



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0021748
(43) 공개일자 2024년02월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) A61K 8/36 (2006.01)
A61K 8/41 (2006.01) A61K 8/73 (2006.01)
A61Q 1/00 (2006.01) A61Q 5/06 (2006.01)
C08B 11/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 3/12 (2021.05)
A61K 8/36 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7035439
- (22) 출원일자(국제) 2022년04월25일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년10월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/018737
- (87) 국제공개번호 WO 2022/264692
국제공개일자 2022년12월22일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-099568 2021년06월15일 일본(JP)

- (71) 출원인
주식회사 다이셀
일본 오사카후 (우편번호: 530-0011) 오사카시 기
타쿠 오후카쵸 3방 1고
- (72) 발명자
고바야시 게이코
일본 도쿄도 미나토쿠 고난 2쵸메 18방 1고 주식
회사 다이셀 나이
다카타 사다키
일본 오사카후 히가시오사카시 히시야니시 4-2-26
오사카 쇼인 죠시 다이가쿠 나이
오무라 마사야
일본 도쿄도 미나토쿠 고난 2쵸메 18방 1고 주식
회사 다이셀 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

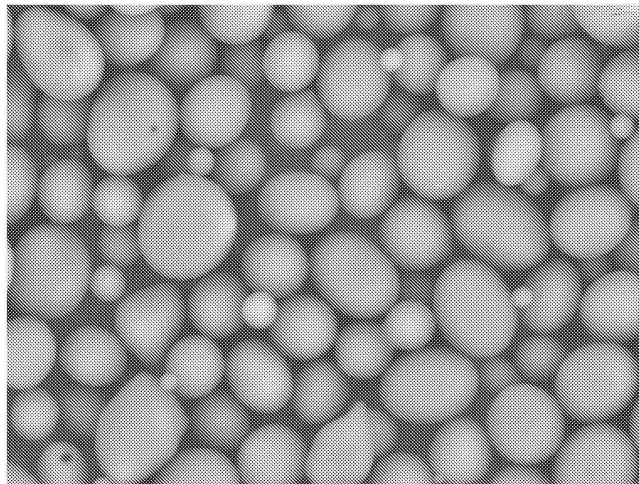
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 복합 입자 및 그 제조 방법

(57) 요약

복합 입자는 셀룰로오스 유도체 입자와, 이 입자 표면을 피복하는 피막을 가지고 있다. 이 피막은 물 및/또는 유기 용매에 용해하는 표면 처리 화합물로 형성되어 있다. 화장품 조성물은 이 복합 입자를 함유한다. 이 복합 입자의 제조 방법은 셀룰로오스 유도체 입자 및 표면 처리 화합물을, 이 표면 처리 화합물을 용해하는 용매 중에서 교반 혼합하는 혼합 공정과, 셀룰로오스 유도체 입자를 포함하는 고형분을 세정하고 건조시키는 건조 공정을 포함한다. 바람직한 용매는 물 또는 알코올류이다.

대표도 - 도1



2020/07/21 HL x3.0k 30 um

(52) CPC특허분류

A61K 8/41 (2013.01)
A61K 8/731 (2013.01)
A61Q 1/00 (2013.01)
A61Q 5/06 (2013.01)
C08B 11/12 (2013.01)
C08J 2301/28 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 유도체 입자와, 이 입자 표면을 피복하는 피막을 가지고 있으며, 상기 피막이 물 및/또는 유기 용매에 용해하는 표면 처리 화합물로 형성되어 있는, 복합 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 용매가 알코올류인, 복합 입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 표면 처리 화합물이 양이온 계면활성제, 지방산 비누 및 양이온 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인, 복합 입자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면 처리 화합물이 염화디스테아릴디메틸암모늄, 염화베헤닐트리메틸암모늄, 염화스테아릴트리메틸암모늄, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 나트륨, 폴리옥타늄-61 및 폴리옥타늄-67로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인, 복합 입자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면 처리 화합물의 함유율이 0.1중량% 이상 20중량% 이하인, 복합 입자.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 유도체가 탄소수 2~20의 알콕시기 또는 탄소수 2~40의 아실기를 가지고 있는, 복합 입자.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 유도체가 셀룰로오스 아실레이트인, 복합 입자.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 유도체가 셀룰로오스 아세테이트인, 복합 입자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 유도체의 총치환도가 0.7 이상 3.2 이하인, 복합 입자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀룰로오스 유도체 입자는 평균 입자 지름이 0.08 μm 이상 100 μm 이하, 진구도가 0.7 이상 1.0 이하, 및 표면 평활도가 80% 이상 100% 이하인, 복합 입자.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재한 복합 입자를 포함하는, 화장품 조성물.

청구항 12

셀룰로오스 유도체 입자 및 표면 처리 화합물을, 이 표면 처리 화합물을 용해하는 용매 중에서 교반 혼합하는

혼합 공정,

상기 혼합 공정 후, 상기 셀룰로오스 유도체 입자를 포함하는 고형분을 세정하고 건조시키는 건조 공정을 가지고 있는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재한 복합 입자의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 용매가 물 또는 알코올류인, 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 표면 처리 화합물의 첨가량이 상기 셀룰로오스 유도체 입자에 대해 0.1중량% 이상 20중량% 이하인, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 복합 입자 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 상세하게는, 본 개시는 셀룰로오스 유도체 입자를 포함하는 복합 입자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 화장품에는 화장품의 발림성을 향상시키는, 촉감에 변화를 주는, 주름을 흐리게 하는 효과를 부여하는, 또한 파운데이션 등의 미끄러짐성을 향상시키는 목적으로, 다양한 고분자 미립자가 배합되고 있다. 이러한 화장품에 배합하는 미립자로서, 폴리아미드, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 합성 폴리머로 이루어지는 미립자가 이용되어 왔다. 그러나, 최근 마이크로 플라스틱에 의한 해양 오염 문제에서 기인하여, 이들 합성 폴리머 대신, 필요한 특성을 가지면서도 친환경적인 비합성계 폴리머 재료로 이루어지는 미립자가 요구되고 있다.

[0003] 비합성계 폴리머로서, 천연물인 셀룰로오스로부터 유도되는 셀룰로오스 유도체로 이루어지는 미립자의 적용이 검토되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 평균 입자 지름이 80 nm 이상 100 μm 이하, 진구(眞球)도가 0.7 이상 1.0 이하 및 표면 평활도가 80% 이상 100% 이하이고, 아세틸 총치환도가 0.7 이상 2.9 이하인 셀룰로오스 아세테이트 입자가 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 탄소수 2 이상의 알콕시기, 또는 탄소수 3 이상의 아실기를 갖는 셀룰로오스 유도체 입자이며, 평균 입자 지름이 80 nm 이상 100 μm 이하, 및 진구도가 70% 이상 100% 이하, 표면 평활도가 80% 이상 100% 이하이고, 총치환도가 0.7 이상 3 이하인 셀룰로오스 유도체 입자가 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에는, 평균 입자 지름이 80 nm 이상 100 μm 이하, 진구도가 0.7 이상 1.0 이하, 표면 평활도가 80% 이상 100% 이하, 및 물에 대한 표면 접촉각이 100° 이상이고, 아세틸 총치환도가 0.7 이상 2.9 이하인 셀룰로오스 아세테이트를 포함하는 입자가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 제6609726호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 제2020-152851호
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 제6694559호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 1-3에 개시된 미립자에 의하면, 화장품 조성물에 적합한 양호한 촉감이나, 광산란(소프트 포커스) 효

과가 얻어진다고 되어 있다. 그러나, 이들 효과는 진구도, 표면 평활도 등의 입자 형상에 의거하는 바가 컸다. 또한, 화장품 조성물에서는 용도에 따라 다양한 용제가 사용되며, 제제의 배합이 변경될 수 있다. 화장품 조성물에 배합하는 고분자 미립자에는, 주로 소수성의 용제나 제제 중에서의 높은 분산성이 요구되고 있다. 종래 제안된 미립자에 의한 입자 분산성에는 여전히 개선의 여지가 있다.

[0008] 본 개시의 목적은 입자 형상에 상관없이 양호한 촉감을 갖는 동시에, 입자 분산성이 우수한 복합 입자 및 그 제조 방법의 제공에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 개시에 관한 복합 입자는 셀룰로오스 유도체 입자와, 이 입자 표면을 피복하는 피막을 가지고 있다. 피막은 물 및/또는 유기 용매에 용해하는 표면 처리 화합물로 형성되어 있다.

[0010] 유기 용매는 알코올류일 수 있다.

[0011] 표면 처리 화합물은 양이온 계면활성제, 지방산 비누 및 양이온 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이다. 표면 처리 화합물은 염화디스테아릴디메틸암모늄, 염화베헤닐트리메틸암모늄, 염화스테아릴트리메틸암모늄, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 나트륨, 폴리옥타늄-61 및 폴리옥타늄-67로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0012] 바람직하게는, 표면 처리 화합물의 함유율은 0.1중량% 이상 20중량% 이하이다.

[0013] 바람직하게는, 셀룰로오스 유도체는 탄소수 2~20의 알콕시기 또는 탄소수 2~40의 아실기를 가지고 있다. 이 셀룰로오스 유도체가 셀룰로오스 아실레이트일 수 있다. 이 셀룰로오스 유도체가 셀룰로오스 아세테이트일 수 있다.

[0014] 바람직하게는, 셀룰로오스 유도체의 총치환도는 0.7 이상 3.2 이하이다.

[0015] 셀룰로오스 유도체 입자는 평균 입자 지름이 0.08 μm 이상 10 μm 이하일 수 있으며, 진구도가 0.7 이상 1.0 이하일 수 있으며, 표면 평활도가 80% 이상 100% 이하일 수 있다.

[0016] 본 개시의 화장품 조성물은 앞에서 설명한 어느 것에 기재한 복합 입자를 함유한다.

[0017] 본 개시의 복합 입자의 제조 방법은

[0018] (1) 셀룰로오스 유도체 입자 및 표면 처리 화합물을 이 표면 처리 화합물을 용해하는 용매 중에서 교반 혼합하는 혼합 공정

[0019] 및

[0020] (2) 혼합 공정 후, 셀룰로오스 유도체 입자를 포함하는 고형분을 세정하고 건조시키는 건조 공정을 가지고 있다. 이 용매는 물 또는 알코올류일 수 있다. 바람직하게는, 표면 처리 화합물의 첨가량은 셀룰로오스 유도체 입자에 대해 0.1중량% 이상 20중량% 이하이다.

발명의 효과

[0021] 본 개시에 관한 복합 입자에 의하면, 표면 처리 화합물로 형성된 피막에 의해 양호한 촉감이 얻어지는 동시에, 화장품 조성물에 이용되는 다양한 용제 및 제제 중에서 높은 입자 분산성이 달성된다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 개시의 일 실시형태에 관한 복합 입자의 SEM 화상이다.

도 2는 표면 평활도(%)의 평가 방법을 설명하는 도면이다.

도 3은 표면 평활도(%)의 평가 방법을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 바람직한 실시형태의 일 예를 구체적으로 설명한다. 각 실시형태에서의 각 구성 및 이들의 조합 등은 일 예이며, 본 개시의 주지로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 적절히 구성의 부가, 생략, 치환 및 그 외 변경이 가능하다. 본 개시는 실시형태에 의해 한정되지 않으며,クレ임의 범위에 의해서만 한정된다. 또한, 본 명세

서에 개시된 각각의 태양은 본 명세서에 개시된 다른 어떠한 특징과도 조합할 수 있다.

- [0024] 아울러, 본원 명세서에서, 범위를 나타내는 「X-Y」는 「X 이상 Y 이하」의 의미이다. 또한, 특별히 주석이 없는 한, 시험 온도는 모두 실온(20℃±5℃)이다.
- [0025] [복합 입자]
- [0026] 본 개시의 복합 입자는 셀룰로오스 유도체 입자와, 이 입자 표면을 피복하는 피막을 가지고 있다. 이 피막은 물 및/또는 알코올류에 용해하는 표면 처리 화합물로 형성되어 있다. 표면 처리 화합물로 이루어지는 피막을 표면에 갖는 셀룰로오스 유도체 입자는 촉감이 우수하다. 이 복합 입자로는, 피막에 의해 화장품 조성물에 이용되는 용제 및 제제에 적합한 표면 물성을 얻을 수 있다. 이 복합 입자에 의하면, 다양한 용제 및 제제 중에서 높은 입자 분산성이 달성된다.
- [0027] 여기서, 「복합 입자」란, 코어와, 이 코어를 피복하는 피막으로 구성되어 있으며, 코어와 피막이 상이한 재료로 형성되어 있는 입자로서 정의된다. 즉, 본 개시에 있어서, 코어는 셀룰로오스 유도체 입자이며, 피막은 표면 처리 화합물로 형성된다. 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 코어인 셀룰로오스 유도체 입자의 형상은 특별히 한정되지 않는다.
- [0028] 본 개시의 일 실시형태에 관한 복합 입자가 촬영된 주사형 전자 현미경 사진(3000배)이 도 1에 나타나 있다. 도 1에 나타나는 바와 같이, 복합 입자의 표면은 균일하다. 이 복합 입자에서는, 셀룰로오스 유도체 입자의 표면에 대략 균일하게 표면 처리 화합물로 이루어지는 피막이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 피막은 셀룰로오스 유도체 입자의 표면에 물리적으로 부착된 상태일 수 있으며, 또한 피막을 이루는 표면 처리 화합물과 셀룰로오스 유도체가 화학적으로 결합한 상태일 수 있다.
- [0029] [표면 처리 화합물]
- [0030] 본 개시의 복합 입자에 있어서, 피막을 이루는 표면 처리 화합물은 물 및/또는 유기 용매에 용해한다. 유기 용매로서는, 알코올류, 케톤류 등이 예시된다. 이 알코올류로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 등의 1가 알코올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1, 3-부틸렌 글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올, 아미노알코올 등을 들 수 있다. 케톤류로서는, 아세톤, 아세트산 에틸 등을 들 수 있다.
- [0031] 후술하는 복합 입자의 제조 방법에 있어서, 물 및/또는 유기 용매는 습식 처리법에 의한 피막 형성을 위한 용매로서 이용된다. 혼합 교반하기 쉽고, 피막 형성 후에 제거하기 쉽다는 관점에서, 물 및/또는 알코올류에 용해하는 표면 처리 화합물이 바람직하며, 물 또는 탄소수 1~8의 알코올에 용해하는 표면 처리 화합물이 바람직하다.
- [0032] 여기서, 「용해한다」란, 25℃에서 100 ml의 용매에 적어도 0.1 g의 표면 처리 화합물을 첨가·혼합하는 경우에, 육안으로 백탁 또는 침전이 관찰되지 않는 것을 의미한다. 본 개시의 복합 입자에 있어서, 25℃의 용매 100 ml당 표면 처리 화합물의 용해량으로서는 0.1중량% 이상이 바람직하며, 0.5중량% 이상이 보다 바람직하고, 1.0중량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0033] 본 개시에 있어서, 물 및/또는 유기 용매에 용해하는 표면 처리 화합물의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 화장품 조성물에 사용되는 용제 및 제제 중에서의 분산성 향상의 관점에서, 양이온 계면활성제, 지방산 비누 및 양이온 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하다.
- [0034] 양이온 계면활성제로서는, 장쇄 알킬기를 갖는 제4급 암모늄염 및/또는 아민염을 들 수 있다. 촉감 및 입자 분산성 향상의 관점에서, 하기 일반식 (1)로 표시되는 제4급 암모늄염이 바람직하다.
- [0035]
$$R^1R^2R^3R^4N^+X^- \quad (1)$$
- [0036] (식 중, X^- 는 할로젠 이온이고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~25의 알킬기이며, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 적어도 하나가 탄소수 12 이상의 알킬기이다.)
- [0037] 식 (1)로 표시되는 양이온 계면활성제의 구체적인 예로서, 염화디스테아릴디메틸암모늄, 염화베헤닐트리메틸암모늄, 염화스테아릴트리메틸암모늄, 염화디스테아릴디에틸암모늄, 염화데실트리에틸암모늄, 염화데실디메틸하이드록시에틸암모늄, 염화야자유 트리메틸암모늄, 염화야자유 메틸디하이드록시에틸암모늄, 염화미리스틸트리메틸암모늄, 염화라우릴트리메틸암모늄, 브롬화디스테아릴디메틸암모늄, 브롬화스테아릴트리메틸암모늄 등을 들 수 있다.

- [0038] 본 개시에 있어서, 지방산 비누는 고급 지방산의 알칼리 금속염으로서 정의된다. 고급 지방산으로서는, 탄소수 12~25의 지방산이 바람직하며, 포화 지방산일 수도, 불포화 지방산일 수도 있다. 이러한 지방산 비누로서는, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산, 올레산, 리놀산, α-리놀렌산, 에루크산 등의 나트륨염 또는 칼륨염이 예시된다. 또한, 양이온 폴리머로서는, 폴리옥타늄-61, 폴리옥타늄-67 등의 폴리옥타늄류를 들 수 있다.
- [0039] 양호한 촉감과 높은 입자 분산성이 얻어지기 쉽다는 관점에서, 바람직한 표면 처리 화합물은 염화디스테아릴디메틸암모늄, 염화알킬트리메틸암모늄, 염화스테아릴트리메틸암모늄, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 나트륨, 폴리옥타늄-61 및 폴리옥타늄-67로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이다.
- [0040] 화장품 조성물에서의 배합에 적합한 표면 물성이 얻어진다는 관점에서, 복합 입자에서의 표면 처리 화합물의 함유율은 0.1중량% 이상이 바람직하며, 1.0중량% 이상이 보다 바람직하다. 셀룰로오스 유도체 입자의 물성이 저해되지 않는다는 관점에서, 표면 처리 화합물의 함유율은 20중량% 이하가 바람직하며, 5.0중량% 이하가 보다 바람직하고, 2.0중량% 이하가 특히 바람직하다. 복합 입자에서의 표면 처리 화합물의 함유율은 0.1중량% 이상 20중량% 이하일 수 있고, 0.1중량% 이상 5.0중량% 이하일 수 있고, 0.1중량% 이상 2.0중량% 이하일 수 있고, 1.0중량% 이상 20중량% 이하일 수 있고, 1.0중량% 이상 5.0중량% 이하일 수 있고, 1.0중량% 이상 2.0중량% 이하일 수 있다. 2종 이상의 표면 처리 화합물이 병용되는 경우, 그 합계 함유율이 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다. 아울러, 표면 처리 화합물의 함유율은 후술하는 제조 방법의 혼합 공정에서의 첨가량에 의해 조정할 수 있다.
- [0041] [셀룰로오스 유도체 입자]
- [0042] 셀룰로오스 유도체 입자의 평균 입자 지름은 0.08 μm 이상 100 μm 이하일 수 있으며, 0.1 μm 이상일 수 있고, 1 μm 이상일 수 있고, 2 μm 이상일 수 있고, 4 μm 이상일 수 있다. 또한, 80 μm 이하일 수 있으며, 40 μm 이하일 수 있고, 20 μm 이하일 수 있고, 14 μm 이하일 수 있다. 평균 입자 지름이 100 μm 이하이면, 촉감 및 광산란(소프트 포커스) 효과가 보다 향상된다. 평균 입자 지름이 0.08 μm 이상인 셀룰로오스 유도체 입자는 제조 용이하다. 아울러, 촉감으로서는, 셀룰로오스 유도체 입자에 직접 접하는 경우 외에, 예를 들어 화장품 조성물에 배합한 경우의 감촉이나 촉감을 들 수 있다.
- [0043] 평균 입자 지름은 동적 광산란법을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는 이하와 같다. 우선, 100 ppm 농도가 되도록 셀룰로오스 유도체 입자를 순수에 첨가하고, 초음파 진동 장치를 이용하여 순수 현탁액으로 함으로써, 시료를 조제한다. 그 후, 레이저 회절법(가부시키가이샤 호리바세이사쿠쇼(HORIBA, Ltd.) 「레이저 회절/산란식 입자 지름 분포 측정 장치 LA-960」, 초음파 처리 15분, 굴절률 1.500, 매체(물; 1.333))에 의해, 부피 빈도 입도 분포를 측정한다. 이 부피 빈도 입도 분포에서, 산란 강도의 적산 50%에 대응하는 입자 지름을 평균 입자 지름으로서 구한다. 즉, 본원 명세서에서의 평균 입자 지름(μm)은 부피 기준의 메디안 지름이다.
- [0044] 셀룰로오스 유도체 입자의 입자 지름 변동 계수는 0% 이상 60% 이하일 수 있고, 2% 이상 50% 이하일 수 있다. 입자 지름 변동 계수(%)는 입자 지름의 표준 편차/평균 입자 지름×100에 의해 산출할 수 있다.
- [0045] 셀룰로오스 유도체 입자의 진구도는 0.7 이상 1.0 이하가 바람직하며, 0.8 이상 1.0 이하가 보다 바람직하고, 0.9 이상 1.0 이하가 더욱 바람직하다. 진구도가 0.7 이상이면, 보다 양호한 촉감이 얻어지며, 예를 들어 화장품 조성물에 배합한 경우의 감촉 및 소프트 포커스 효과가 더욱 향상된다.
- [0046] 진구도는 다음 방법에 의해 측정할 수 있다. 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 입자의 화상을 이용하여, 랜덤으로 선택한 30개의 입자의 긴 지름 및 짧은 지름을 측정하여, 각 입자의 짧은 지름/긴 지름비를 구하고, 그 짧은 지름/긴 지름비의 평균값을 진구도로 한다. 아울러, 진구도가 1에 가까울수록 진구라고 판단할 수 있다.
- [0047] 셀룰로오스 유도체 입자의 표면 평활도는 80% 이상 100% 이하가 바람직하며, 85% 이상 100% 이하가 보다 바람직하고, 90% 이상 100% 이하가 더욱 바람직하다. 표면 평활도가 80% 이상이면, 보다 양호한 촉감이 얻어진다. 100%에 가까울수록, 바람직한 촉감이 얻어진다.
- [0048] 이하, 표면 평활도가 낮은 샘플 입자를 이용한 도 2 및 도 3을 예시하여, 표면 평활도의 측정 방법을 설명한다. 표면 평활도는 입자의 주사형 전자 현미경 사진을 촬영하고, 입자 표면의 요철을 관찰하여, 오목부의 면적을 기초로 구할 수 있다. 상세하게는, 입자의 2500~5000배의 주사형 전자 현미경 사진을 찍고(입자의 현미경 사진의 일 예는 도 2 참조), 화상 처리 장치 Winroof(미타니쇼지 가부시키가이샤(MITANI CORPORATION) 제품)를 이용하

여, 화상을 2치화한다(도 2의 현미경 사진을 2치화한 화상은 도 3 참조). 그리고, 입자 1개의 중심 및/또는 중심 부근을 포함하는, 입자보다 작은 임의의 영역(예를 들어, 도 3을 참조하면, n1 및 n2로 나타내는 영역) 영역에서의 요철의 오목에 해당하는 부분(음영 부분)의 면적률을 산출하여, 이하의 식에 의해 그 입자 1개의 표면 평활도(%)를 산출한다. 당해 영역의 크기는 입자 지름이 15 μm일 때 5 μm 사방일 수 있다.

- [0049] 입자 1개의 표면 평활도(%)=(1-오목의 면적률)×100
- [0050] 오목의 면적률=상기 임의의 영역에서의 오목부의 면적/상기 임의의 영역
- [0051] 아울러, 본 개시에서의 표면 평활도(%)는 랜덤으로 선택한 10개의 입자 샘플, 즉 n1~n10의 표면 평활도의 평균 값이다. 이 수치가 높을수록 표면 평활도가 높은 것을 의미한다.
- [0052] 본 개시의 셀룰로오스 유도체 입자를 이루는 셀룰로오스 유도체는 바람직하게는 탄소수 2~20의 알콕시기 또는 탄소수 2~40의 아실기를 가지고 있다. 셀룰로오스 유도체가 탄소수 2~20의 알콕시기와 탄소수 2~40의 아실기를 둘다 가지고 있을 수도 있다.
- [0053] 셀룰로오스 유도체가 갖는 알콕시기의 탄소수는 3 이상일 수 있으며, 5 이상일 수 있다. 또한, 알콕시기의 탄소수는 15 이하일 수 있으며, 8 이하가 바람직하다. 셀룰로오스 유도체가 탄소수가 상이한 2종 이상의 알콕시기를 가질 수도 있다. 또한, 셀룰로오스 유도체가 탄소수 2~20의 알콕시기와 탄소수가 1인 알콕시기(메톡시기)를 둘다 가질 수도 있다.
- [0054] 탄소수 2~20의 알콕시기로서, 예를 들어 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기, 헥속시기, 헵톡시기 및 옥톡시기 등을 들 수 있다. 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 이들 알콕시기가 치환기를 가지고 있을 수도 있다.
- [0055] 셀룰로오스 유도체가 갖는 아실기의 탄소수는 3 이상일 수 있으며, 4이상일 수 있다. 또한, 아실기의 탄소수는 30 이하일 수 있으며, 18 이하일 수 있고, 16 이하일 수 있다. 셀룰로오스 유도체가 탄소수가 상이한 2종 이상의 아실기를 가질 수도 있다.
- [0056] 탄소수 2~40의 아실기로서는, 예를 들어 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 펜타노일(발레릴)기, 헥사노일기, 헵타노일기, 옥타노일기, 노나노일기, 운데카노일기, 도데카노일기, 트리데카노일기, 테트라데카노일(미리스토일)기, 펜타데카노일기, 헥사데카노일기, 헵타데카노일기 및 옥타데카노일(스테아로일)기 등을 들 수 있다. 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 이들 아실기가 치환기를 가지고 있을 수도 있다.
- [0057] 양호한 촉감과, 화장품 조성물에 적합한 입자 분산성이 얻어진다는 관점에서, 탄소수 2~40의 아실기를 갖는 셀룰로오스 유도체(즉, 셀룰로오스 아실레이트)가 바람직하다. 바람직한 아실기는 아세틸기, 프로피오닐기 및 부티릴기로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이며, 보다 바람직하게는 아세틸기이다. 본 개시의 셀룰로오스 유도체가 셀룰로오스 아세테이트일 수 있다.
- [0058] 셀룰로오스 유도체 입자를 이루는 셀룰로오스 유도체는 총치환도가 0.7 이상 3.2 이하일 수 있으며, 1.0 이상 3.2 이하일 수 있고, 1.4 이상 3.1 이하일 수 있고, 2.0 이상 3.0 이하일 수 있다. 성형성이 우수하고, 촉감이 양호한 입자의 제조가 용이하기 때문이다.
- [0059] 셀룰로오스 유도체의 총치환도는 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다. 우선, 셀룰로오스 유도체의 총치환도란, 셀룰로오스 유도체의 글루코오스환의 2, 3, 6위의 각 치환도의 합이며, 셀룰로오스 유도체의 글루코오스환의 2, 3, 6위의 각 치환도는 테즈카(Tezuka, Carbohydr. Res. 273, 83(1995)) 방법에 따라 NMR법으로 측정할 수 있다. 즉, 셀룰로오스 유도체의 유리 수산기를 피리딘 중에서 카복실산 무수물에 의해 아실화한다. 여기서 사용하는 카복실산 무수물의 종류는 분석 목적에 따라 선택해야 하며, 예를 들어 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트의 프로피오닐 치환도를 분석하는 경우에는 무수 아세트산이 좋고, 아세틸 치환도를 분석하는 경우에는 무수 프로피온산이 좋다. 아실화 반응의 용매 및 산무수물은 분석 대상의 셀룰로오스 유도체에 따라 적절히 선택하면 무방하다.
- [0060] 아실화하여 얻어진 시료를 중수소화 클로로포름에 용해하고, ¹³C-NMR 스펙트럼을 측정한다. 치환기가 아세틸기, 프로피오닐기 또는 부티릴기인 경우를 예로 들면, 아세틸기의 탄소 시그널은 169 ppm에서 171 ppm의 영역에 고자기장부터 2위, 3위, 6위의 순서로, 프로피오닐기의 카보닐 탄소의 시그널은 172 ppm에서 174 ppm의 영역에 동일한 순서로, 부티릴기의 탄소 시그널은 171 ppm에서 173 ppm의 영역에 동일하게 고자기장측부터 2위, 3위, 6위의 순서로 나타난다. 다른 예를 들면, 프로피오닐기를 갖는 셀룰로오스 유도체를 분석하는 경우, 또는 프로피오닐기를 가지지 않는 셀룰로오스 유도체를 무수 프로피온산으로 처리한 후에 프로피오닐 치환도를 분석하는 경

우, 프로피오닐기의 카보닐 탄소의 시그널은 172 ppm에서 174 ppm의 영역에 동일한 순서로 나타난다.

[0061] 데즈카의 방법이나 그에 준하는 방법에 의해 무수 카복실산으로 처리한 셀룰로오스 유도체의 총치환도는 3.0이므로, 셀룰로오스 유도체가 원래 갖는 아실기의 카보닐 탄소 시그널과, 무수 카복실산 처리로 도입한 아실기의 카보닐 시그널의 면적의 총합을 3.0으로 규격화하고, 각각 대응하는 위치에서의 아세틸기와 프로피오닐기의 존재비(각 시그널의 면적비)를 구하면, 원래 셀룰로오스 유도체에서의 글루코오스환의 2, 3, 6위의 각 아실 치환도를 구할 수 있다. 아울러, 물론, 이 방법으로 분석할 수 있는 아실기를 포함하는 치환기는 분석 목적의 처리에 이용하는 무수 카복실산에 대응하지 않는 치환기만이다.

[0062] 단, 시료인 셀룰로오스 유도체의 글루코오스환의 2위, 3위 및 6위의 총치환도가 3.0인 동시에, 그 치환기가 모두 아세틸기 및 프로피오닐기 등의 한정적인 치환기인 것이 미리 파악되는 경우에는, 아실화의 공정을 빼고, 시료를 직접 중수산화 칼로로포름에 용해하여 NMR 스펙트럼을 측정할 수도 있다. 치환기가 모두 아세틸기 및 프로피오닐기이면, 아실화의 공정을 포함하는 경우와 마찬가지로, 아세틸기의 탄소 시그널은 169 ppm에서 171 ppm의 영역에 고자기장부터 2위, 3위, 6위의 순서로, 프로피오닐기의 탄소의 시그널은 172 ppm에서 174 ppm의 영역에 동일한 순서로 나타나므로, 각각 대응하는 위치에서의 아세틸기 및 프로피오닐기의 존재비(바꾸어 말하면, 각 시그널의 면적비)로부터 셀룰로오스 유도체에서의 글루코오스환의 2위, 3위, 6위의 각 아세틸 및 프로피오닐 치환도 등의 치환도를 구할 수 있다.

[0063] 셀룰로오스 유도체 입자는 가소제를 함유할 수 있으며, 함유하지 않을 수도 있다. 본 개시에서 가소제란, 셀룰로오스 유도체의 가소성을 증가시킬 수 있는 화합물을 말한다. 가소제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 아디프산계 가소제, 구연산계 가소제, 글루타르산계 가소제, 석신산계 가소제, 세바스산계 가소제, 글리세린 에스테르계 가소제, 네오펜틸 글리콜, 인산계 가소제 등이 예시된다. 셀룰로오스 유도체 입자가 2종 이상의 가소제를 포함할 수도 있다. 구연산 아세틸 트리에틸, 트리아세틴 및 디아세틴으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하다.

[0064] 셀룰로오스 유도체 입자가 가소제를 함유하는 경우, 셀룰로오스 유도체 입자에 포함되는 가소제의 함유량은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 셀룰로오스 유도체 입자의 중량에 대해 0중량%를 초과 40중량% 이하일 수 있으며, 2중량% 이상 40중량% 이하일 수 있고, 10중량% 이상 30중량% 이하일 수 있고, 15중량% 이상 20중량% 이하일 수 있다.

[0065] 셀룰로오스 유도체 입자에서의 가소제의 함유량은 셀룰로오스 유도체 입자를 용해할 수 있는 용매에 셀룰로오스 유도체 입자를 용해하고, 그 용액을 ¹H-NMR로 측정함으로써 구해진다.

[0066] [화장품 조성물]

[0067] 본 개시의 복합 입자는 촉감이 우수한 동시에, 다양한 용제 또는 제제 중에 양호하게 분산하기 때문에, 화장품 조성물에 아주 알맞게 이용할 수 있다. 이 복합 입자를 포함하는 화장품 조성물에 의하면, 피부의 요철을 메워 매끄럽게 하고, 광을 다양한 방향으로 산란시킴으로써 주름 등을 눈에 띄기 어렵게 하는(소프트 포커스) 효과가 얻어진다.

[0068] 화장품 조성물로서는, 리퀴드 파운데이션, 파우더 파운데이션 등의 파운데이션; 컨실러; 자외선 차단제; 화장 베이스; 루즈 및 루즈용 베이스; 보디 파우더, 고흥 백분 및 페이스 파우더 등의 분; 고흥 분말 아이섀도; 주름 커버 크림; 및 스킨 케어 로션 등의 주로 화장을 목적으로 한 피부 및 모 외용제가 포함되며, 그 제형은 한정되지 않는다. 제형으로서는, 수용액, 유액, 현탁액 등의 약제; 겔 및 크림 등의 반고형제; 분말, 과립 및 고흥 등의 고흥제 중 어느 것이든 무방하다. 또한, 크림이나 유액 등의 에멀전 제형; 루즈 등의 오일 겔 제형; 파운데이션 등의 파우더 제형; 및 헤어 스타일링제 등의 에어로졸 제형 등일 수도 있다.

[0069] [복합 입자의 제조 방법]

[0070] 본 개시의 복합 입자의 제조 방법은 혼합 공정 및 건조 공정을 가지고 있다. 혼합 공정은 셀룰로오스 유도체 입자 및 표면 처리 화합물을, 이 표면 처리 화합물을 용해하는 용매 중에서 교반 혼합하여, 셀룰로오스 유도체 입자의 표면에 표면 처리 화합물을 부착시키는 공정이다. 이 혼합 공정에서 사용되는 용매는 물 및/또는 유기 용매이다. 건조 공정은 표면 처리 화합물이 부착된 셀룰로오스 유도체 입자를 고흥분으로서 채취한 후, 세정하고 건조시키는 공정이다.

[0071] 이 제조 방법에 의하면, 물 및/또는 유기 용매로부터 선택되는 적정한 용매 중에서 셀룰로오스 유도체 입자와 표면 처리 화합물을 혼합함으로써, 입자 표면에 대략 균일하게 표면 처리 화합물을 부착시킬 수 있다. 이 입자

를 건조시킴으로써, 셀룰로오스 유도체 입자의 표면에 표면 처리 화합물로 이루어지는 피막이 형성된다.

- [0072] 물 및/또는 유기 용매로부터 선택되는 용매로서는, 표면 처리 화합물을 용해할 수 있는 것이면 무방하며, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 유기 용매로서는, 알코올류, 케톤류 등을 들 수 있다. 알코올류로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올 등의 1가 알코올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1, 3-부틸렌 글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올, 아미노알코올 등을 들 수 있다. 케톤류로서는, 아세톤, 아세트산 에틸 등을 들 수 있다. 2종 이상의 용매를 병용할 수도 있다.
- [0073] 안전성 및 후술하는 건조 공정에서의 제거가 용이하다는 관점에서, 물 및/또는 알코올류가 바람직하며, 물 및/또는 물과 혼화하기 쉬운 알코올류가 보다 바람직하고, 물, 부탄올, 옥탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 더욱 바람직하다.
- [0074] 본 개시의 제조 방법에 이용되는 표면 처리 화합물로서는, 양이온 계면활성제, 지방산 비누 및 양이온 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하다. 양이온 계면활성제, 지방산 비누 및 양이온 폴리머의 구체적인 예는 앞에서 설명한 바와 같다. 염화디스테아릴디메틸암모늄, 염화베헤닐트리메틸암모늄, 염화스테아릴트리메틸암모늄, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 나트륨, 폴리옥타늄-61 및 폴리옥타늄-67로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 보다 바람직하다.
- [0075] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 표면 처리 화합물의 첨가량은 특별히 한정되지 않으며, 셀룰로오스 유도체 입자의 물성, 표면 처리 화합물의 종류 등에 따라 적절히 조정된다. 피막의 형성이 용이하다는 관점에서, 표면 처리 화합물의 첨가량은 셀룰로오스 유도체 입자에 대해 0.1중량% 이상이 바람직하고, 1.0중량% 이상이 보다 바람직하다. 건조 중의 응집이 발생하기 어렵다는 관점에서, 표면 처리 화합물의 첨가량은 20중량% 이하가 바람직하며, 5.0중량% 이하가 보다 바람직하고, 2.0중량% 이하가 특히 바람직하다. 표면 처리 화합물의 첨가량은 0.1중량% 이상 20중량% 이하일 수 있으며, 0.1중량% 이상 5.0중량% 이하일 수 있고, 0.1중량% 이상 2.0중량% 이하일 수 있고, 1.0중량% 이상 20중량% 이하일 수 있고, 1.0중량% 이상 5.0중량% 이하일 수 있고, 1.0중량% 이상 2.0중량% 이하일 수 있다. 2종 이상의 표면 처리 화합물이 병용되는 경우, 그 합계 첨가량이 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0076] 혼합 공정에서, 셀룰로오스 유도체 입자와 표면 처리 화합물을 혼합하는 방법으로서 특별히 한정되지 않는다. 소정 비율로 칭량한 셀룰로오스 유도체 입자와 표면 처리 화합물을 동시에 물 및/또는 유기 용매에 투입할 수도 있고, 소정량의 표면 처리 화합물을 물 및/또는 유기 용매에 용해한 용액에 셀룰로오스 유도체 입자를 투입하고 혼합할 수도 있다.
- [0077] 혼합 온도로서는, 표면 처리 화합물이 용해하는 온도이면 무방하다. 예를 들어, 혼합 온도는 50℃ 이하일 수 있으며, 40℃ 이하일 수 있고, 30℃ 이하일 수 있다. 에너지 절약 및 비용 저감의 관점에서, 실온에서의 혼합이 바람직하다. 혼합 시간은 제조 스케일, 혼합 온도 등에 따라 적절히 조정될 수 있다.
- [0078] 혼합 공정 후, 셀룰로오스 유도체 입자를 포함하는 고형분을 채취하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 여과, 원심 분리 등 이미 알려진 방법이 이용될 수 있다. 앞에서 설명한 바와 같이, 채취된 셀룰로오스 유도체 입자에는 표면 처리 화합물이 부착되어 있다. 이 셀룰로오스 유도체 입자를 건조하고, 용매를 제거하는 동시에, 표면 처리 화합물로 이루어지는 피막을 형성함으로써, 본 개시의 복합 입자가 얻어진다.
- [0079] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 건조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 가열 건조, 감압 건조, 진공 건조 등 이미 알려진 방법이 이용될 수 있다. 건조 효율이 높다는 관점에서, 건조 온도는 실온 이상이 바람직하며, 50℃ 이상일 수 있고, 60℃ 이상일 수 있다. 표면 처리 화합물의 열 열화 억제 관점에서, 바람직한 건조 온도는 120℃ 이하이다.
- [0080] [셀룰로오스 유도체 입자의 제조 방법]
- [0081] 셀룰로오스 유도체 입자의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 이미 알려진 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 소망의 셀룰로오스 유도체와 가소제를 혼합하여, 가소제가 함침된 셀룰로오스 유도체를 얻는 제1 공정, 이 가소제가 함침된 셀룰로오스 유도체와 수용성 고분자를 혼련하여, 가소제가 함침된 셀룰로오스 유도체를 분산질로 하는 분산체를 얻는 제2 공정, 및 이 분산체로부터 수용성 고분자를 제거하여 셀룰로오스 유도체 입자를 얻는 제3 공정을 포함하는 제조 방법에 의해, 셀룰로오스 유도체 입자가 얻어질 수도 있다. 이 제조 방법에 의하면, 표면 평활도 및 진구도가 높은 대략 구상의 입자가 얻어지기 때문에, 본 개시의 복합 입자의 촉감이 더욱 향상된다.

- [0082] 제1 공정에서 사용하는 가스제로서는, 셀룰로오스 유도체의 용융 압출 가공에서 가스 효과를 갖는 것이면 특별히 한정은 없다. 구체적으로는, 셀룰로오스 유도체 입자에 함유되는 가스제로서 앞에서 설명한 가스제를 단독 또는 2종 이상을 배합하여 사용할 수 있다. 구연산 아세틸 트리에틸, 트리아세틴 및 디아세틴으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하다.
- [0083] 가스제의 배합량은 셀룰로오스 유도체 및 가스제의 합계량 100중량부에 대해 0중량부를 초과 40중량부 이하일 수 있으며, 2중량부 이상 40중량부 이하일 수 있고, 10중량부 이상 30중량부 이하일 수 있고, 15중량부 이상 20중량부 이하일 수 있다. 가스제의 배합량이 이 범위임으로써, 보다 높은 진구도의 입자가 얻어질 수 있다.
- [0084] 셀룰로오스 유도체와 가스제의 혼합은 헨셀 믹서 등의 혼합기를 이용하여 건식 또는 습식으로 수행할 수 있다. 헨셀 믹서 등의 혼합기를 이용하는 경우, 혼합기 내의 온도는 셀룰로오스 유도체가 용융하지 않는 온도, 예를 들어 20℃ 이상 200℃ 미만의 범위로 할 수 있다.
- [0085] 셀룰로오스 유도체와 가스제의 혼합은 용융 혼련에 의해 수행할 수도 있다. 용융 혼련은 셀룰로오스 유도체와 가스제를 압출기로 가열 혼합함으로써 수행할 수 있다. 압출기의 혼련 온도(실린더 온도)는 200℃~230℃일 수 있다. 이 범위의 온도에서도 가스화하여 균일한 혼련물을 얻을 수 있다. 혼련물은 스트랜드상으로 압출하고, 핫 커팅 등으로 펠릿상의 형상으로 하면 무방하다. 이 경우의 다이스 온도로서는 220℃ 정도일 수도 있다.
- [0086] 제2 공정에서 사용하는 수용성 고분자란, 25℃에서 고분자 1 g을 100 g의 물에 용해했을 때, 불용분이 50중량% 미만인 고분자를 말한다. 수용성 고분자로서는, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 글리콜 및 열가소성 전분이 바람직하며, 폴리비닐 알코올 및 열가소성 전분이 보다 바람직하다. 아울러, 열가소성 전분은 공지의 방법으로 얻을 수 있다. 구체적으로는, 타피오카 전분에 가스제로서 글리세린을 20% 정도 혼합하고, 이축 압출기로 혼련한 것을 이용할 수 있다.
- [0087] 수용성 고분자의 배합량은 가스제가 함침된 셀룰로오스 유도체 및 수용성 고분자의 합계량 100중량부에 대해, 55중량부 이상 99중량부 이하일 수 있다. 바람직하게는 60중량부 이상 90중량부 이하이며, 더욱 바람직하게는 65중량부 이상 85중량부 이하이다.
- [0088] 제2 공정에서, 가스제가 함침된 셀룰로오스 유도체와 수용성 고분자의 혼련은 이축 압출기 등의 압출기로 수행할 수 있다. 바람직한 혼련 온도(실린더 온도)는 200℃ 이상 280℃ 이하이다. 이축 압출기 등의 압출기의 선단에 장착한 다이스로부터 분산체를 떠상으로 압출한 후, 커팅하여 펠릿으로 할 수도 있다. 이 때 다이스 온도는 220℃ 이상 300℃ 이하일 수 있다.
- [0089] 제2 공정에서 얻어지는 분산체는 수용성 고분자를 분산매, 가스제를 함침한 셀룰로오스 유도체를 분산질로 하는 분산체이다. 환언하면, 수용성 고분자를 바다 성분, 가스제를 함침한 셀룰로오스 유도체를 섬 성분으로 하는 구성이다. 이 분산체에서, 섬 성분을 구성하는 혼련물은 셀룰로오스 유도체 및 가스제를 함유하며, 주로 구성이다.
- [0090] 제3 공정에서, 앞에서 설명한 분산체로부터 수용성 고분자를 제거함으로써, 셀룰로오스 유도체 입자가 얻어진다. 분산체로부터 수용성 고분자를 제거하는 방법으로서, 수용성 고분자를 용해하여 당해 입자로부터 제거할 수 있다면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올; 또는 이들의 혼합 용액 등의 용매를 이용하여, 분산체 중의 수용성 고분자를 용해하여 제거하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 분산체와 용매를 혼합한 후, 여과 등의 고액 분리 등으로, 수용성 고분자가 용해한 용매를 분리함으로써, 분산체로부터 수용성 고분자를 제거하는 방법을 들 수 있다. 분산체와 용매의 교반 혼합 후에 여과하는 방법에 의해 수용성 고분자를 제거하는 경우, 제거 효율을 높이는 목적으로, 교반 혼합과 여과를 복수회 반복할 수도 있다.
- [0091] 제3 공정에서, 가스제를 수용성 고분자와 함께 분산체로부터 제거할 수도 있으며, 제거하지 않을 수도 있다. 따라서, 얻어지는 셀룰로오스 유도체 입자는 가스제를 함유할 수도 있고, 함유하지 않을 수도 있다.
- [0092] 분산체와 용매의 혼합 비율은 분산체 및 용매의 합계 중량에 대해, 분산체가 0.01중량% 이상 20중량% 이하일 수 있고, 2중량% 이상 15중량% 이하일 수 있고, 4중량% 이상 13중량% 이하일 수 있다. 분산체와 용매의 혼합 비율이 이 범위임으로써, 효율적인 세정이 가능해지고, 세정 후의 고액 분리가 용이해진다.
- [0093] 분산체와 용매의 혼합 온도는 0℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하며, 20℃ 이상 110℃ 이하가 보다 바람직하고, 40℃ 이상 80℃ 이하가 더욱 바람직하다. 혼합 온도가 이 범위임으로써, 수용성 고분자가 효율적으로 제거되는 동시에, 가열에 의한 입자의 변형이나 응집이 억제된다. 분산체와 용매의 혼합 시간은 혼합 온도 등에 따라 적

절히 조정된다.

[0094] [셀룰로오스 유도체의 제조 방법]

[0095] 셀룰로오스 유도체를 이루는 셀룰로오스 유도체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 이미 알려진 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0096] 셀룰로오스 유도체가 셀룰로오스 에스테르인 경우, 예를 들어 원료 펄프(셀룰로오스)를 활성화하는 공정; 활성화된 셀룰로오스를 에스테르화제(아실화제)로 아실화하는 공정; 아실화 반응의 종료 후, 아실화제를 실활(失活)시키는 공정; 생성된 셀룰로오스 아실레이트를 숙성(비누화, 가수 분해)하는 공정을 거쳐 제조할 수 있다. 또한, 활성화하는 공정 전에, 원료 펄프를 이해(離解)·해쇄 후, 아세트산을 산포 혼합하는 전처리 공정을 가질 수 있다. 숙성(비누화, 가수 분해)하는 공정 후, 침전 분리, 정제, 안정화, 건조하는 후처리 공정을 가질 수 있다.

[0097] 셀룰로오스 유도체가 셀룰로오스 에테르인 경우, 이소프로필 알코올(IPA)이나 제3급 부탄올(TBA) 등의 저급 지방족 알코올, 물 및 수산화나트륨 등의 알칼리 금속 수산화물의 혼합액에 원료 펄프(셀룰로오스)를 침지하여, 셀룰로오스 에테르의 전구체가 되는 알칼리 셀룰로오스를 얻는 공정; 추가로 에테르화제를 첨가하여, 슬러리화(침전화)하는 공정을 거쳐 제조할 수 있다. 또한, 알칼리 셀룰로오스를 얻는 공정 전에, 원료 펄프를 이해·해쇄 후, 아세트산을 산포 혼합하는 전처리 공정을 가질 수 있다. 슬러리화(침전화)하는 공정 후, 침전 분리, 정제, 안정화, 건조하는 후처리 공정을 가질 수 있다.

[0098] **실시예**

[0099] 이하, 실시예에 의해 본 개시의 효과가 명백해지지만, 이 실시예의 기재를 기초로 본 개시가 한정적으로 해석되어서는 안된다.

[0100] [실시예 1]

[0101] 표면 처리 화합물로서 염화디스테아릴디메틸암모늄(산요카세이코교 가부시킴가이샤(Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 제품 상품명 「카티온 DSV」)을 순수에 첨가하고 용해한 후, 셀룰로오스 유도체 입자로서 셀룰로오스 아세테이트 입자(가부시킴가이샤 다이셀(Daicel Corporation) 제품, 총치환도=2.4, 평균 입자 지름 7.1 μm)를 농도 5중량%가 되도록 투입하고, 공기 분위기하, 실온에서 1시간 교반했다. 염화디스테아릴디메틸암모늄의 첨가량은 셀룰로오스 아세테이트 입자에 대해 1.5중량%였다.

[0102] 교반 종료 후, 가압 여과를 수행하고, 얻어진 여과물(고형분)을 순수에 투입하여 30분간 교반함으로써, 고형분을 세정했다. 동일하게 하여, 여과-세정을 3회 반복하고, 얻어진 고형분을 80℃에서 24시간, 진공 건조시킴으로써, 실시예 1의 복합 입자를 얻었다. 얻어진 복합 입자 중의 표면 화합물의 함유율은 1.3중량%였다.

[0103] [실시예 2-28]

[0104] 셀룰로오스 유도체 입자 및 표면 처리 화합물의 종류 및 첨가량을 아래 표 1-4에 나타나는 것으로 한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 2-28의 복합 입자를 얻었다. 단, 실시예 7, 14 및 21에서는, 표면 처리 화합물인 폴리옥타늄-61을 순수 대신 1-부탄올(후지필름 와코순야쿠 가부시킴가이샤(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) 제품)에 용해했다. 실시예 4의 복합 입자의 주사형 전자 현미경 사진(3000배)이 도 1에 나타나 있다.

[0105] [비교예 1-4]

[0106] 표면 처리 화합물을 사용하지 않고, 셀룰로오스 유도체 입자를 아래 표 4에 나타나는 것으로 한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 비교예 1-4의 복합 입자를 얻었다.

[0107] [촉감(매끈매끈함)]

[0108] 실시예 및 비교예의 촉감에 대해, 전문 패널 5명에 의한 관능 평가를 수행했다. 각 복합 입자에 접촉시켜, 매끈매끈함 및 촉촉함을 둘다 종합적으로 5점 만점으로 하여 평가시켰다. 5명의 평균점을 산출하여, 이하의 기준에 의해 평가했다. 평가 결과가 촉감(매끈매끈함)으로서 아래 표 1-4에 나타나 있다.

[0109] 좋음: 5, 약간 좋음: 4, 보통: 3, 약간 나쁨: 2, 나쁨: 1

[0110] [촉감(보송보송함)]

- [0111] 실시예 및 비교예의 촉감에 대해, 전문 패널 5명에 의한 관능 평가를 수행했다. 각 복합 입자에 접촉시켜, 보송보송함을 종합적으로 5점 만점으로 하여 평가시켰다. 5명의 평균점을 산출하여, 이하의 기준에 의해 평가했다. 평가 결과가 촉감(보송보송함)으로서 아래 표 1-4에 나타나 있다.
- [0112] 좋음: 5, 약간 좋음: 4, 보통: 3, 약간 나쁨: 2, 나쁨: 1
- [0113] [수중 부유도]
- [0114] 실시예 및 비교예의 복합 입자에 대해, 수중 부유도를 측정했다. 구체적으로는, 시료 1 g을 정밀하게 제어 물 50 mL에 첨가하고, 회전 속도 100 rpm 이상 및 시간 30초 이상의 조건으로 혼합 교반했다. 그 후, 30초 이상 정치하고, 물에 뜬 입자를 채취하여 건조한 후, 그 중량을 측정했다. 물과 혼합 교반하기 전의 입자의 중량을 100으로 하여, 물에 뜬 입자의 건조 후의 중량의 비율이 수중 부유도(%)로서 아래 표 1-4에 나타나 있다. 수치가 클수록 평가가 높다.
- [0115] [이소도데칸중 부유도]
- [0116] 실시예 및 비교예의 복합 입자에 대해, 이소도데칸중 부유도를 측정했다. 구체적으로는, 시료 1 g을 정밀하게 제어 이소도데칸 50 mL에 첨가하고, 회전 속도 100 rpm 이상 및 시간 30초 이상의 조건으로 혼합 교반했다. 그 후, 30초 이상 정치하고, 이소도데칸에 뜬 입자를 채취하여 건조한 후, 그 중량을 측정했다. 이소도데칸과 혼합 교반하기 전의 입자의 중량을 100으로 하여, 이소도데칸에 뜬 입자의 건조 후의 중량의 비율이 이소도데칸중 부유도(%)로서 아래 표 1-4에 나타나 있다. 수치가 작을수록 평가가 높다.

표 1

셀룰로오스 유도체 명차	셀룰로오스 유도체	임지제 1		임지제 2		임지제 3		임지제 4		임지제 5		임지제 6		임지제 7		임지제 8	
		셀룰로오스 아세테이트	치환도: 2.4	셀룰로오스 아세테이트	치환도: 2.4	셀룰로오스 아세테이트	치환도: 2.4	셀룰로오스 아세테이트	치환도: 2.4	셀룰로오스 아세테이트	치환도: 2.4	셀룰로오스 아세테이트	치환도: 2.4	셀룰로오스 아세테이트	치환도: 2.4	셀룰로오스 아세테이트	치환도: 2.4
셀룰로오스 유도체 명차	중지환도	[d]	2.4		2.4		2.4		2.4		2.4		2.4		2.4		2.58
	각 지환도	[d]	아세틸 치환도: 2.4		아세틸 치환도: 2.4		아세틸 치환도: 2.4		아세틸 치환도: 2.4		아세틸 치환도: 2.4		아세틸 치환도: 2.4		아세틸 치환도: 2.4		아세틸 치환도: 0.18
	평균 입자 지름	[nm]	7.1		7.1		7.1		7.1		7.1		7.1		7.1		포도당 34
	입자 지름 분포 계수 [%]	[%]	37		37		37		37		37		37		37		0.95
	표면 광활도	[%]	100		100		100		100		100		100		100		100
표면 처리 계	표면 처리 용량률	[wt %]	1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5
평가	중감 (비산배우함)	[d]	4.3		4.4		4.4		4.3		4.5		4.8		4.8		4.2
	중감 (보충보충함)	[d]	4.5		4.6		4.7		4.6		4.6		4.8		4.6		4.6
	수중 부유도	[%]	100		100		95		100		100		95		95		100
	이소도데칸중 부유도	[%]	0		0		5		0		0		5		5		0

[0117]

표 2

셀룰로오스 유도체 입자	셀룰로오스 유도체	입시예 9		입시예 10		입시예 11		입시예 12		입시예 13		입시예 14		입시예 15		입시예 16				
		셀룰로오스 아세테이트 포포의오네이트	아세틸 치환도: 0.18 0.18 프로피오닐 치환도: 2.40	2.58	아세틸 치환도: 0.18 프로피오닐 치환도: 2.40	2.58	아세테이트 포포의오네이트	2.58	아세틸 치환도: 0.18 프로피오닐 치환도: 2.40	2.58	아세테이트 포포의오네이트	2.58	아세틸 치환도: 0.18 프로피오닐 치환도: 2.40	2.58	아세테이트 포포의오네이트	2.58	아세틸 치환도: 2.15 부티릴 치환도: 0.71	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	2.84	아세틸 치환도: 2.15 부티릴 치환도: 0.71
셀룰로오스 유도체 입자	용기환도	[μ m]	9.5	34	9.5	34	9.5	34	9.5	34	9.5	34	9.5	34	9.5	34	9.5	34	9.5	34
	과 치환도	[μ m]	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
표면 처리제	평균 입자 지름	[μ m]	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
	입자 지름 분포 계수[%]	[μ m]	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
평가	표면 처리제	[wt%]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	촉감(매끈/매끈함)	[μ m]	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
평가	촉감(신송/신송함)	[μ m]	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
	수송률[%]	[μ m]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
평가	이도매간중량률[%]	[μ m]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	부유도	[μ m]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0118]

표 3

셀룰로오스 유도체 입자	셀룰로오스 유도체	입자 크기	입자예 17	입자예 18	입자예 19	입자예 20	입자예 21	입자예 22	입자예 23	입자예 24
			셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트	셀룰로오스 아세테이트 부티레이트
중기환도	[d]		2.84	2.84	2.84	2.84	2.84	2.5	2.5	2.5
각 지환도	[d]		아세틸 지환도: 2.13 부티릴 지환도: 0.71	아세틸 지환도: 2.13 부티릴 지환도: 0.71	아세틸 지환도: 2.13 부티릴 지환도: 0.71	아세틸 지환도: 2.13 부티릴 지환도: 0.71	아세틸 지환도: 2.13 부티릴 지환도: 0.71	-	-	-
평균 입자 지름	[μm]		8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	7.7	7.7	7.7
입자 지름 분포 계수 [%]	[%]		38	38	38	38	38	38	38	38
입자 지름 분포 계수 [%]	[%]		0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.97	0.97	0.97
표면 평활도	[%]		100	100	100	100	100	100	100	100
표면 처리 물질			염화수타아릴트리메틸실록산	스타이로산 K	스타이로산 Na	폴리옥타남-67	폴리옥타남-61	염화수타아릴트리메틸실록산	염화수타아릴트리메틸실록산	염화수타아릴트리메틸실록산
표면 처리 계	평가량	[wt %]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
평가	축간(배우면균형)	[d]	4.4	4.5	4.5	4.4	4.5	4.3	4.3	4.4
	축간(배우면균형)	[d]	4.6	4.6	4.6	4.7	4.8	4.5	4.6	4.6
	구공 유무도	[%]	95	100	100	100	100	100	100	100
	이소스테레오유무도	[%]	5	0	0	0	0	0	0	0

[0119]

표 4

셀룰로오스 유도체 입자	셀룰로오스 유도체	입자예 25		입자예 26		입자예 27		입자예 28		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4	
		에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스	에틸 셀룰로오스
총치환도	[D]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.4	2.58	2.84	2.84	2.84	2.84	2.5
각 치환도	[D]	-	-	-	-	-	-	-	-	아세틸 치환도: 2.4	아세틸 치환도: 2.4	아세틸 치환도: 0.18 프로피오닐 치환도: 2.40	아세틸 치환도: 0.18 프로피오닐 치환도: 2.40	아세틸 치환도: 2.13 부티릴 치환도: 0.71	아세틸 치환도: 2.13 부티릴 치환도: 0.71	-	-
평균 입자 지름	[μm]	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.1	7.1	9.5	9.5	8.2	8.2	7.7	7.7
입자 지름 분포 계수 [%]	[%]	38	38	38	38	38	38	38	38	37	37	34	34	38	38	38	38
진구도	[D]	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.95	0.95	0.96	0.96	0.97	0.97
표면 평활도	[%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
표면 적리 계수	[$\text{wt}\%$]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0
중량(메탄올 불용)	[D]	4.4	4.5	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.6	4.1	4.1	3.8	3.8	4	4	3.7	3.6
중량(메탄올 용량)	[D]	4.7	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.9	3.5	3.5	3.6	3.6	3.7	3.7	3.6	3.6
수중 부유도	[%]	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	5	5	10	10	5	5
이소프로판올 부유도	[%]	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	95	95	90	90	95	95

[0120]

[0121]

표 1-4에 나타난 화합물의 상세는 이하와 같다.

[0122]

셀룰로오스 아세테이트 입자: 가부시키키가이샤 다이셀 제품, 총치환도 2.4, 평균 입자 지름 7.1 μm , 진구도 0.97, 표면 평활도 100%, 중량 평균 분자량 173,000

[0123]

셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 입자: 가부시키키가이샤 다이셀 제품, 아세틸 치환도 0.18, 프로피오닐 치환도 2.40, 평균 입자 지름 9.5 μm , 진구도 0.95, 표면 평활도 100%, 중량 평균 분자량 152,000

[0124]

셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 입자: 가부시키키가이샤 다이셀 제품, 아세틸 치환도 2.130, 부티릴 치환도 0.71, 평균 입자 지름 8.2 μm , 진구도 0.96, 표면 평활도 100%, 중량 평균 분자량 139,000

[0125]

에틸 셀룰로오스 입자: 가부시키키가이샤 다이셀 제품, 총치환도 2.5, 평균 입자 지름 7.7 μm , 진구도 0.97, 표면 평활도 100%, 중량 평균 분자량 182,000

[0126]

염화디스테아릴디메틸암모늄: 산요카세이코교 가부시키키가이샤 제품 상품명 「카티온 DSV」

[0127]

염화알킬트리메틸암모늄: 닛코케미칼 가부시키키가이샤(Nikko Chemicals Co., Ltd.) 제품 상품명 「CA-2580」

[0128]

염화스테아릴트리메틸암모늄: 닛코케미칼 가부시키키가이샤 제품 상품명 「CA-2450」

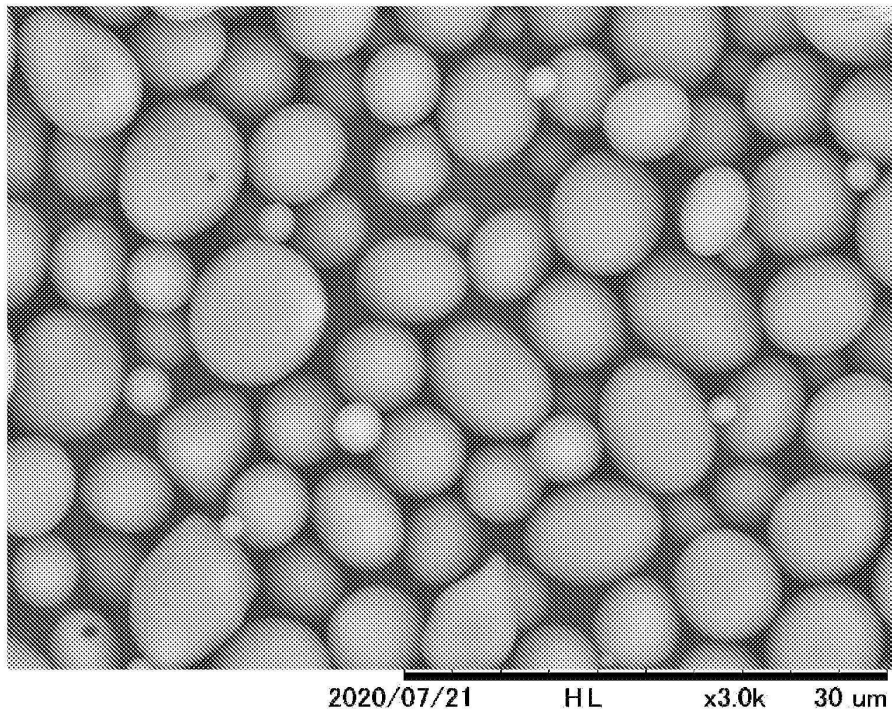
- [0129] 스테아르산 K: 니치유 가부시킴가이샤(NOF CORPORATION) 제품 스테아르산 칼륨, 상품명 「논소울(NONSOUL) SK-1」
- [0130] 스테아르산 Na: 니치유 가부시킴가이샤 제품 스테아르산 나트륨, 상품명 「논소울 SN-1」
- [0131] 폴리옥타늄-67: 다우(Dow)사 제품 양이온 폴리머, 상품명 「SOFTCAT polymer SL-30」
- [0132] 폴리옥타늄-61: 니치유 가부시킴가이샤 제품 양이온 폴리머, 상품명 「Lipidure-S」
- [0133] 표 1-4에 나타나는 바와 같이, 실시예의 복합 입자에서는 비교예의 복합 입자에 비해 촉감의 평가가 높다. 또한, 실시예의 복합 입자는 모두 물에 뜨는 동시에, 이소도데칸 중에서 침강한 것으로부터, 소수성 용제와의 친화성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이 평가 결과로부터, 본 개시의 우위성은 명백하다.

산업상 이용가능성

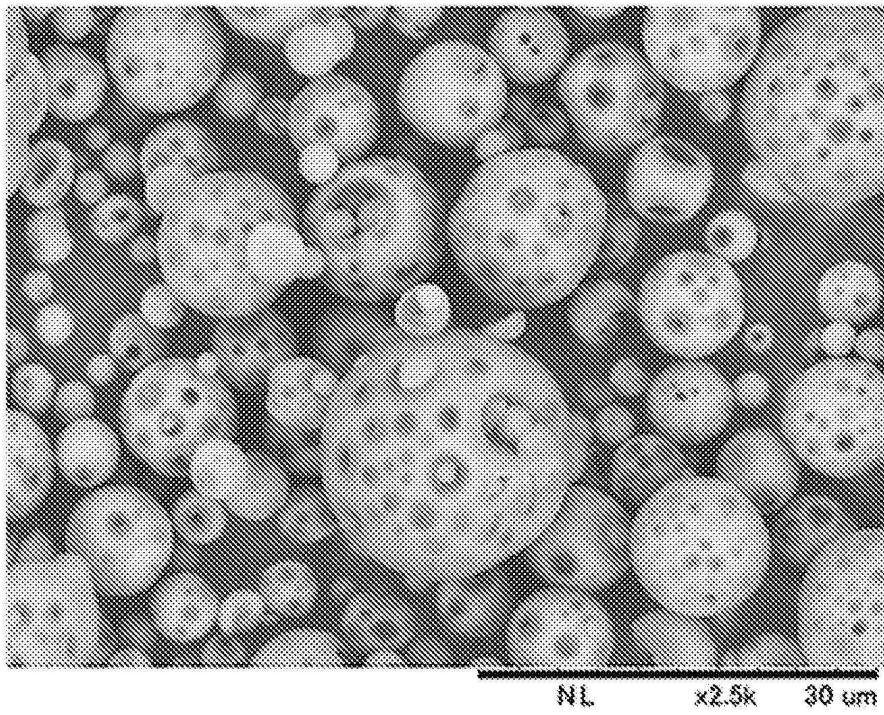
- [0135] 이상 설명된 복합 입자는 다양한 화장품 조성물의 제조에 적용될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

