪拌等を行うことにより、気泡含有組成物用材料を起泡させて気泡含有組成物を形成させる。後者の場合には、添加剤の添加後に攪拌等を行うことにより、添加剤を組成物中に均一に混合させる。いずれの場合も、

起泡性（泡を形成させる力）と気泡安定性（形成した泡を維持する力）を組成物に付与することができる。

[0029] 気泡含有組成物製造用添加剤を気泡含有組成物用材料（気泡を含有させる前の組成物の成分）に添加する場合、気泡含有組成物用材料は、最終的な気泡含有組成物に含まれるすべての成分を含んでいてもよいし、また、最終的な気泡含有組成物に含まれる一部の成分であってもよい。後者の場合には、本発明の添加剤の添加後に、気泡含有組成物用材料（気泡含有組成物の一部の成分）を起泡させてからあるいは起泡させながら、組成物の残りの成分を混合してもよい。また、本発明の添加剤を添加する気泡含有組成物用材料には、予め、泡の形成を促進し、また形成された気泡同士が合一あるいは消失するのを防止するための気泡剤に相当する成分が含まれていてもよい。気泡剤としては、界面活性剤、例えば高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、N-アシルグルタミン酸塩、リン酸エステル塩などがのほか、コラーゲンやケラチン等のタンパク質、カルボキシメチルセルロースや結晶性セルロース等のセルロース化合物を例示することができる。

[0030] 気泡含有組成物製造用添加剤の形態は特に限定されない。例えば、CM化CNFとノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤とを含み水等を分散媒とする分散体の形態であってもよいし、このような分散体を乾燥させた乾燥固形物の形態であってもよいし、乾燥固形物を粉砕した粉体の形態であってもよい。また、分散体と乾燥固形物の中間的な状態である湿潤固形物の形態であってもよい。なお、本明細書において、乾燥固形物とは、水などの液体の量が12質量%以下となるように分散体を脱液・乾燥させたものをいう。乾燥固形物における液体の量は、以下の方法で測定することができる：

乾燥固形物を105℃のオーブンで12時間乾燥させ、乾燥前後の質量から乾燥固形物中の液体量を算出する。

乾燥固形物中の液体量（質量%）＝ $\{1 - (\text{乾燥後の質量} / \text{乾燥前の質量})\} \times 100$ 。

[0031] 気泡含有組成物製造用添加剤が分散体の形態である場合、分散媒は、CM

化CNFの分散性を考慮すると、水、または水と親水性有機溶媒との混合溶媒が好ましい。CM化CNFの製造時の分散媒をそのまま用いてもよいし、親水性有機溶媒を添加する、あるいは分散媒の一部を親水性有機溶媒に置換して、親水性有機溶媒を含む分散媒としてもよい。分散媒として水と親水性有機溶媒との両方を含むものを用いる場合は、親水性有機溶媒の量は、水と親水性有機溶媒との合計量に対し10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、25質量%以上がさらに好ましい。当該量の上限は限定されないが95質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0032] 親水性有機溶媒とは、水に溶解する有機溶媒をいう。その例としては、これらに限定されないが、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、グリセリン、ブチレングリコール、プロパンジオール、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、およびこれらの組合せが挙げられる。中でもメタノール、エタノール、2-プロパノール等の炭素数が1~4の低級アルコールや、グリセリン、ブチレングリコール、プロパンジオールなどのポリオールが好ましく、安全性および入手容易性の観点から、メタノール、エタノール、グリセリン、ブチレングリコール、プロパンジオールが好ましい。

[0033] 気泡含有組成物製造用添加剤を乾燥固形物の形態とする場合には、CM化CNFとノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤との分散体を、pHを9~11に調整した後に、脱液・乾燥することが好ましい。pHを9~11に調整した後に乾燥させると、気泡含有組成物用材料または気泡含有組成物への分散性が良好となる。pHを調整する際には、水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いればよい。

[0034] 分散体の脱液・乾燥方法としては、公知のものを用いることができ、例えば、スプレイドライ、圧搾、風乾、熱風乾燥、及び真空乾燥を挙げることができる。乾燥装置は、特に限定されないが、連続式のトンネル乾燥装置、バ

ンド乾燥装置、縦型乾燥装置、垂直ターボ乾燥装置、多重段円板乾燥装置、通気乾燥装置、回転乾燥装置、気流乾燥装置、スプレードライヤ乾燥装置、噴霧乾燥装置、円筒乾燥装置、ドラム乾燥装置、ベルト乾燥装置、スクリーコンベア乾燥装置、加熱管付回転乾燥装置、振動輸送乾燥装置、回分式の箱型乾燥装置、通気乾燥装置、真空箱型乾燥装置、及び攪拌乾燥装置等を単独で又は2つ以上組み合わせて用いることができる。

[0035] これらの中でも、薄膜を形成させて乾燥を行う装置を用いることが、均一に被乾燥物に熱エネルギーを直接供給でき、乾燥処理をより効率的に、短時間で行うことができるため

エネルギー効率の点から好ましい。また、薄膜を形成させて乾燥を行う装置は、薄膜を掻き取る等の簡便な手段で直ちに乾燥物を回収できる点からも好ましく、さらに、得られた乾燥固形物の気泡含有組成物用材料または気泡含有組成物への分散性が向上する点からも好ましい。薄膜を形成させて乾燥を行う装置としては、例えば、ドラムやベルト上に薄膜を形成させて乾燥させるドラム型乾燥装置やベルト型乾燥装置が挙げられる。中でも連続乾燥と乾燥物の回収が容易なドラム型乾燥装置が好ましい。

[0036] ドラム型乾燥装置とは、加熱されたドラムを回転させつつドラム表面に分散体を連続的に供給し、分散媒の蒸発及び濃縮を行うと同時にドラム表面に分散体を薄膜状に付着させて乾燥し、ドラム表面に形成された乾燥物をナイフで掻き取ることにより乾燥固形物を製造する装置である。ドラム型乾燥装置には、2本のドラムを用いるダブルドラム型またはツインドラム型の装置、あるいは1本のドラムを用いるシングルドラム型の装置があるが、いずれを用いてもよい。これらの中では、ドラム間のクリアランスを調整することで薄膜の膜厚の調整ができるダブルドラム型の装置は好ましい。

[0037] 乾燥させる薄膜の膜厚としては、 $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。 $50 \mu\text{m}$ 以上であると、乾燥後の掻き取りが容易であり、また、 $1000 \mu\text{m}$ 以下であると気泡含有組成物用材料または気泡含有組成物への分散性の向上効果がみられる。

- [0038] 乾燥温度は特に限定されない。例えば200℃以下程度の温度を用いて乾燥することができる。なお、薄膜を形成させて乾燥させるドラム型乾燥装置やベルト型乾燥装置を用いて乾燥を行う場合には、乾燥温度は、ドラムまたはベルト表面の温度をいうこととする。
- [0039] 乾燥は常圧下で行ってもよいし、真空または減圧下で行ってもよい。このうち、真空または減圧下で乾燥を行うことは、水分の沸点を低下させ、蒸発速度を加速させ、対象物の乾燥を速めることができ、サンプルへの熱影響が軽減されるという利点を得られるので好ましい。
- [0040] 真空または減圧下で乾燥（以下、「真空乾燥」とも呼ぶ）を行う場合は、0～50kPaの範囲で乾燥を行うことが好ましい。低圧である方が水分をより低温で蒸発させることが出来るという利点を得られるため、50kPa以下であることが好ましく、30kPa以下であることがより好ましく、10kPa以下であることが更に好ましい。
- [0041] 乾燥の際に、分散体を40～100℃のような比較的低い温度において真空乾燥させて乾燥固形物を得ることは好ましい。乾燥温度が低いと生産効率が低下するため、乾燥温度は40℃以上であることが好ましく、45℃以上であることがより好ましく、50℃以上であることが更に好ましい。また、乾燥温度が高いとセルロースの着色や損傷が生じるため100℃以下であることが好ましく、90℃以下であることがより好ましく、85℃以下であることがより好ましく、80℃以下であることが更に好ましく、80℃未満であつてもよい。
- [0042] 真空乾燥装置としては、特に限定されないが、真空式箱型乾燥装置、真空式ドラムドライヤ、真空式噴霧乾燥機、真空式ベルト乾燥機等を単独で又は2つ以上組み合わせて用いることができる。真空式ドラムドライヤとは、加熱されたドラムを真空または減圧下に配置しておき、ドラムを回転させつつドラム表面に分散体を連続的に供給し、分散媒の蒸発及び濃縮を行うと同時にドラム表面に分散体を薄膜状に付着させて乾燥し、ドラム表面に形成された乾燥物をナイフで掻き取ることにより乾燥固形物を製造する装置である。

[0043] 得られた乾燥固形物を粉碎して粉体とする場合、粉体のメディアン径は10.0～150.0 μm 程度であることが好ましく、25.0～100.0 μm がより好ましく、35.0～70.0 μm がさらに好ましい。メディアン径が10.0 μm 以上であると、粉が舞うなどの問題が生じにくく、150.0 μm 以下であれば適度な嵩となるので粉体の詰め作業がしやすくなり好ましい。粉体のメディアン径は、粉碎、分級の条件の調整により調整することができる。なおメディアン径は、以下の手順により測定することができる：

分散媒としてメタノールを用い、散乱強度0.1～20%となるようにサンプルを調製し、レーザー回折式粒度分布測定装置（マルバーン社製、マスターサイザー（登録商標）3000）にて測定する。

[0044] <気泡含有組成物用材料または気泡含有組成物への添加>

本発明の気泡含有組成物製造用添加剤を、気泡含有組成物用材料（気泡を含有させる前の組成物の成分）に混合し、攪拌して起泡させることにより、気泡含有組成物を製造することができる。本発明の添加剤は、気泡含有組成物用材料に良好な起泡性を付与し、また、形成した気泡の持続性（気泡安定性）を高めることができる。気泡含有組成物用材料は、最終的な気泡含有組成物に含まれるすべての成分を含んでいてもよいし、また、最終的な気泡含有組成物に含まれる一部の成分であってもよい。後者の場合には、本発明の添加剤の添加後に、気泡含有組成物用材料（気泡含有組成物の一部の成分）を起泡させてからあるいは起泡させながら、組成物の残りの成分を混合してもよい。

[0045] また、本発明の気泡含有組成物製造用添加剤を、気泡含有組成物に添加することにより、起泡をさらに促進し、また、気泡安定性を高めることができる。

[0046] 本発明の添加剤を気泡含有組成物用材料または気泡含有組成物に添加した後、公知の混合及び攪拌装置を用いて、攪拌して起泡を促進することが好ましい。この際の攪拌の条件は気泡含有組成物の種類や所望の起泡の程度に応

じて適宜決定すればよく特に限定されないが、例えば、100～15000 rpm程度、好ましくは500～10000 rpm程度で、1～30分程度、好ましくは1～15分程度攪拌する。

- [0047] 最終的な気泡含有組成物中における本発明の添加剤の含有量は、気泡含有組成物の種類や所望する起泡の程度に応じて適宜変更すればよく、特に限定されない。例えば、気泡含有組成物の量に対し、添加剤由来のCM化CNFの量が0.05質量%以上となるように添加することが好ましく、0.1質量%以上となるように添加することがさらに好ましい。

実施例

- [0048] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- [0049] <CM化CNFの製造>

回転数を100 rpmに調節した二軸ニーダーに、イソプロパノール（IPA）620部と、水酸化ナトリウム10部を水30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℃で60分間乾燥した際の乾燥質量で100部仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合しマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつIPA15部と、モノクロロ酢酸12部を添加し、30分間攪拌した後、70℃に昇温して90分間CM化反応をさせた。反応終了後、pH7になるまで酢酸で中和し、含水メタノールで洗浄、脱液、乾燥、粉碎して、カルボキシメチル置換度0.18のCM化セルロースを得た。

- [0050] 上記の工程で得られたCM化セルロースを水で1.0質量%に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150 MPa）で3回処理して、CM化CNF分散体を得た。得られた繊維は、平均繊維径が5 nm、アスペクト比が150、セルロースⅠ型の結晶化度が72%であった。

- [0051] <実施例1>

上記で得られたCM化CNFの1.0質量%水分散体を用意した。また、ノニオン性水溶性高分子として、ヒドロキシエチルセルロース（ダイセル社

製、商品名SE550)を選択し(以下、「ヒドロキシエチルセルロース」を「HEC」と略す。)、CM化CNF 1.0質量%水分散体と同程度の粘度となるように、HECの2.0質量%水分散体を用意した。得られたCM化CNF 1.0質量%水分散体と、HEC 2.0質量%水分散体とを、容量250mlの蓋つきポリプロピレン製容器(アズワン社製、商品名:パッキン)に表1に記載の質量比となるように混合した。各サンプルをホモディスパーで3000rpmで10分間攪拌した。起泡性及び気泡安定性を評価するために、攪拌直後と、室温で1日間静置した後の両方について、容器の底面から分散体の上面までの高さを測定した。また、写真を撮影した。写真を図1に示す。

[0052] [表1]

サンプル番号		1	2	3	4	5	6
水分散体の 混合割合	CM化CNF(1%)	0	20	40	60	80	100
	HEC(2%)	100	80	60	40	20	0
固形分 (%)	CM化CNF	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	HEC	2.0	1.6	1.2	0.8	0.4	0
HECの割合(質量部) (CM化CNFを100質量部とする)		—	800	300	133	50	0
分散体の 高さ(cm)	攪拌直後	4.0	4.2	5.0	5.5	5.0	3.5
	1日後	3.3	3.5	4.5	5.3	4.9	3.3

[0053] 図1の写真より、HECのみの場合には攪拌直後の起泡は確認できるが、1日静置後には形成された気泡がほとんど消失することがわかる。一方、CM化CNFのみの場合には、攪拌直後の起泡性が低いことがわかる。これに対し、HECとCM化CNFを混合したサンプルでは、いずれも起泡性及び気泡安定性が向上したことがわかる。

[0054] また、上記のCM化CNF 1.0質量%水分散体と、HEC 2.0質量%水分散体とを、90:10～30:70の範囲(すなわち、CM化CNFを

100質量部としたときにH E Cが22～467質量部の範囲)の質量比で混合してバイアル瓶に入れ、室温で静置したものについて、1週間後にも気泡が残存していることを確認した。以上により、H E CとCM化C N Fとを混合して用いることにより、初期の高い起泡性と、経時的な高い気泡安定化効果が得られることがわかった。

[0055] <実施例2>

上記で得られたCM化C N Fの1.0質量%水分散体を用意した。また、ノニオン性水溶性高分子として、ポリエチレングリコール(分子量4,000,000)(以下、「ポリエチレングリコール」を「P E G」と略す。)の1.0質量%水分散体を用意した。得られたCM化C N F 1.0質量%水分散体と、P E G 1.0質量%水分散体とを、容量250m lの蓋つきポリプロピレン製容器(アズワン社製、商品名:パッキクリーン)に、表2に記載の質量比となるように、100gずつ加えた。各サンプルをホモディスペーで3000rpmで10分間攪拌した。起泡性及び気泡安定性を評価するために、攪拌直後と、室温で10分間静置したもの、及び1時間静置したものについて、容器の底面から分散体の上面までの高さを測定した。また、写真を撮影した。写真を図2に示す。

[0056] [表2]

サンプル番号		7	8	9	10	11	12
水分散体の 混合割合	CM化CNF(1%)	0	20	40	60	80	100
	PEG(1%)	100	80	60	40	20	0
固形分 (%)	CM化CNF	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	PEG	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0
PEGの割合(質量部) (CM化CNFを100質量部とする)		—	400	150	67	25	0
分散体の 高さ(cm)	攪拌直後	5.7	5.6	5.6	6.8	6.3	3.5
	10分後	4.7	5.3	5.6	6.8	6.3	未測定
	1時間後	3.3	3.4	4.9	6.5	6.2	未測定

[0057] 図2の写真より、PEGのみの場合には攪拌直後の起泡は確認できるが、10分後には消泡が進行していることがわかる。これに対し、PEGとCM化CNFを混合したサンプルでは、いずれも起泡性及び気泡安定性が向上したことがわかる。

[0058] <比較例1>

上記で得られたCM化CNFの1.0質量%水分散体を用意した。また、アニオン性水溶性高分子としてカルボキシビニルポリマー（岩瀬コスファ社製、商品名Carbopol（登録商標）940 Polymer）を用い（以下、「カルボキシビニルポリマー」を「カルボマー」と略す。）、CM化CNF 1.0質量%水分散体と同程度の粘度となるように、カルボマーの0.08質量%水分散体を用意した。得られたCM化CNF 1.0質量%水分散体と、カルボマー0.08質量%水分散体とを、容量250mlの蓋つきポリプロピレン製容器（アズワン社製、商品名：パッキクリーン）に、表3に記載の質量比となるように、100gずつ加えた。各サンプルをホモディスパーで3000rpmで10分間攪拌した。攪拌直後のサンプルについて、実施例1、2と同様に、容器の底面から分散体の上面までの高さを測定した。また、写真を撮影した。写真を図3に示す。

[0059] [表3]

サンプル番号		13	14	15	16	17	18
水分散体の 混合割合	CM化CNF(1%)	0	20	40	60	80	100
	カルボマー(0.08%)	100	80	60	40	20	0
固形分 (%)	CM化CNF	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	カルボマー	0.08	0.06	0.05	0.03	0.02	0
カルボマーの割合（質量部） （CM化CNFを100質量部とする）		—	32	12	5	2	0
分散体の 高さ(cm)	攪拌直後	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4

[0060] 図3の写真より、カルボマーのみの場合と、カルボマー及びCM化CNF

を混合した場合のいずれについても、ほとんど起泡せず、起泡性が低いことがわかる。

[0061] <比較例 2>

実施例 2 における P E G を、アニオン性水溶性高分子であるカルボキシメチルセルロース（日本製紙社製 F 3 5 0 H C - 4）（以下、「カルボキシメチルセルロース」を「CMC」と略す。）に代えて、実施例 2 と同様に、CM 化 C N F 1. 0 質量%水分散体と、CMC 1. 0 質量%水分散体とを、表 4 に記載の質量比となるように混合してポリプロピレン製容器に入れ、各サンプルをホモディスパーで 3 0 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌した。攪拌直後のサンプルについて、実施例 1、2 と同様に、容器の底面から分散体の上面までの高さを測定した。また、写真を撮影した。写真を図 4 に示す。

[0062] [表4]

サンプル番号		19	20	21	22	23	24
水分散体の 混合割合	CM 化 C N F (1%)	0	20	40	60	80	100
	CMC (1%)	100	80	60	40	20	0
固形分 (%)	CM 化 C N F	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	CMC	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0
CMC の割合（質量部） （CM 化 C N F を 100 質量部とする）		—	400	150	67	25	0
分散体の 高さ (cm)	攪拌直後	3.4	3.4	3.3	3.3	3.3	3.3

[0063] 図 4 の写真より、CMC のみの場合と、CMC 及び CM 化 C N F を混合した場合のいずれについても、ほとんど起泡せず、起泡性が低いことがわかる。

[0064] <比較例 3>

実施例 2 における P E G を、アニオン性水溶性高分子であるキサンタンガム（三晶社製ケルトロール（登録商標）C G - T）に代えて、実施例 2 と同様に、CM 化 C N F 1. 0 質量%水分散体と、キサンタンガム 1. 0 質量%

水分散体とを、表5に記載の質量比となるように混合してポリプロピレン製容器に入れ、各サンプルをホモディスパーで3000rpmで10分間撹拌した。撹拌直後と1日後のサンプルについて、実施例1、2と同様に、容器の底面から分散体の上面までの高さを測定した。また、写真を撮影した。写真を図5に示す。

[0065] [表5]

サンプル番号		25	26	27	28	29	30
水分散体の 混合割合	CM化CNF(1%)	0	20	40	60	80	100
	キサンタンガム(1%)	100	80	60	40	20	0
固形分 (%)	CM化CNF	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	キサンタンガム	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0
キサンタンガムの割合(質量部) (CM化CNFを100質量部とする)		—	400	150	67	25	0
分散体の 高さ(cm)	撹拌直後	3.9	3.7	3.6	3.4	3.3	3.5
	1日後	3.5	3.5	3.4	3.4	3.3	3.3

[0066] 図5の写真より、キサンタンガムのみの場合には撹拌直後の起泡は確認できるが、1日後には気泡が消失したことがわかる。また、キサンタンガムとCM化CNFを混合したサンプルにおいても、撹拌直後の起泡は確認できるが、明確な起泡性の向上はみられず、1日後にはキサンタンガムのみの場合と同様に気泡が消失したことがわかる。

[0067] <実施例3>

上記で得られたCM化CNF 0.2質量%とラウリル硫酸ナトリウム 0.01質量%とを含む水分散体 100gを、容量 600mlの蓋つきポリプロピレン製容器(アズワン社製、商品名:パッキクリーン)に入れ、ホモディスパーで3000rpmで5分間撹拌した。比較として、ラウリル硫酸ナトリウムのみを0.01質量%含む水分散体についても同様に容器に入れ撹拌した。起泡性及び気泡安定性を評価するために、撹拌直後、室温で5分静置

後、及び10分静置後のものについて、容器の底面から分散体の上面までの高さを測定した。また、写真を撮影した。写真を図6に示す。

[0068] 図6の写真より、ラウリル硫酸ナトリウムのみの場合には、攪拌直後から泡層と液相の分離が見られることがわかる。一方、ラウリル硫酸ナトリウムとCM化CNFを混合したサンプルでは、攪拌直後の起泡性が向上し、また、経時的な気泡安定性も向上することがわかる。

[0069] <実施例4>

上記で得られたCM化CNFの1.0質量%水分散体を用意した。また、ノニオン性水溶性高分子として、メチルセルロース (Methyl Cellulose (7000-10000mPa・s, 2% in Water at 20°C)、東京化成工業株式会社) (以下、「メチルセルロース」を「MC」と略す。)の1.0質量%水分散体を用意した。得られたCM化CNF 1.0質量%水分散体と、MC 1.0質量%水分散体とを、容量250mlの蓋つきポリプロピレン製容器 (アズワン社製、商品名: パッククリーン) に、表6に記載の質量比となるように、100gずつ加えた。各サンプルをホモディスペーで3000rpmで5分間攪拌した。起泡性及び気泡安定性を評価するために、攪拌直後、室温で10分間静置したもの、室温で1日間静置したもの、及び室温で4日間静置したものについて、容器の底面から分散体の上面までの高さを測定した。また、写真を撮影した。写真を図7に示す。

[0070]

[表6]

サンプル番号		31	32	33	34	35	36
水分散体の 混合割合	CM化CNF(1%)	0	20	40	60	80	100
	MC(1%)	100	80	60	40	20	0
固形分 (%)	CM化CNF	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	MC	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0
MCの割合（質量部） （CM化CNFを100質量部とする）		—	400	150	67	25	0
分散体の 高さ(cm)	攪拌直後	6.2	6.2	6.1	6.0	6.1	3.3
	10分後	6.2	6.0	6.1	6.0	6.1	3.3
	1日後	3.4	5.9	5.8	6.0	6.1	3.3
	4日後	3.3	5.9	5.8	6.0	6.1	未測定

[0071] 図7の写真より、MCのみの場合には攪拌直後の起泡は確認できるが、1日静置後には形成された気泡がほとんど消失することがわかる。一方、CM化CNFのみの場合には、攪拌直後の起泡性が低いことがわかる。これに対し、MCとCM化CNFを混合したサンプルでは、いずれも起泡性及び気泡安定性が向上したことがわかる。

[0072] <実施例5>

上記で得られたCM化CNF 0.2質量%とラウラミドプロピルヒドロキシスルタイン（川研ファインケミカル株式会社、商品名：ソフタゾリン（登録商標）LSB-R）0.01質量%とを含む水分散体100gを、容量600mlの蓋つきポリプロピレン製容器（アズワン社製、商品名：パッキリーン）に入れ、ホモディスペーで3000rpmで5分間攪拌した。比較として、ラウラミドプロピルヒドロキシスルタインのみを0.01質量%含む水分散体についても同様に容器に入れ攪拌した。起泡性及び気泡安定性を評価するために、攪拌直後、室温で5分静置後、及び10分静置後のものについて、容器の底面から分散体の上面までの高さと、容器の底面から気泡の

下面までの高さを測定した。また、写真を撮影した。写真を図8に示す。

[0073] 図8の写真より、ラウラミドプロピルヒドロキシスルタインのみの場合には、起泡が少なく、また、気泡安定性も低いことがわかる。一方、ラウラミドプロピルヒドロキシスルタインとCM化CNFを混合したサンプルでは、攪拌直後の起泡性が向上し、また、経時的な気泡安定性も向上することがわかる。

[0074] <実施例6>

ラウラミドプロピルヒドロキシスルタイン0.01質量%を、デシルジメチルアミンオキシド（ライオン・スペシャリティ・ケミカル株式会社、商品名：カデナックス（登録商標）DM10D-W）0.2質量%に変更した以外は実施例5と同様にして、起泡性及び気泡安定性を評価した。写真を図9に示す。

[0075] 図9の写真より、デシルジメチルアミンオキシドのみの場合には、起泡しなかったことがわかる。一方、デシルジメチルアミンオキシドとCM化CNFとを混合することで起泡し、また、気泡安定性も良好であることがわかる。

[0076] <実施例7>

ラウラミドプロピルヒドロキシスルタイン0.01質量%を、ラウラミンオキシド（ライオン・スペシャリティ・ケミカル株式会社、商品名：カデナックス（登録商標）DW12D-W（C））0.003質量%に変更した以外は実施例5と同様にして、起泡性及び気泡安定性を評価した。写真を図10に示す。

[0077] 図10の写真より、ラウラミンオキシドのみの場合に比べて、ラウラミンオキシドとCM化CNFとを混合した場合には、容器の下面から気泡の底面までの高さが経時で増加しにくいことがわかる。これは、泡となった分散体が液体状に戻りにくいことを示しており、ラウラミンオキシドとCM化CNFとを混合することで気泡安定性が向上したことを示している。また、ラウラミンオキシドのみの場合に比べて、ラウラミンオキシドとCM化CNFと

を混合した場合には、泡がきめ細かくなっている様子が観察された。

[0078] <実施例 8>

ラウラミドプロピルヒドロキシスルタイン 0.01 質量%を、オレイン酸ナトリウム 0.03 質量%に変更した以外は実施例 5 と同様にして、起泡性及び気泡安定性を評価した。写真を図 11 に示す。

[0079] 図 11 の写真より、オレイン酸ナトリウムの場合に比べて、オレイン酸ナトリウムと CM 化 CNF とを混合した場合には、容器の下面から気泡の底面までの高さが経時で増加しにくいことがわかる。これは、泡となった分散体が液体状に戻りにくいことを示しており、オレイン酸ナトリウムと CM 化 CNF とを混合することで気泡安定性が向上したことを示している。また、オレイン酸ナトリウムの場合に比べて、オレイン酸ナトリウムと CM 化 CNF とを混合した場合には、泡がきめ細かくなっている様子が観察された。

請求の範囲

- [請求項1] グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が0.01～0.50であり、セルロースⅠ型の結晶化度が40%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と、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤を含む、気泡含有組成物製造用添加剤。
- [請求項2] 少なくともノニオン性水溶性高分子を含み、ノニオン性水溶性高分子が、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、またはヒドロキシエチルメチルセルロースから選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の気泡含有組成物製造用添加剤。
- [請求項3] 少なくともノニオン性水溶性高分子を含み、ノニオン性水溶性高分子が、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、ガラクトン、プルラン、マンナン、スクレロチウムガム、またはグアーガムから選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の気泡含有組成物製造用添加剤。
- [請求項4] 少なくとも界面活性剤を含み、界面活性剤が、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウラミドプロピルヒドロキシスルタイン、デシルジメチルアミンオキシド、ラウラミンオキシド、オレイン酸ナトリウム、ラウレス硫酸ナトリウム、ココイルメチルタウリンナトリウム、ココイルグルタミン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、コカミドプロピルベタイン、コカミドジエタノールアミド、ラウラミドプロピルベタイン、水添レシチン、またはココアンホ酢酸ナトリウムから選択される少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項に記載の気泡含有組成物製造用添加剤。
- [請求項5] カルボキシメチル化セルロースナノファイバー100質量部に対して、ノニオン性水溶性高分子及び／または界面活性剤の量（ノニオン性水溶性高分子と界面活性剤の両者を含む場合には両者の合計量）が1～5000質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載の気

泡含有組成物製造用添加剤。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の気泡含有組成物製造用添加剤を、気泡含有組成物用材料に混合し、攪拌して前記材料を起泡させることを含む、気泡含有組成物の製造方法。

[請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の気泡含有組成物製造用添加剤を、気泡含有組成物に添加することを含む、気泡含有組成物の気泡を安定化させる方法。