(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0117537
(43) 공개일자 2024년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/16 (2006.01) *C08B 16/00* (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/16 (2021.05)
C08B 16/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7016868
(22) 출원일자(국제) 2022년09월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/034323
(87) 국제공개번호 WO 2023/095422
국제공개일자 2023년06월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-192971 2021년11월29일 일본(JP)

(71) 출원인
다이오 페이퍼 코퍼레이션
일본국 에히메켄 시코쿠츄오시 미시마카미야쵸 2반 60고
(72) 발명자
사사키 히로토
일본국 에히메켄 시코쿠츄오시 미시마카미야쵸 5반 1고 다이오 페이퍼 코퍼레이션 내
(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

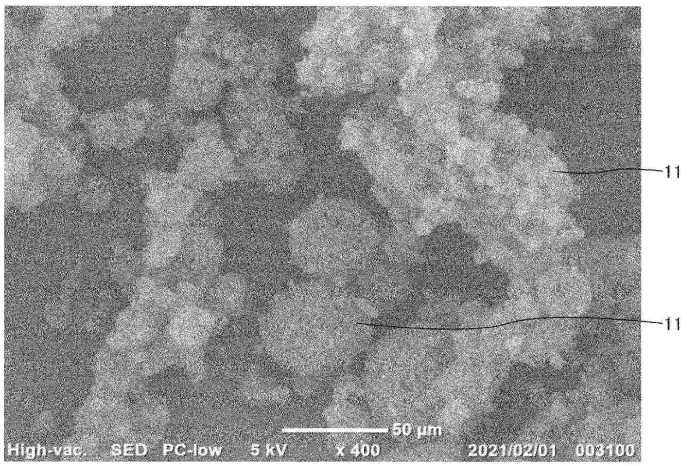
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **셀룰로오스 입자 및 셀룰로오스 입자 분산액**

(57) 요 약

본 발명은 입자 상호의 응집이 발생하기 어렵고, 경량이며, 유계 액체에 대한 분산성이 양호한 셀룰로오스 입자 및 셀룰로오스 입자 분산액을 제공한다. 이 과제는 평균 섬유 지름이 1~1000㎚이면서 평균 섬유 길이가 0.01~1000㎛인 미세섬유상 셀룰로오스가 응집되어 이루어지고, 다짐 부피 밀도가 0.1~200㎎/㎤인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 입자 및 셀룰로오스 입자 분산액에 의해 해결된다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C08J 3/03 (2013.01)
C08J 2301/02 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

평균 섬유 지름이 1~1000㎚이면서 평균 섬유 길이가 0.01~1000㎛인 미세섬유상 셀룰로오스가 응집되어 이루어지고, 다짐 부피 밀도(固め嵩密度; packed bulk density)가 0.1~200㎎/㎤인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

입자의 평균 입자경이 0.1~1000㎛인, 셀룰로오스 입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

수분율이 1~50%인, 셀룰로오스 입자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 미세섬유상 셀룰로오스가 미변성 미세섬유상 셀룰로오스이며,

상기 미변성 미세섬유상 셀룰로오스의 보수도(保水度)가 100~500%인, 셀룰로오스 입자.

청구항 5

제1항에 있어서,

압축도가 50% 이하인, 셀룰로오스 입자.

청구항 6

제1항에 있어서,

추가로 가소제가 포함되는, 셀룰로오스 입자.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 입자가 유분으로 분산된, 셀룰로오스 입자 분산액.

청구항 8

제7항에 있어서,

추가로 물, 유화제를 가지는, 셀룰로오스 입자 분산액.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 유분이 탄소 수 C15 이상의 탄화수소, 탄소 수 C12 이상의 지방산, 탄소 수 C6 이상의 알코올, 및 디메틸실리콘에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 이루어지는 액상 유분인, 셀룰로오스 입자 분산액.

청구항 10

제7항에 있어서,

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 셀룰로오스 입자가 0.1~20질량% 함유되는, 셀룰로오스 입자 분산액.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 셀룰로오스 입자 및 셀룰로오스 입자 분산액에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 식물의 기본 골격인 셀룰로오스 섬유를 미세화하여 얻어지는 미세섬유상 셀룰로오스는 탈(脫)플라스틱 등의 환경의식의 고조에 의해, 최근 다양한 분야에 대한 용도 연구가 실시되고, 소재 그 자체 기능의 활용 외, 예를 들면 플라스틱 재료, 화장료, 의료, 건축 등의 응용 분야로의 활용이 기대되고 있다.

[0003] 미세섬유상 셀룰로오스에 대한 분산성에 착안하는 기술이 특허문헌 1에 개시되어 있다. 특허문헌 1은 발명의 해결 과제를 수지 등의 매트릭스 성분 중에서의 분산성을 높일 수 있는 분말상 나노파이버를 제공하는 것으로 하고, 해결 수단을 분산제를 배합하여 이루어지는 분말상 나노파이버로 하며, 여기서 분산제가 P-OH기, -COOH기, $-SO_3H$기, 및/또는 그들의 금속염기, 그리고 이미다졸린기의 군에서 선택된 적어도 1종이 결합한 것으로 하는 기술을 개시하고 있다.

[0004] 또한, 관련된 기술을 개시하는 특허문헌 2는 발명의 해결 과제를 소경화함과 함께, 유연성·감촉을 중시하고, 또한, 피부로의 자극의 저감을 가능하게 한 셀룰로오스 입자를 제공하는 것으로 하며, 해결 수단을 평균 입경(D50)이 1㎛ 이상 50㎛ 이하, 부피 밀도가 0.30g/㎖ 이하, 비용적이 3.0㎖/g 이상이면서 아마니유 흡유량이 100㎖/100g 이상인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 입자로 하는 것이다. 이 셀룰로오스 입자는 셀룰로오스를 주성분으로 한 용해 천연 펄프로부터 보강 섬유를 첨가한 비스코스를 원료로 하고, 셀룰로오스 스폰지를 제작하여 이를 분쇄한 것이다.

[0005] 특허문헌 3은 화장료에 사용하기 위해, 진구도를 높이면서 다공질 셀룰로오스 입자가 붕괴되기 어려운 파우더에 관한 기술을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2017-210596호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2019-206662호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 특개2020-50840호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1에 따른 기술은 매트릭스 성분이 수지 등의 고형분이며, 고형분 중에서의 분말상 나노파이버의 분산성의 장점의 개선을 도모하는 것이며, 매트릭스 성분이 액체인 경우에, 분말상 나노파이버가 액체에 분산성 좋게 서로 섞이는지에 관한 지견을 개시하는 것은 아니다.

[0008] 특허문헌 2에 따른 기술은 셀룰로오스 입자를 메이크업 제품의 첨가제로서 사용하는 것을 상정 하고는 있지만, 매트릭스 성분으로 무엇을 사용할지에 관한 기재는 없고, 따라서 액체 중에서의 분산성에 따른 지견을 개시하는 것은 아니다. 또한, 메이크업 제품의 첨가제로서 사용하는 경우, 부피 밀도도 분산성에 영향을 준다고 생각되지만, 그에 대해 한층 더한 검토의 여지가 있다.

[0009] 특허문헌 3은 특허문헌 2와 마찬가지로 셀룰로오스 입자를 화장료에 혼합했을 때의 사용감, 감촉을 양호하게 하기 위한 제안이지만, 입자를 분산시켰을 때의 침강성이나 분산성을 개선할 수 있는 분체가 아니다.

[0010] 또한, 종래의 기술에서는 미세섬유상 셀룰로오스를 물에 분산된 상태로 사용하는 경우가 많고, 그 때문에 오로지 수매체의 용도에 한정되어 왔다.

[0011] 본 발명은 상기 실정에 비추어 보아 이루어진 것이며, 유계 매체에 대한 분산성이 양호하며 침강되기 어려운 셀룰로오스 입자 및 셀룰로오스 입자 분산액을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제는 다음에 나타내는 양태에 의해 해결된다.

[0013] 평균 섬유 지름이 1~1000㎚이면서 평균 섬유 길이가 0.01~1000㎛인 미세섬유상 셀룰로오스가 응집되어 이루어지고, 다짐 부피 밀도(固め嵩密度; packed bulk density)가 0.1~200㎎/㎤인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 입자. 또한, 상기 셀룰로오스 입자가 유분에 분산된 셀룰로오스 입자 분산액.

[0014] 상기 양태의 셀룰로오스 입자는 상기 범위의 평균 섬유 지름이면서 평균 섬유 길이의 미세섬유상 셀룰로오스가 응집되어 이루어지므로, 종횡비(aspect ratio)가 상대적으로 큰 미세섬유상 셀룰로오스 각각이 서로 뒤얽히기 쉽고 풀어지기 어려운 것으로 되어 있는 것으로 추측된다. 그리고 다짐 부피 밀도가 상기 범위이면 용적에 비해 경량이므로, 유계 분산매에 셀룰로오스 입자를 분산시킨 상태로 방치해도 자중(自重)으로 침강되기 어렵고, 분산 안정성이 뛰어난 것으로 되어 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 입자 상호의 응집이 발생하기 어렵고, 경량이며, 유계 액체에 대한 분산성이 양호한 셀룰로오스 입자 및 셀룰로오스 입자 분산액이 된다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 분무식 동결 조립(造粒) 장치의 설명도이다.

도 2는 셀룰로오스 입자의 SEM 화상이다.

도 3은 셀룰로오스 입자의 SEM 화상이다.

도 4는 셀룰로오스 입자의 SEM 화상이다.

도 5는 셀룰로오스 입자의 SEM 화상이다.

도 6은 도 1의 Z-Z 단면도이다.

도 7은 유화 시험의 결과를 나타내는 도면이다.

도 8은 분산성 시험 1의 결과를 나타내는 도면이다.

도 9는 분산성 시험 2의 결과를 나타내는 도면이다.

도 10은 비교예 1의 입자의 SEM 화상이다.

도 11은 다른 실시형태의 건조기의 측면도이다.

도 12는 도 11의 건조기를 Y방향으로 본 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명을 실시하기 위한 형태를 다음에 설명한다. 한편, 본 실시형태는 본 발명의 일례이다. 본 발명의 범위는 본 실시형태의 범위에 한정되지 않는다.

[0018] 본 형태에 따른 셀룰로오스 입자는 평균 섬유 지름이 1~1000㎚이면서 평균 섬유 길이가 0.01~1000㎛인 미세섬유상 셀룰로오스가 응집되어 이루어지고, 다짐 부피 밀도가 0.1~200㎎/㎤인 것을 특징으로 한다. 셀룰로오스 입자를 설명하기 전에 셀룰로오스 입자의 원료인 미세섬유상 셀룰로오스에 대해 설명한다.

[0019] (미세섬유상 셀룰로오스)

[0020] 미세섬유상 셀룰로오스는 원료 펄프를 해섬(解繊)(미세화)함으로써 얻을 수 있고, 화학 처리, 기계 처리 등 공지의 처리 수법으로 제조할 수 있다.

[0021] 미세섬유상 셀룰로오스의 원료 펄프로는 예를 들면, 활엽수, 침엽수 등을 원료로 하는 목재 펄프, 짚·버개스·면·마·인피 섬유 등을 원료로 하는 비목재 펄프, 차 폐지, 봉투 폐지, 잡지 폐지, 전단지 폐지, 골판지 폐지,

상백(上白) 폐지, 모조 폐지, 갱상(更上) 폐지, 회수 폐지, 손지(損紙) 등을 원료로 하는 폐지 펄프(DIP) 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 한편, 이상의 각종 원료는 예를 들면, 셀룰로오스계 파우더 등으로 불리는 분쇄물의 상태 등이어도 된다. 최근, 환경부하 저감에 배려한 오가닉 성분 함유 제품의 수요가 증가 경향에 있기 때문에, 특히, 폐지 이외의 식물 유래의 활엽수나 침엽수를 원료로 하는 목재 펄프가 적합하다.

[0022] 목재 펄프로는 예를 들면, 활엽수 크라프트 펄프(LKP), 침엽수 크라프트 펄프(NKP), 설파이트 펄프(SP), 용해 펄프 등(DP) 등의 화학 펄프, 기계 펄프(TMP) 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 특히, 셀룰로오스 성분을 높이는 목재 펄프인 활엽수 크라프트 펄프(LKP), 침엽수 크라프트 펄프(NKP) 등의 화학 펄프가 바람직하고, 표백 펄프(BKP)가 적합하다.

[0023] 기계 펄프로는 예를 들면, 스톤 그라운드 펄프(SGP), 가압 스톤 그라운드 펄프(PGW), 리파이너 그라운드 펄프(RGP), 케미 그라운드 펄프(CGP), 써모 그라운드 펄프(TGP), 그라운드 펄프(GP), 써모 메카니컬 펄프(TMP), 케미 써모 메카니컬 펄프(CTMP), 리파이너 메카니컬 펄프(RMP), 표백 써모 메카니컬 펄프(BTMP) 등 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

[0024] 평균 섬유 지름이 상대적으로 작은 미세섬유상 셀룰로오스를 제조하는 관점에서는 해섬이 용이하며, 높은 분산성을 갖춘 크라프트 펄프를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 백색 계통의 제품(유액, 젤 등)에 응용하는 경우에는 미세섬유상 셀룰로오스 자체가 백색이면 편리하고, 백색성의 높이를 향상시키는 관점에서 LBKP 및 NBKP를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0025] 미세섬유상 셀룰로오스는 해섬하기에 앞서, 전처리를 실시해도 된다. 예를 들면, 전처리로서 원료 펄프를 기계적으로 예비 고해(叩解)하거나 원료 펄프를 화학적으로 변성 처리해도 된다. 예비 고해의 수법은 특별히 한정되지 않고, 공지의 수법을 이용할 수 있다.

[0026] 화학적 수법에 의한 원료 펄프의 전처리로는 예를 들면, 산(예를 들면, 황산 등)에 의한 다당의 가수분해(산 처리), 효소에 의한 다당의 가수분해(효소 처리), 알칼리에 의한 다당의 팽윤(알칼리 처리), 산화제(예를 들면, 오존 등)에 의한 다당의 산화(산화 처리), 환원제에 의한 다당의 환원(환원 처리), TEMPO 촉매에 의한 산화(산화 처리), 인산에스테르화나 카바메이트화 등에 의한 음이온화(음이온 처리), 양이온화(양이온 처리) 등을 예시할 수 있다.

[0027] 알칼리 처리에 사용하는 알칼리로는 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼륨, 암모니아 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄 등의 유기 알칼리 등을 예시할 수 있다. 제조 비용의 관점에서는 수산화나트륨을 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 효소 처리나 산 처리, 산화 처리를 실시하면, 미세섬유상 셀룰로오스의 보수도(保水度)를 낮게, 결정화도를 높게 할 수 있으면서 균질성을 높게 할 수 있다. 미세섬유상 셀룰로오스의 보수도가 낮으면 탈수되기 쉬워지고, 건조시키기 쉬워지므로 바람직하다.

[0029] 원료 펄프를 효소 처리나 산 처리, 산화 처리하면, 펄프가 가지는 헤미셀룰로오스나 셀룰로오스의 비정(非晶) 영역이 분해되고, 그 결과 미세화 처리의 에너지를 저감할 수 있으며, 셀룰로오스 섬유의 균일성이나 분산성을 향상시킬 수 있다. 셀룰로오스 섬유의 분산성은 예를 들면, 성형체의 균질성 향상에 이바지한다. 단, 전처리는 미세섬유상 셀룰로오스의 종횡비를 저하시키기 때문에, 과도한 전처리는 피하는 것이 바람직하다.

[0030] 음이온화에 의해 음이온성 관능기가 도입되어서 변성된 미세섬유상 셀룰로오스로는 인옥소산에 의해 에스테르화된 미세섬유상 셀룰로오스나 카바메이트화된 미세섬유상 셀룰로오스, 피라노오스환의 수산기가 직접 카르복실기로 산화된 미세섬유상 셀룰로오스 등을 예시할 수 있다.

[0031] 음이온성 관능기가 도입되어 변성된 미세섬유상 셀룰로오스는 상대적으로 높은 분산성을 가진다. 이는 음이온성 관능기에 의해 전하의 치우침이 국소적으로 발생하고, 이 음이온성 관능기가 분산액 중의 물이나 유기 용제와 수소 결합을 용이하게 형성하는 것에 의한 것으로 추측된다.

[0032] 음이온화의 일례인 인옥소산에 의한 에스테르화를 셀룰로오스 섬유에 실시하면 섬유 원료를 미세화할 수 있으며, 제조되는 미세섬유상 셀룰로오스는 종횡비가 크고 강도가 뛰어나며, 광 투과도 및 점도가 높은 것이 된다. 인옥소산에 의한 에스테르화는 일본 공개특허공보 특개2019-199671호에 드는 수법으로 실시할 수 있다. 예를 들면, 셀룰로오스 섬유의 하이드록시기를 변성 처리하여 아인산에스테르기가 도입된 변성 미세섬유상 셀룰로오스를 들 수 있다.

[0033] 셀룰로오스 섬유의 해섬은 이하에 나타내는 해섬 장치·방법에 의해 실시할 수 있다. 상기 해섬은 예를 들면, 고압 호모지나이저, 고압 균질화 장치 등의 호모지나이저, 그라인더, 마쇄기 등의 맷돌식 마찰기, 코니칼 리파이너, 디스크 리파이너 등의 리파이너, 각종 박테리아 등 중에서 1종 또는 2종 이상의 수단을 선택 사용하여 실시할 수 있다. 단, 셀룰로오스 섬유의 해섬은 수류, 특히 고압 수류로 미세화하는 장치·방법을 사용하여 실시하는 것이 바람직하다. 이 장치·방법에 의하면, 얻어지는 미세섬유상 셀룰로오스의 치수 균일성, 분산 균일성이 상당히 높은 것이 된다. 이에 반해, 예를 들면, 회전하는 숫돌 사이에서 마쇄하는 그라인더를 사용하면, 셀룰로오스 섬유를 균일하게 미세화하는 것이 어렵고, 경우에 따라서는 일부에 풀리지 않는 섬유 덩어리가 남아버릴 우려가 있다.

[0034] 셀룰로오스 섬유의 해섬에 사용하는 그라인더로는 예를 들면, 마스코 산교 가부시키가이샤의 매스콜로이더 등이 존재한다. 또한, 고압 수류로 미세화하는 장치로는 예를 들면, 가부시키가이샤 스기노 마신의 스타버스트(등록상표)나, 요시다 기카이 고교 가부시키가이샤의 나노베이터＼Nanovater(등록상표) 등이 존재한다. 또한, 셀룰로오스 섬유의 해섬에 사용하는 고속 회전식 호모지나이저로는 엠테크닉사 제품인 크레아믹스-11S 등이 존재한다.

[0035] 본 발명자들은 회전하는 숫돌 사이에서 마쇄하는 방법과 고압 수류로 미세화하는 방법으로, 각각 셀룰로오스 섬유를 해섬하고, 얻어진 각 섬유를 현미경 관찰한 경우에 고압 수류로 미세화하는 방법으로 얻어진 섬유 쪽이 섬유 폭이 균일한 것을 지견하고 있다.

[0036] 고압 수류에 의한 해섬은 셀룰로오스 섬유의 분산액을 증압기로 예를 들면 30㎫ 이상, 바람직하게는 100㎫ 이상, 보다 바람직하게는 150㎫ 이상, 특히 바람직하게는 220㎫ 이상으로 가압하고(고압 조건), 세공 직경 50㎛ 이상의 노즐로부터 분출시키며, 압력 차가 예를 들면 30㎫ 이상, 바람직하게는 80㎫ 이상, 보다 바람직하게는 90㎫ 이상이 되도록 감압하는(감압 조건) 방식으로 실시하면 적합하다. 이 압력 차로 생기는 벽개 현상에 의해 펄프 섬유가 해섬된다. 고압 조건의 압력이 낮은 경우나, 고압 조건으로부터 감압 조건으로의 압력 차가 작은 경우에는 해섬 효율이 낮아지고, 원하는 섬유 폭으로 하기 위해 반복 해섬(노즐로부터 분출)할 필요가 생긴다.

[0037] 고압 수류에 의해 해섬하는 장치로는 고압 호모지나이저를 사용하는 것이 바람직하다. 고압 호모지나이저란 예를 들면 10㎫ 이상, 바람직하게는 100㎫ 이상의 압력으로 셀룰로오스 섬유의 슬러리를 분출하는 능력을 가지는 호모지나이저를 말한다. 셀룰로오스 섬유를 고압 호모지나이저로 처리하면, 셀룰로오스 섬유끼리의 충돌, 압력 차, 마이크로 캐비테이션 등이 작용하고, 셀룰로오스 섬유의 해섬이 효과적으로 발생한다. 따라서, 해섬의 처리 횟수를 줄일 수 있고, 미세섬유상 셀룰로오스의 제조 효율을 높일 수 있다.

[0038] 고압 호모지나이저로는 셀룰로오스 섬유의 슬러리를 일직선 상에서 대향 충돌시키는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 대향 충돌형 고압 호모지나이저(마이크로플루이다이저/MICROFLUIDIZER(등록상표), 습식 제트밀)이다. 이 장치에서는 가압된 셀룰로오스 섬유의 슬러리가 합류부에서 대향 충돌하도록 2개의 상류 측 유로가 형성되어 있다. 또한, 셀룰로오스 섬유의 슬러리는 합류부에서 충돌하고, 충돌한 셀룰로오스 섬유의 슬러리는 하류 측 유로로부터 유출된다. 상류 측 유로에 대하여 하류 측 유로는 수직으로 마련되어 있고, 상류 측 유로와 하류 측 유로에서 T자형 유로가 형성되어 있다. 이와 같은 대향 충돌형 고압 호모지나이저를 이용하면 고압 호모지나이저로부터 부여되는 에너지가 충돌 에너지로 최대한으로 변환되기 때문에, 보다 효율적으로 셀룰로오스 섬유를 해섬할 수 있다.

[0039] 해섬하여 얻어진 미세섬유상 셀룰로오스는 무기 미립자와 혼합하기에 앞서 수계 매체 중에 분산하여 분산액으로 해 둘 수 있다. 수계 매체는 전량이 물인 것이 특히 바람직하다(수용액). 단, 수계 매체는 일부가 물과 상용성을 가지는 다른 액체이어도 된다. 다른 액체로는 예를 들면, 탄소 수 3 이하의 저급 알코올류 등을 사용할 수 있다.

[0040] 본 명세서에서는 셀룰로오스 섬유의 하이드록시기가 치환(변성)되어 인옥소산에스테르기가 도입된 미세섬유상 셀룰로오스를 변성 미세섬유상 셀룰로오스(이하, "변성 CNF"라고도 함)라고 하고, 셀룰로오스 섬유의 하이드록시기가 치환되어 있지 않은 미변성 미세섬유상 셀룰로오스(이하, "미변성 CNF"라고도 함)와 구별하는 경우가 있다. 따라서, 미세섬유상 셀룰로오스는 변성 미세섬유상 셀룰로오스와 미변성 미세섬유상 셀룰로오스를 포함하는 개념이다.

[0041] 본 실시형태의 셀룰로오스 입자를 형성하는 미세섬유상 셀룰로오스는 미변성 미세섬유상 셀룰로오스만으로 이루어지는 것이어도 되고, 변성 미세섬유상 셀룰로오스만으로 이루어지는 것이어도 되며, 미변성 미세섬유상 셀룰로오스와 미변성 미세섬유상 셀룰로오스를 포함하는 것이어도 된다.

[0042] 셀룰로오스 입자가 변성 미세섬유상 셀룰로오스로 형성된 것인 경우는 상기 셀룰로오스 입자를 분산매에 분산시

킨 분산액이 투명색을 띤다. 한편, 셀룰로오스 입자가 미변성 미세섬유상 셀룰로오스로 형성된 것인 경우는 상기 셀룰로오스 입자를 분산매에 분산시킨 분산액이 백색을 띤다. 셀룰로오스 입자를 형성하는 미세섬유상 셀룰로오스에서의 변성 미세섬유상 셀룰로오스와 미변성 미세섬유상 셀룰로오스의 비를 조제함으로써 백색과 투명색 사이의 중간색을 한 분산액을 제조할 수 있다. 이 분산액을 제조하기 위해서는 예를 들면 분산액의 분산질인 셀룰로오스 입자를 제조함에 있어, 셀룰로오스 입자의 원료인 미세섬유상 셀룰로오스로서 변성 미세섬유상 셀룰로오스와 미변성 미세섬유상 셀룰로오스가 서로 섞인 것을 사용하면 된다.

[0043] 셀룰로오스 입자는 원료가 미세섬유상 셀룰로오스가 변성된 것이어도 미변성인 것이어도 백색의 파우더 형상이 된다. 변성 미세섬유상 셀룰로오스는 미변성 미세섬유상 셀룰로오스보다도 평균 섬유 지름이 작으므로, 동일한 질량의 셀룰로오스 입자에서 대비하면, 변성 미세섬유상 셀룰로오스로 형성된 셀룰로오스 입자 쪽이, 미변성 미세섬유상 셀룰로오스로 형성된 셀룰로오스 입자보다도 비표면적이 큰 것이 되는 경향에 있다.

[0044] 원료 펄프의 해섬은 얻어지는 미세섬유상 셀룰로오스의 물성 등이 이하에 나타내는 바와 같은 원하는 값 또는 평가가 되도록 실시하는 것이 바람직하다.

[0045] <평균 섬유 지름>

[0046] 미세섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유 지름(평균 섬유 폭. 단섬유의 직경 평균)의 상한은 1000㎚이며, 바람직하게는 500㎚ 이하, 보다 바람직하게는 100㎚ 이하, 특히 바람직하게는 50㎚ 이하이다. 미세섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유 지름이 1000㎚를 초과하면, 형성된 셀룰로오스 입자가 비표면적이 상대적으로 작은 것, 즉 다공질 형상이 부족한 것이 된다. 미세섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유 지름의 하한은 특별히 제한되지 않는다.

[0047] 미세섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유 지름은 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다.

[0048] 미세섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유 지름의 측정 방법은 다음과 같다.

[0049] 우선, 고형분 농도 0.01~0.1질량%의 미세섬유상 셀룰로오스의 수분산액 100㎖를 테프론(등록상표)제 멤브레인 필터로 여과하고, 에탄올 100㎖로 1회, t-부탄올 20㎖로 3회 용매 치환한다. 다음으로, 동결 건조하고, 오스뮴 코팅하여 시료로 한다. 이 시료에 대해, 구성하는 섬유의 폭에 따라 3,000배~30,000배 중 어느 하나의 배율로 전자현미경 SEM 화상에 의한 관찰을 실시한다. 구체적으로는 관찰 화상에 2개의 대각선을 긋고, 대각선의 교점을 통과하는 직선을 임의로 3개 긋는다. 또한 이 3개의 직선과 교착하는 합계 100개의 섬유의 폭을 육안으로 계측한다. 그리고 계측값의 중위 지름을 평균 섬유 지름으로 한다.

[0050] <평균 섬유 길이>

[0051] 미세섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유 길이(단섬유의 길이 평균)는 예를 들면, 바람직하게는 0.01~1000㎛, 보다 바람직하게는 0.03~500㎛로 하면 된다. 상기 평균 섬유 길이가 1000㎛를 초과하면, 미세섬유상 셀룰로오스의 건조 시에 섬유끼리가 뒤얽히기 쉽고, 유계 분산매에 분산시켰을 때에 풀어지기 어려워진다. 또한, 미세섬유상 셀룰로오스에 다른 물질을 담지시키기 쉬워지고, 상기 다른 물질의 기능성이 갖추어진 셀룰로오스 입자가 된다. 상기 평균 섬유 길이가 0.01㎛ 미만이면 뒤얽힘이 부족한 셀룰로오스 입자가 된다.

[0052] 평균 섬유 길이는 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등으로 임의로 조정 가능하다.

[0053] 미세섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유 길이의 측정 방법은 평균 섬유 지름의 경우와 동일하게 하여, 각 섬유의 길이를 육안으로 계측한다. 계측값의 중위 길이를 평균 섬유 길이로 한다.

[0054] <축비>

[0055] 미세섬유상 셀룰로오스의 축비(평균 섬유 길이/평균 섬유 폭)는 바람직하게는 10~1,000,000, 보다 바람직하게는 30~500,000, 특히 바람직하게는 50~100,000이다. 미세섬유상 셀룰로오스의 축비가 10 미만이면 셀룰로오스 분은 거의 입자 형상이므로, 셀룰로오스 입자를 형성하기 어려워진다. 한편, 축비가 1,000,000를 초과하면 섬유 상호의 뒤얽힘 정도가 크고, 셀룰로오스 입자가 원하는 평균 입자경이 되기 어려워진다.

[0056] <결정화도>

[0057] 미세섬유상 셀룰로오스의 결정화도는 하한이 50 이상이면 되고, 보다 바람직하게는 60 이상, 특히 바람직하게는 70 이상이며, 상한이 100 이하이면 되고, 보다 바람직하게는 95 이하, 특히 바람직하게는 90 이하이다. 동일 결정화도가 50 미만이면, 건조 시의 온도 변화 등의 영향에 의해 섬유의 뒤얽힘이 약해지고, 다른 물질의 유지력

이 약해지며, 원하는 입자경의 셀룰로오스 입자를 형성하기 어렵다.

[0058] 결정화도는 JIS-K0131(1996)의 "X선 회절 분석 통칙"에 준거하여, X선 회절법에 의해 측정한 값이다. 한편, 미세섬유상 셀룰로오스는 비정질 부분과 결정질 부분을 가지고 있고, 결정화도는 미세섬유상 셀룰로오스 전체에서의 결정질 부분의 비율을 의미한다.

[0059] <유사 입도분포>

[0060] 미세섬유상 셀룰로오스의 유사 입도분포 곡선에서의 피크값은 1개의 피크인 것이 바람직하다. 1개의 피크인 경우, 미세섬유상 셀룰로오스의 섬유 길이 및 섬유 지름의 균일성이 높고, 셀룰로오스 입자를 제조할 때에 미세섬유상 셀룰로오스 상호의 뒤얽힘이 용이하게 발생하므로, 제조된 셀룰로오스 입자를 재분산시켜도 풀어지기 어려운 것이 된다. 또한, 입자경의 불균일이 작은 셀룰로오스 입자가 된다. 무기 미립자가 담지된 셀룰로오스 입자의 형태이면, 셀룰로오스 입자를 화장료의 한 성분으로서 배합했을 때에, 셀룰로오스 입자가 화장료 중에서 충분히 분산된 상태가 된다.

[0061] 미세섬유상 셀룰로오스의 피크값은 ISO-13320(2009)에 준거하여 측정한다. 보다 상세하게는 입도분포 측정 장치(가부시키가이샤 세이신 기교의 레이저 회절·산란식 입도분포 측정기)를 사용하여 미세섬유상 셀룰로오스의 수분산액에서의 체적 기준 입도분포를 조사한다. 그리고 이 분포로부터 미세섬유상 셀룰로오스의 최빈 지름을 측정한다. 이 최빈 지름을 피크값으로 한다. 미세섬유상 셀룰로오스는 수분산 상태로 레이저 회절법에 의해 측정되는 유사 입도분포 곡선에서 단일 피크를 가지는 것이 바람직하다. 이와 같이, 1개의 피크를 가지는 미세섬유상 셀룰로오스는 충분한 미세화가 진행되어 있고, 미세섬유상 셀룰로오스로서의 양호한 물성을 발휘할 수 있어, 바람직하다. 한편, 상기 단일 피크가 되는 미세섬유상 셀룰로오스 입경의 유사 입도분포의 피크값은 예를 들면 300㎛ 이하인 것이 바람직하고, 200㎛ 이하인 것이 보다 바람직하며, 100㎛ 이하인 것이 특히 바람직하다. 피크값이 300㎛를 초과하면, 상대적으로 큰 섬유가 많고, 셀룰로오스 입자의 입자경의 불균일이 크며, 셀룰로오스 입자 형상이 불균일해지기 쉽다.

[0062] 미세섬유상 셀룰로오스의 입경에서의 피크값, 및 유사 입도분포의 중위 지름은 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등에 의해 조정할 수 있다.

[0063] <보수도>

[0064] 미세섬유상 셀룰로오스의 보수도는 특별히 한정되지 않지만 예를 들면 미변성의 미세섬유상 셀룰로오스이면 500% 이하, 보다 바람직하게는 100~500%이다. 동일 보수도가 500%를 상회하면, 미세섬유상 셀룰로오스 자체의 보수력이 높고 탈수성이 부족하므로, 건조 과정을 거쳐 제조했다고 해도, 건조 시간이 길어져 생산성이 나빠진다. 미세섬유상 셀룰로오스의 보수도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 100% 이상이면 미세섬유상 셀룰로오스끼리의 결합력이 작용하고, 다공질 입자의 형상을 유지하기 쉽다.

[0065] 미세섬유상 셀룰로오스의 보수도는 예를 들면, 원료 펄프의 선정, 전처리, 해섬 등으로 임의로 조정 가능하다.

[0066] 미세섬유상 셀룰로오스의 보수도는 JAPAN TAPPI No.26(2000)에 준거하여 측정한 값이다.

[0067] <펄프 점도>

[0068] 해섬한 미세섬유상 셀룰로오스의 펄프 점도는 1~10cps, 보다 바람직하게는 2~9cps, 특히 바람직하게는 3~8cps이다. 펄프 점도는 셀룰로오스를 구리에틸렌디아민액에 용해시킨 후의 용해액의 점도이며, 펄프 점도가 클수록 셀룰로오스의 중합도가 큰 것을 나타내고 있고, 섬유 그 자체의 강함에도 영향을 준다.

[0069] <첨가제>

[0070] 건조 과정을 거쳐 제조한 셀룰로오스 입자의 용매에 대한 분산성의 향상을 위해 첨가제를 추가할 수 있다. 첨가제는 동결하기 전의 미세섬유상 셀룰로오스에 추가할 수 있고, 균일해지도록 혼합하면 된다. 첨가제로서, 다가알코올, 다당류, 수용성 고분자로 이루어지는 군에서 1종 또는 2종 이상 선택한 것을 사용할 수 있다. 첨가제의 배합비(=첨가제:미세섬유상 셀룰로오스)는 고형분 기준으로 1:99~50:50, 바람직하게는 50:50으로 하면 된다. 미세섬유상 셀룰로오스에 대한 첨가제의 배합비가 많으면, 끈적임이 있는 건조물(셀룰로오스 입자)가 되고, 본 발명의 셀룰로오스 입자의 경량감이 상실되며, 핸들링성이 악화된다. 한편으로 동일 배합비가 지나치게 적으면, 대상의 용매에 대한 분산 효과가 악화될 가능성도 있다.

[0071] 첨가제로서 다가 알코올로는 글리세린, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 펜탄디올, 디프로필렌글리콜, 헥산디올, 헵탄디올 등을 사용할 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 특히 글리세린이 증점성, 복합 입자의 분산성

의 관점에서 바람직하다.

[0072] 다당류로는 퀸스시드, 비검, 크탄산검, 히알루론산염 등을 사용할 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 특히 히알루론산염 등이 증점성, 셀룰로오스 입자의 분산성의 관점에서 바람직하다.

[0073] 수용성 고분자로는 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 카르복시비닐폴리머, 폴리에틸렌글리콜을 예시할 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 특히 폴리비닐피롤리돈이 증점성, 셀룰로오스 입자의 분산성의 관점에서 바람직하다.

[0074] <무기 미립자>

[0075] 셀룰로오스 입자에는 무기 미립자가 함유되어 있어도 된다. 무기 미립자는 다양한 기능을 셀룰로오스 입자에 부여할 수 있는데, 예를 들면 금속계 무기 미립자이면 입사광을 난반사하는 작용이 있으므로, 무기 미립자를 셀룰로오스 입자에 함유시킴으로써 셀룰로오스 입자에 광을 난반사하는 효과를 부여할 수 있다. 예를 들면, 무기 미립자를 포함하는 셀룰로오스 입자를 화장료의 한 성분으로 함으로써, 태양광의 투과 억제 효과를 갖춘 화장료로 할 수 있다. 태양광의 투과 억제 효과를 갖춘 화장료를 피부에 도포함으로써, 선탠 차단 효과가 발휘된다.

[0076] 셀룰로오스 입자에서 차지하는 무기 미립자의 함유율은 상한을 50질량%로 하면 되고, 바람직하게는 45질량% 이하이며, 하한을 0질량%로 하면 되고, 바람직하게는 5질량% 이상이다. 동일 함율량이 50질량%를 초과하면, 미세섬유상 셀룰로오스에 대한 무기 미립자의 비율이 크고, 셀룰로오스 입자의 비중이 크며, 분산매에 대한 높은 재분산성이 손상될 우려가 있다. 한편, 동일 함유율이 5질량% 이상이면, 태양광의 투과 억제 효과가 충분히 발휘된다.

[0077] 무기 미립자의 1차 입자경은 상한을 10㎛로 하면 되고, 바람직하게는 5㎛ 이하, 더 바람직하게는 1㎛ 이하이면 된다. 무기 미립자의 1차 입자경이 10㎛를 상회하면, 무기 미립자가 미세섬유상 셀룰로오스에 의해 담지되기 어려워진다. 또한, 셀룰로오스 입자로서의 표면적이 충분히 큰 것이 되지 않는다. 무기 미립자는 하한에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 1㎚이면 되고, 바람직하게는 2㎚ 이상, 더 바람직하게는 3㎚ 이상이면 된다. 무기 미립자의 1차 입자경이 1㎚ 이상이면 무기 미립자를 미세섬유상 셀룰로오스의 슬러리에 섞었을 때에, 무기 미립자가 분산되어 미세섬유상 셀룰로오스에 엉겨 붙기 쉽다.

[0078] 무기 미립자의 1차 입자경의 측정 방법은 전자현미경 관찰에 의해 실시할 수 있고, 얻어진 입자경의 평균값을 측정값으로 한다.

[0079] 무기 미립자는 그대로도 물론 사용할 수 있지만, 친수 처리하면 미세섬유상 셀룰로오스의 수분산액에 순치되기 쉬워지므로 바람직하다. 친수 처리에 사용하는 표면 처리제는 무기 미립자의 표면 활성을 억제시키고, 무기 미립자의 분산성을 향상시키며, 또한 투명성이나 마찰을 향상시키는 효과를 가진다. 무기 미립자의 표면 처리제로는 미세섬유상 셀룰로오스의 수분산액에 분산 가능한 처리제이면 특별히 한정되지 않지만, 무수 규산, 함수 규산을 포함하는 것이 바람직하다.

[0080] 무기 미립자는 특별히 한정되지 않고 공지의 무기 미립자를 사용할 수 있는데, 예를 들면, 티탄산바륨, 티탄산지르콘산납, 탄화규소, 질화규소, 질화알루미늄, 알루미나, 지르코니아, 지르콘, 산화티탄, 산화아연, 산화철, 산화세륨 등을 들 수 있다. 이들 분말과 미세섬유상 셀룰로오스를 가지는 셀룰로오스 입자는 액체에 대한 재분산성이 뛰어난 것이 되어 바람직하다. 태양광의 투과 억제의 관점에서는 예를 들면, 산화티탄, 산화아연, 산화철, 산화세륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 사용할 수 있다. 특히 무기 미립자가 산화티탄인 경우는 루틸형이면 화장료 조성물에서의 태양광의 투과 억제가 향상되므로 바람직하다.

[0081] 셀룰로오스 입자에 포함시킬 수 있는 무기 미립자의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 구 형상, 봉 형상, 바늘 형상, 방추 형상, 판 형상, 다각형상 등으로 할 수 있다.

[0082] 무기 미립자는 셀룰로오스 입자에서의 미세섬유상 셀룰로오스의 표면에 부착되어 있어도 되고, 미세섬유상 셀룰로오스에 내포되어 있어도 된다. 무기 미립자가 미세섬유상 셀룰로오스에 내포되어 있으면, 셀룰로오스 입자가 무기 미립자를 표면뿐만 아니라 내부에도 담지할 수 있고, 다양한 각도로부터의 태양광의 조사(照射)에 대하여 투과 억제가 뛰어난 것이 된다. 여기서 내포란, 무기 미립자의 표면의 일부가 미세섬유상 셀룰로오스로 덮여 있는 상태나, 외방으로부터 셀룰로오스 입자를 관찰했을 때에 무기 미립자가 미세섬유상 셀룰로오스에 의해 덮여서 관찰할 수 없는 상태라고 할 수 있다.

[0083] 무기 미립자는 동결하기 전의 미세섬유상 셀룰로오스에 첨가할 수 있고, 균일해지도록 혼합하면 된다.

[0084] (셀룰로오스 입자)

[0085] 본 실시형태의 셀룰로오스 입자는 미세섬유상 셀룰로오스가 건조되어 형성된 것이지만, 미시적으로 보면 미세섬유상 셀룰로오스가 단체(單體)인 채로 건조되어 응집(비유해서 말하면, 1개의 실이 실 내에서 뒤얽히는 것)되어 형성된 것도 있으면, 미세섬유상 셀룰로오스가 복수, 건조 시에 응집되어 응집 덩어리가 된 것도 있다. 미세섬유상 셀룰로오스가 구성 단위인 셀룰로오스에 하이드록시기(OH기) 및 수소기(H기)를 가지므로, 미세섬유상 셀룰로오스를 가지는 셀룰로오스 입자도 하이드록시기 및 수소기를 가진다. 하이드록시기나 수소기가 다른 하이드록시기나 수소기와 수소 결합함으로써 미세섬유상 셀룰로오스가 동일 셀룰로오스 내부에서 또는 서로 수소 결합하여 응집되어, 셀룰로오스 입자가 형성된다. 셀룰로오스 입자를 수계 매체에 섞으면, 가수분해 등을 하여 수소 결합이 풀어지고, 셀룰로오스의 응집이 약해져서 셀룰로오스 입자나 풀어진 미세섬유상 셀룰로오스가 수계 매체에 분산되게 된다. 한편, 수계 매체가 아닌 유계 매체에 셀룰로오스 입자를 섞은 경우는 다음과 같이 된다고 추측된다. 유계 매체는 소수성(疎水性)이므로, 셀룰로오스 입자의 응집이 풀어지는 방향으로의 반응은 일어나기 어렵다. 그 때문에, 유계 매체 내에서 셀룰로오스 입자가 분산되고, 그 상태가 유지되기 위해서는 부피 밀도가 소정의 범위에 있는 것이 바람직하다. 셀룰로오스 입자의 부피 밀도가 소정 범위이면, 셀룰로오스 입자가 자중에 의해 압밀을 받기 어려워, 침강이 되기 어려운 것이 된다.

[0086] 본 실시형태에 따른 셀룰로오스 입자는 미세섬유상 셀룰로오스를 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 70질량% 이상 가지는 것이며, 상한은 100질량% 가지는 것이어도 된다. 셀룰로오스 입자에서 차지하는 미세섬유상 셀룰로오스의 질량 백분율이 50질량%를 하회하면, 본 발명의 셀룰로오스 입자의 원하는 부피 밀도, 비표면적이 얻어지지 않게 될 우려가 있다.

[0087] <평균 입자경>

[0088] 또한, 본 실시형태에 따른 셀룰로오스 입자는 바람직하게는 평균 입자경이 0.1~1000㎛의 범위, 보다 바람직하게는 평균 입자경이 0.1~700㎛의 범위, 더 바람직하게는 평균 입자경이 0.1~500㎛의 범위로 되는 것이다. 상기 평균 입자경이 상기 범위 미만이어도 본 발명의 효과를 발휘하지만, 취급 용이함의 점에서는 상기 범위의 하한 이상의 평균 입자경인 것이 바람직하다. 한편, 상기 평균 입자경이 상기 범위를 초과하면, 셀룰로오스 입자를 충진시키거나 분산매에 분산시켰을 때에, 입자 간에 형성되는 공극이 커지고, 원하는 농도로 조정하기 어려워진다.

[0089] 셀룰로오스 입자의 입자경의 표준 편차가 바람직하게는 1~400㎛, 보다 바람직하게는 1~300㎛, 특히 바람직하게는 2~200㎛이다.

[0090] 본 실시형태의 셀룰로오스 입자는 대소 다양한 입자경을 가지는 것이 특징적이다. 구체적으로는 셀룰로오스 입자(또는 셀룰로오스 입자군)의 입자경의 넓어짐이 큰, 즉, 입자경의 분산 계수가 큰 것으로 되어 있다. 한편, 상기 셀룰로오스 입자는 진구도가 뛰어난 것이 아니라 각각이 요철을 가지며, 다공질 형상이고, 다른 형상을 하고 있다. 그 때문에, 예를 들면, 체 등을 이용하여 큰 것과 작은 것으로 의도적으로 나누는 것이 어려운 경우가 있다.

[0091] 셀룰로오스 입자의 평균 입자경, 메디안 지름, 누계 10% 지름, 및 누계 90%는 ISO-13320(2009)에 준거한 측정 장치, 구체적으로는 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치(입도 분포) "LA-960V2"를 이용하여 셀룰로오스 입자에 부착된 수분을 날리지 않고 건식 방법으로 측정을 한 수치이다.

[0092] <비표면적>

[0093] 셀룰로오스 입자의 비표면적은 바람직하게는 20㎡/g 이상, 보다 바람직하게는 30㎡/g 이상, 더 바람직하게는 40㎡/g 이상이며, 동일 비표면적의 상한은 특별히 제한되지 않지만 5000㎡/g이다. 동일 비표면적이 20㎡/g을 하회하면, 무기 미립자를 셀룰로오스 입자에 담지시키고자 했을 때에, 담지할 수 있는 무기 미립자의 양이 적어 무기 미립자의 성능이 발휘되지 않을 우려가 있다. 한편 동일 비표면적이 5000㎡/g을 상회하는 것은 입자의 경량화의 점, 또한 재분산성에 있어서는 바람직하지만 그 제조가 상당히 어렵다.

[0094] 비표면적은 BET법에 의해 측정했다. 구체적으로는 측정기로 퀀터크롬 · 인스트루먼트사 제품 NOVA4200e를 이용하여, 질소 가스에 의한 흡착법에 의해 측정했다. 준거하는 시험 방법은 JISZ8830:2013이다.

[0095] <수분율>

[0096] 셀룰로오스 입자의 수분율은 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 40%, 더 바람직하게는 30% 이하이다. 동일 수분율이 30%를 초과하는 셀룰로오스 입자는 많은 수분이 포함되고, 유계 분산매에 섞어서 분산시켜도 분

산 상태가 유지되지 않는 경우가 있다.

[0097] <부피 밀도>

[0098] 본 실시형태에 따른 셀룰로오스 입자는 바람직하게는 다짐 부피 밀도가 0.1~200㎎/㎤, 보다 바람직하게는 다짐 부피 밀도가 0.1~150㎎/㎤, 더 바람직하게는 다짐 부피 밀도가 0.1~100㎎/㎤의 범위로 되는 것이다. 상기 다짐 부피 밀도가 200㎎/㎤를 초과하는 셀룰로오스 입자는 섬유끼리가 강고하게 뒤얽힌 응집체로 되어 있고, 분산성이 부족한 것이 된다. 또한, 분산매에 분산시켰다고 해도 자중에 의해 점차적으로 침강하기 시작하는 경우가 있어 분산성이 뛰어난 것이라고는 할 수 없다. 상기 다짐 부피 밀도가 0.1㎎/㎤ 미만인 셀룰로오스 입자는 공기 중에서 분체가 붕괴되기 쉽고 핸들링성이 부족하다.

[0099] 한편, 본 실시형태에 따른 셀룰로오스 입자의 이완 부피 밀도(ゆるめ嵩密度; loose bulk density)와 다짐 부피 밀도, 압축도 사이에는 다음의 관계식 [수학식 1]이 성립한다.

[0100] [수학식 1]

[0101] (압축도(%))=((다짐 부피 밀도)-(이완 부피 밀도))/(다짐 부피 밀도)×100

[0102] 다짐 부피 밀도 및 이완 부피 밀도는 Carr의 유동성 지수의 산출에 이용되는 항목 중 하나이며, ASTM D6393-99 압축도 측정 방법에 준거하여 측정했다. 측정은 "다기능형 분체 물성 측정기 멀티테스터 MT-02"(가부시키가이샤 세이신 기교 제품)이다.

[0103] <압축도>

[0104] 셀룰로오스 입자의 압축도에 대해서는 압축도가 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 40% 이하, 더 바람직하게는 30%이면 된다. 본 실시형태의 셀룰로오스 입자는 상대적으로 경량이기 때문에, 이완 부피 밀도의 측정 후에 다짐 부피 밀도를 측정하기 위해 실시하는 압축 조작을 실시하는 과정에서 공극이 해소될(즉, 셀룰로오스 입자 간에 형성되는 공극의 해소에 의해 용기 내에서 셀룰로오스 입자가 서로 밀접하게 충진될)뿐이며, 셀룰로오스 입자 자체의 밀도 변화가 작아, 입자 형상의 붕괴가 일어나기 어렵다. 또한, 셀룰로오스 입자가 진구도가 뛰어난 구형이 아니고, (표현을 하는 것이 어려우나) 요철이 있는 입체(粒體), 다공질인 입체이므로, 용기에 충진하면 대소 다양한 형상의 공극이 다수 생긴다. 상기 압축도가 50%를 초과하면 입자 간의 공극을 메우는 것 외, 셀룰로오스 입자의 붕괴가 시사되기 때문에, 입자의 경량감이 상실될 우려가 있다. 한편, 핫 드라이에 의해 제조된 셀룰로오스 입자이면, 섬유끼리가 강고하게 응집되어 형성된 중실한 입자로 되어 있기 때문에, 입자 간의 공극을 메울뿐이며, 입자의 붕괴 그 자체가 적다. 한편, 셀룰로오스 입자 간에 형성되는 공극이란, 개념적으로는 단위 격자에 충진된 원자 간에 형성되는 공극을 떠올리면 알기 쉽다. 한편, 셀룰로오스 입자의 압축도의 하한은 특별히 제한되지 않는데(즉 0%), 상기의 공극이 근소하게 발생하는 것을 고려하면 예를 들면 1% 이상이어도 된다.

[0105] (제조)

[0106] 셀룰로오스 입자는 셀룰로오스 나노파이버 원료로서 동결 건조하는 수법이나 감압 건조하는 수법, 가열 건조하는 수법, 분무 건조하는 수법, 그 밖에 본 실시형태의 셀룰로오스 입자의 건조 방법인 분무식 동결·감압 건조에 의한 수법에 의해 제조할 수 있지만, 특히 분무식 동결·감압 건조에 의한 수법을 사용하면, 다공질의 셀룰로오스 입자를 제조할 수 있어 바람직하다. 다공질이면, 셀룰로오스 입자에 형성되는 다수의 구멍에 다른 물질을 담지시키거나 또는 큰 표면적을 이용할 수 있다. 그렇게 함으로써, 셀룰로오스에는 없는 성질을 셀룰로오스 입자에 부여할 수 있다.

[0107] 본 발명에 따른 셀룰로오스 입자는 동결 건조 처리로 제조할 수 있는데, 예를 들면 도 1에 나타내지는 분무식 동결 조립 장치(1)이면 상대적으로 비중이 작은 입자를 제조할 수 있어 바람직하다. 분무식 동결 조립 장치(1)는 동결 조립조(8)와, 상기 동결 조립조(8)의 상부에 원료(M)를 분무하는 분무 기구부(7)와, 상기 동결 조립조(8)의 하방에 구비되고 동결된 셀룰로오스 입자를 건조하는 건조부(6)를 구비한다. 동결 조립조(8)에 분무된 원료(M)는 동결 조립조(8)로 순식간에 동결되어, 동결체(P)가 된다. 동결체(P)는 건조부(6)에 자연 낙하하여 저류된다. 건조부(6)는 동결 조립조(8)와 분리 가능하게 접속되고, 동결체(P)가 저류된 단계에서 동결 조립조(8)로부터 분리되며, 밀폐되어 동결체(P)를 건조하여 셀룰로오스 입자를 얻을 수 있는 것이다.

[0108] 원료(M)로는 미세섬유상 셀룰로오스의 슬러리나 분산액을 예시할 수 있다. 원료(M)에 사용되는 미세섬유상 셀룰로오스로는 1개의 군으로 이루어지는 미세섬유상 셀룰로오스이어도 되는데, 2개의 군으로 이루어지는 미세섬유상 셀룰로오스를 조합한 것으로 해도 된다. 2개의 군으로 이루어지는 미세섬유상 셀룰로오스를 조합한 것으로

하는 경우는 평균 입자경(R)이 11~1000㎚인 미세섬유상 셀룰로오스 군(C1)과, 평균 입자경(R)이 1~10㎚인 미세섬유상 셀룰로오스 군(C2)을 1:99~99:1의 혼합비로 혼합한 것으로 해도 된다.

[0109] 분무 기구부(7)는 원료(M)가 공급되는 원료 유로와, 압축 가스(A)가 공급되는 압축 가스 유로와, 공급된 원료(M)와 압축 가스(A)가 서로 섞인 혼합 유체를 동결 조립조(8) 내에 분무하는 노즐(5)(2류체 노즐이라고도 함)을 가지는 것이다. 노즐(5)의 형태로는 3류체식, 4류체식, 가압식, 초음파식, 원심 분무식을 예시할 수 있다.

[0110] 원료 유로는 기단(基端)이 원료(M)을 저류하는 원료 탱크에 접속되고, 원료 유로에 구비되는 펌프에 의해 원료(M)가 원료 탱크로부터 노즐(5)로 흐르는 기구로 되어 있다. 압축 가스 유로는 기단이 컴프레서, 봄베 등의 압축 가스 공급 장치에 접속되고, 압축 가스 공급 장치를 기동시킴으로써 압축 가스가 노즐(5)로 흘러 드는 기구로 되어 있다. 압축 가스로는 공기, 질소, 희가스를 예시할 수 있다.

[0111] 원료(M)에는 미세섬유상 셀룰로오스 외에, 첨가제, 무기 미립자가 포함되어 있어도 되고, 이 외에 가소제가 포함되어 있어도 된다. 가소제로는 프탈산에스테르, 구연산에스테르 등을 들 수 있다.

[0112] 동결 조립조(8)는 3조로 구성되고, 구체적으로는 상하 방향을 축심으로 하고, 축심을 동일하게 하여 동심원 형상으로 배치되는, 지름이 다른 3개의 원통을 구비하는 것이다. 이들 3개의 원통이 내측으로부터 순서대로 내조벽(2), 중조벽(3), 외조벽(4)이 되고, 내조벽(2)으로 둘러싸인 내측 조가 원료(M)를 동결하는 동결조(12), 내조벽(2)과 중조벽(3)으로 둘러싸인 바닥이 있는 중층이 냉각 매체가 충진된 냉각 매체 충진조(13), 외조벽(4)과 중조벽(3)으로 둘러싸인 바닥이 있는 외측 조가 조 내의 온도를 일정하게 유지하기 위한 진공 단열조(14)로 되어 있다. 동결조(12)는 내조벽(2)의 하단이 건조부(6)의 상단에 형성되는 플랜지부(4a)와 탈착 가능하게 접속되는 형태로 하면 된다.

[0113] 동결조(12)는 천면(天面) 근방에 마련된 노즐(5)로부터 분무된 원료(M)를 동결하여 동결체(P)를 형성하는 것이다. 동결조(12)는 냉각 매체 충진조(13)로부터 공급되는 냉각 매체에 의해 온도가 -10℃~-200℃로 되어 있으면 된다.

[0114] 냉각 매체 충진조(13)에는 동결조(12)를 냉각하기 위한 냉각 매체가 충진된다. 냉각 매체로는 예를 들면, 액체 질소, 액체 아르곤, 액체 헬륨, 드라이 아이스 등을 사용할 수 있다.

[0115] 진공 단열조(14)는 중조벽(2)과 외조벽(4)으로 둘러싸이고, 중조벽(2)의 상단과 외조벽(4)의 상단이 닫히며, 중조벽(2)의 하단과 외조벽(4)의 하단이 닫히고, 외부에서 진공 단열조(14) 내에 유체가 유입되지 않는 구조로 되어 있으며, 진공 상태로 유지되고, 냉각 매체 충진조(13)에 충진된 냉각 매체와 외기의 열 전달이 발생하기 어려운 것으로 되어 있다.

[0116] 냉각 매체 충진조(13)는 외부로부터 냉각 매체 충진조 내에 연장되는 냉각 매체 공급관(15)을 가지며, 냉각 매체(N)가 냉각 매체 충진조(13) 내에 공급되도록 구성되고, 및 냉각 매체 충진조(13) 내의 냉각 매체(N)가 기화된 냉각 매체 가스를 동결조(12)에 도입하는 냉각 매체 도입관(16)을 가지며, 냉각 매체 가스가 동결조(12)에 도입되도록 구성된다.

[0117] 동결 조립조(8) 내에서 형성된 동결체(P)는 상기 동결 조립조(8)에 대하여 탈착이 자유롭게 마련된 건조부(6)에 저류된다. 건조부(6)에 소정량의 동결체(P)가 저류된 후, 동결 조립조(8)로부터 건조부(6)를 분리하고, 밀폐 후, 동결 건조를 실시함으로써 셀룰로오스 입자를 얻을 수 있다. 이하에, 본 실시형태에 따른 건조기(100)의 구성에 대해 설명한다.

[0118] 건조기(100)는 건조부(6)과 진공배기 기구를 가진다. 건조부(6)는 상하 방향을 축심으로 하는 원통 형상의 벽과 그 벽에 연속하는 바닥을 가지는 형태로 할 수 있다. 원통 형상의 벽에는 개폐 가능한 배기부(도시하지 않음)를 마련할 수 있고, 상기 배기부로부터 건조부(6) 내의 가스를 배기 가스(D)로서 배기할 수 있는 구성으로 되어 있다. 원통 형상의 벽의 상단 가장자리는 플랜지부(4a)로 되어 있고, 동결 조립조(8)의 하단 가장자리와 탈착 가능하게 접속되어 있다. 동결 조립조(8)에서 생성한 동결체(P)가 건조부(6)로 낙하한 후에 건조부(6)를 동결 조립조(8)로부터 떼어내고 상기 플랜지부(4a)에 상측 뚜껑을 씌우고 밀폐시켜 동결체(P)를 동결 건조한다.

[0119] 동결체(P)의 건조 처리는 다음과 같이 실시할 수 있다. 건조부(6)에는 진공 배기용 가스 배관(21)의 기단을 접속할 수 있게 구성되고, 가스 배관(21)에 흡인된 가스는 가스 배관(21)의 선단에 접속되는 냉각 트랩(22)으로 이끌려서 일부가 농축되고 농축 액체 또는 농축 고체로서 분리되며, 잔부 가스가 냉각 트랩(22)에 접속되는 가스 배관(23)의 타단(他端)에 마련된 진공 펌프(24)에 의해 흡인된다. 건조부(6)를 밀폐한 상태에서 진공 펌프(24)가 기동하면, 건조부(6) 내의 기압이 저하됨과 함께, 동결체(P)에 포함되는 승화 가능 또는 기화 가능한 물

질(예를 들면, 원료(M)가 물과 미세섬유상 셀룰로오스로 이루어지는 분산액인 경우는 물)이 승화 또는 기화되어 진공 펌프(24)에 흡인되고, 잔분이 셀룰로오스 입자가 된다. 건조 처리를 실시하는 과정에서는 동결체(P)가 서로 응집되지 않도록, 및 각각의 동결체(P)를 불균일성 없이 건조시키기 위해 건조부(6)를 요동 또는 진동시키면 된다. 건조부(6)의 진동이나 요동은 수동으로 실시해도 되고, 진동 기구나 요동 기구를 마련하여 하는 것으로 해도 된다. 진동시키는 경우는 예를 들면 대략 원형상으로 형성되는 플랜지부에서의 직경의 양단 부분(도 1의 부호 4a와 4a의 부분)을 파지하여 좌우로 흔드는 수법으로 할 수 있고, 요동시키는 경우는 예를 들면 상기 직경을 회전축으로 하여 우회전과 좌회전을 교대로 반복하여 회동하는 수법으로 할 수 있다. 우회전 또는 좌회전으로의 피봇 각도는 특별히 한정되지 않지만 30° ~100° 로 하면, 건조부(6) 내의 동결체(P)가 흔들어지므로 좋다. 건조 처리에서는 요동 또는 진동시키는 것은 필수가 아니고, 동결체(P)가 정지된 상태로 진공 건조해도 된다. 일률적으로 말할 수는 없지만, 건조 시에 요동 또는 진동한 쪽이, 생성되는 셀룰로오스 입자의 부피 밀도가 상대적으로 높아지는 경우가 있다.

[0120] 다른 실시형태의 건조기(200)를 도 11, 12를 참조하면서 설명한다. 상기에 설명한 도 1의 건조기(100)와의 차이는 건조부(6)를 요동시키기 위한 축심(30)을 구비하고 있는 점이다. 축심(30)에 요동 기구를 구비함으로써 건조부(6)를, 축심(30)을 중심으로 예를 들면, 도 12의 지면을 향해 우회전 또는 좌회전으로 100° 회전시킬 수 있다.

[0121] 상기 제조 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 입자(11, 12)를 도 2~도 5에 나타냈다. 도 2 및 도 3에 나타낸 셀룰로오스 입자(11)은 미변성 미세섬유상 셀룰로오스(엘렉스(등록상표)-S) 2질량% 수분산액을 원료로서 분무식 동결 조립 장치(1)를 이용하여 제조한 것이다. 셀룰로오스 입자(11)에는 다수의 구멍(11a)이 확인되고, 셀룰로오스 입자(11)가 다공질 구조인 것을 알 수 있다. 도 4 및 도 5에 나타낸 셀룰로오스 입자(11)는 변성 미세섬유상 셀룰로오스(ELLEX(등록상표)-스타) 2질량% 수분산액을 원료로서 분무식 동결 조립 장치(1)를 이용하여 제조한 것이다. 셀룰로오스 입자(12)에는 다수의 구멍(12a)이 확인되었다. 건조 처리는 진공건조기(도쿄 리카키카이 가부시키가이샤 제품 "EYELA FDU-2110")에 넣어서 정치(靜置)한 채 진공 건조하는 처리로 했다. 한편, 동결 조립조(8)로는 프리스(PRECI)사 "동결 조립 챔버 CS30"을 예시할 수 있고, 건조기(200)로는 프리스사 제품, 프리스사 배럴 동결 건조 유닛 "TFD-10"을 예시할 수 있다.

[0122] (셀룰로오스 입자 분산액)

[0123] 셀룰로오스 입자는 유계 매체에 분산시켜서 셀룰로오스 입자 분산액으로 할 수 있다. 유계 매체로는 예를 들면 0~40℃에서 유동성이 있는 유분, 즉 액상 유분(액체, 젤, 고용(固溶)체, 거품, 크림 상태 등)이면 특별히 한정되지 않는다. 유분은 예를 들면 탄소 수 C15 이상의 탄화수소, 탄소 수 C12 이상의 지방산, 탄소 수 C6 이상의 알코올, 및 디메틸실리콘에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 사용할 수 있다. 예를 들면, 호호바유, 마카다미아 너트유, 아보카도유, 달맞이꽃유, 밍크유, 유채씨유, 피마자유, 해바라기유, 옥수수유, 카카오유, 야자유, 쌀겨유, 올리브유, 아몬드유, 참깨유, 잇꽃유, 대두유, 동백유, 퍼식유, 피마자유, 밍크유, 면실유, 목랍, 팜유, 팜핵유, 난황유, 라놀린, 스쿠알렌 등의 천연 동식물 유지류; 합성 트리글리세라이드, 스쿠알렌, 유동 파라핀, 바셀린, 세레신, 마이크로크리스탈린왁스, 이소파라핀 등의 탄화수소류; 카르나우바랍, 파라핀 왁스, 경랍, 밀랍, 칸데릴라 왁스, 라놀린 등의 왁스류; 세타놀, 스테아릴알코올, 라우릴알코올, 세토스테아릴알코올, 올레일알코올, 베헤닐알코올, 라놀린알코올, 수소첨가 라놀린알코올, 헥실데카놀, 옥틸도데카놀 등의 고급 알코올류, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 베헤닌산, 이소스테아르산, 올레산, 리놀렌산, 리놀산, 옥시스테아르산, 운데실렌산, 라놀린 지방산, 경질 라놀린 지방산, 연질 라놀린 지방산 등의 고급 지방산류; 콜레스테릴-옥틸도데실-베헤닐 등의 콜레스테롤 및 그의 유도체; 이소프로필미리스트산, 이소프로필팔미트산, 이소프로필스테아르산, 2에틸헥산산글리세롤, 부틸스테아르산 등의 에스테르류; 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌펜타에리트리톨에테르, 폴리옥시프로필렌부틸에테르, 리놀산에틸 등의 극성 오일; 기타 아미노 변성 실리콘, 에폭시 변성 실리콘, 카르복실 변성 실리콘, 카르비놀 변성 실리콘, 메타크릴 변성 실리콘, 메르캅토 변성 실리콘, 페놀 변성 실리콘, 편말단 반응성 실리콘, 이종 관능기 변성 실리콘, 폴리에테르 변성 실리콘, 메틸스티릴 변성 실리콘, 알킬 변성 실리콘, 고급 지방산 에스테르 변성 실리콘, 친수성 특수 변성 실리콘, 고급 알콕시 변성 실리콘, 고급 지방산 함유 실리콘, 불소 변성 실리콘 등, 보다 구체적으로는 실리콘 수지, 메틸페닐폴리실록산, 메틸폴리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥산실록산, 메틸시클로폴리실록산, 옥타메틸트리실록산, 데카메틸테트라실록산, 폴리옥시에틸렌·메틸폴리실록산 공중합체, 폴리옥시프로필렌·메틸폴리실록산 공중합체, 폴리(옥시에틸렌·옥시프로필렌)메틸폴리실록산 공중합체, 메틸하이드로젠폴리실록산, 테트라하이드로테트라메틸시클로테트라실록산, 스테아록시메틸폴리실록산, 세톡시메틸폴리실록산, 메틸폴리실록산에멀션, 고중합 메틸폴리실록산, 트리메틸실록시규

산, 가교형 메틸폴리실록산, 가교형 메틸페닐폴리실록산, 가교형 메틸페닐폴리실록산 등의 각종 유도체를 포함하는 실리콘류 등 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 사용할 수 있다. 셀룰로오스 입자 분산액에 포함되는 셀룰로오스 입자의 농도는 0.1~20질량%, 바람직하게는 0.5~10질량%로 할 수 있다. 셀룰로오스 입자의 농도가 0.1질량% 미만이면 셀룰로오스 입자의 양이 적어 분산액 전체에 셀룰로오스 입자가 골고루 미치지 않을 우려가 있다. 셀룰로오스 입자의 농도가 20질량%를 초과하면, 분산액의 점도가 지나치게 높아져 용도가 극단적으로 한정되어 버린다.

[0124] 셀룰로오스 입자 분산액에는 물, 유화제를 첨가할 수 있다. 이 경우, 유분과 물로 분리한다. 분리한 채 사용할 수 있지만, 유화시켜서 유화액으로서 사용할 수도 있다. 유화시키는 경우는 공지의 분산기(호모지나이저 등)로 분산시켜서 유화할 수 있다. 유화액은 유화제(계면활성제)의 성질에 엄밀하게 영향받는 것은 아니다. 이는, 본 실시형태의 셀룰로오스 입자가 포함되는 유화제의 특징이며, 유화제에 관계 없이 셀룰로오스 입자가 포함되어 있으면, 셀룰로오스 입자 분산액이 용이하게 유화된 것이 된다. 유화는 유분, 물, 유화제로 미셀이 형성되고, 이 미셀이 유화액 중에 분산되어 있음으로써 유화액이 유분과 물로 분리되지 않고 유화 상태로 유지되는 것이다. 엄밀한 메커니즘은 분명하지 않지만, 셀룰로오스 입자가 미셀로 파고 들어가고, 일체화됨으로써, 미셀의 형상이 무너지는 것을 억제하는 효과를 발휘한다고 추측된다. 바꿔 말하면, 셀룰로오스 입자가 미셀의 보강재와 같은 역할을 하고 있는 것으로 추측된다. 셀룰로오스 입자 분산액에서 차지하는 유화제의 비율은 0.1~10질량%, 바람직하게는 0.2~8.0질량%로 하면 된다.

[0125] 셀룰로오스 입자 분산액을 유화시켜서 유화액으로 하는 경우는 유분과 물의 배합 비율(유분:물)을 예를 들면 99:1~1:99, 바람직하게는 95:5~5:95로 할 수 있다. 셀룰로오스 입자가 유화액에 포함되어 있으면, 유중수형 유화액으로 하는 것도 가능하고 수중유형 유화액으로 할 수도 있다. 유중수형 유화액이면, 유분과 물의 배합 비율(유분:물)을 예를 들면 99:1~51:49, 바람직하게는 95:5~51:49로 할 수 있다. 한편, 수중유형 유화액이면, 유분과 물의 배합 비율(유분:물)을 예를 들면 1:99~49:51, 바람직하게는 5:95~49:51로 할 수 있다. 그러나 유중수형 유화액과 수중유형 유화액으로 엄밀하게 구분하지 않고, 셀룰로오스 입자가 포함되는 유화액을 유중수형 유화액과 수중유형 유화액의 중간 유화액으로 할 수도 있다.

[0126] 유화제로는 예를 들면, 비이온성 계면활성제, 음이온(anion)성 계면활성제, 양이온(cation)성 계면활성제, 양성(兩性) 계면활성제, 인지질 등을 사용할 수 있고, 특히 비이온성 계면활성제의 에스테르형 또는 에스테르·에테르형을 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들면, 글리세린지방산에스테르, 폴리글리세린, 지방산에스테르, 프로필렌글리콜지방산에스테르, 소르비탄지방산에스테르, 및 소르비톨의 지방산에스테르, 그리고 이들의 알킬렌글리콜 부가물, 폴리알킬렌글리콜지방산에스테르, 자당지방산에스테르, 폴리소르베이트 20, 폴리소르베이트 60, 폴리소르베이트 80, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 등을 들 수 있다.

[0127] **실시예**

[0128] (시험예, 비교예의 조제)

[0129] <시험예 1>

[0130] 실시예를 다음에 나타낸다. 시험예 1은 다음과 같이 제조했다. 변성 처리하고 있지 않은 미세섬유상 셀룰로오스(다이오 페이퍼 코퍼레이션제 제품 "ELLEX(등록상표)-S")를 물에 농도 2질량%가 되도록 분산시킨 분산액을 원료로서 분무식 동결 조립 장치에 공급하여 셀룰로오스 입자를 얻어, 이를 시험예 1로 했다. 상기 미세섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유 지름은 50㎚이다. 분무식 동결 조립 장치에 원료를 분무하여 동결 처리를 하여 중간체인 동결체를 얻고, 이 동결체를 진공 건조시켜서 셀룰로오스 입자를 얻음에 있어, 미세섬유상 셀룰로오스를 프리스사 "동결 조립 챔버 CS30"을 사용하여 동결 처리하고, 동결체를 얻은 후, 동결체가 완전히 건조될 때까지의 사이, 프리스사 제품, 프리스사 배럴 동결 건조 유닛 "TFD-10"을 사용하고, 동결체를 요동하면서 건조했다.

[0131] <시험예 2>

[0132] 시험예 2는 다음과 같이 제조했다. 시험예 1에 사용한 분산액과 동일한 분산액을 원료로서 미세섬유상 셀룰로오스를 프리스사 "동결 조립 챔버 CS30"에 공급하여 중간체인 동결체를 얻고, 이 동결체를 진공 건조시켜서 셀룰로오스 입자를 얻어, 이를 시험예 2로 했다. 동결체를 정치한 채 건조시키기 위해, 동결체를 진공 건조기(도쿄리카키카이 가부시키가이샤 제품 "EYELA FDU-2110")에 넣어서 정치한 채 진공 건조했다.

[0133] <시험예 3>

[0134] 시험예 3은 다음과 같이 제조했다. 시험예 1에 사용한 미세섬유상 셀룰로오스와 동일한 변성 처리하고 있지 않

은 미세섬유상 셀룰로오스(다이오 페이퍼 코퍼레이션제 제품 "ELLEX(등록상표)-S")와 구연산에스테르를 혼합비 75%:25%로 혼합하여 혼합물을 얻고, 이 혼합물을 물에 2질량%가 되도록 분산시킨 분산액을 원료로서 프리스사 "동결 조립 챔버 CS30"을 사용하여 동결 처리하고, 동결체를 얻은 후, 동결체가 완전히 건조될 때까지의 사이, 프리스사 제품, 프리스사 배럴 동결 건조 유닛 "TFD-10"을 사용하여, 동결체를 요동하면서 건조했다. 건조 후 얻어진 셀룰로오스 입자를 시험예 3으로 했다.

[0135] <시험예 4>

[0136] 시험예 4는 다음과 같이 제조했다. 하이드록시기가 아인산에스테르기로 변성 처리된 미세섬유상 셀룰로오스(다이오 페이퍼 코퍼레이션제 제품 "ELLEX(등록상표)-스타")를 물에 농도 0.5질량%가 되도록 분산시킨 분산액을 원료로서 프리스사 "동결 조립 챔버 CS30"을 사용하여 동결 처리하고, 동결체를 얻은 후, 동결체가 완전히 건조될 때까지의 사이, 프리스사 제품, 프리스사 배럴 동결 건조 유닛 "TFD-10"을 사용하고, 동결체를 요동하면서 건조했다. 건조 후 얻어진 셀룰로오스 입자를 시험예 4로 했다. 상기 미세섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유 지름은 4 ㎚이다.

[0137] <시험예 5>

[0138] 시험예 5는 다음과 같이 제조했다. 시험예 4에 사용한 분산액과 동일한 분산액을 원료로서 프리스사 "동결 조립 챔버 CS30"에 공급하여 중간체인 동결체를 얻고, 이 동결체를 진공 건조시켜서 셀룰로오스 입자를 얻어, 이를 시험예 5로 했다. 동결체를 정치한 채 건조시키기 위해, 동결체를 진공 건조기(도쿄 리카키카이 가부시키가이샤 제품 "EYELA FDU-2110")에 넣어서 정치한 채 진공 건조했다.

[0139] <비교예 1>

[0140] 비교예 1은 변성 처리하고 있지 않은 미세섬유상 셀룰로오스(다이오 페이퍼 코퍼레이션제 제품 "ELLEX(등록상표)-S")와 글리세린(후지필름 와코 준야꾸사 글리세린)을 혼합비 71%:29%로 혼합하여 혼합물을 얻고, 그 후 혼합액을 드럼 드라이어에 공급하고, 열건조로 건조물을 얻은 후 분쇄하고, 평균 입자경 53.1㎛의 셀룰로오스 입자를 얻어, 이를 비교예 1로 했다. 비교예 1의 입자의 SEM 화상을 도 10에 나타낸다. 비교예 1의 입자는 본 실시형태의 셀룰로오스 입자와 대비하여, 입자 내부가 중실로 되어 있어 비표면적이 작고, 밀도가 큰 것이 되었다.

[0141] <비교예 2>

[0142] 비교예 2는 평균 입자경을 238.8㎛의 셀룰로오스 입자로 한 것 이외에는 비교예 1과 동일한 제조 방법으로 제조한 셀룰로오스 입자이다.

[0143] 시험예 및 비교예에 대해 물성을 측정했다. 측정한 물성은 압축도, 이완 부피 밀도, 다짐 부피 밀도, 비표면적, 수분율, 평균 입자경, 메디안 지름, 누적 10% 지름, 누적 90% 지름으로 했다.

[0144] 압축도는 Carr의 유동성 지수의 산출에 사용되는 항목 중 하나이며, ASTM D6393-99 압축도 측정 방법에 준거하여 측정했다. 측정은 "다기능형 분체 물성 측정기 멀티테스터 MT-02"(가부시키가이샤 세이신 기교 제품)이다.

[0145] 비표면적은 BET 다점법(N_2 가스 흡착법)에 준거하여 측정했다. 측정에 사용한 기기는 "3Flex"(마이크로메리틱스사 제품), 및 "Smart VacPrep(전처리 장치)"(마이크로메리틱스사 제품)이다. 시험예 및 비교예에서 조제한 셀룰로오스 입자를 전처리 장치로 60℃, 20시간, 탈가스 처리(감압 건조)를 실시한 후, N_2 가스 흡착법에 의해 비표면적을 측정했다.

[0146] 평균 입자경, 메디안 지름, 누계 10% 지름, 누계 90% 지름의 측정에 이용한 기기는 "레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치(입도 분포) LA-960V2(건식 측정)"(HORIBA 제품)이다.

[0147] 시험예 및 비교예에 대한 원료의 배합 비율을 표 1에, 물성을 표 2에 기재했다.

표 1

[0148]

원료 배합 비율 (%)	시험예 1	시험예 2	시험예 3	시험예 4	시험예 5	비교예 1	비교예 2
미변성 CNF	100	100	75	-	-	71	71
변성 CNF	-	-	-	100	100	-	-
글리세린	-	-	-	-	-	29	29
구연산에스테르	-	-	25	-	-	-	-

표 2

	단위	시험예 1	시험예 2	시험예 3	시험예 4	시험예 5	비교예 1	비교예 2
압축도	%	29%	9%	28%	38%	20%	46%	27%
이완 부피 밀도	mg/cm^3	48.0	10.0	28.0	35.0	4.0	226.0	245.0
다짐 부피 밀도	mg/cm^3	68.0	11.0	39.0	56.0	5.0	419.0	337.0
비표면적	m^2/g	45.8	70.2	48.7	52.7	131.0	1.0	0.4
수분율	%	6.3%	7.2%	7.8%	11.8%	20.8%	6.3%	6.5%
평균 입자경	μm	160.8	386.3	220.4	224.8	355.3	53.1	238.8
메디안 지름	μm	82.6	258.0	114.0	127.5	251.6	47.6	219.8
누적 10% 지름	μm	31.2	61.1	37.8	36.0	51.2	22.3	87.1
누적 90% 지름	μm	405.9	909.5	578.2	571.5	820.9	88.3	409.8

[0149]

[0150] (유화 시험)

[0151] 제조한 셀룰로오스 입자에 대해 유화의 정도를 측정했다. 시험예 및 비교예는 표 3에 기재되는 배합 비율로 조제했다.

표 3

	시험예 12	비교예 12	비교예 13	비교예 14
유동 파라핀	80	80	80	80
정제수	19.4	19.4		20
셀룰로오스 입자(시험예 2)	0.6			
셀룰로오스 입자(비교예 2)		0.6		
미세섬유상 셀룰로오스 수분산액 3%			20	
유화제(계면활성제)	0.3	0.3	0.3	0.3
합계	100.3	100.3	100.3	100.3

[0152] 단위: 질량부

[0153] <시험예 12>

[0154] 유동 파라핀 80질량부에 유화제(시젠 케쇼힌 켄큐죠 제품 "폴리소르베이트 80") 0.3질량부를 첨가하고, 호모지나이저(분산기, IKA사 제품 "T-25", digital ULTRA-TURRAX(등록상표))로 3000rpm, 30초간 교반 후, 시험예 2의 셀룰로오스 입자 0.6질량부를 첨가하고, 동일 호모지나이저로 5000rpm, 30초간 교반 후, 물 19.4질량부를 첨가하고, 동일 호모지나이저로 5000rpm, 30초간 교반하여, 시험예 12를 얻었다.

[0155] <비교예 12>

[0156] 유동 파라핀 80질량부에 유화제 0.3질량부를 첨가하고, 호모지나이저로 3000rpm, 30초간 교반 후, 비교예 2의 셀룰로오스 입자 0.6질량부를 첨가하고, 동일 호모지나이저로 5000rpm, 30초간 교반 후, 물 19.4질량부를 첨가하고, 동일 호모지나이저로 5000rpm, 30초간 교반하여, 비교예 12를 얻었다.

[0157] <비교예 13>

[0158] 유동 파라핀 80질량부에 유화제 0.3부를 첨가하고, 호모지나이저로 3000rpm, 30초간 교반 후, 변성 처리하고 있지 않은 미세섬유상 셀룰로오스(다이오 페이퍼 코퍼레이션제 제품 "ELLEX(등록상표)-S")의 3% 수분산액(고형분 0.6질량부) 20질량부를 첨가하고, 동일 호모지나이저로 5000rpm, 30초간 교반하여, 비교예 13을 얻었다.

[0159] <비교예 14>

[0160] 유동 파라핀 80질량부에 유화제 0.3질량부를 첨가하고, 호모지나이저로 3000rpm, 30초간 교반 후, 물 20질량부를 첨가하고, 동일 호모지나이저로 5000rpm, 30초간 교반하여, 비교예 14를 얻었다.

[0161] 얻어진 시험예 및 비교예를 각각 마개가 있는 병에 바꾸어 옮겨 교반한 후, 정치하여 30분 경과 후에 분산액의 모습을 관찰했다. 결과를 도 7에 나타냈다. 시험예 12 및 비교예 13은 유액의 상태가 유지되고 계면이 관측되지 않았다. 비교예 12 및 비교예 14는 유동 파라핀과 물로 분리되고, 계면(10)이 관측되었다.

[0162] 시험예 12와 비교예 12는 어느 쪽도 셀룰로오스 입자이지만, 부피 밀도나 비표면적에 차이가 있고, 이들 차이가 유화에 영향을 끼치는 한 요인이라고 추측된다.

[0163] (분산성 시험 1)

[0164] 분산성 시험 1에서는 제조한 셀룰로오스 입자에 대해 분산성의 정도를 측정했다. 시험예 및 비교예는 표 4에 기재되는 배합 비율로 조제했다. 얻어진 시험예 및 비교예를 호모지나이저(IKA사 제품 "T-25")로 1분간, 8000rpm의 조건으로 분산시켜 분산액으로 했다. 분산시킨 후, 마개가 있는 병에 바꾸어 옮겨 20분간 정치한 시점에서 분산 상태를 촬영한 것이 도 8이다. 도면 중, 부호 20은 셀룰로오스 입자의 계면을 나타낸다.

표 4

[0165]

	시험예 21	시험예 24	비교예 22
디메틸실리콘 오일	98	98	98
셀룰로오스 입자	2	2	2
사용한 셀룰로오스 입자	시험예 1	시험예 4	비교예 2

단위: 질량부

[0166] <시험예 21>

[0167] 디메틸실리콘 오일 98질량부에 시험예 1의 셀룰로오스 입자 2질량부를 첨가하여, 시험예 21을 얻었다.

[0168] <시험예 24>

[0169] 디메틸실리콘 오일 98질량부에 시험예 4의 셀룰로오스 입자 2질량부를 첨가하여, 시험예 24를 얻었다.

[0170] <비교예 22>

[0171] 디메틸실리콘 오일 98질량부에 비교예 2의 셀룰로오스 입자 2질량부를 첨가하여, 비교예 22를 얻었다.

[0172] 시험예 21 및 시험예 24는 비교예 22와 비교하여 계면(20)이 얕고, 양호한 분산성을 나타냈다.

[0173] (분산성 시험 2)

[0174] 분산성 시험 2에서는 제조한 셀룰로오스 입자에 대해 분산성의 정도를 측정했다. 시험예 및 비교예는 표 5에 기재되는 배합 비율로 조제했다. 얻어진 시험예 및 비교예를 호모지나이저(IKA사 제품 "T-25")로 1분간, 8000rpm의 조건으로 분산시켜 분산액으로 했다. 분산시킨 후, 마개가 있는 병에 바꾸어 옮겨 20분간 정치한 시점에서 분산 상태를 촬영한 것이 도 9이다. 도면 중, 부호 20은 셀룰로오스 입자의 계면을 나타낸다.

표 5

[0175]

	시험예 31	시험예 34	비교예 32
유동 파라핀	98	98	98
셀룰로오스 입자	2	2	2
사용한 셀룰로오스 입자	시험예 1	시험예 4	비교예 2

단위: 질량부

[0176] <시험예 31>

[0177] 유동 파라핀 98질량부에 시험예 1의 셀룰로오스 입자 2질량부를 첨가하여, 시험예 31을 얻었다.

[0178] <시험예 34>

[0179] 유동 파라핀 98질량부에 시험예 4의 셀룰로오스 입자 2질량부를 첨가하여, 시험예 34를 얻었다.

[0180] <비교예 32>

[0181] 유동 파라핀 98질량부에 비교예 2의 셀룰로오스 입자 2질량부를 첨가하여, 비교예 32를 얻었다.

[0182] 시험예 31 및 시험예 34에 대해서는 계면(20)이 확인되지 않고, 비교예 32에 대해서는 계면(20)이 확인되어, 시험예 31 및 시험예 34 쪽이 양호한 분산성을 나타냈다.

[0183] (기타)

[0184] 상기 명세서 중에 나타내는 JIS나 TAPPI 그 밖의 시험, 측정 방법은 특별히 언급이 없는 경우는 실온, 특히 25℃, 대기압 중, 특히 1atm에서 실시하고 있다.

산업상 이용가능성

[0185] 본 발명의 셀룰로오스 입자 및 셀룰로오스 입자 분산액은 유계 액체에 대한 분산성이 개선된 것으로서 제공할

수 있다.

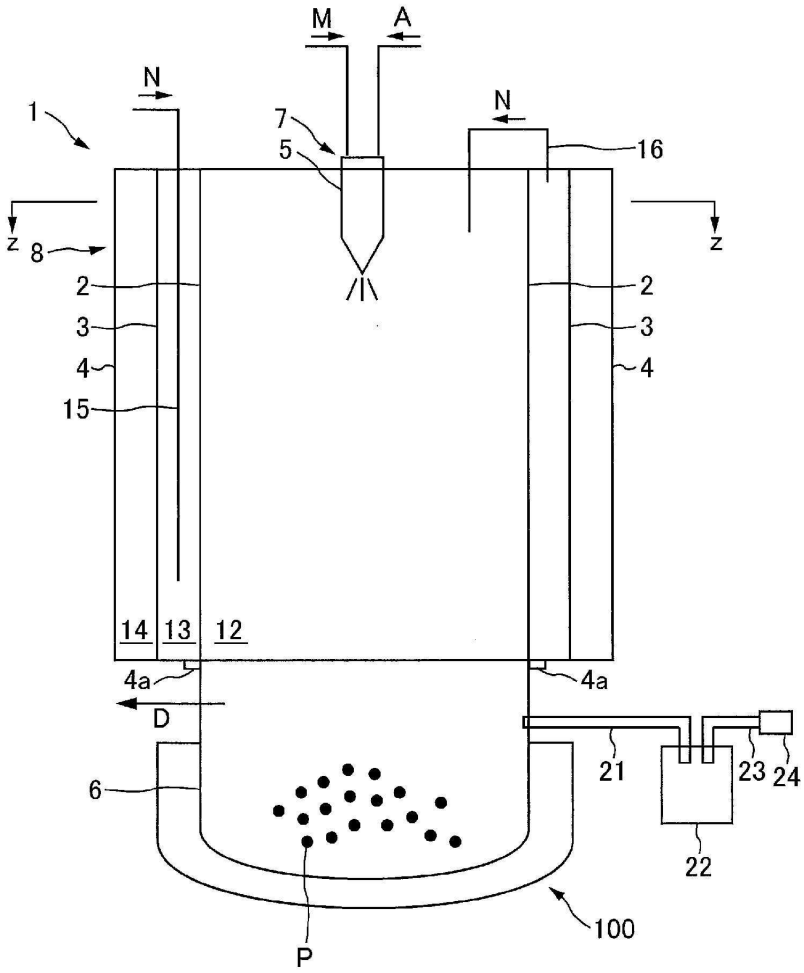
부호의 설명

[0186]

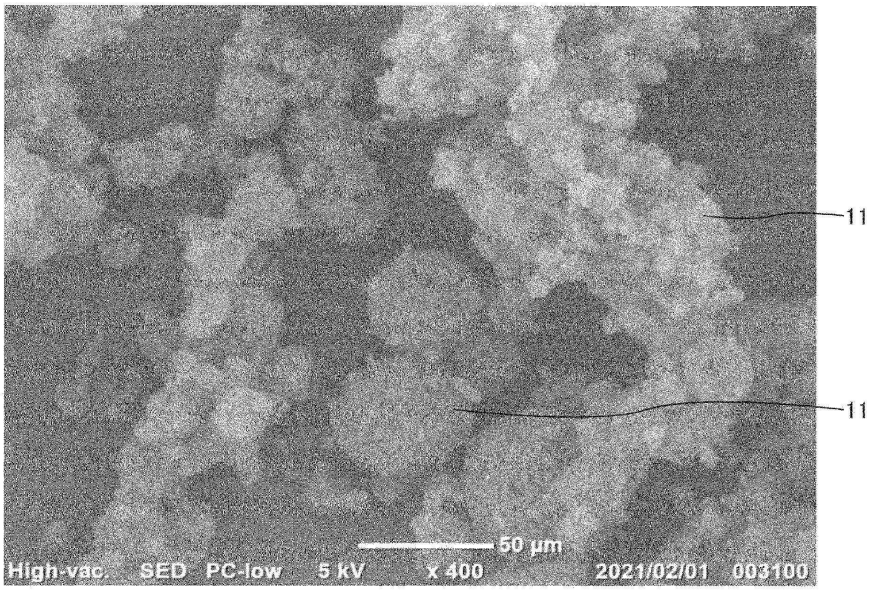
11: 셀룰로오스 입자	11a: 셀룰로오스 입자의 구멍
12: 셀룰로오스 입자	12a: 셀룰로오스 입자의 구멍
10: 계면	20: 계면

도면

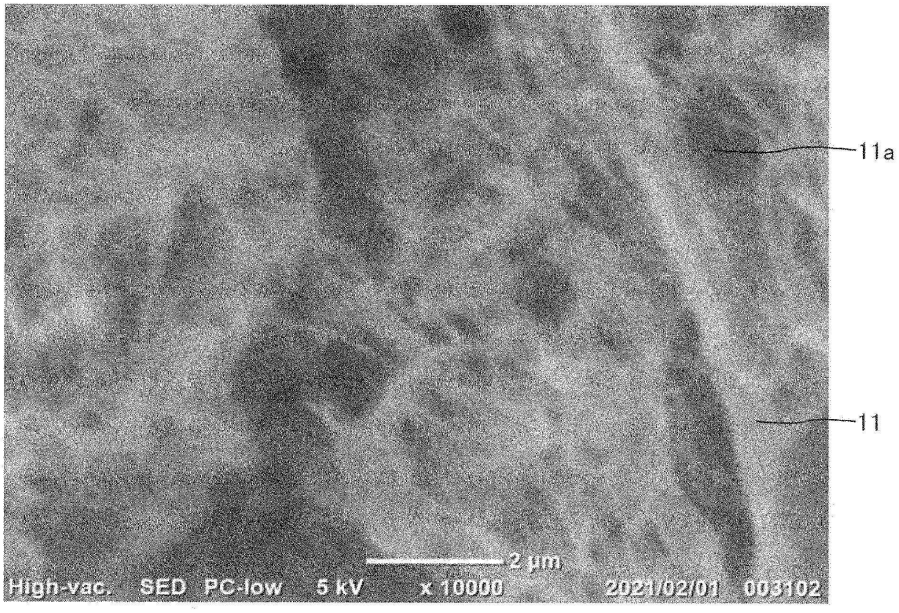
도면1



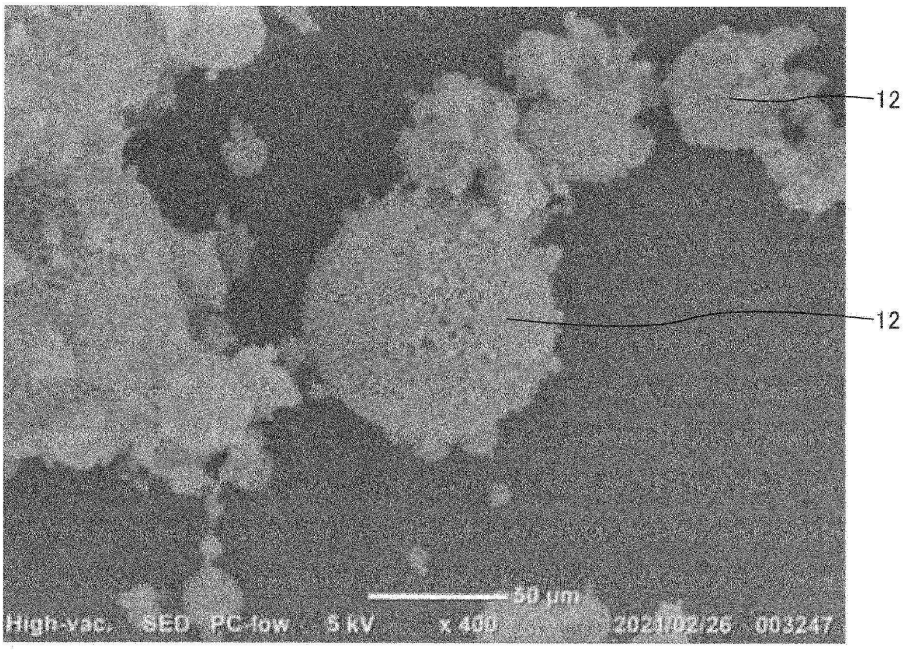
도면2


11
11
50 μm
High-vac. SED PC-low 5 kV x 400 2021/02/01 003100

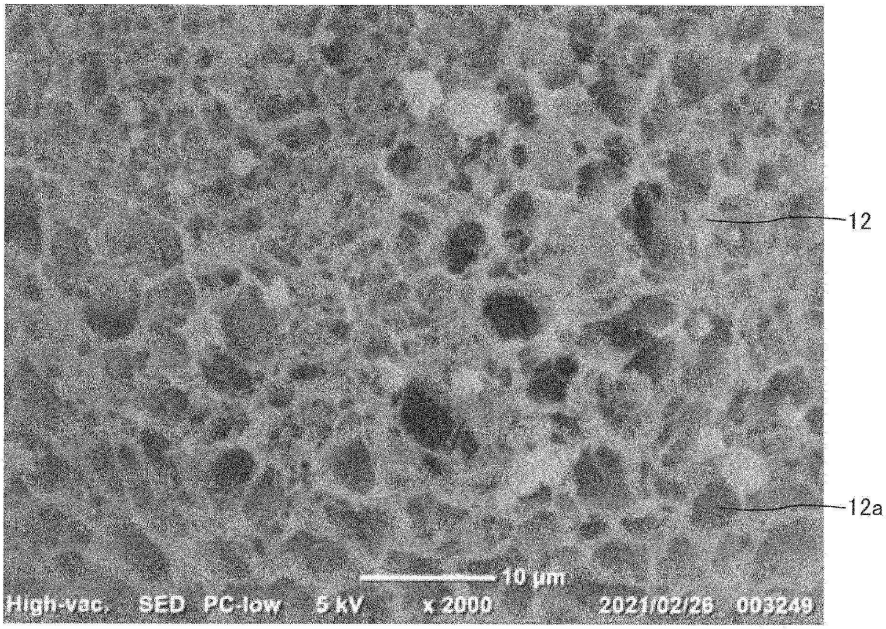
도면3


11a
11
2 μm
High-vac. SED PC-low 5 kV x 10000 2021/02/01 003102

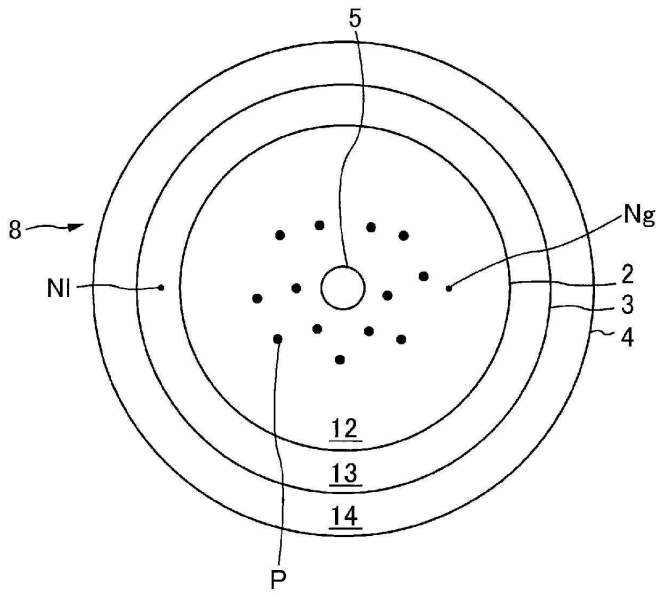
도면4


12
12
50 µm
High-vac. SED PC-low 5 kV x 400 2021/02/26 003247

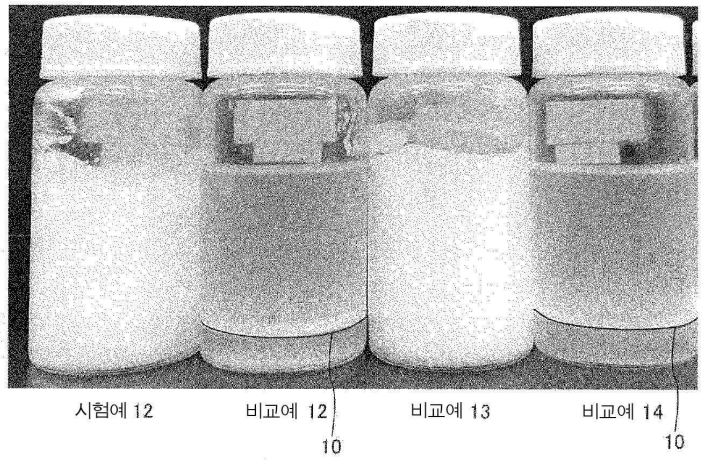
도면5


12
12a
10 µm
High-vac. SED PC-low 5 kV x 2000 2021/02/26 003249

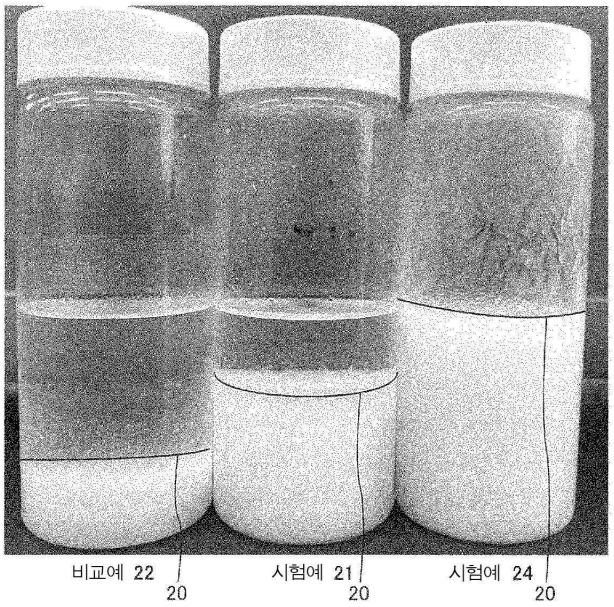
도면6



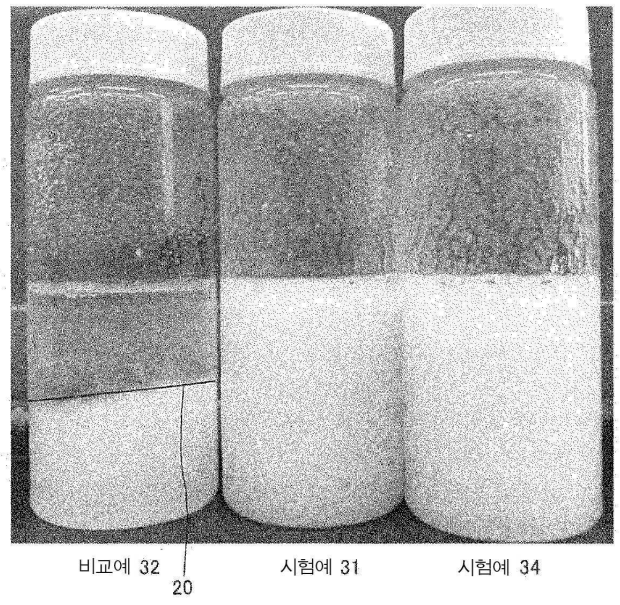
도면7



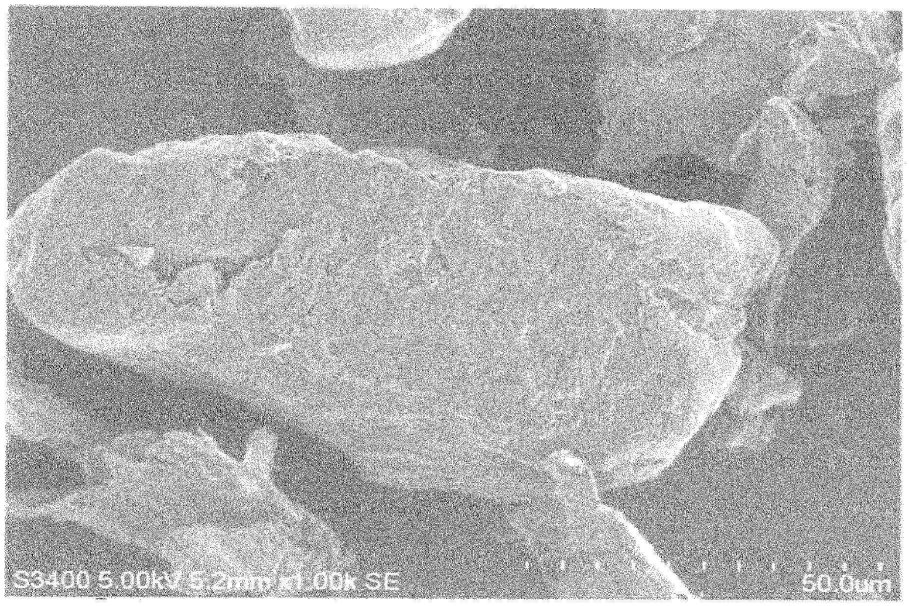
도면8



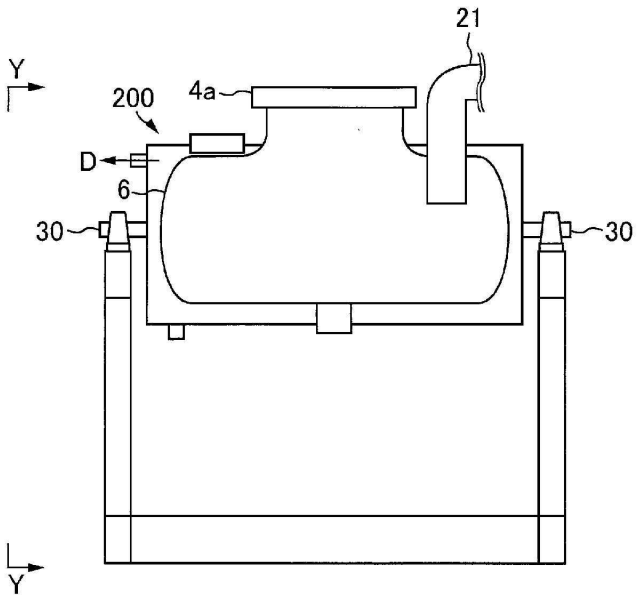
도면9



도면10



도면11



도면12

