



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0127369  
(43) 공개일자 2024년08월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
  - C08J 9/26 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
  - C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/053 (2006.01)
  - C08K 5/10 (2006.01) C08L 1/10 (2006.01)
  - C08L 1/12 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
  - C08L 3/02 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
  - C08L 67/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
  - C08J 9/26 (2013.01)
  - C08J 3/12 (2021.05)
- (21) 출원번호 10-2024-7022526
- (22) 출원일자(국제) 2022년11월09일  
  - 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년07월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/041764
- (87) 국제공개번호 WO 2023/119927  
  - 국제공개일자 2023년06월29일
- (30) 우선권주장  
  - JP-P-2021-207238 2021년12월21일 일본(JP)
- (71) 출원인  
  - 주식회사 다이셀
  - 일본 오사카후 (우편번호: 530-0011) 오사카시 기타쿠 오후카쵸 3방 1고
- (72) 발명자  
  - 고바야시, 게이코
  - 일본 1088230 도쿄도 미나토쿠 고난 2쵸메 18방 1고 주식회사 다이셀 내
  - 사카모토, 유타
  - 일본 1088230 도쿄도 미나토쿠 고난 2쵸메 18방 1고 주식회사 다이셀 내
- (74) 대리인  
  - 한상욱, 신수범, 이석재

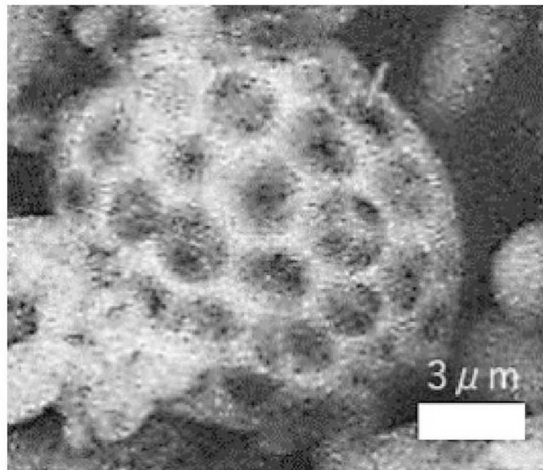
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **다공질 입자, 화장품 조성물 및 다공질 입자의 제조 방법**

**(57) 요약**

다공질 입자의 주성분은, 생분해성 고분자이다. 생분해성 고분자는, 지방족 폴리에스테르 및/또는 총 치환도 0.7 이상 3.0 이하의 다당 에스테르이다. 이 다공질 입자는, 평균 입자경이 0.08 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하이고, 진구도가 0.7 이상 1.0 이하이고, 상대적 비표면적이 3.0을 초과하고 20 이하이다. 화장품 조성물은, 이 다공질 입자를 함유한다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C08K 5/0016* (2013.01)

*C08K 5/053* (2013.01)

*C08K 5/10* (2013.01)

*C08L 1/10* (2013.01)

*C08L 1/12* (2013.01)

*C08L 29/04* (2013.01)

*C08L 3/02* (2013.01)

*C08L 67/02* (2013.01)

*C08L 67/04* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

생분해성 고분자를 주성분으로서 포함하고,

상기 생분해성 고분자가, 지방족 폴리에스테르 및/또는 총 치환도 0.7 이상 3.0 이하의 다당 에스테르이고,

평균 입자경이 0.08 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하이고, 진구도가 0.7 이상 1.0 이하이고, 상대적 비표면적이 3.0을 초과하고 20 이하인, 다공질 입자.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 표면 평활도가 10% 이상 95% 이하인, 다공질 입자.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 생분해성 고분자용의 가소제를 더 포함하는, 다공질 입자.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가소제가, 글리세린계 가소제 및 다가 카르복실산에스테르계 가소제로 이루어지는 군에서 선택되는, 다공질 입자.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지방족 폴리에스테르가, 폴리히드록시알칸산, 또는 지방족 디카르복실산과 지방족 디올의 중합체인, 다공질 입자.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 지방족 폴리에스테르가, 폴리카프로락톤, 폴리히드록시부티르산 및 폴리락트산으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인, 다공질 입자.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다당 에스테르가, 탄소수 3 이상의 아실기를 갖는 셀룰로오스 아실레이트인, 다공질 입자.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 다공질 입자를 함유하는, 화장품 조성물.

#### 청구항 9

생분해성 고분자와, 가소제와, 제1 열가소성 고분자와, 이 제1 열가소성 고분자와는 다른 제2 열가소성 고분자를 혼합하여 혼합물을 얻는 것,

상기 혼합물을 200 $^{\circ}$ C 이상 280 $^{\circ}$ C 이하에서 용융 혼련하여 혼련물을 얻는 것,

그리고

상기 혼련물로부터, 상기 제1 열가소성 고분자 및 상기 제2 열가소성 고분자를 제거하는 것을 포함하는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 다공질 입자의 제조 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 생분해성 고분자의 SP값을 SPa라고 하고, 상기 제1 열가소성 고분자의 SP값을 SPb라고 하고, 상기 제2 열가소성 고분자의 SP값을 SPc라고 할 때, SPa, SPb 및 SPc가 이하의 관계식을 충족시키는, 다공

질 입자의 제조 방법.

$$0.05 \leq |SPc-SPa| / |SPb-SPa| \leq 1.5$$

#### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 제1 열가소성 고분자가, 폴리비닐알코올 및 열가소성 진분으로 이루어지는 군에서 선택되는, 다공질 입자의 제조 방법.

#### 청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 열가소성 고분자가 폴리에틸렌글리콜인, 다공질 입자의 제조 방법.

#### 청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가소제가, 글리세린계 가소제 및 다가 카르복실산에스테르계 가소제로 이루어지는 군에서 선택되는, 다공질 입자의 제조 방법.

#### 청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가소제의 배합량이, 상기 생분해성 고분자 100중량부에 대하여, 0을 초과하고 120 중량부 이하인, 다공질 입자의 제조 방법.

#### 청구항 15

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 열가소성 고분자의 배합량이, 상기 생분해성 고분자 100 중량부에 대하여, 110중량부 이상 15000 중량부 이하이고,

상기 제2 열가소성 고분자의 배합량이, 상기 생분해성 고분자 100중량부에 대하여, 1중량부 이상 1500 중량부 이하인, 다공질 입자의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술분야

[0001] 본 개시는, 다공질 입자 및 그 제조 방법, 그리고 이 다공질 입자를 사용한 화장품 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 종래, 화장품에는, 화장품의 발림성을 향상시키고, 촉감에 변화를 부여하고, 주름 흐려짐 효과를 부여하고, 또한 파운데이션 등의 미끄러움을 향상시킨다는 목적으로, 다양한 고분자 미립자가 배합되어 있다. 또한, 미립자의 형상이나 물성에 따라서는, 광산란(소프트 포커스) 효과를 얻을 수 있다. 특히, 진구도가 높은 미립자는 촉감이 우수하다. 이러한 미립자를 파운데이션 등에 사용하는 경우, 피부의 요철을 메워 매끄럽게 하고, 광을 여러 방향으로 산란시킴으로써 주름 등을 눈에 띄기 어렵게 하는(소프트 포커스) 효과가 얻어진다. 또한, 다공질 미립자는, 피지 등의 흡유성이 우수한 것 외에, 그 형상에 따라 스크립체로서 적용할 수 있다는 이점이 있다.

[0003] 이러한 화장품에 배합하는 미립자의 소재로서, 폴리아미드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 합성 폴리머가 사용되어 왔다. 그러나, 근년, 마이크로플라스틱에 의한 해양 오염 문제에 기인하여 이들 합성 폴리머 대신에, 필요한 특성을 갖고, 또한 환경 부하가 적은 생분해성의 소재를 포함하는 다공질 미립자가 요구되고 있다.

[0004] 예를 들어, 일본 특허 제6543920호(특허문헌 1)에는, 환경 부하가 저감된 지방족 폴리에스테르를 소재로 하고, 아미노유 흡유량이 120ml/100g 이상 1000ml/100g 이하인 폴리머 미립자가 개시되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6543920호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 특허문헌 1에는, 다공질 지방족 폴리에스테르 수지 미립자의 간편한 제조 방법으로서, 「폴리머 A와 폴리머 B와 유기 용매를 용해 혼합하여, 폴리머 A를 주성분으로 하는 용액상과, 폴리머 B를 주성분으로 하는 용액상의 2상으로 상분리하는 계에 있어서, 에멀션을 형성시킨 후, 폴리머 A의 빈용매를 접촉시킴으로써, 폴리머 A의 미립자를 석출시키는 방법」이 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 1의 이 방법은, 소위 액적법을 사용한 미립자의 제조 방법이다. 이 제조 방법에서는, 용액 중의 고형분 농도가 낮기 때문에, 입자가 석출된 후에 체적 수축이 발생한다. 그 때문에 진구도가 높은 미립자가 얻어지지 않고, 또한 그 내부에 공간(세공)을 가질 여지가 적은 것이 된다.

[0007] 생분해성 고분자를 소재로 하고, 또한 촉감 등의 물성이 우수한 다공질 입자는 아직 제안되어 있지 않다. 본 개시의 목적은, 생분해성, 촉감 및 소프트 포커스성이 우수한 다공질 입자 및 그 제조 방법의 제공에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 개시에 관한 다공질 입자는, 생분해성 고분자를 주성분으로서 포함한다. 생분해성 고분자는, 지방족 폴리에스테르, 총 치환도 0.7 이상 3.0 이하의 다당 에스테르, 또는 그의 혼합물이어도 된다. 이 다공질 입자는, 평균 입자경이 0.08 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하, 진구도가 0.7 이상 1.0 이하, 상대적 비표면적이 3.0을 초과하고 20 이하이다. 다공질 입자의 표면 평활도는 10% 이상 95% 이하여도 된다.

[0009] 바람직하게는, 다공질 입자는, 생분해성 고분자용의 가소제를 더 포함한다. 이 가소제는, 글리세린계 가소제 및 다가 카르복실산에스테르계 가소제로부터 선택되어도 된다.

[0010] 바람직하게는, 지방족 폴리에스테르는, 폴리히드록시알칸산, 또는 지방족 디카르복실산과 지방족 디올의 중합체이다. 이 지방족 폴리에스테르는, 폴리카프로락톤, 폴리히드록시부티르산 및 폴리락트산으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이어도 된다. 다당 에스테르는, 탄소수 3 이상의 아실기를 갖는 셀룰로오스아실레이트여도 된다.

[0011] 본 개시의 화장품 조성물은, 전술한 어느 다공질 입자를 함유한다.

[0012] 본 개시의 다공질 입자의 제조 방법은,

[0013] (1) 생분해성 고분자와, 가소제와, 제1 열가소성 고분자와, 이 제1 열가소성 고분자와는 다른 제2 열가소성 고분자를 혼합하여 혼합물을 얻는 것,

[0014] (2) 얻어진 혼합물을 200 $^{\circ}$ C 이상 280 $^{\circ}$ C 이하에서 용융 혼련하여 혼련물을 얻는 것,

[0015] 그리고

[0016] (3) 얻어진 혼련물로부터, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자를 제거하는 것을 포함한다.

[0017] 생분해성 고분자의 SP값을 SPa라고 하고, 제1 열가소성 고분자의 SP값을 SPb라고 하고, 제2 열가소성 고분자의 SP값을 SPc라고 할 때, SPa, SPb 및 SPc가 이하의 관계식을 충족시키는 것이 바람직하다.

[0018]  $0.05 \leq |SPc - SPa| / |SPb - SPa| \leq 1.5$

[0019] 제1 열가소성 고분자는, 폴리비닐알코올 및 열가소성 전분으로 이루어지는 군에서 선택되어도 된다. 제2 열가소성 고분자는, 폴리에틸렌글리콜이면 된다. 가소제는, 글리세린계 가소제 및 다가 카르복실산에스테르계 가소제로 이루어지는 군에서 선택되어도 된다.

[0020] 가소제의 배합량은, 생분해성 고분자 100중량부에 대하여, 0을 초과하고 120 중량부 이하여도 된다. 제1 열가소성 고분자의 배합량은, 생분해성 고분자 100중량부에 대하여, 110중량부 이상 15000 중량부 이하여도 된다. 제2 열가소성 고분자의 배합량은, 생분해성 고분자 100중량부에 대하여, 1중량부 이상 1500 중량부 이하여도 된다.

**발명의 효과**

[0021] 본 개시에 의하면, 생분해성, 촉감 및 소프트 포커스성이 우수한 다공질 입자 및 이 다공질 입자를 사용한 화장품 조성물을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] 도 1은 실시예 A-1의 다공질 입자의 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 3000배)이다.

도 2는 실시예 A-1의 다공질 입자의 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 3000배)이다.

도 3은 비교예 A-2의 입자의 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 3000배)이다.

도 4는 비교예 A-2의 입자의 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 3000배)이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 이하, 바람직한 실시 형태에 기초하여 본 개시가 상세하게 설명된다. 각 실시 형태에 있어서의 각 구성 및 그것들의 조합 등은, 일례이며, 본 개시의 주지로부터 일탈하지 않는 범위 내에서, 적절히, 구성의 부가, 생략, 치환 및 기타의 변경이 가능하다. 본 개시는, 실시 형태에 의해 한정되지 않고, 클레임의 범위에 의해서만 한정된다. 또한, 본 명세서에 개시된 각각의 양태는, 본 명세서에 개시된 다른 어떤 특징과도 조합할 수 있다.

[0024] 또한, 본원 명세서에 있어서, 범위를 나타내는 「X 내지 Y」는 「X 이상 Y 이하」의 의미이고, 「ppm」은 「중량ppm」이고, 특별히 주석이 없는 한, 시험 온도는 모두 실온(20℃±5℃)이다.

[0025] [다공질 입자]

[0026] 본 개시의 다공질 입자는, 생분해성 고분자를 주성분으로 하는 입자이다. 이 다공질 입자는, 평균 입자경이 0.08 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하, 진구도가 0.7 이상 1.0 이하, 상대적 비표면적이 3.0을 초과하고 20 이하이다. 또한, 생분해성 고분자는, 지방족 폴리에스테르 및 다당 에스테르로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이다. 다당 에스테르의 총 치환도는 0.7 이상 3.0 이하이다. 여기서, 「다공질」이란, 입자의 표면 및 내부에 다수의 세공이 형성되어 있는 상태를 의미한다. 이 세공은, 독립 구멍이어도 되고, 연속 구멍이어도 되고, 양자가 혼재된 것 이어도 된다. 또한, 「주성분」이란, 입자의 구성 성분 중, 가장 많이 포함되는 성분이 생분해성 고분자인 것을 의미하고, 그 함유량이 적어도 50중량%인 것을 의미한다.

[0027] 본 개시의 다공질 입자는 생분해성의 소재를 포함하고, 또한 그 형상에 의해 우수한 촉감 및 소프트 포커스성이 발휘된다. 또한, 이 다공질 입자는 높은 흡유성을 갖는다. 본 개시의 다공질 입자는, 다양한 화장품 조성물에 배합할 수 있다. 이 다공질 입자를 배합함으로써, 환경 부하가 적고, 또한 고품질의 화장품 조성물이 얻어진다.

[0028] 여기서, 「생분해성 고분자」란, 토양 또는 해수 중, 혹은 생체 내에서 분해되는 고분자를 의미한다. 본원 명세서 중, 「고분자」란, 1종 또는 2종 이상의 구성 단위가 반복해서 결합됨으로써 구성된 구조를 갖는 화합물로서 정의된다. 소정의 생분해성을 나타내는 한, 합성 폴리머여도 되고, 천연 유래의 폴리머여도 된다. 본 개시에 있어서의 생분해성 고분자는, 지방족 폴리에스테르 및/또는 총 치환도 0.7 이상 3.0 이하의 다당 에스테르이다. 본 개시의 효과가 얻어지는 범위에서, 다공질 입자가, 지방족 폴리올, 지방족 폴리카르보네이트, 폴리산 무수물 등의 생분해성 고분자를 더 포함해도 된다.

[0029] 지방족 폴리에스테르의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 고분자 구조의 관점에서, 히드록시알칸산이 중축합된 구성 단위를 반복 단위로서 갖는 폴리히드록시알칸산 및 지방족 디카르복실산과 지방족 디올이 탈수 축합된 구성 단위를 반복 단위로서 갖는 중합체를 들 수 있다.

[0030] 폴리히드록시알칸산으로서는, 폴리글리콜산, 폴리락트산, 폴리( $\beta$ -히드록시부티르산), 폴리( $\beta$ -히드록시발레르산), 폴리(락트산-co-글리콜산), 폴리( $\beta$ -히드록시부티르산-co- $\beta$ -히드록시발레르산), 폴리( $\beta$ -프로피오락톤), 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) 등이 예시된다. 지방족 디카르복실산 및 지방족 디올과의 중합체로서는, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리(부틸렌숙시네이트-co-부틸렌아디페이트) 등이 예시된다.

[0031] 입수하기 쉽고, 또한 생분해성이 우수하다는 관점에서, 바람직한 지방족 폴리에스테르는, 폴리카프로락톤, 폴리히드록시부티르산 및 폴리락트산으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이다. 본 개시의 효과가 얻어지는 범위에서, 본 명세서에 명기되지 않는 다른 지방족 폴리에스테르가 사용되어도 된다.

- [0032] 원하는 입자 형상이 얻어지기 쉽다는 관점에서, 지방족 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은, 10,000 이상이 바람직하고, 20,000 이상이 보다 바람직하고, 50,000 이상이 더욱 바람직하다. 생분해성이 우수하다는 관점에서, 지방족 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은, 5,000,000 이하가 바람직하고, 1,000,000 이하가 보다 바람직하고, 500,000 이하가 더욱 바람직하고, 250,000 이하가 특히 바람직하다. 지방족 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은, 10,000 내지 5,000,000이어도 되고, 10,000 내지 1,000,000이어도 되고, 10,000 내지 500,000이어도 되고, 10,000 내지 250,000이어도 되고, 20,000 내지 5,000,000이어도 되고, 20,000 내지 1,000,000이어도 되고, 20,000 내지 500,000이어도 되고, 20,000 내지 250,000이어도 되고, 50,000 내지 5,000,000이어도 되고, 50,000 내지 1,000,000이어도 되고, 50,000 내지 500,000이어도 되고, 50,000 내지 250,000이어도 된다.
- [0033] 지방족 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은, 이하의 장치 및 조건에서 사이즈 배제 크로마토그래피(GPC) 측정을 행함으로써 결정된다(GPC-광산란법).
- [0034] 장치: Shodex제 GPC 「SYSTEM-21H」
- [0035] 용매: 아세톤
- [0036] 칼럼: GMHx1(도소) 2개, 가드 칼럼(도소제 TSKgel guardcolumn HXL-H)
- [0037] 유속: 0.8ml/min
- [0038] 온도: 29℃
- [0039] 시료 농도: 0.25%(wt/vol)
- [0040] 주입량: 100 μl
- [0041] 검출: MALLS(다각도 광산란 검출기)(Wyatt제, 「DAWN-EOS」)
- [0042] MALLS 보정용 표준 물질: PMMA(분자량 27600)
- [0043] 다당 에스테르란, 다당류의 카르복실산에스테르이고, 분자쇄 중의 수산기의 일부가 아실기에 의해 치환된 화합물로서 정의된다. 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 다당류의 종류는 특별히 한정되지 않고, 셀룰로오스, 전분, 키틴, 키토산, 콜라겐 등이 예시된다. 2종 이상의 다당 에스테르를 병용해도 된다. 본 개시의 효과가 얻어지는 범위에서, 본 명세서에 명기되지 않는 다른 다당류의 카르복실산에스테르가 사용되어도 된다.
- [0044] 본 개시의 다공질 입자에 사용되는 다당 에스테르의 총 치환도는, 다당류의 종류 및 치환기의 종류에 따라, 0.7 이상 3.0 이하의 범위 내에서 적절히 선택된다. 다당 에스테르의 총 치환도는 1.2 이상이어도 되고, 1.5 이상이어도 되고, 2.0 이상이어도 되고, 또한 2.95 이하여도 되고, 2.80 이하여도 되고, 2.65 이하여도 된다. 다당 에스테르의 총 치환도는, <sup>13</sup>C-NMR 또는 <sup>1</sup>H-NMR을 사용하여, 기지의 방법으로 측정할 수 있다.
- [0045] 입수하기 쉽고, 또한 생분해성이 우수하다는 관점에서, 바람직한 다당 에스테르는 셀룰로오스에스테르이고, 탄소수 3 이상의 아실기를 갖는 셀룰로오스아실레이트가 보다 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트가 갖는 아실기의 탄소수는, 4 이상이어도 되고, 5 이상이어도 되고, 20 이하여도 되고, 15 이하여도 된다. 셀룰로오스아실레이트는, 2종 이상의 아실기를 치환기로서 가져도 된다. 셀룰로오스아실레이트가, 탄소수 3 이상의 아실기와 함께, 아세틸기를 치환기로서 가져도 된다. 본 개시에 있어서, 아실기의 탄소수 및 치환도가 다른 2종 이상의 셀룰로오스아실레이트를 생분해성 고분자로서 병용해도 된다.
- [0046] 본 개시에 있어서의 셀룰로오스아실레이트의 구체예로서는, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트 등을 들 수 있다.
- [0047] 양호한 생분해성이 얻어진다는 관점에서, 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도는 2.95 이하가 바람직하고, 2.80 이하가 보다 바람직하고, 2.65 이하가 더욱 바람직하다. 용융 유동성이 높다는 관점에서, 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도는 1.20 이상이 바람직하고, 1.50 이상이 보다 바람직하고, 2.10 이상이 더욱 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도는, 1.20 내지 2.95여도 되고, 1.20 내지 2.80이어도 되고, 1.20 내지 2.65여도 되고, 1.50 내지 2.95여도 되고, 1.50 내지 2.80이어도 되고, 1.50 내지 2.65여도 되고, 2.10 내지 2.95여도 되고, 2.10 내지 2.80이어도 되고, 2.10 내지 2.65여도 된다.
- [0048] 셀룰로오스아실레이트의 치환도는, 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다. 예를 들어, 테즈카(Tezuka, Carbohydr. Res. 273, 83(1995))의 방법에 따라 NMR법으로 측정할 수 있다. 즉, 셀룰로오스아실레이트의 유리 수산기를 피리딘 중에서 카르복실산 무수물에 의해 아실화한다. 여기서 사용하는 카르복실산 무수물의 종류는

분석 목적에 따라 선택해야 하고, 예를 들어 셀룰로오스프로피오네이트의 프로피오닐 치환도를 분석하는 경우는 무수 아세트산이 좋다. 얻어진 시료를 중클로로포름에 용해하여, <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼을 측정한다. 프로피오닐기를 갖는 셀룰로오스아실레이트, 또는 프로피오닐기를 갖지 않는 셀룰로오스아실레이트를 무수 프로피온산으로 처리하여 프로피오닐 치환도를 분석하는 경우, 프로피오닐기의 카르보닐탄소의 시그널은, 172ppm 내지 174ppm의 영역에 고자장으로부터 2위, 3위, 6위의 순서로 동일한 순서로 나타난다. 데즈카의 방법이나 그것에 준하는 방법에 의해 무수 카르복실산으로 처리한 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도는 3.0이므로, 셀룰로오스아실레이트가 원래 갖는 아실기의 카르보닐탄소 시그널과, 무수 카르복실산 처리에서 도입한 아실기의 카르보닐시그널의 면적의 총합을 3.0으로 규격화하고, 각각 대응하는 위치에서의 각 아실기의 존재비(바뀌 말하면, 각 시그널의 면적비)를 구하면, 이것을 셀룰로오스에스테르에 있어서의 글루코오스환의 2위, 3위, 6위의 각 아실 치환도로 할 수 있다. 또한, 물론 이 방법으로 분석할 수 있는 아실기를 포함하는 치환기는, 분석 목적으로 하는 처리에 사용하는 무수 카르복실산에 대응하지 않는 치환기뿐이다. 또한, <sup>13</sup>C-NMR 외에, <sup>1</sup>H-NMR로 분석할 수도 있다.

[0049] 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 셀룰로오스아실레이트의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않는다. 원하는 형상이 얻어지기 쉽다는 관점에서, 셀룰로오스아실레이트의 중량 평균 분자량은 10,000 이상이 바람직하고, 20,000 이상이 보다 바람직하고, 30,000 이상이 더욱 바람직하다. 생분해성이 높고, 또한 용용 유동성이 얻어진다는 관점에서, 셀룰로오스아실레이트의 중량 평균 분자량은 500,000 이하가 바람직하고, 400,000 이하가 보다 바람직하고, 300,000 이하가 더욱 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트의 중량 평균 분자량은, 10,000 내지 500,000이어도 되고, 10,000 내지 400,000이어도 되고, 10,000 내지 300,000이어도 되고, 20,000 내지 500,000 이어도 되고, 20,000 내지 400,000이어도 되고, 20,000 내지 300,000이어도 되고, 30,000 내지 500,000이어도 되고, 30,000 내지 400,000이어도 되고, 30,000 내지 300,000이어도 된다. 셀룰로오스아실레이트의 셀룰로오스에스테르 중량 평균 분자량은, 전술한 지방족 폴리에스테르와 마찬가지로 하여 측정된다.

[0050] 본 개시의 다공질 입자의 평균 입자경은, 0.08 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인바, 그 평균 입자경은 0.10 $\mu$ m 이상이어도 되고, 1.0 $\mu$ m 이상이어도 되고, 2.0 $\mu$ m 이상이어도 되고, 4.0 $\mu$ m 이상이어도 된다. 또한, 80 $\mu$ m 이하여도 되고, 40 $\mu$ m 이하여도 되고, 20 $\mu$ m 이하여도 되고, 14 $\mu$ m 이하여도 된다. 평균 입자경이 100 $\mu$ m를 초과하면, 그 촉감이 떨어지는 경우가 있다. 평균 입자경이 0.08 $\mu$ m 미만인 다공질 입자는, 제조가 곤란하다. 본 명세서 중, 「촉감」이란, 다공질 입자에 직접 접촉된 경우의 촉감에 더하여, 예를 들어 다공질 입자를 화장품 조성물에 배합한 경우의 감촉이나 촉감을 포함하는 개념이다.

[0051] 다공질 입자의 평균 입자경은, 동적 광산란법을 사용하여 측정할 수 있다. 본원 명세서 중, 평균 입자경( $\mu$ m)은 이 체적 기준의 입도 분포에 있어서의 산란 강도의 적산 50%에 대응하는 입자경의 값을 의미한다.

[0052] 본 개시의 다공질 입자의 입자경 변동 계수는, 0% 이상 60% 이하여도 되고, 2% 이상 50% 이하여도 된다.

[0053] 다공질 입자의 입자경 변동 계수는, 하기 식에 의해 산출된다.

[0054] 입자경 변동 계수(%)=입자경의 표준 편차( $\mu$ m)/평균 입자경( $\mu$ m) $\times$ 100

[0055] 또한, 다공질 입자의 평균 입자경 및 입자경 변동 계수의 측정 방법 및 측정 조건의 상세는, 실시예에서 후술한다.

[0056] 본 개시의 다공질 입자의 진구도는 0.7 이상 1.0 이하인바, 0.8 이상 1.0 이하여도 되고, 0.9 이상 1.0 이하여도 된다. 진구도가 0.7 미만인 다공질 입자는 그 촉감이 떨어져, 예를 들어 화장품 조성물에 배합한 경우에도, 감촉이 저하되는 경우가 있다.

[0057] 다공질 입자의 진구도는, 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 입자의 화상을 사용하여 얻어지는 각 입자의 짧은 직경/긴 직경비의 평균값으로서 구해진다. 진구도가 1에 가까울수록 진구라고 판단할 수 있다. 진구도의 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.

[0058] 본 개시의 다공질 입자의 상대적 비표면적(relative specific surface area: RSSA)은 3.0을 초과하고 20 이하이다. 이 상대적 비표면적은, 5.0 이상이 바람직하고, 7.0 이상이 보다 바람직하고, 8.5 이상이 더욱 바람직하고, 9.0 이상이 보다 더욱 바람직하고, 10.0 이상이 특히 바람직하다. 또한, 이 상대적 비표면적은 18.0 이하여도 된다. 3.0 이하이면, 표면이 평활한 진구 미립자가 되어, 세공이 없거나, 또는 너무 적은 입자가 되어, 가해진 외력에 대하여 변형되기 어렵고, 촉감(특히 유연함)이 떨어진다. 20을 초과하는 입자는, 높은 진구도를 유지하는 것이 곤란해져, 촉감이 떨어진다.

- [0059] 상대적 비표면적(RSSA)은 이하의 관계식으로 규정된다.
- [0060]  $RSSA = \text{비표면적 측정값} / \text{이론 비표면적}$
- [0061] 이론 비표면적은, 입자가 진구이고 표면이 평활하다고 가정한 경우에, 입자경 분포의 측정 결과로부터 산출되는 비표면적이고, 이하의 식에 의해 규정된다.
- [0062] 이론 비표면적  $= (1/d) \sum (P_i * S_i / V_i)$
- [0063] d: 진비중(1350(kg/m<sup>3</sup>))로 일정)
- [0064] P<sub>i</sub>: 분포(체적 분율)
- [0065] S<sub>i</sub>: 입자 1개의 표면적(m<sup>2</sup>), 즉, 직경 L<sub>i</sub>(m)의 진구 입자의 표면적  $(4/3) * \pi * (L_i/2)^3$
- [0066] V<sub>i</sub>: 입자 1개의 체적(m<sup>3</sup>), 즉, 직경 L<sub>i</sub>(m)의 진구 입자의 체적  $4\pi * (L_i/2)^3$
- [0067] 비표면적 측정값은, 질소법 BET 비표면적 측정법에 의해 구해진다. BET법에 의한 비표면적 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0068] 본 개시의 다공질 입자의 표면 평활도는, 10% 이상 95% 이하가 바람직하고, 50% 이상 92% 이하가 보다 바람직하고, 75% 이상 90% 이하가 더욱 바람직하다. 표면 평활도 10% 미만의 입자에서는, 입자 중의 오목에 해당하는 부분(구멍 부분)의 비율이 너무 많아, 진구상의 형을 이루는 것이 곤란해진다. 그 때문에, 0.7 이상의 진구도가 얻어지지 않아, 촉감이 떨어지는 경우가 있다. 한편, 표면 평활도가 95%를 초과하는 경우, 입자 중의 세공의 비율이 너무 적거나 없는 것을 의미한다. 그 때문에, 가해진 외력에 대하여 입자가 변형되기 어려워, 촉감(특히 유연함)이 떨어져, 충분한 흡유량이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0069] 다공질 입자의 표면 평활도는, 입자의 주사형 전자 현미경 사진을 찍고, 입자 표면의 요철을 관찰하여, 오목부의 면적에 기초하여 구할 수 있다. 표면 평활도의 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0070] 본 개시의 다공질 입자의 부피 비중은, 0.1 이상 0.9 이하여도 되고, 0.2 이상 0.9 이하여도 되고, 0.2 이상 0.7 이하여도 된다. 예를 들어, 그 입자를 화장품에 배합한 경우, 입자의 부피 비중이 높을수록, 그 화장품 조성물의 유동성이 양호해진다. 부피 비중은, JIS K 1201-1에 준거한 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0071] 본 개시의 다공질 입자의 아마인유를 사용한 흡유량은, 다공질 입자 100g당 60ml 이상이 바람직하고, 70ml 이상이 보다 바람직하고, 80ml 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 흡유량은, 200ml 이하여도 되고, 100ml 이하가 바람직하고, 90ml 이하가 보다 바람직하다. 이 흡유량이, 다공질 입자 100g당 60ml 이상이면, 특히 그 촉감이 우수하고, 예를 들어 화장품 조성물에 배합한 경우에도, 감촉이 더 향상된다. 이 흡유량이, 다공질 입자 100g당 200ml를 초과하면, 화장품 조성물을 사용했을 때 필요 이상으로 피부의 유분을 흡수하기 때문에, 건조를 야기하는 경우가 있다. 과도한 건조를 방지하고, 또한 감촉이 양호한 화장품 조성물이 얻어진다는 관점에서, 이 흡유량은, 다공질 입자 100g당, 60ml 내지 200ml여도 되고, 60ml 내지 100ml여도 되고, 60ml 내지 90ml여도 되고, 70ml 내지 200ml여도 되고, 70ml 내지 100ml여도 되고, 70ml 내지 90ml여도 되고, 80ml 내지 200ml여도 되고, 80ml 내지 100ml여도 되고, 80ml 내지 90ml여도 된다.
- [0072] 아마인유를 사용한 흡유량은, JIS K5101-13-1:2004(ISO 787-5:1980) 안료 시험 방법-제13부: 흡유량-제1절: 정제 아마인유법에 의해 구할 수 있다.
- [0073] 본 개시의 다른 양태로서, 다공질 입자가 가소제를 함유해도 된다. 본 개시에 있어서 가소제란, 생분해성 고분자용이며, 생분해성 고분자의 가소성을 증가시킬 수 있는 화합물을 말한다. 가소제의 종류는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 아디프산디메틸, 아디프산디부틸, 아디프산디이소스테아릴, 아디프산디이소데실, 아디프산디이소노닐, 아디프산디이소부틸, 아디프산디이소프로필, 아디프산디에틸헥실아디프산디옥틸, 아디프산디옥틸도데실, 아디프산디카프릴 및 아디프산디헥실데실, 아디프산디(에틸렌글리콜모노알킬에테르), 아디프산디(디에틸렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(트리에틸렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(테트라에틸렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(펜타에틸렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(헥사에틸렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(프로필렌글리콜모노알킬에테르), 아디프산디(디프로필렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(트리프로필렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(테트라프로필렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(펜타프로필렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(헥사프로필렌글리콜모노메틸에테르), 아디프산디(폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르), 아디프산디(폴리프로필렌글리콜모노알킬에테르), 아디프산디페닐, 아디프산디나프틸, 아디프산디벤질 등의

아디프산에스테르를 포함하는 아디프산계 가소제; 시트르산아세틸트리에틸, 시트르산아세틸트리부틸, 시트르산이소데실, 시트르산이소프로필, 시트르산트리에틸, 시트르산트리에틸헥실 및 시트르산트리부틸 등의 시트르산에스테르를 포함하는 시트르산계 가소제; 글루타르산다이소부틸, 글루타르산디옥틸 및 글루타르산디메틸 등의 글루타르산에스테르를 포함하는 글루타르산계 가소제; 숙신산다이소부틸, 숙신산디에틸, 숙신산디에틸헥실 및 숙신산디옥틸 등의 숙신산에스테르를 포함하는 숙신산계 가소제; 세바스산다이소아밀, 세바스산다이소옥틸, 세바스산다이소프로필, 세바스산디에틸, 세바스산디에틸헥실 및 세바스산디옥틸 등의 세바스산에스테르를 포함하는 세바스산계 가소제; 프탈산에틸, 프탈산메틸, 프탈산디아릴, 프탈산디에틸, 프탈산디에틸헥실, 프탈산디옥틸, 프탈산디부틸 및 프탈산디메틸 등의 프탈산에스테르를 포함하는 프탈산계 가소제 등의 다가 카르복실산에스테르가 예시된다. 이들 다가 카르복실산에스테르는, 혼기 다염기산에스테르여도 된다.

[0074] 또한, 생분해성 고분자용의 가소제로서, 트리아세틴, 디아세틴 및 모노아세틴 등의 글리세린알킬에스테르를 포함하는 글리세린계 가소제; 네오펜틸글리콜; 인산트리올레일, 인산트리스테아릴 및 인산트리세틸 등의 인산에스테르를 포함하는 인산계 가소제를 사용할 수도 있다. 그밖에, 프탈산디-2-메톡시에틸타르타르산디부틸0-벤조일벤조산에틸, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트(EPG), 메틸프탈릴에틸글리콜레이트(MPEG), N-에틸톨루엔술폰아미드, p-톨루엔술폰산0-크레실인산트리에틸(TEP), 인산트리페닐(TPP) 및 트리프로피오닌 등을 사용해도 된다. 이들 가소제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 이상의 가소제를 조합하여 사용해도 된다.

[0075] 생분해성 고분자를 가소화하는 효과가 높다는 관점에서, 다가 카르복실산계 가소제 또는 글리세린계 가소제가 바람직하고, 혼기 다염기산 에스테르 또는 글리세린알킬에스테르로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 보다 바람직하다. 생분해성 고분자용 가소제로서, 다이하치 가가쿠 고교 가부시키가이샤제의 상품명 「DAIFATTY-10」 등, 리켄 비타민 가부시키가이샤제의 상품명 「BIOCIZER」, 「리케말 PL-004」, 「poemG-002」 등, DIC 가부시키가이샤제의 상품명 「폴리사이저」, 「모노사이저」 등 시판되는 가소제를 사용해도 된다.

[0076] 본 개시의 다공질 입자가 가소제를 함유하는 경우, 다공질 입자에 포함되는 가소제의 함유량은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 다공질 입자 중의 가소제의 함유량은, 생분해성 고분자 100중량부에 대하여, 0중량부를 초과하고 120중량부 이하여도 되고, 2중량부 이상 100 중량부 이하여도 되고, 10중량부 이상 80 중량부 이하여도 되고, 15중량부 이상 50 중량부 이하여도 된다. 다공질 입자 중의 가소제의 함유량은, <sup>1</sup>H-NMR 측정에 의해 구할 수 있다.

[0077] 본 개시의 또 다른 양태로서, 다공질 입자의 표면의 일부 또는 전부가 무기 분체에 피복되어 있어도 된다. 입자 표면에 존재하는 무기 분체에 의해, 다공질 입자는, 화장품 조성물에 사용되는 용제 및 제제에 적합한 표면 물성을 얻을 수 있다. 무기 분체를 갖는 다공질 입자에 의하면, 다양한 용제 및 제제 중에서 높은 입자 분산성이 달성되어, 얻어지는 화장품 조성물의 촉감이 향상된다. 무기 분체와 다공질 입자란, 물리적으로 부착된 상태여도 되고, 화학적으로 결합된 상태여도 된다.

[0078] 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 무기 분체의 입자 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 구상, 판상, 바늘상, 입상 및 부정 형상의 어느 것이어도 된다. 무기 분체의 평균 입자경은, 다공질 입자의 평균 입자경보다 작은 것이 바람직하고, 예를 들어 다공질 입자의 평균 입자경에 대하여, 1/3 이하여도 되고, 1/10 이하여도 된다. 무기 분체의 평균 입자경은, 체적 기준의 메디안 직경이고, 다공질 입자의 평균 입자경과 마찬가지로 하여 측정된다.

[0079] 무기 분체의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 산화티타늄, 산화규소, 산화알루미늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 질화붕소, 질화규소, 황산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탈크, 마이카, 카올린, 세리사이트, 운모, 버미큘라이트, 히길리트, 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 헥트라이트, 카올리나이트, 제올라이트, 세라믹스 파우더, 히드록시아파타이트, 인산칼슘, 규산, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 규산알루미늄마그네슘, 규산칼슘 등을 들 수 있다. 2종 이상을 병용해도 된다. 다공질 입자에 대한 부착성이 양호하고, 양호한 촉감이 얻어진다는 관점에서, 산화티타늄, 산화규소, 산화알루미늄, 산화아연 및 산화지르코늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하다.

[0080] 화장품 조성물에 대한 배합에 적합한 표면 물성이 얻어진다는 관점에서, 다공질 입자에 대한 무기 분체의 첨가량은, 1.0중량% 이상이 바람직하고, 3.0중량% 이상이 보다 바람직하고, 5.0중량% 이상이 특히 바람직하다. 다공질 입자의 물성이 저해되지 않는다는 관점에서, 무기 분체의 첨가량은, 50.0중량% 이하가 바람직하고, 30.0중량% 이하가 보다 바람직하고, 10.0중량% 이하가 특히 바람직하다. 2종 이상의 무기 분체를 병용하는 경우, 그 합계량이 상기 범위를 충족시키는 것이 바람직하다.

- [0081] 본 개시의 다공질 입자는 생분해성이 우수하다. 예를 들어, JIS K6950에 준한 활성 오닐을 사용하는 방법으로 측정되는 생분해 속도가, 30일 이내에 40중량% 이상이 바람직하고, 50중량% 이상이 보다 바람직하고, 60중량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0082] [화장품 조성물]
- [0083] 본 개시의 다공질 입자는, 우수한 생분해성에 더하여, 양호한 촉감을 나타내는 점에서, 다양한 화장품 조성물에 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 개시의 다공질 입자는 높은 진구도를 갖는 점에서, 화장품 조성물에 배합하면, 피부의 요철을 메워 매끄럽게 하고, 광을 여러 방향으로 산란시킴으로써 주름 등을 눈에 띄기 어렵게 하는(소프트 포커스) 효과가 얻어진다. 또한, 이 다공질 입자는 높은 흡유량을 나타내는 점에서, 화장품 조성물에 배합한 다공질 입자가 피지를 흡수하여 화장 뭉개짐을 방지할 수 있다.
- [0084] 화장품 조성물로서는, 리퀴드 파운데이션 및 파우더 파운데이션 등의 파운데이션; 컨실러; 햇볕 그을림 방지제; 화장 베이스; 립스틱 및 립스틱용 베이스; 보디 파우더, 고형분 및 페이스 파우더 등의 가루; 고형 분말 아이섀도; 주름 가림 크림; 그리고 스킨케어 로션 등의 주로 화장을 목적으로 한 피부 및 모 외용제가 포함되고, 그 제형은 한정되지 않는다. 제형으로서는, 수용액, 유액, 현탁액 등의 액제; 겔 및 크림 등의 반고형제; 분말, 과립 및 고형 등의 고형제의 어느 것이어도 된다. 또한, 크림이나 유액 등의 에멀션 제형; 립스틱 등의 오일 겔 제형; 파운데이션 등의 파우더 제형; 및 헤어스타일링제 등의 에어로졸 제형 등이어도 된다. 본 개시의 다공질 입자를 함유하는 화장품 조성물, 특히, 리퀴드 파운데이션은, 피부의 발림성, 기미와 주근깨의 커버력 및 미끄러움도 우수하다.
- [0085] [다공질 입자의 제조 방법]
- [0086] 본 개시의 다공질 입자는, 하기 (1)-(3)의 공정을 순차 행함으로써 얻을 수 있다.
- [0087] (1) 생분해성 고분자와, 가소제와, 제1 열가소성 고분자와, 이 제1 열가소성 고분자는 다른 제2 열가소성 고분자를 혼합하여 혼합물을 얻는 것
- [0088] (2) 얻어진 혼합물을 200℃ 이상 280℃ 이하에서 용융 혼련하여 혼련물을 얻는 것
- [0089] 그리고
- [0090] (3) 얻어진 혼련물로부터, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자를 제거하는 것
- [0091] 본 개시의 제조 방법에 있어서의 생분해성 고분자는, 지방족 폴리에스테르 및 다당 에스테르로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이다. 다당 에스테르의 총 치환도는 0.7 이상 3.0 이하이다. 다공질 입자에 관하여 전술한 지방족 폴리에스테르 및 다당 에스테르가, 적절히 선택되어 사용된다. 지방족 폴리에스테르 및 다당 에스테르는, 기지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 시판되고 있는 생분해성 고분자를 사용해도 된다.
- [0092] 예를 들어, 다당 에스테르로서, 총 치환도 0.7 이상 3.0 이하의 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 경우, 이 셀룰로오스아실레이트는, 원료 펄프(셀룰로오스)를 활성화하는 공정; 활성화된 셀룰로오스를 에스테르화제(아실화제)로 아실화하는 공정; 아실화 반응의 종료 후, 아실화제를 실활시키는 공정; 생성한 셀룰로오스아실레이트를 숙성(비누화, 가수 분해)하여, 원하는 총 치환도로 조정하는 공정을 거쳐서 얻어진다. 또한, 활성화하는 공정 전에, 원료 펄프를, 이해·해쇄 후, 아세트산을 살포 혼합하는 전처리 공정을 가져도 된다. 숙성(비누화, 가수 분해)하는 공정 후, 침전 분리, 정제, 안정화, 건조시키는 후처리 공정을 가져도 된다.
- [0093] 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도의 조정은, 숙성 공정의 조건(시간, 온도 등의 조건)을 조정함으로써 가능해진다. 치환기의 종류는, 에스테르화제의 선택에 의해 이루어질 수 있다. 얻어지는 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도는, 0.7 이상 3.0 이하여도 되고, 1.20 이상 2.95 이하여도 되고, 1.50 이상 2.80 이하여도 되고, 2.10 이상 2.65 이하여도 된다.
- [0094] 본 개시의 제조 방법에서 사용하는 가소제는, 생분해성 고분자의 용융 압출에 있어서 가소 효과를 갖는 것이면 되고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 사용하는 생분해성 고분자의 종류, 물성 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는, 다공질 입자에 함유되는 가소제로서 전술한 가소제를, 단독으로, 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 생분해성 고분자의 가소화 효과가 높다는 관점에서, 다가 카르복실산계 가소제 또는 글리세린계 가소제가 바람직하고, 혼기 다염기산에스테르 또는 글리세린알킬에스테르로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 보다 바람직하다.

- [0095] 가소제의 배합량은, 생분해성 고분자 100중량부에 대하여, 0중량부를 초과하고 120 중량부 이하여도 되고, 2중량부 이상 100 중량부 이하여도 되고, 10중량부 이상 80 중량부 이하여도 되고, 15중량부 이상 50 중량부 이하여도 된다. 너무 적으면, 얻어지는 다공질 입자의 진구도가 저하되는 경향이 되고, 너무 많으면 입자 형상을 유지할 수 없어, 진구도가 저하되는 경향이 된다.
- [0096] 본 명세서 중, 「열가소성 고분자」란, 넓게 열가소성을 갖는 고분자를 의미하고, 통상적으로, 중량 평균 분자량 1만 이상의 중합체를 의미한다. 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자의 종류는 특별히 한정되지 않고, 생분해성 고분자의 종류에 따라, 이하의 관계식을 충족시키는 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0097]  $0.05 \leq |SPc-SPa|/|SPb-SPa| \leq 1.5$
- [0098] 식 중, SPa는 생분해성 고분자의 SP값이고, SPb는 제1 열가소성 고분자의 SP값이고, SPc는 제2 열가소성 고분자의 SP값이다.  $|SPc-SPa|$ 는, SPc와 SPa의 차의 절댓값을 나타내고,  $|SPb-SPa|$ 는, SPb와 SPa의 차의 절댓값을 나타낸다. 또한, SP값이란, Hildebrand의 용해성 파라미터( $\delta$ )이고, 응집 에너지 밀도의 평방근으로 정의되는 물성값이다.
- [0099] 제1 및 제2 열가소성 고분자로서는,  $0.07 \leq |SPc-SPa|/|SPb-SPa| \leq 1.0$ 을 충족시키는 것이 보다 바람직하고,  $0.1 \leq |SPc-SPa|/|SPb-SPa| \leq 1.0$ 을 충족시키는 것이 더욱 바람직하다.  $|SPc-SPa|/|SPb-SPa| < 0.05$ , 혹은  $|SPc-SPa|/|SPb-SPa| > 1.5$ 가 되는 경우에는, 얻어지는 다공질 입자에 형성되는 구멍이 작고, 구멍의 수도 적어지기 때문에, 상대적 비표면적(RSSA)이 저하되어, 촉감이 떨어지는 경우가 있다.
- [0100] 본 개시의 제조 방법에서는, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자가, 모두 수용성을 갖는 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 제1 및 제2 수용성 고분자인 것이 바람직하다. 여기서, 「수용성」이란, 25℃에 있어서, 고분자 1g을 100g의 물에 용해했을 때, 불용분이 50중량% 미만인 것을 말한다.
- [0101] 제1 열가소성 고분자 또는 제2 열가소성 고분자로서는, 예를 들어 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산나트륨, 폴리비닐피롤리돈, 폴리프로필렌옥시드, 폴리글리세린, 폴로 에틸렌옥시드, 폴리아세트산비닐, 변성 전분, 열가소성 전분, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 및 히드록시프로필셀룰로오스 등을 들 수 있다. 또한, 열가소성 전분은, 공지된 방법으로 얻을 수 있다. 예를 들어, 일본 특허 공고 평 6-6307호, W092/04408호 등을 참조하여, 타피오카 전분에 가소제로서 글리세린을 20% 정도 혼합한 후, 2축 압출기에서 혼련함으로써 제조할 수 있다.
- [0102] 제1 열가소성 고분자로서는, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산나트륨, 폴리비닐피롤리돈 및 열가소성 전분으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 폴리비닐알코올 및 열가소성 전분으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리비닐알코올의 중량 평균 분자량은 500 이상 50,000 이하가 바람직하다.
- [0103] 본 개시의 제조 방법에서는, 제1 열가소성 고분자와는 다른 열가소성 고분자가, 제2 열가소성 고분자로서 선택된다. 제1 열가소성 고분자가, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산나트륨, 폴리비닐피롤리돈 및 열가소성 전분으로 이루어지는 군에서 선택되는 경우, 이 제2 열가소성 고분자로서는, 폴리에틸렌글리콜이 바람직하다. 이 제2 열가소성 고분자로서 사용하는 폴리에틸렌글리콜의 중량 평균 분자량은, 500 이상 50,000 이하가 바람직하다.
- [0104] 여기서, 중량 평균 분자량(Mw)이란 개개의 분자에 그 분자량을 곱하여 가중 평균을 취한 값이고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 구해진다.
- [0105] 제1 열가소성 고분자의 배합량은, 생분해성 고분자 100중량부에 대하여, 110중량부 이상 15000중량부 이하가 바람직하고, 180중량부 이상 1200 중량부 이하가 보다 바람직하고, 200중량부 이상 800 중량부 이하가 더욱 바람직하다. 110중량부 미만이면, 진구도가 떨어져, 구상이 아닌 이형의 다공질 입자가 생성되는 경우가 있다. 15000중량부를 초과하면, 얻어지는 다공질 입자의 입자경이 너무 작아지는 경우가 있다.
- [0106] 제2 열가소성 고분자의 배합량은, 생분해성 고분자 100중량부에 대하여, 1중량부 이상 1500중량부 이하가 바람직하고, 2중량부 이상 150 중량부 이하가 보다 바람직하고, 3중량부 이상 100 중량부 이하가 더욱 바람직하다. 1중량부 미만이면, 얻어지는 다공질 입자에 충분한 구멍이 형성되지 않아, 흡유량이 불충분해지는 경우가 있다.
- [0107] 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자의 혼합은, 1단계에서 행해도 되고, 다단계에서 행해도 된다. 또한, 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자의 혼합은, 용융 혼련에 의해 행해도 된다. 예를 들어, 생분해성 고분자와 가소제를 혼합 또는 용융 혼련하여 제1 혼합물을 얻은 후, 이 제1 혼합물에, 제1 열가소성 고분자와 제2 열가소성 고분자를

배합하여, 혼합 또는 용융 혼련해도 된다.

- [0108] 생분해성 고분자 및 가소제의 혼합, 또는 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자의 혼합은, 헨셀 믹서 등의 혼합기를 사용하여 건식 또는 습식으로 행할 수 있다. 헨셀 믹서 등의 혼합기를 사용하는 경우, 혼합기 내의 온도는, 생분해성 고분자가 용융 또는 분해되지 않는 온도, 예를 들어 20℃ 이상 200℃ 미만의 범위가 바람직하다.
- [0109] 또한, 생분해성 고분자 및 가소제의 혼합, 또는 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자의 혼합을 용융 혼련에 의해 행하는 경우, 헨셀 믹서 등의 혼합기를 사용하여, 온도 조건 20℃ 이상 200℃ 미만의 범위에서 혼합한 후에, 용융 혼련을 행해도 된다. 생분해성 고분자 및 가소제, 또는 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자가 더 균일하게, 또한 단시간에 친숙해짐으로써, 최종적으로 조제할 수 있는 다공질 입자의 진구도가 높아져, 촉감, 터치감이 향상된다.
- [0110] 또한, 용융 혼련은, 압출기에서 가열 혼합함으로써 행해도 된다. 압출기의 혼련 온도(실린더 온도)는 200℃ 내지 230℃의 범위이면 된다. 이 범위의 온도에서도 가소화하여 균일한 혼련물을 얻을 수 있다. 혼련 온도가 너무 낮으면, 얻어지는 입자의 진구도가 저하되어, 촉감, 터치감 등이 저하되는 경우가 있다. 또한, 혼련 온도가 너무 높으면, 혼련물의 열에 의한 변질, 착색 등이 발생하는 경우가 있다. 또한, 높은 혼련 온도에 의해 용융물의 점도가 저하되기 때문에, 2축 압출기 내에서의 수지의 혼련이 부족한 경우가 있다.
- [0111] 예를 들어, 생분해성 고분자로서 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 경우, 2축 압출기의 혼련 온도(실린더 온도)는 200℃여도 된다. 혼련물을 스트랜드상으로 압출하고, 핫 커트 등으로 펠릿상의 형상으로 해도 된다. 이 경우의 다이스 온도는 220℃ 정도여도 된다.
- [0112] 본 개시의 제조 방법에서는, 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자를 포함하는 혼합물을, 200℃ 이상 280℃ 이하에서 용융 혼련하여, 혼련물을 얻는다. 전술한 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자의 혼합을, 200℃ 이상 280℃ 이하의 용융 혼련에 의해 행한 경우, 혼합에 의해 얻어진 혼련물을, 그대로 다음의 공정에 제공해도 된다.
- [0113] 혼합물의 용융 혼련에는, 2축 압출기 등의 압출기를 사용할 수 있다. 압출기를 사용하는 경우의 혼련 온도는 실린더 온도를 의미한다. 압출기의 선단에 설치한 다이스로부터 생분해성 고분자 등을 포함하는 혼련물을 끈상으로 압출한 후, 커트하여 펠릿으로 해도 된다. 이때 다이스 온도는, 220℃ 이상 300℃ 이하여도 된다.
- [0114] 본 개시에 의하면, 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자를 포함하는 혼련물로부터, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자를 제거함으로써, 생분해성 고분자를 주성분으로서 포함하고, 평균 입자경이 0.08 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하, 진구도가 0.7 이상 1.0 이하, 상대적 표면적이 3.0을 초과하고 20 이하인, 다공질 입자가 얻어진다.
- [0115] 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자를 제거하는 방법으로서, 혼련물을, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자의 양용매와 접촉시켜, 제1 및 제2 열가소성 고분자를 이 용매에 용출시킴으로써 제거하는 방법을 들 수 있다. 이 용매로서, 예를 들어 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올; 또는 그것들의 혼합 용매를 들 수 있다. 구체적으로는, 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자를 포함하는 혼련물과 용매를 혼합하여, 제1 및 제2 열가소성 고분자를 용매에 용출시킨 후, 여과하여 여과물을 취출함으로써, 혼련물로부터 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자를 제거할 수 있다.
- [0116] 혼련물로부터 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자를 제거하는 과정에서, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자와 함께, 가소제를 제거해도 되고, 제거하지 않아도 된다. 따라서, 얻어지는 다공질 입자는, 가소제를 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다.
- [0117] 제1 및 제2 열가소성 고분자의 제거 효율이 높다는 관점에서, 혼련물과 용매의 혼합 비율은, 혼련물 및 용매의 합계 중량에 대하여, 혼련물이 0.01중량% 이상 20중량% 이하인 것이 바람직하고, 2중량% 이상 15중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 4중량% 이상 13중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 혼련물이 20중량%보다도 많으면, 제1 및 제2 열가소성 고분자를 충분히 제거할 수 없는 경우가 있다. 또한, 다공질 입자를 포함하는 고체 성분과, 제1 및 제2 열가소성 고분자가 용해된 액체 성분을, 여과, 원심 분리 등의 조작으로 분리하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0118] 제1 및 제2 열가소성 고분자의 제거 효율이 높다는 관점에서, 혼련물과 용매의 혼합 온도는, 0℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하고, 20℃ 이상 110℃ 이하가 보다 바람직하고, 40℃ 이상 80℃ 이하가 더욱 바람직하다. 0℃ 미

만이면, 제1 및 제2 열가소성 고분자의 용해가 불충분해져, 제거가 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 200℃를 초과하는 온도에서는, 입자의 변형이나 응집 등에 의해, 원하는 형상의 입자를 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

- [0119] 혼련물과 용매의 혼합 시간은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 적절히 조정하면 되지만, 예를 들어 0.5시간 이상, 1시간 이상, 3시간 이상, 5시간 이상이어도 되고, 6시간 이하여도 된다.
- [0120] 혼련물과 용매를 혼합하여, 제1 및 제2 열가소성 고분자를 용출시키는 방법으로서, 예를 들어 초음파 호모지나이저, 쓰리윈 모터 등의 교반 장치를 사용할 수 있다. 예를 들어, 교반 장치로서 쓰리윈 모터를 사용하는 경우, 혼련물과 용매의 혼합 시의 회전수는 5rpm 이상 3000rpm 이하여도 된다. 이에 의해, 효율적으로, 혼련물로부터 제1 및 제2 열가소성 고분자를 제거할 수 있다. 또한, 혼련물로부터 가소제를 효율적으로 제거할 수도 있다.
- [0121] 본 개시의 일 실시 형태에 있어서는, 혼련물로부터 제1 및 제2 열가소성 고분자를 제거하여 얻어지는 다공질 입자에, 무기 분체를 첨가하여 혼합한다. 이에 의해, 그 표면의 일부 또는 전부가 무기 분체에 피복된 다공질 입자가 얻어진다. 이 다공질 입자에 의하면, 촉감이 더 향상된다.
- [0122] 양호한 촉감이 얻어진다는 관점에서, 무기 분체로서는, 산화티타늄, 산화규소, 산화알루미늄, 산화아연 및 산화지르코늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하다. 무기 분체의 첨가량으로서는, 100중량부의 생분해성 폴리머에 대하여, 0.01중량부 이상 1.0 중량부 이하가 바람직하다.
- [0123] 제1 및 제2 열가소성 고분자를 제거하여 얻은 다공질 입자에 무기 분체를 첨가하여 혼합하는 방법으로서 특별히 한정은 없고, 기지의 혼합 수단이 적절히 선택되어 사용된다. 건식 혼합이어도 되고, 습식 혼합이어도 된다. 예를 들어, 건식 혼합이면, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 호모지나이저, 플라네타리 믹서, 필믹스 등의 혼합 장치를 사용할 수 있다. 또한, 다공질 입자와 무기 분체를 혼합하는 순서도 특별히 한정되지 않는다. 다공질 입자와 무기 분체를 동시에 혼합 장치에 투입해도 되고, 소정량의 무기 분체를 혼합 장치에 투입하여 교반(또는, 교반과 동시에 분쇄)한 후, 다공질 입자를 투입하여 혼합해도 된다.
- [0124] 필요에 따라, 본 개시의 제조 방법이, 제1 및 제2 열가소성 고분자를 제거한 후, 및/또는, 무기 분체를 첨가 혼합한 후, 얻어진 다공질 입자를 건조시키는 공정을 가져도 된다. 이 건조 방법은 특별히 한정되지 않고, 가열 건조, 감압 건조, 진공 건조 등 기지의 방법이 사용될 수 있다. 건조 효율이 높다는 관점에서, 건조 온도는 실온 이상이 바람직하고, 50℃ 이상이어도 되고, 60℃ 이상이어도 된다. 열 열화 억제 관점에서, 바람직한 건조 온도는 120℃ 이하이다.
- [0125] **실시예**
- [0126] 이하, 실시예에 의해 본 개시를 구체적으로 설명하지만, 본 개시는, 이들 실시예에 의해 그 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다. 각 실시 형태에 있어서의 각 구성 및 그것들의 조합 등은 일례이며, 본 개시의 주지로부터 이탈하지 않는 범위 내에서, 적절히, 구성의 부가, 생략, 치환 및 기타의 변경이 가능하다.
- [0127] (실시예 A-1)
- [0128] 생분해성 고분자로서 폴리히드록시부티르산(PHB, Good Fellow사제, 중량 평균 분자량 550,000, SP값: 21.8MPa<sup>1/2</sup>) 100중량부, 가소제로서 혼기 이염기산에스테르(다이하치 가가쿠 고교사제의 상품명 「DAIFATTY-10」) 43중량부를 건조 상태에서 블렌드하여, 80℃에서 12시간 이상 건조시키고, 추가로, 헨셀 믹서를 사용하여 교반 혼합하여, 생분해성 고분자와 가소제의 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을, 2축 압출기(가부시키가이샤 이케가이제 PCM30, 실린더 온도: 200℃, 다이스 온도: 220℃)에 공급하고, 용융 혼련하여 압출함으로써 펠릿을 얻었다.
- [0129] 얻어진 펠릿에, 제1 열가소성 고분자로서 폴리비닐알코올(PVA, 닛폰 고세이 가가쿠제: 용점 190℃, 비누화도 99.1%, SP값: 34MPa<sup>1/2</sup>) 310중량부 및 제2 열가소성 고분자로서 폴리에틸렌글리콜(PEG, SP값: 20MPa<sup>1/2</sup>) 24중량부를 건조 상태에서 블렌드한 후, 2축 압출기(가부시키가이샤 이케가이제 PCM30, 실린더 온도 220℃, 다이스 온도 220℃)에 공급하고, 용융 혼련하여 압출함으로써, 지방족 폴리에스테르, 가소제, 그리고 제1 및 제2 열가소성 고분자를 포함하는 혼련물을 얻었다.
- [0130] 얻어진 혼련물이 5중량%(=혼련물의 중량/(혼련물의 중량+순수의 중량)×100) 이하가 되도록 순수(용매)와 혼합하여, 쓰리윈 모터(신토 가가쿠사제 BL-3000)를 사용하여, 온도 80℃, 회전수 100rpm으로 3시간 교반했다. 교

반 후의 용액을 여과지(ADVANTEC제 No.5A)로 여과 분별하여, 여과물을 취출했다. 취출한 여과물에 다시 순수와 혼합하여, 혼련물이 5중량% 이하가 되도록 조제하고, 추가로 온도 80℃, 회전수 100rpm으로 3시간 교반했다. 여과 분리 후, 여과물을 수중에서 교반하는 작업을 3회 이상 반복하여, 실시예 A-1의 다공질 입자를 얻었다.

[0131] 얻어진 다공질 입자의 평균 입자경( $\mu\text{m}$ ), 입자경 변동 계수(%), 진구도, 표면 평활도(%) 및 상대적 비표면적(RSSA)을 측정하여, 생분해성 및 촉감을 평가했다. 평가 결과가 표 1에 나타나 있다. 또한, 평균 입자경, 입자경 변동 계수, 진구도, 표면 평활도, RSSA, 생분해성 및 촉감의 측정 또는 평가는, 하기의 방법으로 행하였다. 실시예 A-1의 주사형 전자 현미경(SEM) 화상이, 도 1(배율 3000:배) 및 도 2(배율 3000:배)에 나타나 있다. 또한, 도 1 중의 스케일 바의 길이는 3.0 $\mu\text{m}$ 이다.

[0132] <평균 입자경 및 입자경 변동 계수>

[0133] 평균 입자경은 동적 광산란법을 사용하여 측정했다. 먼저, 샘플을 순수에 혼합하고, 초음파 진동 장치에서 처리함으로써, 농도 100ppm 정도의 현탁액을 얻었다. 그 후, 레이저 회절법(가부시키가이샤 호리바 세이사쿠쇼 「레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치 LA-960」, 초음파 처리 15분, 굴절률(1.500), 매체(물; 1.333))에 의해, 체적 빈도 입도 분포를 구했다. 이 체적 빈도 입도 분포에 있어서의 산란 강도의 적산 50%에 대응하는 입자경의 값을, 평균 입자경( $\mu\text{m}$ )이라고 했다. 또한, 이하의 식을 사용하여, 입자경 변동 계수(%)를 산출했다.

[0134] 입자경 변동 계수(%)=입자경의 표준 편차( $\mu\text{m}$ )/평균 입자경( $\mu\text{m}$ ) $\times$ 100

[0135] <진구도>

[0136] 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 입자의 화상을 사용하여, 랜덤하게 선택한 30개의 입자의 긴 직경과 짧은 직경을 측정하여, 각 입자의 짧은 직경/긴 직경비를 구하고, 그 짧은 직경/긴 직경비의 평균값을 진구도라고 했다.

[0137] <표면 평활도>

[0138] 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 입자의 화상을, 화상 처리 장치 Winroof(미타니 쇼지사제)를 사용하여 2치 화했다. 2치화한 화상으로부터, 입자 1개의 중심 및/또는 중심 부근을 포함하는 영역을 무작위로 선택하여, 당해 영역에 있어서의 요철의 오목에 해당하는 부분(음의 부분)의 면적률을 산출하고, 이하의 식에 의해 그 입자 1개의 표면 평활도(%)를 산출했다.

[0139] 입자 1개의 표면 평활도(%)=(1-오목의 면적률) $\times$ 100

[0140] 오목의 면적률=상기 임의의 영역에 있어서의 오목부의 면적/상기 임의의 영역

[0141] 랜덤하게 선택한 10개의 입자 샘플(n1 내지 n10)의 표면 평활도의 평균값을, 표면 평활도(%)라고 했다. 이 수치가 클수록, 입자의 표면 평활도는 높다. 또한, 면적률의 산출에 사용하는 영역은, 입자 1개의 중심 및/또는 중심 부근을 포함하는, 입자보다도 작은 임의의 영역이어도 된다. 그 영역의 크기는, 입자경이 15 $\mu\text{m}$ 일 때 5 $\mu\text{m}$  사방이어도 된다.

[0142] <상대적 비표면적: RSSA>

[0143] 입자가 진구이고 표면이 평활한 미립자라고 하고, 입자경 분포의 측정 결과로부터 산출되는 비표면적을 「이론 비표면적」이라고 하고, BET법으로 측정한 비표면적을 「비표면적 측정값」이라고 하고, 이하의 식에 의해, 상대적 비표면적(relative specific surface area: RSSA)을 산출했다.

[0144] RSSA=비표면적 측정값/이론 비표면적

[0145] 식 중의 「비표면적 측정값」은, 질소법 BET 비표면적 측정법을 사용하여 측정했다. 미리, 시료를, 퀀타크롬·인스트루먼트사제 MasterPrep 탈기 장치를 사용하여, 온도 100℃ 하에서 약 1시간, 가열 진공 배기 한 후, 비표면적 측정 장치(퀀타크롬·인스트루먼트사제 「Autosorb iQ Station 2」)를 사용하여, 질소 가스 흡착법에 의해, 상대압 0.05 내지 0.28의 범위에서 7점 정도 질소 흡착량을 측정하고, BET법을 적용하여 비표면적을 산출했다.

[0146] <생분해성>

[0147] 생분해성은, 생분해 속도에 의해 평가했다. 생분해 속도는, JIS K6950에 준한 활성 오닐을 사용하는 방법에 의해 측정했다. 활성 오닐은, 도시 하수 처리장으로부터 입수했다. 그 활성 오닐을 1시간 정도 방치하여 얻어지는 상청액(활성 오닐 농도: 약 360ppm)을 1배양병당 약 300mL 사용했다. 샘플 30mg을 당해 상청액 중에서 교반

한 시점을 측정 개시라고 하고, 그 후 24시간 간격으로, 720시간 후, 즉 30일 후까지 합계 31회 측정했다. 측정의 상세는 이하와 같다. 오쿠라 덴키(주)제 쿠로메타 OM3001을 사용하여, 각 배양병 중의 생물 화학적 산소 요구량(BOD)을 측정했다. 각 시료의 화학 조성에 기초하는 완전 분해에 있어서의 이론상의 생물 화학적 산소 요구량(BOD)에 대한, 생물 화학적 산소 요구량(BOD)의 퍼센티지를 생분해 속도(중량%)라고 하고, 이하의 기준에 의해 생분해성을 평가했다.

[0148] ◎: 60중량%를 초과한다

[0149] ○: 40중량% 이상 60중량% 이하

[0150] △: 10중량% 이상 40중량% 미만

[0151] ×: 10중량% 미만

[0152] <촉감>

[0153] 입자의 촉감에 대하여, 5명의 패널 테스트에 의해 관능 평가를 행하였다. 입자에 접촉시켜, 부드러움, 매끄러움 및 촉촉함을 종합적으로, 5점 만점으로 하여, 이하의 기준에 의해 촉감을 평가했다. 5명의 평균점을 산출했다.

[0154] 양호하다: 5, 약간 양호하다: 4, 보통: 3, 약간 나쁘다: 2, 나쁘다: 1

[0155] <주사형 전자 현미경(SEM)의 화상>

[0156] 배율 3000배로 주사형 전자 현미경(SEM)의 화상을 얻었다. 화상 촬영에는, 가부시키가이샤 히타치 하이테크놀로지사의 주사형 전자 현미경(상품명 「TM3000」)을 사용했다.

[0157] (실시에 A-2 내지 A-27 및 비교예 A-1 내지 A-6)

[0158] 생분해성 고분자, 가소제, 제1 열가소성 고분자 및 제2 열가소성 고분자에 대하여, 종류 및 배합량을 표 1-4에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 A-1과 마찬가지로 하여 실시예 A-2 내지 A-27, 그리고 비교예 A-2, A-4 및 A-6의 다공질 입자를 얻었다. 비교예 A-1, A-3 및 A-5에서는, 가소제를 첨가하고 있지 않았기 때문에, 생분해성 고분자의 용융 혼련이 불충분한 상태가 되어 미립자화할 수 없었다. 전술한 방법에 의해, 얻어진 다공질 입자의 각 물성을 평가했다. 결과가 표 1-4에 나타나 있다. 또한, 비교예 A-2의 주사형 전자 현미경(SEM) 화상이, 도 3(배율: 3000배) 및 도 4(배율: 3000배)에 나타나 있다.

표 1

	실시예 A-1	실시예 A-2	실시예 A-3	실시예 A-4	실시예 A-5	실시예 A-6	실시예 A-7	실시예 A-8	실시예 A-9
생분해성 폴리머	PHB	PHB	PHB	PHB	PHB	PHB	PHB	PHB	PHB
배합량(중량부)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
가소제	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101
배합량(중량부)	43	3	11	11	11	11	25	100	100
제1 열가소성 고분자	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
배합량(중량부)	310	223	241	248	222	944	271	433	1700
제2 열가소성 고분자	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
배합량(중량부)	24	17	19	11	37	56	21	33	100
평균 입자경 ( $\mu\text{m}$ )	6.1	7.2	5.6	5.8	4.4	2.9	4.8	4.4	4.1
입자경 변동 계수 (%)	42	45	43	45	42	40	43	41	40
진구도	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7
표면 평활도 (%)	71	80	75	70	75	80	72	70	75
이론 비표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0.51	0.42	0.51	0.48	0.58	0.92	0.65	0.62	0.64
BET 비표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	5.81	3.78	3.98	4.80	4.58	10.30	6.05	5.08	6.53
RSSA	11.4	9.0	7.8	10.0	7.9	11.2	9.3	8.2	10.2
생분해성	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
축감	4.2	4.9	4.7	4.5	4.4	4.5	4.3	4.1	4.2

[0159]

표 2

	실시에 A-10	실시에 A-11	실시에 A-12	실시에 A-13	실시에 A-14	실시에 A-15	실시에 A-16	실시에 A-17	실시에 A-18
생분해성 폴리머	PCL	PCL	PCL	PCL	PCL	PCL	PCL	PCL	PCL
배합량(중량부)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
가소제	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101
배합량(중량부)	3	11	11	11	11	25	43	100	100
제1 열가소성 고분자	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
배합량(중량부)	223	241	248	222	944	271	310	433	1700
제2 열가소성 고분자	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
배합량(중량부)	17	19	11	37	56	21	24	33	100
평균 입자경(μm)	6.2	4.2	4.7	3.2	1.8	3.6	3.3	3.4	2.9
입자경 변동 계수(%)	45	43	45	42	40	43	42	41	40
진구도	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7
표면 평활도(%)	80	75	70	75	80	72	71	70	75
이론 비표면적(m <sup>2</sup> /g)	0.48	0.57	0.58	0.62	0.81	0.67	0.45	0.57	0.49
BET 비표면적(m <sup>2</sup> /g)	4.27	4.96	5.22	8.18	9.80	4.82	4.73	6.44	5.29
RSSA	8.9	8.7	9	13.2	12.1	7.2	10.5	11.3	10.8
생분해성	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
측간	4.6	4.2	4.5	4.1	4.2	4.4	4.2	4.1	4.2

표 3

	실시예 A-19	실시예 A-20	실시예 A-21	실시예 A-22	실시예 A-23	실시예 A-24	실시예 A-25	실시예 A-26	실시예 A-27
생분해성 폴리머	CAB	CAB	CAB	CAB	CAB	CAB	CAB	CAB	CAB
배합량(중량부)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
가소제	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴	트리아세틴
배합량(중량부)	3	11	11	11	11	25	43	100	100
제1 열가소성 고분자	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
배합량(중량부)	223	241	248	222	944	271	310	433	1700
제2 열가소성 고분자	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
배합량(중량부)	17	19	11	37	56	21	24	33	100
평균 입자경 ( $\mu\text{m}$ )	7.8	6.2	5.7	4.2	2.8	4.6	4.3	2.4	1.9
입자경 변동 계수 (%)	45	43	45	42	40	43	42	41	40
진구도	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7
표면 평활도 (%)	80	75	70	75	80	72	71	70	75
이론 비표면적 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	0.83	0.78	0.67	0.77	0.34	0.82	0.91	0.45	0.51
BET 비표면적( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	6.47	5.62	5.56	5.78	3.23	6.89	6.92	4.77	4.13
RSSA	7.80	7.20	8.30	7.50	9.50	8.40	7.60	10.60	8.10
생분해성	○	○	○	○	○	○	○	○	○
축간	4.9	4.8	4.3	4.2	4.3	4.3	4.1	4.3	4.1

표 4

생분해성 폴리머	비교예 A-1	비교예 A-2	비교예 A-3	비교예 A-4	비교예 A-5	비교예 A-6
배합량(중량부)	PHB 100	PHB 100	PCL 100	PCL 100	CAB 100	CAB 100
기소제	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	DAIFATTY-101	트리아세틴	트리아세틴
배합량(중량부)	0	18	0	11	0	11
제1 열가소성 수지	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA	PVA
배합량(중량부)	217	275	217	259	217	259
제2 열가소성 수지	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
배합량(중량부)	17	0부	17	0	17	0
평균 입자경(μm)	-	5.7	-	2.8	-	3.5
입자경 변동 계수(%)	-	38	-	40	-	42
진구도	-	0.8	-	0.9	-	0.8
표면 평활도(%)	-	98	-	100	-	99
이론 비표면적(m <sup>2</sup> /g)	-	0.68	-	0.73	-	0.85
BET 비표면적(m <sup>2</sup> /g)	-	1.97	-	1.83	-	2.55
RSSA	-	2.90	-	2.50	-	3.00
생분해성	-	⊙	-	⊙	-	○
촉감	-	3.2	-	3.3	-	3.4

[0162]

[0163] 표 1-4 중에 나타난 화합물의 상세는, 이하와 같다.

[0164] PHB: Good Fellow사제의 폴리히드록시부티르산(중량 평균 분자량 550,000, SP값: 21.8MPa<sup>1/2</sup>)

[0165] PCL: 다이셀사제의 폴리카프로락톤(중량 평균 분자량 50,000, SP값: 21.7MPa<sup>1/2</sup>)

[0166] CAB: Aldrich사제의 셀룰로오스아세테이트부티레이트(아세틸 치환도 0.9, 부티릴 치환도 1.8, 중량 평균 분자량 70,000, SP값: 23.7MPa<sup>1/2</sup>)

[0167] DAIFATTY-10: 다이하치 가가쿠 고교사제의 혼기 이염기산에스테르

[0168] 트리아세틴: 다이셀사제

[0169] PVA: 닛폰 고세이 가가쿠제의 폴리비닐알코올(융점 190℃, 비누화도 99.1%, SP값: 34MPa<sup>1/2</sup>)

[0170] PEG: Aldrich사제의 폴리에틸렌글리콜(중량 평균 분자량: 35,000, SP값: 20MPa<sup>1/2</sup>)

[0171] 표 1-4에 나타낸 바와 같이, 실시예의 다공질 입자는, 비교예의 입자에 비해, 모두 우수한 생분해성과, 우수한 촉감, 특히 부드러운 촉감을 갖는다.

[0172] (실시예 B-1)

[0173] 리퀴드 파운데이션의 조제

[0174] 표 5에 나타내는 각 성분을 혼합 후, 잘 교반하고, 용기에 충전하여 리퀴드 파운데이션을 조제했다. 얻어진 리퀴드 파운데이션의 촉감을 하기의 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

표 5

실시예 B-1

성분	제품명 등	중량%
시클로펜타실록산	KF-995(신에츠 가가쿠 고교)	15.2
미네랄 오일	하이콜 K-230(가네타)	5.0
메톡시신남산에틸헥실	Uvinul MC80(BASF)	4.0
이소노난산이소노닐	KAK-99(고큐 알코올 고교)	3.0
디스테아르디모늄헥토라이트, 시클로펜타실록산 외	Bentone Gel VS-5 PC V HV(Elementis)	3.0
마카다미아너츠 지방산 피토스테릴	Plandool-MAS(닛폰 세이카)	0.3
트리메틸실록시규산, 폴리프로필실세스퀴옥산	MQ-1640 Flake Resin(도레이·다우코닝)	0.3
PEG-10 디메티콘	KF-6017P(신에츠 가가쿠 고교)	1.5
올레산폴리글리세릴-2, 폴리하이드록시 스테아르산, 스테아르산폴리글리세릴-2	PolyAqual OS2(innovacos)	1.0
산화티탄, 시클로펜타실록산 외	SDL-Ti70(다이토 가세이 고교)	12.3
산화철, 시클로펜타실록산 외	SDL-IOY50(다이토 가세이 고교)	3.0
	SDL-IOR50(다이토 가세이 고교)	
	SDL-IOB50(다이토 가세이 고교)	
실시예 A-1 : PHB 입자		3.0
BG	1,3-BG(UK)(다이셀)	6.0
페녹시에탄올	페녹시에탄올-SP (윌카이치 고세)	0.3
염화나트륨		1.0
EDTA-2Na		0.03
정제수		잔량
합계		100.0

[0175]

[0176] <촉감>

[0177] 입자를 배합하여 조제한 조성물에 대하여, 5명의 패널 테스트에 의해 관능 평가를 행하였다. 각 조성물을 사용시켜, 매끄러움 및 촉촉함의 양쪽을 종합적으로, 5점 만점으로 하여, 이하의 기준에 의해 평가했다. 5명의 평균점을 산출했다.

[0178] 양호하다: 5, 약간 양호하다: 4, 보통: 3, 약간 나쁘다: 2, 나쁘다: 1

[0179] (실시예 B-2)

[0180] 햇볕 그을림 방지제의 조제

[0181] 표 6에 나타내는 각 성분을 혼합 후, 잘 교반하고, 용기에 충전하여 햇볕 그을림 방지제를 조제했다. 얻어진 햇볕 그을림 방지제의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

표 6

실시에 B-2

성분	제품명 등	중량%
디에틸아미노히드록시벤조일벤조산핵심	Uvinul A Plus Granular(BASF)	2.00
비스에틸헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진	Tnosorb S(BASF)	0.50
메톡시신남산에틸핵심, BHT	Uvinul MC80(BASF)	7.00
세바신산디이소프로필	IPSE(닛폰 세이카)	10.00
디메티콘	KF-96A-10CS(신에츠 가가쿠 고교)	2.00
이소도데칸	마이카졸 R (마루젠 세키유)	26.47
트리메틸실록시규산,	MQ-1640 Flake Resin(도레이·다우코닝)	1.00
PEG-9 폴리디메틸실록시에틸디메티콘	KF-6028(신에츠 가가쿠 고교)	2.00
산화탄 외	DIS-OP-10A(사카이 가가쿠 고교)	4.00
산화아연 외	DIF-OP-3W(사카이 가가쿠 고교)	10.00
실시예 A-1 : PHB 입자		5.00
정제수		19.30
BG	1,3-BG(UK)(다이셀)	3.00
페녹시에탄올	페녹시에탄올-SP (옷카이치 고세)	0.20
에탄올		7.00
염화나트륨		0.50
EDTA-2Na		0.03
합계		100.0

[0182]

[0183] (실시예 B-3)

[0184] 파우더 파운데이션의 조제

[0185] 표 7에 나타내는 성분 A를 조혼합한 후, 균일하게 용해된 성분 B를 더하고 잘 교반한 후, 용기에 충전하여 파우더 파운데이션을 조제했다. 얻어진 파우더 파운데이션의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

표 7

실시에 B-3

성분	중량%
(성분 A)	
실시에 A-1 : PHB 입자	7.50
SI01-2 탈크 JA-46R	29.67
마이카 Y-2300	20.00
SI01-2 세리사이트 FSE	33.00
SI01-2 산화티탄 CR-50	6.50
SI-2 황산화철 LLXLO	2.30
SI-2 적산화철 RED R-516L	0.59
SI-2 흑산화철 BL-100	0.44
성분 A 합계	100.00
(성분 B)	
디메티콘(20)	20.00
디메티콘(350)	20.00
글리세릴이소스테아레이트	7.20
트리에틸헥사노인	17.00
옥틸도데실올레에이트	31.55
소르비탄스테아레이트	1.00
폴리글리세릴-2 올레에이트	3.10
프로필파라벤	0.10
토코페롤	0.05
성분 B 합계	100.0
(최종 배합)	
성분 A	90.00
성분 B	100.00

[0186]

[0187] (실시에 B-4)

[0188] 화장 베이스의 조제

[0189] 표 8에 나타내는 성분 C를 성분 A에 분산하여, 잘 교반했다. 그 후, 성분 B를 첨가하여, 교반하고, 용기에 충전하여 화장 베이스를 조제했다. 얻어진 화장 베이스의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

표 8

실시예 B-4

성분	중량%
(성분 A)	
(디메티콘/(PEG-10/15)) 크로스 폴리머, 디메티콘	3.50
PEG-9 폴리디메틸실록시에틸디메티콘	2.00
디메티콘	5.00
이소노난산이소노닐	4.50
메톡시신남산옥틸	10.00
퀴터늄-18 헥트라이트	1.20
(디메티콘/비닐디메티콘) 크로스 폴리머, 디메티콘	5.00
시클로메티콘	25.00
(성분 B)	
정제수	잔부
1,3-부틸렌글리콜	5.00
시트르산나트륨	0.20
방부제	0.30
(성분 C)	
실시예 A-1 : PHB 입자	10.00
합계	100.0

[0190]

[0191] (실시예 B-5)

[0192] 립스틱용 베이스료의 조제

[0193] 표 9에 나타내는 성분 B를 60℃로 가열하여, 잘 혼합했다. 여기에 성분 C를 첨가하여 잘 분산시킨 후, 추가로 성분 A를 더하고, 전자 레인지를 사용하여 용해시킨 후, 잘 혼합했다. 그 후, 다시 전자 레인지를 사용하여 가열 용해시켜, 금형에 유입하여, 냉각 고화시켰다. 이것을 립스틱 용기에 세트하여 립스틱용 베이스료를 조제했다. 얻어진 립스틱용 베이스료의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

표 9

실시에 B-5

성분	중량%
(성분 A)	
셀레신	4.27
마이크로크리스탈린 왁스	1.55
탈수지 캔델릴라 왁스	5.03
고비점 파라핀	3.07
(성분 B)	
말산다이소스테아릴	1.95
디펜타에리트리트 지방산 에스테르	6.22
흡착 정제 라놀린	2.52
아세트산 액상 라놀린	13.34
트리2-에틸헥산산글리세릴	19.02
유동 파라핀	7.28
이소노난산이소트리테실	3.21
트라이소스테아르산디글리세릴	4.01
메틸페닐폴리실록산	2.41
파라옥시벤조산에스테르	0.07
말산다이소스테아릴	잔부
천연형 비타민E	0.05
(성분 C)	
실시에 A-1 : PHB 입자	10.00
합계	100.00

[0194]

[0195] (실시에 B-6)

[0196] 보디 파우더의 조제

[0197] 표 10에 나타내는 성분 A를, 믹서를 사용하여, 잘 혼합했다. 얻어진 분체를 용기에 충전하여, 보디 파우더를 조제했다. 얻어진 보디 파우더의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

표 10

실시에 B-6

성분	중량%
(성분 A)	
탈크	잔부
실시에 A-1 : PHB 입자	10.00
향료	적량
합계	100.00

[0198]

[0199] (실시예 B-7)

[0200] 고형분의 조제

[0201] 고형분의 조제는, 통상의 화장료 제조 방법에 준한다. 즉, 표 11에 나타내는, 탈크 및 착색 안료를 블렌더에서 혼합했다. 또한, 실시예 A-1의 다공질 입자(PHB 입자)와, 먼저 블렌더에서 혼합한 착색 안료 및 탈크를 포함하는 모든 분체 부분을, 헨셀 믹서를 사용하여 교반했다. 그 후, 유분(결합제)을 첨가하여 70℃로 가온하고, 추가로 교반을 행한 후, 필요에 따라 분쇄 공정을 행하였다. 이것을 금접시의 용기 중에 압축 성형하여, 고형분을 조제했다. 얻어진 고형분의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

**표 11**

실시예 B-7

성분	중량%
(분체)	
탈크	30.00
세리사이트	20.00
카올린	15.00
이산화티탄	5.00
미리스틴산아연	5.00
탄산마그네슘	5.00
착색 안료	적량
실시예 A-1 : PHB 입자	15.00
(결합제)	
트라간트 고무	3.00
유동 파라핀	2.00
기타 : 필요에 따라 방부제, 산화 방지제, 향료를 각각 적량 배합한다	
합계	100.00

[0202]

[0203] (실시예 B-8)

[0204] 고형 분말 아이새도의 조제

[0205] 표 12에 나타내는 분체를 잘 혼합한 후, 결합제를 균일하게 용해하고, 분말부에 더하여 추가로 혼합했다. 그 후, 압축 성형하여 고형 분말 아이새도를 조제했다. 얻어진 고형 분말 아이새도의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

표 12

실시예 B-8

성분	중량%
(분제)	
마이카	15.00
세리사이트	5.00
안료	15.00
펼 안료	10.00
실시예 A-1 : PHB 입자	51.00
(결합제)	
메틸폴리실록산	2.00
(기타)	
세스키올레인산소르비탄	2.00
기타 : 필요에 따라 산화 방지제, 향료, 방부제를 적량 배합한다	
합계	100.00

[0206]

[0207]

(실시예 B-9)

[0208]

표 5에 있어서의 실시예 A-1의 다공질 입자(PHB 입자)를 실시예 A-10의 다공질 입자(PCL 입자)로 변경한 것 이외는, 실시예 B-1과 마찬가지로 하여, 리퀴드 파운데이션을 조제했다. 얻어진 리퀴드 파운데이션의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

[0209]

(실시예 B-10)

[0210]

표 6에 있어서의 실시예 A-1의 다공질 입자(PHB 입자)를 실시예 A-10의 다공질 입자(PCL 입자)로 변경한 것 이외는, 실시예 B-2와 마찬가지로 하여, 햇볕 그늘림 방지제를 조제했다. 얻어진 햇볕 그늘림 방지제의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

[0211]

(실시예 B-11)

[0212]

표 7에 있어서의 실시예 A-1의 다공질 입자(PHB 입자)를 실시예 A-10의 다공질 입자(PCL 입자)로 변경한 것 이외는, 실시예 B-3과 마찬가지로 하여, 파우더 파운데이션을 조제했다. 얻어진 파우더 파운데이션의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

[0213]

(실시예 B-12)

[0214]

표 8에 있어서의 실시예 A-1의 다공질 입자(PHB 입자)를 실시예 A-10의 다공질 입자(PCL 입자)로 변경한 것 이외는, 실시예 B-4와 마찬가지로 하여, 화장 베이스를 조제했다. 얻어진 화장 베이스의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

[0215]

(실시예 B-13)

[0216]

표 5에 있어서의 시클로헥타실록산을 도데칸(PARAFOL 12-97(Sasol)) 및 Cetiol Ultimate(운데칸:트리데칸=65중량%:35중량%, BASF사제)를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경하고, 이소노난산이소노닐을 카프릴산야자유 알킬(세티올 C5(BASF사제)), (카프릴/카프란)야자알킬(세티올 C5C(BASF사제)) 및 탄산디카프릴릴(세티올 CC(BASF사제))을 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경하고, 추가로 마카다미아너츠 지방산 피토스테릴을 동백유(순동백유(넛코리카사제))로 변경한 것 이외는, 실시예 B-1과 마찬가지로 하여, 리퀴드 파운데이션을 조제했다. 얻어진 리퀴드 파운데이션의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.

[0217]

(실시예 B-14)

- [0218] 표 6에 있어서의 이소도데칸을 도데칸(PARAFOL 12-97(Sasol)) 및 Cetiol Ultimate(운데칸:트리데칸=65중량%:35중량%, BASF사제)를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경하고, 세바스산디이소프로필을 카프릴산야자유 알킬(세티올 C5(BASF사제)), (카프릴/카프르산)야자유 알킬(세티올 C5C(BASF사제)) 및 탄산디카프릴릴(세티올 CC(BASF사제))을 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경한 것 이외는, 실시예 B-2와 마찬가지로 하여, 햇볕 그을림 방지제를 조제했다. 얻어진 햇볕 그을림 방지제의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.
- [0219] (실시예 B-15)
- [0220] 표 7에 있어서의 디메티콘을 도데칸(PARAFOL 12-97(Sasol)) 및 Cetiol Ultimate(운데칸:트리데칸=65중량%:35중량%, BASF사제)를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경하고, 옥틸도데실올레이트를 카프릴산야자유 알킬(세티올 C5(BASF사제)), (카프릴/카프르산)야자유 알킬(세티올 C5C(BASF사제)) 및 탄산디카프릴릴(세티올 CC(BASF사제))을 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경한 것 이외는, 실시예 B-3과 마찬가지로 하여, 파우더 파운데이션을 조제했다. 얻어진 파우더 파운데이션의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.
- [0221] (실시예 B-16)
- [0222] 표 8에 있어서의 시클로메티콘을 도데칸(PARAFOL 12-97(Sasol)) 및 Cetiol Ultimate(운데칸:트리데칸=65중량%:35중량%, BASF사제)를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경하고, 이소노난산이소노닐을 카프릴산야자유 알킬(세티올 C5(BASF사제)), (카프릴/카프르산)야자유 알킬(세티올 C5C(BASF사제)) 및 탄산디카프릴릴(세티올 CC(BASF사제))을 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경한 것 이외는, 실시예 B-4와 마찬가지로 하여, 화장 베이스를 조제했다. 얻어진 화장 베이스의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.
- [0223] (실시예 B-17)
- [0224] 표 7에 있어서의 마이카 Y-2300X를 마이카(마이카 Y-2300X(야마구치 마이카사제)), 합성 마이카(PDM-10L(토피고교사제)) 및 (불화/수산화/산화)/(Mg/K/규소)(마이크로마이카 MK-200K(가타쿠라 코프아그리사제))를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경하고, 세리사이트를 황산바륨(판상 황산바륨H(사카이 가가쿠 고교사제)) 및 질화붕소(SHP-6(미즈시마 고킨테츠사제))를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경하고, 또한 탈크를 셀룰로오스(NP 파이버 W-06MG(닛폰 세이시사제)) 및 실리카(고드볼 E-16C(스즈키 유지 고교사제))를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경한 것 이외는, 실시예 B-3과 마찬가지로 하여, 파우더 파운데이션을 조제했다. 얻어진 파우더 파운데이션의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.
- [0225] (실시예 B-18)
- [0226] 표 10에 있어서의 탈크를 셀룰로오스(NP 파이버 W-06MG(닛폰 세이시사제)) 및 실리카(고드볼 E-16C(스즈키 유지 고교사제))를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경한 것 이외는, 실시예 B-6과 마찬가지로 하여, 보디 파우더를 조제했다. 얻어진 보디 파우더의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.
- [0227] (실시예 B-19)
- [0228] 표 12에 있어서의 마이카(마이카 Y-2300X(야마구치 마이카사제))를 마이카(마이카 Y-2300X(야마구치 마이카사제)), 합성 마이카(PDM-10L(토피고교사제)) 및 (불화/수산화/산화)/(Mg/K/규소)(마이크로마이카 MK-200K(가타쿠라 코프아그리사제))를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경하고, 세리사이트를 황산바륨(판상 황산바륨H(사카이 가가쿠 고교사제)) 및 질화붕소(SHP-6(미즈시마 고킨테츠사제))를 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경한 것 이외는, 실시예 B-8과 마찬가지로 하여, 고휘 분말 아이섀도를 조제했다. 얻어진 고휘 분말 아이섀도의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.
- [0229] (실시예 B-20)
- [0230] 표 5에 있어서의 BG를 글리세린 및 펜틸렌글리콜(디올 PD(고규 알코올고교사제))을 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경한 것 이외는, 실시예 B-1과 마찬가지로 하여, 리퀴드 파운데이션을 조제했다. 얻어진 리퀴드 파운데이션의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타낸다.
- [0231] (실시예 B-21)
- [0232] 표 6에 있어서의 BG를 글리세린 및 펜틸렌글리콜(디올 PD(고규 알코올고교사제))을 각각 동일한 중량 혼합한 혼

합물로 변경한 것 이외는, 실시예 B-2와 마찬가지로 하여, 햇별 그을림 방지제를 조제했다. 얻어진 햇별 그을림 방지제의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타난다.

[0233] (실시예 B-22)

[0234] 표 8에 있어서의 1,3-부틸렌글리콜을 글리세린 및 펜틸렌글리콜(디올 PD(고규 알코올고교사제))을 각각 동일한 중량 혼합한 혼합물로 변경한 것 이외는, 실시예 B-4와 마찬가지로 하여, 화장 베이스를 조제했다. 얻어진 화장 베이스의 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 13에 나타난다.

[0235] (비교예 B-1 내지 B-8)

[0236] 비교예 B-1 내지 B-8은, 표 5-12에 있어서의 실시예 A-1의 다공질 입자(PHB 입자)를 비교예 A-2의 다공질 입자(PHB 입자)로 변경한 것 이외는, 각각 실시예 B-1 내지 B-8과 마찬가지로 하여, 리퀴드 파운데이션, 햇별 그을림 방지제, 파우더 파운데이션, 화장 베이스, 립스틱용 베이스, 보디 파우더, 고휘분말 및 고휘 분말 아이세도를 조제했다. 각각에 대하여, 촉감을 상기한 방법으로 평가했다. 결과는 표 14에 나타난다.

표 13

촉감	실시예 B-1	실시예 B-2	실시예 B-3	실시예 B-4	실시예 B-5	실시예 B-6	실시예 B-7	실시예 B-8
조성물	리퀴드 파운데이션	햇별 그을림 방지제	파우더 파운데이션	화장 베이스	립스틱용 베이스	보디 파우더	고형 분말	고형 분말 아이세도
입자	실시예 A-1	실시예 A-1	실시예 A-1	실시예 A-1	실시예 A-1	실시예 A-1	실시예 A-1	실시예 A-1
촉감	4.5	4.6	4.3	4.2	4.1	4.5	4.7	4.6
조성물	실시예 B-9	실시예 B-10	실시예 B-11	실시예 B-12	실시예 B-13	실시예 B-14	실시예 B-15	실시예 B-16
입자	리퀴드 파운데이션	햇별 그을림 방지제	파우더 파운데이션	화장 베이스	리퀴드 파운데이션	햇별 그을림 방지제	파우더 파운데이션	화장 베이스
촉감	4.1	4.2	4.1	4.3	4.2	4.3	4.2	4.1
조성물	실시예 B-17	실시예 B-18	실시예 B-19	실시예 B-20	실시예 B-21	실시예 B-22		
입자	파우더 파운데이션	보디 파우더	고형 분말 아이세도	리퀴드 파운데이션	햇별 그을림 방지제	화장 베이스		
촉감	4.2	4.4	4.2	4.3	4.3	4.3		

[0237]

표 14

	비교예 B-1	비교예 B-2	비교예 B-3	비교예 B-4	비교예 B-5	비교예 B-6	비교예 B-7	비교예 B-8
조성물	단쿼드 파운데이션	헥셀 그을림 방지제	쿼우더 파운데이션	화장 베이스	립스틱용 베이스	보디 쿼우더	고형 백분	고형 분말 아이섀도
입자	비교예 A-2	비교예 A-2	비교예 A-2	비교예 A-2	비교예 A-2	비교예 A-2	비교예 A-2	비교예 A-2
촉감	3.1	2.9	3.2	3.1	3.3	3.2	3.2	3.1

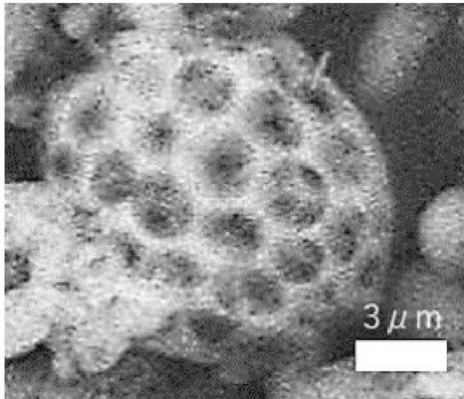
[0238]

[0239]

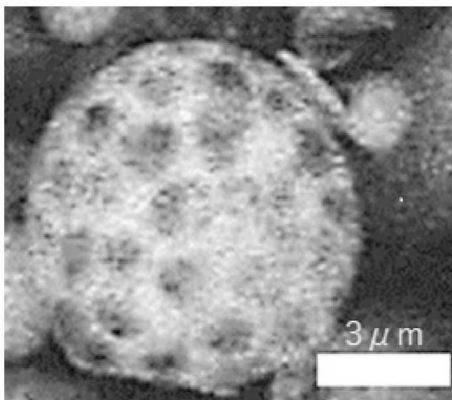
표 13 및 14에 나타난 바와 같이, 본 개시의 다공질 입자를 함유하는 실시예 B-1 내지 B-22의 화장품 조성물의 촉감은, 모두 4.0 이상으로 우수하고, 특히 부드러운 촉감을 나타내는 것이었다. 또한, 모두 생분해성 고분자를 주성분으로 하는 다공질 입자를 함유하는 점에서, 우수한 생분해성을 기대할 수 있다.

도면

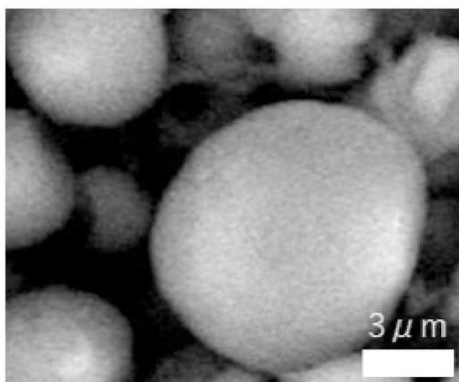
도면1



도면2



도면3



도면4

