



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0016062  
(43) 공개일자 2025년02월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 3/12 (2006.01) A61K 8/02 (2006.01)  
A61K 8/73 (2006.01) A61K 8/85 (2006.01)  
A61Q 1/02 (2006.01) A61Q 1/06 (2006.01)  
A61Q 1/10 (2006.01) A61Q 17/04 (2006.01)  
C08K 3/22 (2006.01) C08L 1/10 (2006.01)  
C08L 101/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08J 3/12 (2021.05)  
A61K 8/025 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7026006(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2023년05월25일  
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2024-7013038  
원출원일자(국제) 2023년05월25일  
심사청구일자 2024년04월19일
- (85) 번역문제출일자 2024년08월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/019437
- (87) 국제공개번호 WO 2023/243349  
국제공개일자 2023년12월21일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-097945 2022년06월17일 일본(JP)

- (71) 출원인  
주식회사 다이셀  
일본 오사카후 (우편번호: 530-0011) 오사카시 기  
타쿠 오후카쵸 3방 1고
- (72) 발명자  
오무라, 마사야  
일본 1088230 도쿄도 미나토쿠 고난 2쵸메 18방  
1고 주식회사 다이셀 내  
우에노, 미즈키  
일본 1088230 도쿄도 미나토쿠 고난 2쵸메 18방  
1고 주식회사 다이셀 내
- (74) 대리인  
한상욱, 신수범, 이석재

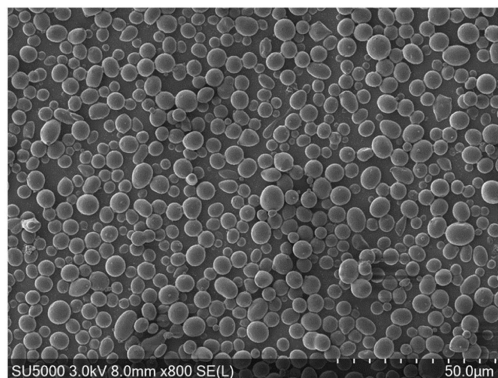
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 생분해성 구상 입자 및 그 제조 방법

(57) 요약

생분해성 구상 입자의 주성분은 생분해성 고분자이다. 이 생분해성 구상 입자는 입자경 변동 계수 CV가 40% 이하이고, OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 있어서의 5일째의 생분해도가 40% 이하이다. 화장품 조성물은 이 생분해성 구상 입자를 포함한다. 이 생분해성 구상 입자의 제조 방법은, 생분해성 고분자, 가소제 및 수용성 고분자를 혼합해서 혼합물을 얻는 것, 이 혼합물을 200℃ 이상 280℃ 이하에서 용융 혼련해서 혼련물을 얻는 것, 및 이 혼련물로부터 수용성 고분자를 제거하는 것을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*A61K 8/731* (2013.01)  
*A61K 8/732* (2013.01)  
*A61K 8/85* (2013.01)  
*A61Q 1/02* (2013.01)  
*A61Q 1/06* (2013.01)  
*A61Q 1/10* (2013.01)  
*C08K 3/22* (2013.01)  
*C08L 1/10* (2013.01)  
*C08L 101/16* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

생분해성 고분자를 주성분으로서 포함하고,

입자경 변동 계수 CV가 40% 이하이고,

OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 있어서, 하기 식에 의해 산출되는 5일째의 생분해도가 40% 이하인, 생분해성 구상 입자의 사용.

생분해도(%)=(BOD-B)/TOD×100

(식 중, BOD는 시험 물질에 의한 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, B는 블랭크의 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, TOD는 시험 물질에 의한 이론적 산소 소비량(mg)이다.)

### 발명의 설명

#### 기술분야

[0001] 본 개시는 생분해성 구상 입자 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 상세히는, 본 개시는 화장품 조성물에 사용하는 생분해성 구상 입자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 종래, 화장품에는, 피짐성을 향상시키는, 촉감에 변화를 부여하는, 주름 바림 효과를 부여하고, 또한 파운데이션 등의 매끄러움을 향상시킨다는 목적으로, 여러 고분자의 미립자가 배합되고 있다. 특히 진구도가 높은 미립자는, 촉감이 우수하고, 또한 그 물성이나 형상에 의해 광산란(소프트 포커스) 효과가 얻어진다. 그리고, 이러한 미립자를 파운데이션 등에 사용한 경우에는, 피부의 요철을 메워서 매끄럽게 하고, 광을 여러 방향으로 산란시킴으로써 주름 등을 눈에 잘 띄지 않게 하는(소프트 포커스) 효과를 기대할 수 있다.

[0003] 이러한 화장품에 배합하는 미립자로서, 폴리아미드, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 합성 폴리머를 포함하는 미립자가 사용되어 왔다. 그러나, 근년, 환경에의 배려로부터, 이들 합성 폴리머 대신에, 필요한 특성을 가지며, 또한 환경 부하가 적은 생분해성이 소재를 포함하는 미립자가 요구되고 있다.

[0004] 특허문헌 1(일본 특허 제6872068호 공보)에는, 셀룰로오스를 주성분으로 하는 수지 비즈이며, 체적 기준의 누적 50% 입자경이 50 $\mu$ m 이하이고, 진구도가 0.7 내지 1.0이고, 표면 평활도가 70 내지 100%이고, 중실도가 50 내지 100%이고, JIS K6950에 준거해서 측정된 5일간의 생분해율이 20% 이상이고, 수지 중의 셀룰로오스 함유량이 90 내지 100질량%인 수지 비즈가 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 2에는, 평균 1차 입자경 5 $\mu$ m 이하이고, 전체 입자의 90 체적% 이상인 입자 1차 입자경이 2 내지 7 $\mu$ m의 범위에 있고, 구형의 최장 직경과 최단 직경의 비율(최장 직경/최단 직경)이 1.0 내지 2.5의 범위에 있고, 20질량%의 실리콘오일 페이스트의 헤이즈값이 70% 이상으로, 또한 전체 투과광률이 95% 이상인 구상 셀룰로오스 분체가 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 3에는, 열가소성 수지 등의 수지 성분 (A)와, 수용성 보조제 성분 (B)를 혼련해서 분산체를 조제하고, 이 분산체로 보조제 성분 (B)를 용출하고, 수지 성분 (A)로 구성된 성형체(예를 들어, 다공체, 구상 입자)를 제조하는 것, 또한 수지 성분 (A)로서, 셀룰로오스 유도체, 폴리락트산 등이 기재되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6872068호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2013-221000호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2004-051942호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0008] 특허문헌 3에 기재되는 제조 방법에 의해 얻어지는 입자상의 성형체는, 진구도가 낮고, 대략 구상이라고 하는 정도의 입자이며, 그 생분해성도 충분하지 않다.
- [0009] 특허문헌 1 및 2에 개시된 셀룰로오스를 주성분으로 하는 미립자는, 생분해성이 우수하다. 그러나, 특허문헌 2에 기재된 구상 입자는 표면 평활성이 낮기 때문에, 양호한 촉감을 얻을 수 없다. 또한, 생분해성이 우수한 미립자를 배합한 화장품에서는, 사용 후에 미립자가 분해함으로써, 사용감이 변화하는 경우가 있다. 특히, 사용자는 촉감의 변화에 민감하다. 화장품 조성물에 배합한 경우에, 사용감의 변화가 적은 생분해성 미립자가 요구되고 있다. 특허문헌 1에 개시된 입자에서는, 사용감의 변화를 충분히 억제할 수 없다.
- [0010] 본 개시의 목적은, 양호한 촉감을 갖고, 또한 사용감이 단기적으로는 변동하지 않는 화장품 조성물을 얻을 수 있는 생분해성 구상 입자 및 그 제조 방법의 제공에 있다.

#### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 개시에 관한 생분해성 구상 입자는 생분해성 고분자를 주성분으로서 포함한다. 이 생분해성 구상 입자는 입자경 변동 계수 CV가 40% 이하이고, OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 있어서, 하기 식에 의해 산출되는 5일째의 생분해도가 40% 이하이다.
- [0012]  $\text{생분해도}(\%) = (\text{BOD} - \text{B}) / \text{TOD} \times 100$
- [0013] (식 중, BOD는 시험 물질에 의한 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, B는 블랭크의 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, TOD는 시험 물질에 의한 이론적 산소 소비량(mg)이다.)

#### 발명의 효과

- [0014] 본 개시에 따르면, 생분해성 구상 입자의 입도 분포가 좁고, 대략 균일한 입자경을 갖고 있음으로써, 양호한 촉감이 발휘된다. 이 구상 입자는 소정의 생분해성 시험에 있어서의 초기 분해 속도가 작다. 바꾸어 말하면, 이 구상 입자는 천천히 완만하게 분해한다. 이 구상 입자를 배합한 화장품 조성물에서는, 구상 입자의 급격한 분해에 기인한 사용감의 저하가 회피된다.

#### 도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 실시예 A-1의 입자 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 800배)이다.
- 도 2는 실시예 A-1의 입자 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 5000배 이상)이다.
- 도 3은 비교예 A-2의 입자 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 800배)이다.
- 도 4는 비교예 A-2의 입자 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 5000배 이상)이다.
- 도 5는 분해 처리 후의 실시예 A-1의 입자 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 800배)이다.
- 도 6은 분해 처리 후의 실시예 A-1의 입자 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 15000배)이다.
- 도 7은 분해 처리 후의 비교예 A-2의 입자 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 800배)이다.
- 도 8은 분해 처리 후의 비교예 A-2의 입자 주사형 전자 현미경(SEM) 화상(배율: 5000배)이다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 바람직한 실시 형태에 기초하여 본 개시가 상세히 설명된다. 각 실시 형태에 있어서의 각 구성 및 그들의 조합 등은, 일레이며, 본 개시의 주지로부터 이탈하지 않는 범위 내에서, 적절히, 구성의 부가, 생략, 치환

및 기타 변경이 가능하다. 본 개시는 실시 형태에 의해 한정되지 않고, 클레임의 범위에 의해서만 한정된다. 또한, 본 명세서에 개시된 각각의 양태는 본 명세서에 개시된 것 외의 어떠한 특징과도 조합할 수 있다.

- [0017] 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.
- [0018] [생분해성 구상 입자]
- [0019] 본 개시의 생분해성 구상 입자(이하, 「구상 입자」라 칭하는 경우가 있다)는 생분해성 고분자를 주성분으로 하는 입자이다. 여기서, 「주성분」이란 입자의 구성 성분 중, 가장 많이 포함되는 성분이 생분해성 고분자인 것을 의미하고, 그 함유량이 적어도 50중량%인 것을 의미한다. 또한, 「생분해성 고분자」란, 토양 또는 해수 중, 혹은 생체 내에서 분해되는 고분자를 의미한다. 본 개시에 있어서, 「고분자」란, 1종 또는 2종 이상의 구성 단위가 반복하고 결합함으로써 구성된 화합물로서 정의된다. 소정의 생분해성을 나타내는 한, 합성 폴리머여도 되고, 천연 유래의 폴리머여도 된다.
- [0020] 또한, 이 구상 입자는 입자경 변동 계수 CV가 40% 이하이고, OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 있어서, 하기 식에 의해 산출되는 5일째의 생분해도가 40% 이하이다.
- [0021]  $\text{생분해도}(\%) = (\text{BOD} - \text{B}) / \text{TOD} \times 100$
- [0022] (식 중, BOD는 시험 물질에 의한 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, B는 블랭크의 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, TOD는 시험 물질에 의한 이론적 산소 소비량(mg)이다.)
- [0023] 본 개시의 구상 입자는 생분해성의 소재를 포함하고, 그 형상 및 좁은 입도 분포에 의해 매우 양호한 촉감을 갖고 있다. 이 구상 입자를 배합함으로써, 환경 부하가 적고, 또한 고품질의 화장품 조성물을 얻을 수 있다. 게다가, 본 개시의 구상 입자는 종래의 생분해성 소재를 포함하는 입자와 비교하여, 완만한 분해성을 나타낸다. 이 구상 입자를 배합한 화장품 조성물에서는, 사용감, 특히 촉감이 단기적으로는 변동하지 않는다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「촉감」이란, 구상 입자에 직접 접촉하는 경우 외, 예를 들어 화장품 조성물에 배합한 경우의 촉감이나 촉감도 포함하는 개념이다.
- [0024] 본 개시의 구상 입자는 생분해성이며, 그 분해 속도가 제어되고 있다. 구상 입자의 생분해성은 OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 의해 평가할 수 있다. 구체적으로는, 시험 물질(구상 입자)을 배지(물)에 분산시키고, 식중원(하수 처리장의 활성 오니)을 접종하고, 22℃±2℃에서 28일간 배양하고, 미생물이 시험 물질의 분해에 소비한 산소량(생물화학적 산소 소비량)을 경시적으로 측정하고, 시험 물질에 의한 이론적 산소 소비량에 대한 비를, 생분해도(%)로서 구한다. 본 명세서에 있어서의 생분해도는, 시험 물질 농도: 100mg/L, 식중원 농도: 30 mg/L, 시험액량: 100mL로서 구한 것이다. 이 생분해도(%)는, 하기 식에 의해 산출된다.
- [0025]  $\text{생분해도}(\%) = (\text{BOD} - \text{B}) / \text{TOD} \times 100$
- [0026] (식 중, BOD는 시험 물질에 의한 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, B는 블랭크의 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, TOD는 시험 물질에 의한 이론적 산소 소비량(mg)이다.)
- [0027] OECD TG301F에 의하면, 통상, 28일 후의 생분해도가 60%를 초과하는 시험 물질이, 「분해 용이성」이라고 평가된다. 예를 들어, 미결정 셀룰로오스는 시험 개시 후의 5일간에 급격하게 분해 반응이 진행되고, 그 후 분해 속도가 저하되어 평형에 달하는, 소위 시그모이드형 분해 거동을 나타낸다. 본 개시자 등은 이 시험 개시 후 5일간의 급격한 분해가, 구상 입자를 배합한 화장품 조성물의 단기적인 촉감의 변동을 초래하는 원인이라고 생각했다. 그리고, 생분해성 구상 입자의 초기 분해 속도를 저하하여, 전술한 OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 있어서, 5일째의 생분해도를 40% 이하로 함으로써, 단기적인 사용감의 변화가 억제되는 것을 알아냈다. 즉, 본 개시의 구상 입자는, 초기의 분해 속도가 작고, 마일드한 분해 거동을 나타내는 것에 있어서, 종래의 생분해성 수지 입자와는 다르게 되어 있다. 사용감의 안정성 향상의 관점에서, 구상 입자의 5일째의 생분해도는 35% 이하가 바람직하고, 30% 이하가 보다 바람직하다. 환경에의 부하가 적다는 관점에서, 5일째의 생분해도는 10% 이상이 바람직하다.
- [0028] OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 의해 측정되는 5일째의 생분해도를 BD5(%)로 하고, 28일째의 생분해도를 BD28(%)로 할 때, 사용감의 변동을 억제하면서, 높은 생분해성을 구비한다는 관점에서, 이 구상 입자에서는, 비 BD5/BD28이 0.60 이하여도 되고, 0.55 이하여도 되고, 0.50 이하여도 되고, 0.45 이하여도 된다. 생분해성 향상의 관점에서, 바람직한 비 BD5/BD28은 0.10 이상이다.

- [0029] 사용감의 변동을 억제하면서, 높은 생분해성을 구비한다는 관점에서, OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 의해 측정되는 5일째의 생분해도 BD5와, 28일째의 생분해도 BD28이 하기 식을 충족하는 것이 바람직하다.
- [0030]  $(BD28-BD5)/BD5 \geq 0.50$
- [0031] BD28과 BD5의 차(BD28-BD5)의 BD5에 대한 비(BD28-BD5)/BD5가 0.50 이상의 구상 입자에서는, 생분해 시험 5일간의 분해 반응이 억제되고, 5 내지 28일간에 분해 반응이 진행된다. 생분해성 향상의 관점에서, 이 비(BD28-BD5)/BD5는 0.60 이상이어도 되고, 0.70 이상이어도 되고, 0.80 이상이어도 된다. 사용 초기의 촉감에의 영향이 적다는 관점에서, 바람직한 비(BD28-BD5)/BD5는 2.0 이하이다.
- [0032] 이 구상 입자는 OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 의해 측정되는 5일째의 생분해도 BD5와, 28일째의 생분해도 BD28이 하기 식을 충족해도 된다.
- [0033]  $(BD28-BD5)/BD28 \geq 0.30$
- [0034] BD28과 BD5의 차(BD28-BD5)의 BD28에 대한 비(BD28-BD5)/BD28이 0.30 이상의 구상 입자에서는, 사용 초기의 촉감 변동을 억제하면서, 높은 생분해성이 달성된다. 이 관점에서, 이 비(BD28-BD5)/BD28은 0.35 이상이어도 되고, 0.40 이상이어도 되고, 0.45 이상이어도 되고, 또한 1.0 이하여도 되고, 0.90 이하여도 된다.
- [0035] 구상 입자의 입자경 변동 계수 CV는 40% 이하이다. 입자경 변동 계수 CV가 40% 이하인 구상 입자에서는 입자경의 변동이 적다. 이 구상 입자는 양호한 촉감을 갖고 있다. 또한, 이 구상 입자에서는 입자경의 변동이 적은 것에 의해, 각 입자에 있어서 분해 반응이 대략 균일하게 진행된다. 그 때문에, 분해 반응이 진행되어 직경 축소화해도, 좁은 입도 분포가 유지된다. 본 개시의 구상 입자의 촉감은 단기적으로는 저하되지 않는다. 물성 안정화의 관점에서, 구상 입자의 입자경 변경 계수 CV는 38% 이하가 바람직하고, 35% 이하가 바람직하다. 제조 용이와의 관점에서, 구상 입자의 입자경 변동 계수 CV는 0% 이상이어도 되고, 2% 이상이어도 된다. 또한, 입자경 변동 계수 CV는, 후술하는 구상 입자의 평균 입자경과 입자경의 표준 편차를 사용하여, 하기 식에 의해 산출된다.
- [0036] 입자경 변동 계수 CV(%)= 입자경의 표준 편차/평균 입자경×100
- [0037] 구상 입자의 평균 입자경은 0.08 $\mu$ m 이상이어도 되고, 0.1 $\mu$ m 이상이어도 되고, 1.0 $\mu$ m 이상이어도 되고, 2.0 $\mu$ m 이상이어도 되고, 4.0 $\mu$ m 이상이어도 된다. 또한, 100 $\mu$ m 이하여도 되고, 80 $\mu$ m 이하여도 되고, 40 $\mu$ m 이하여도 되고, 20 $\mu$ m 이하여도 되고, 10 $\mu$ m 이하여도 된다. 평균 입자경이 너무 크면, 그 촉감이 떨어지는 것 외, 광산란(소프트 포커스) 효과가 저감한다. 또한, 평균 입자경이 너무 작으면, 제조가 곤란해진다.
- [0038] 평균 입자경 및 입자경 변동 계수는 동적 광산란법을 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 이하와 같다. 먼저, 100ppm 농도가 되도록 구상 입자를 순수에 첨가하고, 초음파 진동 장치를 사용해서 순수 현탁액으로 함으로써, 시료를 조제한다. 그 후, 레이저 회절법(가부시키가이샤 호리바 세이사꾸쇼 「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 측정한다. 이 체적 빈도 입도 분포에 있어서, 산란 강도의 적산 50%에 대응하는 입자경을, 평균 입자경으로서 구한다. 즉, 본원 명세서에 있어서의 평균 입자경( $\mu$ m)은, 체적 기준의 메디안 직경이다. 이 메디안 직경과 입자경의 표준 편차로부터, 입자경 변동 계수가 산출된다.
- [0039] 본 개시의 구상 입자의 진구도는 0.7 이상 1.0 이하가 바람직하고, 0.8 이상 1.0 이하가 보다 바람직하고, 0.9 이상 1.0 이하가 더욱 바람직하다. 진구도가 0.7 미만이면, 그 촉감이 떨어지고, 예를 들어 화장품 조성물에 배합한 경우에도, 촉감 및 소프트 포커스 효과가 저하된다.
- [0040] 진구도는 다음 방법에 의해 측정할 수 있다. 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 입자의 화상을 사용하여, 랜덤으로 선택한 30개의 입자의 긴 직경 및 짧은 직경을 측정하고, 각 입자의 짧은 직경/긴 직경비를 구하고, 그 짧은 직경/긴 직경비의 평균값을 진구도로 한다. 또한, 진구도가 1에 가까울수록 진구라고 판단할 수 있다. 측정 방법의 상세에 대해서는, 실시예에서 후술한다.
- [0041] 본 개시의 구상 입자의 표면 평활도는, 80% 이상인바, 85% 이상이 바람직하고, 90% 이상이 보다 바람직하고, 95% 이상이 더욱 바람직하고, 98% 이상이 특히 바람직하고, 상한값은 100%이다. 표면 평활도 80% 미만에서는, 원하는 촉감이 얻어지지 않는 것에 더하여, 사용감이 단기적으로 변동하는 경우가 있다. 촉감 향상 및 물성 안정화의 관점에서, 구상 입자의 표면 평활도는 80 내지 100%여도 되고, 85 내지 100%여도 되고, 90 내지 100%여도 되고, 95 내지 100%여도 되고, 98% 내지 100%여도 된다.

- [0042] 구상 입자의 표면 평활도는, 입자의 주사형 전자 현미경 사진을 찍고, 입자 표면의 요철을 관찰하고, 오목부의 면적에 기초해서 구할 수 있다. 표면 평활도의 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0043] 본 개시의 구상 입자의 형상은 특별히 한정되지 않고, 전술한 진구도 및 표면 평활도를 갖는 것이 바람직하지만, 특히 초기의 분해 속도를 억제하고, 촉감에 영향을 미치지 않는 마일드한 분해 거동을 부여하는 관점에서, 미세한 요철이 적은 표면 형상인 것이 보다 바람직하다. 본 개시자 등은, 표면 평활도가 동일한 입자라도, 그 표면 형상의 상이에 따라 다른 분해 거동을 나타내는 것에 착안하고, 전술한 표면 평활도에서는 평가할 수 없는, 입자 표면이 미세한 요철이, 이 입자의 분해성, 특히 초기의 분해성에 영향을 미치는 것을 알아냈다. 예를 들어, 주사형 전자 현미경을 사용하여, 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰했을 때, 그 표면에 마이크로미터 사이즈의 오목부가 확인되는 입자가 실질적으로 존재하지 않는 경우, 또한 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰했을 때, 그 구상 입자의 원호를 따라 그린 가상원으로부터 돌출되는 마이크로미터 사이즈의 볼록부가 확인되는 입자가 실질적으로 존재하지 않는 경우, 초기의 분해 속도가 억제되어, 마일드한 분해 거동이 달성된다. 여기서, 마이크로미터 사이즈란 0.5 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 미만의 범위를 나타내고, 대략 원형의 오목부이면, 직경 0.5 내지 10 $\mu$ m 정도인 것을 의미한다.
- [0044] 여기서, 「실질적으로 존재하지 않는다」란, 상세히는 배율 5000배 이상의 주사형 전자 현미경 화상에 있어서, 무작위로 샘플링한 30개의 입자를 관찰했을 때, 구상 입자의 표면에 확인되는 마이크로미터 사이즈의 오목부의 수 평균이 3개 이하, 바람직하게는 1개 이하라고 정의된다. 또한, 배율 5000배 이상의 주사형 전자 현미경 화상에 있어서, 무작위로 샘플링한 30개의 입자를 관찰했을 때, 구상 입자의 원호를 따라 그린 가상원으로부터 돌출되는 마이크로미터 사이즈의 볼록부의 수 평균이 3개 이하, 바람직하게는 1개 이하라고 정의된다.
- [0045] 본 개시에 있어서의 구상 입자의 주성분은, 다당류, 다당 에스테르 및 지방족 폴리에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 생분해성 고분자여도 된다. 본 개시의 효과가 얻어지는 범위 내에서, 구상 입자가, 지방족 폴리올, 지방족 폴리카르보네이트, 폴리산 무수물 등의 생분해성 고분자를 더 포함해도 된다.
- [0046] 다당류란, 단당류가 글리코시드 결합에 의해 결합하여 이루어지는 고분자 화합물을 의미한다. 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 다당류는  $\alpha$ -글루코오스의 중합체여도 되고,  $\beta$ -글루코오스의 중합체여도 된다. 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 풀루란, 아밀로스, 아가로스, 키틴, 키토산, 카라기난, 펙틴, 텍스트린, 전분, 콜라겐, 만난, 아라비노갈락탄, 글리코젠, 이눌린, 히알루론산 및 이들 변성체가 예시된다. 2종 이상의 다당류를 병용해도 된다. 셀룰로오스 및 전분에서 선택되는 1종 또는 2종의 다당류가 바람직하고, 셀룰로오스가 보다 바람직하다. 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 시판되고 있는 다당류여도 되고, 후술하는 다당 에스테르를 가수 분해해서 얻어지는 다당류여도 된다. 예를 들어, 셀룰로오스이면, 기지의 셀룰로오스디아세테이트 완전 비누화물이어도 된다.
- [0047] 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 셀룰로오스의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않는다. 셀룰로오스의 중량 평균 분자량은 10,000 이상이어도 되고, 20,000 이상이어도 되고, 30,000 이상이어도 되고, 또한 500,000 이하여도 되고, 400,000 이하여도 되고, 300,000 이하여도 된다. 셀룰로오스의 중량 평균 분자량은, 후술하는 지방족 폴리에스테르와 마찬가지로, 사이즈 배제 크로마토그래피(GPC)측정(GPC-광산란법)에 의해 측정할 수 있다.
- [0048] 다당 에스테르란, 전술한 다당류의 카르복실산에스테르이고, 분자쇄 중의 수산기의 일부가 아실기에 의해 치환된 화합물로서 정의된다. 셀룰로오스 및 전분에서 선택되는 1종 또는 2종의 다당류의 에스테르가 바람직하고, 셀룰로오스에스테르가 보다 바람직하다. 2종 이상의 다당 에스테르를 병용해도 된다. 본 개시의 효과가 얻어지는 범위에서, 본 명세서에 명기되지 않는 다른 다당류의 카르복실산에스테르가 사용되어도 된다.
- [0049] 본 개시의 구상 입자에 사용되는 다당 에스테르의 총 치환도는, 다당류의 종류 및 치환기의 종류에 따라, 0을 초과하고 3.0 이하의 범위 내에서 적절히 선택된다. 다당 에스테르의 총 치환도는 0.05 이상이어도 되고, 0.1 이상이어도 되고, 0.2 이상이어도 되고, 0.3 이상이어도 되고, 0.5 이상이어도 되고, 또한 2.95 이하여도 되고, 2.80 이하여도 되고, 2.65 이하여도 되고, 2.00 이하여도 되고, 1.50 이하여도 되고, 1.0 이하여도 되고, 0.7 미만이어도 된다. 다당 에스테르의 총 치환도는, <sup>13</sup>C-NMR 또는 <sup>1</sup>H-NMR을 사용하여, 기지의 방법으로 측정할 수 있다.
- [0050] 입수하기 쉽고, 또한 생분해성이 우수하다는 관점에서, 바람직한 다당 에스테르는 셀룰로오스에스테르이고, 탄소수 2 이상의 아실기를 갖는 셀룰로오스아실레이트가 보다 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트가 갖는 아실기의 탄소수는 3 이상이어도 되고, 4 이상이어도 되고, 10 이하여도 되고, 8 이하여도 된다. 셀룰로오스아실레이트는 2종 이상의 아실기를 치환기로서 가져도 된다. 본 개시에 있어서, 탄소수가 다른 아실기를 갖는 2종 이상

의 셀룰로오스아실레이트를 생분해성 고분자로서 병용해도 된다.

- [0051] 본 개시에 있어서의 셀룰로오스아실레이트의 구체예로서는, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스프로피오네이트, 셀룰로오스부티레이트, 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트 등을 들 수 있다. 생분해성 및 입수 용이와의 관점에서, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로오스아세테이트부티레이트가 바람직하고, 셀룰로오스아세테이트가 보다 바람직하다.
- [0052] 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도는, 전술한 다당 에스테르와 마찬가지로, 0을 초과하고 3.0 이하의 범위 내에서 적절히 선택되지만, 양호한 생분해성이 얻어진다는 관점에서, 예를 들어 탄소수 2 이상 10 이하의 아실기를 갖는 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도는, 0을 초과하고 1.0 이하인 것이 바람직하다. 이 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도는, 0.05 이상이어도 되고, 0.1 이상이어도 되고, 0.2 이상이어도 되고, 0.3 이상이어도 되고, 0.4 이상이어도 되고, 또한 0.9 이하여도 되고, 0.8 이하여도 되고, 0.7 미만이어도 된다. 본 개시의 효과가 얻어지는 범위 내에서, 총 치환도의 다른 셀룰로오스아실레이트를 병용해도 되고, 총 치환도가 1.0을 초과하고 3.0 이하인 셀룰로오스아실레이트를 혼합하여 사용해도 된다.
- [0053] 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 하며, 예를 들어 셀룰로오스프로피오네이트의 프로피오닐 치환도를 분석하는 경우에는 무수 아세트산이 좋다. 얻어진 시료를 중클로로포름에 용해하고, <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼을 측정한다. 프로피오닐기를 갖는 셀룰로오스아실레이트, 또는 프로피오닐기를 갖지 않는 셀룰로오스아실레이트를 무수 프로피온산으로 처리해서 프로피오닐 치환도를 분석하는 경우, 프로피오닐기의 카르보닐 탄소의 시그널은, 172ppm으로부터 174ppm의 영역에 고자장으로부터 2위, 3위, 6위의 순서로 동일한 순서로 나타난다. 테즈카의 방법이나 그에 준하는 방법에 의해 무수 카르복실산으로 처리한 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도는 3.0이므로, 셀룰로오스아실레이트가 원래 갖는 아실기의 카르보닐 탄소 시그널과, 무수 카르복실산 처리에서 도입한 아실기의 카르보닐 시그널의 면적 총합을 3.0과 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, 말할 필요도 없이, 이 방법으로 분석할 수 있는 아실기를 포함하는 치환기는, 분석 목적의 처리에 사용하는 무수 카르복실산에 대응하지 않는 치환기만이다. 또한, <sup>13</sup>C-NMR 외에, <sup>1</sup>H-NMR로 분석할 수도 있다.
- [0054] 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 원하는 구상 형상이 얻어지기 쉽다는 관점에서, 셀룰로오스아실레이트의 중량 평균 분자량은 500,000 이하가 바람직하고, 400,000 이하가 보다 바람직하고, 300,000 이하가 더욱 바람직하다. 셀룰로오스아실레이트의 중량 평균 분자량은, 후술하는 지방족 폴리에스테르와 마찬가지로, 사이즈 배제 크로마토그래피(GPC) 측정(GPC-광산란법)에 의해 측정할 수 있다.
- [0055] 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.
- [0056] 폴리히드록시알칸산으로서, 폴리글리콜산, 폴리락트산, 폴리(β-히드록시부티르산), 폴리(β-히드록시발레르산), 폴리(락트산-co-글리콜산), 폴리(β-히드록시부티르산-co-β-히드록시발레르산), 폴리(β-프로피오락톤), 폴리(ε-카프로락톤) 등이 예시된다. 지방족 디카르복실산 및 지방족 디올과의 중합체로서는, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리(부틸렌숙시네이트-co-부틸렌아디페이트) 등이 예시된다. 2중 이상을 병용해도 된다.
- [0057] 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.
- [0058] 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.

- [0059] 지방족 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은, 이하의 장치 및 조건에서 사이즈 배제 크로마토그래피(GPC) 측정을 행함으로써 결정된다(GPC-광산란법).
- [0060] 장치: Shodex제 GPC 「SYSTEM-21H」
- [0061] 용매: 아세톤
- [0062] 칼럼: GMHx1(도소) 2개, 가드 칼럼(도소제 TSKgel guardcolumn HXL-H)
- [0063] 유속: 0.8ml/min
- [0064] 온도: 29℃
- [0065] 시료 농도: 0.25%(wt/vol)
- [0066] 주입량: 100 μl
- [0067] 검출: MALLS(다각도 광산란 검출기)(Wyatt제, 「DAWN-EOS」)
- [0068] MALLS 보정용 표준 물질: PMMA(분자량 27600)
- [0069] 본 개시의 다른 양태로서, 구상 입자가 가소제를 함유해도 된다. 본 개시에 있어서 가소제란, 전술한 생분해성 고분자의 가소성을 증가시킬 수 있는 화합물을 한다. 가소제의 종류는, 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들어 아디프산디메틸, 아디프산디부틸, 아디프산디이소스테아릴, 아디프산디이소데실, 아디프산디이소노닐, 아디프산디이소부틸, 아디프산디이소프로필, 아디프산디에틸헥실, 아디프산디옥틸, 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; 글루타르산디이소부틸, 글루타르산디옥틸 및 글루타르산디메틸 등의 글루타르산에스테르를 포함하는 글루타르산계 가소제; 숙신산디이소부틸, 숙신산디에틸, 숙신산디에틸헥실 및 숙신산디옥틸 등의 숙신산에스테르를 포함하는 숙신산계 가소제; 세바스산디이소아밀, 세바스산디이소옥틸, 세바스산디이소프로필, 세바스산디에틸, 세바스산디에틸헥실 및 세바스산디옥틸 등의 세바스산에스테르를 포함하는 세바스산계 가소제; 프탈산에틸, 프탈산메틸, 프탈산디아릴, 프탈산디에틸, 프탈산디에틸헥실, 프탈산디옥틸, 프탈산디부틸 및 프탈산디메틸 등의 프탈산에스테르를 포함하는 프탈산계 가소제와 같은 다가 카르복실산에스테르가 예시된다. 이들 다가 카르복실산에스테르는, 혼기 다염기산에스테르여도 된다.
- [0070] 또한, 본 개시의 구상 입자에 포함되는 가소제로서, 트리아세틴, 디아세틴 및 모노아세틴 등의 글리세린알킬에스테르를 포함하는 글리세린계 가소제; 네오펜틸글리콜; 인산트리올레일, 인산트리스테아릴 및 인산트리세틸 등의 인산에스테르를 포함하는 인산계 가소제 외에, 프탈산디-2-메톡시에틸타르타르산디부틸0-벤조일벤조산에틸, 에틸프탈릴에틸글리콜레이트(EPEG), 메틸프탈릴에틸글리콜레이트(MPEG), N-에틸톨루엔술폰아미드, p-톨루엔술폰산0-크레실인산트리에틸(TEP), 인산트리페닐(TPP) 및 트리프로피오닌 등도 예시된다. 구상 입자가 1종 또는 2종 이상인 가소제를 함유해도 된다.
- [0071] 생분해성 고분자를 가소화하는 효과가 높다는 관점에서, 다가 카르복실산계 가소제 또는 글리세린계 가소제가 바람직하고, 혼기 다염기산에스테르 또는 글리세린 알킬에스테르에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 보다 바람직하다. 생분해성 고분자용 가소제로서, 다이하치 가가쿠 고교 가부시킴이샤제의 상품명 「DAIFATTY-10」 등, 리켄 비타민 가부시킴이샤제의 상품명 「BIOCIZER」, 「리케말 PL-004」, 「poemG-002」 등, DIC 가부시킴이샤제의 상품명 「폴리사이저」, 「모노사이저」 등을 들 수 있다.
- [0072] 본 개시의 구상 입자가 가소제를 함유하는 경우, 구상 입자에 포함되는 가소제의 함유량은 특별히 한정되지 않

는다. 예를 들어, 구상 입자 중의 가스제의 함유량은, 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. 구상 입자 중의 가스제의 함유량은 <sup>1</sup>H-NMR 측정에 의해 구할 수 있다.

[0073] 본 개시의 또 다른 양태로서, 구상 입자의 표면 일부 또는 전부가 무기 분체 및/또는 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물에 피복되어 있어도 된다. 입자 표면에 존재하는 무기 분체 및/또는 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물에 의해, 구상 입자는, 화장품 조성물에 사용되는 용제 및 제제에 적합한 표면 물성을 얻을 수 있다. 그 표면에 무기 분체 및/또는 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물을 갖는 구상 입자에 의하면, 여러 용제 및 제제 중에서 높은 입자 분산성이 달성되어, 얻어지는 화장품 조성물의 촉감이 향상된다. 무기 분체 및/또는 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물과 구상 입자란, 물리적으로 부착된 상태여도 되고, 화학적으로 결합한 상태여도 된다.

[0074] 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, 구상 입자의 평균 입자경보다 작은 것이 바람직하게, 예를 들어 구상 입자의 평균 입자경에 대하여, 1/3 이하여도 되고, 1/10 이하여도 된다. 여기서, 무기 분체 및 구상 입자의 평균 입자경은, 체적 기준의 메디안 직경을 의미한다.

[0075] 무기 분체의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 산화티타늄, 산화규소, 산화 알루미늄, 산화아연, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 질화붕소, 질화규소, 황산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탈크, 마이카, 카올린, 세라사이트, 운모, 버미큘라이트, 히길리트, 벤토나이트, 몬모틸로나이트, 헥토라이트, 카올리나이트, 제올라이트, 세라믹스 파우더, 히드록시아파타이트, 인산칼슘, 규산, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 규산알루미늄 마그네슘, 규산칼슘 등을 들 수 있다. 2종 이상을 병용해도 된다. 구상 입자에의 부착성이 좋고, 양호한 촉감이 얻어진다는 관점에서, 산화티타늄, 산화규소, 산화 알루미늄, 산화아연 및 산화지르코늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하다.

[0076] 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 장쇄 알킬기의 탄소수는 5 이상이어도 되고, 7 이상이어도 되고, 8 이상이어도 되고, 또한 22 이하여도 된다. 장쇄 알킬기의 탄소수는, 5 이상 22 이하여도 되고, 7 이상 22 이하여도 되고, 8 이상 22 이하여도 된다. 다른 알킬기를 갖는 2종 이상의 유기 화합물을 병용해도 된다.

[0077] 본 개시에 있어서, 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물은, 아미노산 유도체여도 된다. 아미노산 유도체로서는, Nε-라우로일-L-리신이 바람직하다.

[0078] 또한, 본 개시에 있어서, 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물은, 양이온성 계면 활성제여도 된다. 양이온성 계면 활성제로서, 예를 들어 제4급 암모늄염 및/또는 아민염을 들 수 있다. 촉감 및 분산 성 향상의 관점에서, 하기 일반식 (1)로 표시되는 제4급 암모늄염이 바람직하다.



[0080] (식 중, X<sup>-</sup>은 할로젠 이온이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는, 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 내지 25의 알킬기이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>의 적어도 하나가 탄소수 12 이상의 알킬기이다.)

[0081] 식 (1)로 표시되는 양이온 계면 활성제의 구체예로서, 염화디스테아릴트리메틸암모늄, 염화디스테아릴디메틸암모늄, 염화헤놀트리메틸암모늄, 염화디스테아릴디에틸암모늄, 염화데실트리에틸암모늄, 염화데실디메틸히드록시에틸암모늄, 염화야자유트리메틸암모늄, 염화야자유메틸디히드록시에틸암모늄, 염화미리스틸트리메틸암모늄, 염화라우릴트리메틸암모늄, 브롬화디스테아릴디메틸암모늄, 브롬화스테아릴트리메틸암모늄 등을 들 수 있다.

[0082] 또한 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물은, 금속 비누여도 된다. 금속 비누란, 고급 지방산의 비알칼리 금속염으로서 정의된다. 고급 지방산으로서, 탄소수 12 내지 25의 지방산이 바람직하고, 포화 지방산이거나, 불포화 지방산이어도 된다. 이러한 지방산 비누로서는, 라우르산, 미리스탄, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산, 올레산, 리놀레산, α-리놀렌산, 에루크산 등의, 아연염, 칼슘염, 마그네슘염 또는 알루미늄염이 예시된다. 탄소수 12 내지 25의 지방산 알칼리 토류 금속염이 바람직하고, 아연염이 보다 바람직하고, 스테아르산 아연이 특히 바람직하다.

[0083] 화장품 조성물에서의 배합에 적합한 표면 물성이 얻어진다는 관점에서, 무기 분체 및/또는 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물의 첨가량은 1.0중량% 이상이 바람직하고, 3.0중량% 이상이 보다 바람직하고, 5.0중량% 이상이 특히

바람직하다. 구상 입자의 물성이 저해되지 않는다는 관점에서, 무기 분체 및/또는 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물의 첨가량은, 50.0중량% 이하가 바람직하고, 30.0중량% 이하가 보다 바람직하고, 10.0중량% 이하가 특히 바람직하다. 무기 분체 및/또는 장쇄 알킬기를 갖는 유기 화합물을 2종 이상 병용하는 경우, 그 합계량이 전술한 범위를 충족하는 것이 바람직하다.

[0084] [화장품 조성물]

[0085] 본 개시의 생분해성 구상 입자는, 여러 화장품 조성물에 적합하게 사용할 수 있다. 이 구상 입자를 배합한 화장품 조성물에서는, 구상 입자의 형상에 기인하여 피부의 요철을 메워서 매끄럽게 하고, 광을 여러 방향으로 산란시킴으로써 주름 등을 눈에 잘 띄지 않게 하는(소프트 포커스) 효과가 발휘된다. 또한, 본 개시의 구상 입자는, 입도 분포가 좁고, 대략 균일한 입자경을 갖고 있기 때문에, 화장품 조성물에 종래에 없는 양호한 촉감이 부여된다. 또한, 본 개시의 구상 입자는, 생분해성 고분자를 포함하는 종래의 구상 입자와 비교하여, 초기의 분해 속도가 완만하다. 그 때문에, 구상 입자의 분해에 수반하는 사용감의 변화가 회피된다. 또한, 예를 들어 사용 중에 구상 입자의 분해 반응이 서서히 진행된 경우에도, 구상 입자가 좁은 입도 분포가 유지되므로, 사용자는 촉감의 변화를 느끼기 어렵다. 이 화장품 조성물에서는, 단기간에 사용감이 변동하지 않고, 양호한 촉감이 안정적으로 발휘된다.

[0086] 화장품 조성물로서는, 리퀴드 파운데이션 및 파우더 파운데이션 등의 파운데이션; 컨실러; 자외선 차단; 메이크업 베이스; 립스틱 및 립스틱용 베이스; 보디 파우더, 고휘 백분 및 페이스 파우더 등의 분; 고휘 분말 아이섀도; 주름 커버 크림; 그리고 스킨 케어 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 등의 분말 고휘제; 유성 고휘제의 어느 것 있어도 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 구상 입자를 함유하는 화장품 조성물, 특히 리퀴드 파운데이션은 피부에 대한 퍼짐성, 모공 구멍의 커버력 및 매끄러움성도 우수하다.

[0087] [생분해성 구상 입자의 제조 방법]

[0088] 본 개시의 구상 입자는, 이하의 공정을 순차 행함으로써 얻을 수 있다.

[0089] (1) 생분해성 고분자와, 가소제와, 수용성 고분자를 혼합해서 혼합물을 얻는 것

[0090] (2) 얻어진 혼합물을 200℃ 이상 280℃ 이하에서 용융 혼련해서 혼련물을 얻는 것

[0091] 및

[0092] (3) 얻어진 혼련물로부터, 수용성 고분자를 제거하는 것

[0093] 종래, 고분자 재료를 사용해서 구상 입자를 얻는 방법으로서, 에멀션법이 일반적이었다. 예를 들어, O/W 에멀션법에서는, 고분자 재료를 유기 용매에 용해해서 유상으로 하고, 이 유상을 수상에 유화·분산시킴으로써, 액적상의 유상으로부터 유기 용매를 용출시켜서 고분자 입자를 형성한다. 이 O/W 에멀션법에 의하면, 필연적으로 유기 용매의 용출 경로에 기인한 요철이 입자 표면에 형성된다. 이에 반해, 본 개시의 구상 입자는 유기 용매를 사용하지 않는 용융 혼련법에서 얻어지기 때문에, 입자 표면에 용매 용출에 기인한 요철이 형성되지 않고, 매우 표면 평활성이 높은 구상 입자가 얻어진다. 여기서, 입자 표면에 요철이 형성되지 않는다는 것은, 주사형 전자 현미경을 사용하여, 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰했을 때, 그 표면에 마이크로미터 사이즈의 오목부가 확인되는 입자가 실질적으로 존재하지 않는 것, 또한 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰했을 때, 그 구상 입자의 원호를 따라 그린 가상원으로부터 돌출되는 마이크로미터 사이즈의 볼록부가 확인되는 입자가 실질적으로 존재하지 않는 것을 의미한다. 또한, 본 개시에 있어서 「실질적으로 존재하지 않는다」는 정의는 전술한 바와 같다.

[0094] 본 개시의 제조 방법에 있어서의 생분해성 고분자는, 다당류, 다당 에스테르 및 지방족 폴리에스테르에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이다. 구상 입자에 관해서 전술한 다당류, 다당 에스테르 및 지방족 폴리에스테르가, 적절히 선택되어 사용된다. 다당류, 다당 에스테르 및 지방족 폴리에스테르는, 기지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 시판되고 있는 생분해성 고분자를 사용해도 된다. 또한, 다당 에스테르를 기지의 방법으로 가수 분해함으로써, 다당류를 얻어도 된다. 예를 들어, 생분해성 고분자가 다당 에스테르인 경우, 혼련물로부터 수용성 고분자를 제거하는 공정에 있어서, 혼련물을 알칼리 처리함으로써, 다당류 에스테르를 완전 비누화하고, 다당류를 주성분으로 하는 구상 입자를 얻을 수 있다. 알칼리 처리의 상세에 대해서

는 후술한다.

- [0095] 다당 에스테르로서, 총 치환도가 0을 초과하고 3.0 이하인 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 경우, 이 셀룰로오스아실레이트는, 원료 펄프(셀룰로오스)를 활성화하는 공정; 활성화된 셀룰로오스를 에스테르화제(아실화제)로 아실화하는 공정; 아실화 반응의 종료 후, 아실화제를 실효시키는 공정; 생성한 셀룰로오스아실레이트를 숙성(비누화, 가수 분해)하고, 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 공정의 후, 침전 분리, 정제, 안정화, 건조시키는 후처리 공정을 가져도 된다.
- [0096] 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도의 조정은, 숙성 공정의 조건(시간, 온도 등의 조건)을 조정함으로써 가능하게 된다. 또한, 총 치환도를 실질적으로 0으로 해서, 완전 비누화 셀룰로오스를 얻을 수도 있다. 치환기의 종류는 에스테르화제의 선택에 의해 이루어질 수 있다. 치환기로서는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기 등을 들 수 있다. 용도에 따라, 2종 이상의 치환기를 원하는 치환도로 도입할 수도 있다.
- [0097] 본 개시의 제조 방법에서 사용하는 가스제는, 생분해성 고분자의 용융 압출에 있어서 가스 효과를 갖는 것이면 되고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 사용하는 생분해성 고분자의 종류, 물성 등에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는, 구상 입자에 함유되는 가스제로서 전술한 가스제를, 단독으로, 또는 2종이상 조합해서 사용할 수 있다. 생분해성 고분자의 가스화 효과가 높다는 관점에서, 다가 카르복실산계 가스제 또는 글리세린계 가스제가 바람직하고, 혼기 다염기산에스테르 또는 글리세린알킬에스테르에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 보다 바람직하다.
- [0098] 가스제의 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 구상 입자의 구상도가 저하되는 경향이 되고, 너무 많으면 입자 형상을 유지할 수 있지 않고, 원하는 구상 입자가 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0099] 본 개시의 제조 방법에서 사용하는 수용성 고분자의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 여기서, 「수용성」이란, 25℃에 있어서, 고분자 1g을 100g의 물에 용해 했을 때, 불용분이 50중량% 미만인 것을 말한다. 본 개시에 있어서, 바람직하게는 수용성 고분자는 열가소성을 갖는다. 「열가소성」이란, 가열 상태에서 연화되어서 유동성을 나타내고, 냉각에 의해 고화하는 성질을 의미한다.
- [0100] 수용성 고분자의 예로서는, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴산나트륨, 폴리비닐피롤리돈, 폴리프로필렌옥시드, 폴리글리세린, 폴로에틸렌옥시드, 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 특허공고 평6-6307호, W092/04408호 등을 참조하여, 타피오카 전분에 가스제로서 글리세린을 20% 정도 혼합한 후, 2축 압출기로 혼련함으로써 제조할 수 있다.
- [0101] 본 개시의 제조 방법에 있어서, 수용성 고분자는 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산나트륨, 폴리비닐피롤리돈 및 열가소성 전분으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하고, 폴리비닐알코올 및 열가소성 전분으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 보다 바람직하다. 폴리비닐알코올의 중량 평균 분자량은, 500 이상 50,000 이하가 바람직하다.
- [0102] 수용성 고분자의 배합량은 생분해성 고분자 100중량부에 대해, 110중량부 이상 15000중량부 이하가 바람직하고, 180중량부 이상 1200 중량부 이하가 보다 바람직하고, 200중량부 이상 800 중량부 이하가 더욱 바람직하다. 110중량부 미만이면, 표면 평활도가 낮고, 이형의 입자가 생성되는 경우가 있다. 15000중량부를 초과하면, 얻어지는 구상 입자의 입자경이 너무 작아지는 경우가 있다.
- [0103] 본 개시의 효과가 얻어지는 한, 생분해성 고분자, 가스제 및 수용성 고분자의 혼합은 1단계로 행해도 되고, 다 단계로 행해도 된다. 또한, 생분해성 고분자, 가스제 및 수용성 고분자의 혼합은 용융 혼련에 의해 행해도 된다. 예를 들어, 생분해성 고분자와 가스제를 혼합 또는 용융 혼련해서 제1 혼합물을 얻은 후, 이 제1 혼합물에, 수용성 고분자를 배합하여, 혼합 또는 용융 혼련해도 된다.
- [0104] 생분해성 고분자 및 가스제의 혼합, 또는 생분해성 고분자, 가스제 및 수용성 고분자의 혼합은 헨셀 믹서 등의 혼합기를 사용해서 건식 또는 습식으로 행할 수 있다. 헨셀 믹서 등의 혼합기를 사용하는 경우, 혼합기 내의 온도는, 생분해성 고분자가 용융 또는 분해하지 않는 온도, 예를 들어 20℃ 이상 200℃ 미만의 범위가 바람직하

다.

- [0105] 또한, 생분해성 고분자 및 가소제의 혼합, 또는 생분해성 고분자, 가소제 및 수용성 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 및 수용성 고분자가 보다 균일하게, 또한 단시간에 친화됨으로써, 최종적으로 조제할 수 있는 구상 입자의 표면 평활도가 높아지고, 촉감, 닿는 기분이 향상된다.
- [0106] 또한, 용융 혼련은 압출기로 가열 혼합함으로써 행해도 된다. 압출기의 혼련 온도(실린더 온도)는 200℃로부터 230℃의 범위여도 된다. 이 범위의 온도에서도 가스화해서 균일한 혼련물을 얻을 수 있다. 혼련 온도가 너무 낮으면, 얻어지는 입자의 구상도 및 표면 평활도가 저하되고, 촉감, 광학적 특성 등이 저하하는 경우가 있다. 또한, 혼련 온도가 너무 높으면, 혼련물의 열에 의한 변질, 착색 등이 발생하는 경우가 있다. 또한, 높은 혼련 온도에 의해 용융물의 점도가 저하하기 때문에, 2축 압출기 내에서의 수지의 혼련이 부족한 경우가 있다.
- [0107] 예를 들어, 생분해성 고분자로서 셀룰로오스아실레이트를 사용하는 경우, 2축 압출기의 혼련 온도(실린더 온도)는 200℃여도 된다. 혼련물을 스트랜드상으로 압출한 후 커트하여, 펠릿상의 형상으로 해도 된다. 이 경우의 다이스 온도는, 220℃ 정도여도 된다.
- [0108] 본 개시의 제조 방법에서는, 생분해성 고분자, 가소제 및 수용성 고분자를 포함하는 혼합물을, 200℃ 이상 280℃ 이하에서 용융 혼련하여, 혼련물을 얻는다. 전술한 생분해성 고분자, 가소제 및 수용성 고분자의 혼합을, 200℃ 이상 280℃ 이하의 용융 혼련에 의해 행한 경우, 혼합에 의해 얻어진 혼련물을, 그대로 다음 공정에 제공해도 된다.
- [0109] 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 끈 모양으로 압출한 후, 커트해서 펠릿으로 해도 된다. 이때 다이스 온도는 220℃ 이상 300℃ 이하여도 된다.
- [0110] 생분해성 고분자, 가소제 및 수용성 고분자를 포함하는 혼합물을, 200℃ 이상 280℃ 이하에서 용융 혼련함으로써, 수용성 고분자를 분산매로 하고, 생분해성 고분자 및 가소제의 혼합물을 분산질로 하는, 분산체가 얻어진다. 바꾸어 말하면, 본 개시의 혼련물은 수용성 고분자를 포함하는 매트릭스에, 생분해성 고분자 및 가소제를 포함하는 대략 구상의 입자가 분산한 분산체이다.
- [0111] 이 혼련물로부터, 수용성 고분자를 제거함으로써, 생분해성 고분자를 주성분으로서 포함하고, 입자경 변동 계수 CV가 40% 이하이고, OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험의 5일째의 생분해도가 40% 이하인 구상 입자가 얻어진다.
- [0112] 수용성 고분자를 제거하는 방법으로서, 가압 후의 혼련물을, 수용성 고분자의 양용매와 접촉시켜서, 수용성 고분자를 이 용매에 용출시킴으로써 제거하는 방법을 들 수 있다. 이 용매로서, 예를 들어 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올; 또는 그들의 혼합 용매를 들 수 있다. 구체적으로는, 가압 후의 혼련물과 용매를 혼합하고, 수용성 고분자를 용매에 용출시킨 후, 여과해서 여과물을 취출함으로써, 가압 후의 혼련물로부터 수용성 고분자를 제거할 수 있다.
- [0113] 가압 후의 혼련물로부터 수용성 고분자를 제거하는 과정에서, 수용성 고분자와 함께, 가소제를 제거해도 되고, 제거하지 않아도 된다. 따라서, 얻어지는 구상 입자는 가소제를 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다.
- [0114] 수용성 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%보다 많으면, 수용성 고분자를 충분히 제거할 수 없는 경우가 있다. 또한, 구상 입자를 포함하는 고체 성분과, 수용성 고분자가 용해한 액체 성분을, 여과, 원심 분리 등의 조작으로 분리하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0115] 수용성 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℃ 미만에서는, 수용성 고분자의 용해가 불충분해지고, 제거가 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 200℃를 초과하는 온도에서는, 입자의 변형이나 응집 등에 의해, 원하는 입자 형상을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0116] 혼련물과 용매의 혼합 시간은, 특별히 한정되는 것이 아니고 적절히 조정하면 되지만, 예를 들어 0.5시간 이상,

1시간 이상, 3시간 이상, 5시간 이상이어도 되고, 6시간 이하여도 된다.

- [0117] 혼련물과 용매를 혼합하여, 수용성 고분자를 용출시키는 방법으로서, 예를 들어 초음파 호모지나이저, 쓰리원 모터 등의 교반 장치를 사용할 수 있다. 예를 들어, 교반 장치로서 쓰리원 모터를 사용하는 경우, 혼련물과 용매의 혼합 시의 회전수는 5rpm 이상 3000rpm 이하여도 된다. 이에 의해, 효율적이고, 혼련물로부터 수용성 고분자를 제거할 수 있다. 또한, 혼련물로부터 가스제를 효율적으로 제거할 수도 있다.
- [0118] 생분해성 고분자가 다당 에스테르인 경우, 전술한 바와 같이, 혼련물로부터 수용성 고분자를 제거하는 공정에 있어서, 혼련물을 알칼리 처리해도 된다. 이 알칼리 처리에 의해, 혼련물 중의 다당 에스테르가 비누화되어, 원하는 치환도의 다당 에스테르가 얻어진다. 또한, 완전 비누화하는 조건에서 알칼리 처리함으로써, 치환도 0의 다당류가 얻어질 수 있다.
- [0119] 알칼리 처리는 혼련물로부터 수용성 고분자를 제거하는 공정에 있어서, 혼련물을 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토류 금속 화합물에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 화합물을 포함하는 용매와 혼합함으로써 행해진다. 바꾸어 말하면, 이 제조 방법은, 생분해성 고분자가 다당 에스테르인 경우에, 혼련물을, 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토류 금속 화합물에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 화합물을 포함하는 용매와 혼합하여, 다당 에스테르를 가수 분해하는 것을 더 포함한다. 이 용매는, 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토류 금속 화합물에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 화합물의 수용액이어도 된다. 이 금속 화합물을 포함하는 용액에서 혼련물을 세정함으로써, 수용성 고분자를 제거함과 함께, 다당 에스테르를 원하는 치환도로 조정할 수 있다.
- [0120] 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토류 금속 화합물로서는, 나트륨, 리튬, 칼륨 등의 알칼리 금속 또는 칼슘, 마그네슘, 바륨 등의 알칼리 토류 금속의 화합물을 들 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의, 수산화물, 산화물 또는 탄산염이 바람직하고, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물이 보다 바람직하다. 이러한 금속 화합물로서, 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 등을 들 수 있다.
- [0121] 금속 화합물의 첨가량은, 다당 에스테르의 종류 및 치환도 등에 따라서 적절히 선택된다. 또한, 혼련물 및 용매의 교반 혼합과 여과를, 복수회 반복해서 수용성 고분자를 제거하는 경우, 적어도 1회, 금속 화합물을 포함하는 용액으로 세정하는 것이 바람직하고, 제거 공정의 마지막으로, 금속 화합물을 포함하는 용액으로 세정하는 것이 보다 바람직하다.
- [0122] 다른 실시 형태로서, 본 개시의 제조 방법이, 혼련물로부터 수용성 고분자를 제거해서 얻어지는 구상 입자에, 무기 분체를 첨가해서 혼합하는 것을 포함해도 된다. 이에 의해, 그 표면의 일부 또는 전부가 무기 분체에 피복된 구상 입자가 얻어진다. 이 구상 입자에 의하면, 촉감이 더욱 향상된다.
- [0123] 양호한 촉감이 얻어진다는 관점에서, 무기 분체로서는, 산화티타늄, 산화규소, 산화알루미늄, 산화아연 및 산화지르코늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하다. 무기 분체의 첨가량으로서, 100 중량부의 생분해성 폴리머에 대하여, 0.01중량부 이상 1.0 중량부 이하가 바람직하다.
- [0124] 수용성 고분자를 제거하여 얻은 구상 입자에 무기 분체를 첨가해서 혼합하는 방법으로서, 특별히 한정된 것은 없고, 기지의 혼합 수단이 적절히 선택되어 사용된다. 건식 혼합이어도 되고, 습식 혼합이어도 된다. 예를 들어, 건식 혼합이면, 볼 밀, 샌드밀, 비즈 밀, 호모지나이저, 플라네타리 믹서, 필믹스 등의 혼합 장치를 사용할 수 있다. 또한, 구상 입자와 무기 분체를 혼합하는 순서도 특별히 한정되지 않는다. 구상 입자와 무기 분체를 동시에 혼합 장치에 투입해도 되고, 소정량의 무기 분체를 혼합 장치에 투입해서 교반(또는 교반과 동시에 분쇄)한 후, 구상 입자를 투입해서 혼합해도 된다.
- [0125] 필요에 따라, 본 개시의 제조 방법이, 수용성 고분자를 제거한 후, 및/또는 무기 분체를 첨가 혼합한 후, 얻어진 구상 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 역체의 관점에서, 바람직한 건조 온도는 120℃ 이하이다.
- [0126] 실시예
- [0127] 이하, 실시예에 의해 본 개시를 구체적으로 설명하지만, 본 개시는 이들 실시예에 의해 그 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다. 각 실시 형태에 있어서의 각구성 및 그들의 조합 등은, 일례이며, 본 개시의 주지로부터 이탈하지 않는 범위 내에서, 적절히 구성의 부가, 생략, 치환 및 기타 변경이 가능하다.

- [0128] (실시에 A-1)
- [0129] 생분해성 고분자로서 셀룰로오스아세테이트(가부시키가이샤 다이셀제, 총 치환도=2.4) 100중량부, 가소제로서 트리아세틴(가부시키가이샤 다이셀제) 25중량부를 건조 상태에서 블렌드하고, 80℃로 12시간 이상 건조시키고, 추가로 헨셀 믹서를 사용해서 교반 혼합하고, 생분해성 고분자와 가소제의 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물을, 2축 압출기(가부시키가이샤 이계가이제 PCM30, 실린더 온도: 200℃, 다이스 온도: 220℃)에 공급하고, 용융 혼련해서 압출함으로써 펠릿을 얻었다.
- [0130] 얻어진 펠릿 30중량부에, 수용성 고분자로서 폴리비닐알코올(닛본 고세이 가가꾸제, 용점 190℃, 비누화도 99.1%) 70중량부를 건조 상태에서 블렌드한 후, 2축 압출기(가부시키가이샤 이계가이제 PCM30, 실린더 온도 220℃, 다이스 온도 220℃)에 공급하고, 용융 혼련해서 압출함으로써, 생분해성 고분자, 가소제 그리고 수용성 고분자를 포함하는 혼련물을 얻었다.
- [0131] 별도로, 용매로서, 순수에 수산화나트륨(나카라이테스크사제)을 용해하여, 농도 4.7중량%의 수산화나트륨 수용액을 조정했다.
- [0132] 이어서, 얻어진 혼련물이, 5중량%(=혼련물의 중량/(혼련물의 중량+용매의 중량)×100) 이하가 되도록, 전술한 수산화나트륨 수용액(용매)과 혼합하고, 쓰리윈 모터(신토 가가꾸사제 BL-3000)를 사용하여, 온도 80℃, 회전수 100rpm으로 3시간 교반했다. 교반 후의 용액을 여과지(ADVANTEC제 No.5A)로 여과 분별하고, 여과물을 취출했다. 취출한 여과물을 다시 순수와 혼합하고, 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 구상 입자를 얻었다.
- [0133] 얻어진 구상 입자의 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 행한바, 아세틸 치환도가 0.01이고, 실시예 A-1의 주성분이 실질적으로 셀룰로오스인 것을 확인했다. 또한, 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀로지사제의 상품명 「TM3000」)을 사용하여, 실시예 A-1의 시료를 관찰했다. 도 1은 실시예 A-1을 촬영한 배율 800배의 SEM 화상의 일례이다. 도 1 중의 스케일 바의 길이는 50.0μm이다. 또한, 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰하고, 그 표면에 마이크로미터 사이즈의 오목부가 확인되는 입자 및 그 구상 입자의 원호를 따라 그린 가상원으로부터 돌출되는 마이크로미터 사이즈의 볼록부가 확인되는 입자가 실질적으로 존재하지 않는 것을 확인했다. 그 결과가, 하기 표 1에 「SEM 관찰(배율 5000배)」로서 나타나 있다. 또한, 무작위로 샘플링한 30개의 입자에 대해서, 배율 5000배 이상의 SEM 화상으로 마이크로미터 사이즈의 오목부의 수 및 마이크로미터 사이즈의 볼록부의 수를 계측해서 평균값을 구한 결과, 각각, 0.50개 및 0.47개였다. 샘플링한 구상 입자의 SEM 화상의 일부가, 도 2에 도시되어 있다. 도 2의 각 화상 중, ○로 둘러싸여 있는 부위가 마이크로미터 사이즈의 오목부이고, 화살표로 표시되어 있는 부위가, 대략 구상의 입자 원호를 따라 그린 가상원으로부터 돌출되는 마이크로미터 사이즈의 볼록부이다.
- [0134] 실시예 A-1의 구상 입자의 평균 입자경(μm), 입자경 변동 계수(%), 진구도(%), 표면 평활도(%)를 측정하고, 생분해성 및 촉감을 평가했다. 촉감은 제조 직후의 촉감 1과, 분해 처리 후의 촉감 2를 평가했다. 평가 결과가 표 1에 나타나 있다. 또한, 평균 입자경, 입자경 변동 계수, 진구도, 표면 평활도, 생분해성, 촉감 1 및 촉감 2의 측정 또는 평가는, 이하의 방법으로 행하였다.
- [0135] <평균 입자경 및 입자경 변동 계수 CV>
- [0136] 입자를 순수에 첨가해서 100ppm 정도의 농도로 조정하고, 초음파 진동 장치를 사용해서 현탁액으로 하였다. 그 후, 레이저 회절법(가부시키가이샤 호리바 세이사꾸쇼 「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 구하고, 평균 입자경을 측정했다. 평균 입자경(μm)은 체적 빈도 입도 분포에 있어서의 산란 강도의 적산 50%에 대응하는 입자경의 값(체적 기준의 메디안 직경)으로 하였다. 또한, 입자경 변동 계수 CV(%)는 입자경의 표준 편차/평균 입자경×100에 의해 산출했다. 얻어진 결과가, 하기 표 1에 나타나 있다.
- [0137] <진구도>
- [0138] 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 입자의 화상을 사용하여, 랜덤으로 선택한 30개의 입자의 긴 직경과 짧은 직경을 측정하고, 각 입자의 짧은 직경/긴 직경비를 구하고, 그 짧은 직경/긴 직경비의 평균값을 진구도로 하였다. 얻어진 결과가, 하기 표 1에 나타나 있다.
- [0139] <표면 평활도>

- [0140] 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 입자의 화상을, 화상 처리 장치 Winroof(미타니 쇼지사제)를 사용해서 2차 화했다. 2차화한 화상으로부터, 입자 1개의 중심 및/또는 중심 부근을 포함하는 영역을 무작위로 선택하여, 당해 영역에 있어서의 요철의 오목에 해당하는 부분(음영 부분)의 면적률을 산출하고, 이하의 식에 의해 그 입자 1개의 표면 평활도(%)를 산출했다.
- [0141] 입자 1개의 표면 평활도(%)=(1-오목의 면적률)×100
- [0142] 오목의 면적률=상기 입자의 영역에 있어서의 오목부의 면적/상기 입자의 영역
- [0143] 랜덤으로 선택한 10개의 입자 샘플(n1 내지 n10)의 표면 평활도의 평균값을, 표면 평활도(%)로 하였다. 이 수치가 클수록, 입자의 표면 평활도는 높다. 또한, 면적률의 산출에 사용하는 영역은, 입자 1개의 중심 및/또는 중심 부근을 포함하는, 입자보다 작은 입자의 영역이어도 된다. 그 영역의 크기는 입자경이 15 $\mu$ m일 때 5 $\mu$ m사방이어도 된다.
- [0144] <생분해성>
- [0145] OECD TG301F에 준거하여, 이하의 조건에서 입자의 생분해성 시험을 행하였다.
- [0146] 식종원: 도시 하수 처리장의 반송 오니
- [0147] 대상 물질: 미결정 셀룰로오스
- [0148] 시험 물질 농도: 100mg/L
- [0149] 대상 물질 농도: 100mg/L
- [0150] 식종원 농도: 30mg/L
- [0151] 시험액량: 100mL
- [0152] 시험 온도: 22℃±2℃
- [0153] 배양 기간: 28일
- [0154] 그 후, 하기 식에 의해 5일 후의 생분해도 BD5(%) 및 28일 후의 생분해도 BD28(%)을 산출했다. 얻어진 결과가, 하기 표 1에 나타나 있다.
- [0155] 생분해도(%)=(BOD-B)/TOD×100
- [0156] (식 중, BOD는 시험 물질(입자)에 의한 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, B는 블랭크의 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, TOD는 시험 물질에 의한 이론적 산소 소비량(mg)이다.)
- [0157] <촉감 1>
- [0158] 제조 직후의 입자 촉감에 대해서, 20명의 패널 테스트에 의해 관능 평가를 행하였다. 입자에 접촉시켜서, 부드러움 및 촉촉함을 종합적으로, 5점 만점으로서, 이하의 기준에 의해 촉감을 평가했다. 20명의 평균점을 산출한 결과가, 「촉감 1」로서 하기 표 1에 나타나 있다.
- [0159] 좋다: 5, 약간 좋다: 4, 보통: 3, 약간 나쁘다: 2, 나쁘다: 1
- [0160] <촉감 2>
- [0161] 입자를 포함하는 화장품 조성물에 어떠한 요인으로 균이 혼입된 경우를 상정하여, 모의적으로 셀룰라아제를 혼입되어서 분해 처리를 행하여, 분해 전후의 입자의 촉감 변화를 평가했다.
- [0162] 처음에, 입자 3.0g을 용량 100mL의 스크류관에 채취하고, 0.0030g의 셀룰라아제(MP Biomedicals사제)와 30mL의 완충액(pH5.0)을 첨가했다. 40℃로 설정한 항온조에 24시간 침지한 후, 상청액을 제거하여, 진공 건조기를 사용해서 80℃에서 건조시킴으로써, 분해 처리 후의 입자를 얻었다. 도 5 및 도 6은 각각, 분해 처리 후의 실시예 A-1을 촬영한 배율 800배 및 15000배의 SEM 화상의 일레이다. 도 5 중 스케일 바의 길이는 50.0 $\mu$ m이고, 도 6 중 스케일 바의 길이는 3.00 $\mu$ m이다.
- [0163] 분해 처리 전의 입자 및 24시간 분해 처리 후의 입자를, 각각 5.0g 채취하고, 물 100mL에 첨가해서 교반함으로써, 현탁액을 조제했다. 이 현탁액을 사용하여, 20명의 패널 테스트에 의해, 분해 처리 전후의 관능 평가를 행하였다. 각 현탁액을 사용시켜서, 부드러움 및 촉촉함의 양쪽을 종합적으로, 5점 만점으로서, 이하의 기준에

의해 평가했다. 20명의 평균점을 산출한 결과가 「측감 2(분해 전/분해 후)」로서, 하기 표 1에 나타나 있다.

[0164] 좋다: 5, 약간 좋다: 4, 보통: 3, 약간 나쁘다: 2, 나쁘다: 1

[0165] (실시에 A-2 내지 A-4)

[0166] 수산화나트륨 수용액의 농도를, 각각, 4.1중량%, 3.7중량% 및 3.2중량%로 변경한 것 이외에는 실시에 A-1과 마찬가지로 하여, 실시에 A-2 내지 A-4의 구상 입자를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 분석에 의해 측정된 총 치환도 DS와, 전술한 방법에 의해 평가한 각 입자의 물성 및 SEM 관찰의 결과가, 하기 표 1에 나타나 있다. 표 1 중, 「SEM 관찰(5000배)」의 「없음」은 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰했을 때, 표면에 마이크로미터 사이즈의 오목부 또는 볼록부가 확인되는 입자가 실질적으로 존재하지 않은 것을 의미한다.

[0167] (실시에 A-5 및 A-7)

[0168] 생분해성 고분자를 하기 표 2에 나타나는 것으로 변경하고, 수산화나트륨 용액 대신에, 증류수를 사용한 것 이외에는 실시에 A-1과 마찬가지로 하여, 실시에 A-5 내지 A-7의 구상 입자를 얻었다. 전술한 방법에 의해 평가한 각 입자의 평균 입자경(μm), 입자경 변동 계수(%), 진구도(%), 표면 평활도(%), 생분해성 및 측감 1과, SEM 관찰의 결과가, 하기 표 2에 나타나 있다. 표 2 중, 「SEM 관찰(5000배)」의 「없음」은 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰했을 때, 표면에 마이크로미터 사이즈의 오목부 또는 볼록부가 확인되는 입자가 실질적으로 존재하지 않은 것을 의미한다.

[0169] (비교예 A-1)

[0170] 시판 중인 미결정 셀룰로오스(아사히 가세이사성의 상품명 「세올러스-PH-101」)를, 비교예 A-1의 입자로 하였다. 이 비교예 A-1의 입자를 대상 물질로서, 전술한 생분해성 시험에 제공했다. 전술한 방법에 의해 평가한 평균 입자경(μm), 입자경 변동 계수(%), 진구도(%), 표면 평활도(%), 생분해성 및 측감 1과, SEM 관찰의 결과가, 하기 표 2에 나타나 있다. 표 2 중, 「SEM 관찰(5000배)」의 「측정 불가」는 입자 형상이 부정형이기 때문에, 표면 형상의 평가를 할 수 없었던 것을 의미한다.

[0171] (비교예 A-2)

[0172] 셀룰로오스아세테이트(가부시기가이샤 다이셀제, 아세틸 총 치환도 2.4) 250중량부를, 2250중량부의 아세톤(나카라이테스크사제)에 용해하고, 셀룰로오스아세테이트 용해액을 조제했다. 또한, 폴리비닐알코올(쿠라레사제) 200중량부를, 2300중량부의 이온 교환수에 용해하여, 매체상을 조제했다. 얻어진 매체상에, 셀룰로오스아세테이트 용해액을 전량 첨가하여 혼합하고, 호모디스퍼를 사용해서 3000rpm으로 3분간 교반한 후, 추가로 2000rpm으로 10분간 교반하여, 셀룰로오스아세테이트 용해액이 액적상으로 균일하게 분산한 현탁액을 얻었다. 호모 디스퍼를 사용해서 이 현탁액을 500rpm으로 교반하면서, 112500중량부의 이온 교환수를 75분간에 걸쳐 주입하고, 셀룰로오스아세테이트 수지 입자의 분산액을 얻었다. 이 수지 입자를 여과 및 세정한 후, 2500중량부의 이온 교환수로 분산시켰다. 이 분산액에, 수산화나트륨을 첨가해서 pH13.0 이하로 조정함과 함께, 60℃로 가열해서 가수 분해 반응을 행하였다. 가수 분해 반응 종료 후, 염산으로 중화하여, 생성물을 여과 및 세정한 후, 이온 교환수로 해교했다. 또한, 여과 및 세정한 후, 건조 및 해쇄 처리함으로써, 비교예 A-2의 입자를 얻었다.

[0173] 얻어진 입자의 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 행하여, 비교예 A-2의 주성분이 실질적으로 셀룰로오스인 것을 확인했다. 또한, 전술한 방법에 의해 평가한 평균 입자경(μm), 입자경 변동 계수(%), 진구도(%), 표면 평활도(%), 생분해성, 측감 1 및 측감 2와, SEM 관찰의 결과가, 표 2에 나타나 있다. 도 3은 비교예 A-2를 촬영한 배율 800배의 SEM 화상의 일례이다. 도 3 중의 스케일 바의 길이는 50.0μm이다. 표 2 중, 「SEM 관찰(5000배)」의 「있음」은 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰했을 때, 표면에 마이크로미터 사이즈의 오목부 또는 볼록부가 확인되는 입자가 복수 존재한 것을 의미한다. 구체적으로는, 무작위로 샘플링한 30개의 입자에 대해서, 배율 5000배 이상의 SEM 화상으로 마이크로미터 사이즈의 오목부의 수 및 마이크로미터 사이즈의 볼록부의 수를 계측해서 평균값을 구한 결과, 각각 3.47개 및 3.87개였다. 샘플링한 구상 입자의 SEM 화상의 일부가, 도 4에 도시되어 있다. 도 4의 각 화상 중, ○로 둘러싸여 있는 부위가 마이크로미터 사이즈의 오목부이고, 화살표로 나타나 있는 부위가, 대략 구상의 입자 원호를 따라 그린 가상원으로부터 돌출되는 마이크로미터 사이즈의 볼록부이다.

표 1

	실시예 A-1	실시예 A-2	실시예 A-3	실시예 A-4
생분해 고분자	CA0	CA	CA	CA
총 치환도 DS	0	0.4	0.7	1.0
평균 입자경 ( $\mu\text{m}$ )	6.2	6.7	6.2	6.4
입자경 변동 계수 CV(%)	32.7	32.7	32.3	34.4
진구도	1.0	1.0	1.0	1.0
표면 평활도 (%)	99.0	99.0	99.0	99.0
SEM 관찰( 배율 5000배)	없음	없음	없음	없음
촉감 1	4.6	4.8	4.8	4.7
촉감 2(분해 전/분해 후)	4.4 / 4.1	—	—	—
생분해성				
BD5(%)	25.8	24.2	22.4	13.9
BD28(%)	62.3	49.4	41.6	32.0
BD5/BD28	0.41	0.49	0.54	0.43
(BD28-BD5)/ BD5	1.41	1.04	0.86	1.30

[0174]

표 2

	실시예 A-5	실시예 A-6	실시예 A-7	비교예 A-1	비교예 A-2
생분해 고분자	CAP	PHB	PCL	PH101	CA0
총 치환도 DS	0.4	—	—	0	0
평균 입자경 ( $\mu\text{m}$ )	6.9	7.8	7.2	49.0	9.0
입자경 변동 계수 CV(%)	35.2	38.9	36.3	82.3	48.6
진구도	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0
표면 평활도 (%)	99.0	99.0	99.0	43.0	91.0
SEM 관찰( 배율 5000배)	없음	없음	없음	측정 불가	있음
촉감 1	4.5	3.8	3.9	2.1	3.9
촉감 2(분해 전/분해 후)	—	—	—	—	3.8 / 3.2
생분해성					
BD5(%)	21.3	11.2	12.8	32.0	49.0
BD28(%)	39.6	61.3	75.1	67.0	68.0
BD5/BD28	0.54	0.18	0.17	0.48	0.72
(BD28-BD5)/ BD5	0.86	4.47	4.87	1.09	0.39

[0175]

[0176] 표 1-2 중에 나타난 화합물의 상세는, 이하와 같다.

[0177] CA: 가부시키키가이샤 다이셀제의 셀룰로오스아세테이트, (총 치환도 2.4, 중량 평균 분자량 47,000)

- [0178] CAO: 가부시키키가이샤 다이셀제의 셀룰로오스아세테이트 CA(총 치환도 2.4, 중량 평균 분자량 47,000)의 완전 비누화물
- [0179] CAP: 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(이스트만 케미칼제: CAP-482-0.5, 아세틸 치환도=0.18, 프로피오닐 치환도=2.40)
- [0180] PCL: 가부시키키가이샤 다이셀제의 폴리카프로락톤(중량 평균 분자량 50,000)
- [0181] PHB: Good Fellow사제의 폴리히드록시부티르산(중량 평균 분자량 550,000)
- [0182] 표 1-2에 나타낸 바와 같이, 실시예의 구상 입자는 모두 양호한 촉감을 갖고 있고, 비교예의 입자와 비교해서 완만한 생분해성을 나타내는 것을 확인했다. 또한, 도 1-8에 도시되는 바와 같이, 실시예에서는, 구상 입자의 표면으로부터 셀룰라아제에 의해 분해되고, 분해 처리 후도 대략 구상을 유지하고 있는 결과, 촉감 2의 변화가 0.3포인트의 저하로 그쳤다. 이에 반해, 비교예에서는, 요철이 현저한 부위로부터 분해가 진행되고, 입자 형상의 불균일성이 증대한 결과, 촉감 2가 더욱 0.6포인트 저하되었다.
- [0183] (실시예 B-1)
- [0184] 리퀴드 파운데이션의 조제
- [0185] 표 3에 나타내는 각 성분을 혼합 후, 잘 교반하고, 용기에 충전해서 리퀴드 파운데이션을 조제했다. 얻어진 리퀴드 파운데이션의 촉감을 하기의 방법으로 평가했다. 또한, 결과는 표 11에 나타낸다.

**표 3**

실시예 B-1

성분	제품명 등	중량%
시클로펜타실록산	KF-995(신에쯔 가가꾸 고교)	15.2
미네랄오일	하이콜 K-230(가네다)	5.0
메톡시신남산에틸헥실	Uvinul MC80(BASF)	4.0
이소노난산이소노닐	KAK-99(고큐 알코올 고교)	3.0
디스테아르디모늄 헥토라이트, 시클로펜타실록산, 외	Bentone Gel VS-5 PC V HV(Elementis)	3.0
마카다미아 너트 지방산 피토스테릴	Plandool-MAS(니폰 세이카)	0.3
트리메틸실록시규산, 폴리프로필실세스퀴옥산	MQ-1640 Flake Resin(도레이·다우코닝)	0.3
PEG-10디메티콘	KF-6017P(신에쯔 가가꾸 고교)	1.5
올레산폴리글리세릴-2, 폴리히드록시스테아르산, 스테아르산폴리글리세릴-2	PolyAqual OS2(innovacos)	1.0
산화티타늄, 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: CAO 구상 입자		3.0
BG	1,3-BG(UK)(다이셀)	6.0
페녹시에탄올	페녹시에탄올-SP(웃카이치 고세)	0.3
염화나트륨		1.0
EDTA-2Na		0.03
정제수		잔량
합계		100.0

- [0186]
- [0187] <촉감>
- [0188] 입자를 배합해서 조제한 직후의 조성물에 대해서, 20명의 패널 테스트에 의해 관능 평가를 행하였다. 각 조성

물을 사용하게 해서, 부드러움 및 촉촉함의 양쪽을 종합적으로, 5점 만점으로 하여, 이하의 기준에 의해 평가했다. 20명의 평균점을 산출했다.

[0189]        좋다: 5, 약간 좋다: 4, 보통: 3, 약간 나쁘다: 2, 나쁘다: 1

[0190]        (실시예 B-2)

[0191]        자외선 차단제의 조제

[0192]        표 4에 나타내는 각 성분을 혼합 후, 잘 교반하고, 용기에 충전해서 자외선 차단제를 조제했다. 얻어진 자외선 차단제의 촉감을, 전술한 방법으로 평가했다. 결과는 표 11에 나타낸다.

**표 4**

실시예 B-2

성분	제품명 등	중량%
디에틸아미노히드록시벤조일벤조산헥실	Uvinul A Plus Granular(BASF)	2.00
비스에틸헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진	Tnosorb S(BASF)	0.50
메톡시신남산에틸헥실, BHT	Uvinul MC80 (BASF)	7.00
세바스산다이소프로필	IPSE(니폰 세이카)	10.00
디메티콘	KF-96A-10CS(신에쓰 가가꾸 고교)	2.00
이소도데칸	마루카졸 R(마루젠 세키유)	26.47
트리메틸실록시규산	MQ-1640 Flake Resin (도레이·다우코닝)	1.00
PEG-9폴리디메틸실록시에틸디메티콘	KF-6028 (신에쓰 가가꾸 고교)	2.00
산화티타늄, 외	DIS-OP-10A(사카이 가가꾸 고교)	4.00
산화아연, 외	DIF-OP-3W(사카이 가가꾸 고교)	10.00
실시예 A-1: CAO 구상 입자		5.00
정제수		19.30
BG	1,3-BG(UK)(다이셀)	3.00
페녹시에탄올	페녹시에탄올-SP(웃카이치 고세)	0.20
에탄올		7.00
염화나트륨		0.50
EDTA-2Na		0.03
합계		100.0

[0193]

[0194]        (실시예 B-3)

[0195]        파우더 파운데이션의 조제

[0196]        표 5에 나타내는 성분 A를 웬셀 믹서로 조혼합한 후, 균일하게 용해한 성분 B를 첨가해서 잘 교반한 후, 용기에 충전해서 파우더 파운데이션을 조제했다. 얻어진 파우더 파운데이션의 촉감을, 전술한 방법으로 평가했다. 결과는 표 11에 나타낸다.

표 5

실시예 B-3

성분	중량%
(성분 A)	
실시예 A-1: CAO 구상 입자	7.50
SI01-2 탈크 JA-46R	29.67
마이카 Y-2300	20.00
SI01-2 세리사이트 FSE	33.00
SI01-2 산화티타늄 CR-50	6.50
SI-2황 산화철 LLXLO	2.30
SI-2적 산화철 RED R-516L	0.59
SI-2흑 산화철 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
옥틸도데실올레이트	31.55
소르비탄스테아레이트	1.00
폴리글리세릴-2올레이트	3.10
프로필파라벤	0.10
토코페놀	0.05
성분 B 합계	100.0
(최종 배합)	
성분 A	90.00
성분 B	100.00

[0197]

[0198]

(실시예 B-4 내지 B-6 및 비교예 B-1 내지 B-2)

[0199]

표 3에 있어서의 실시예 A-1의 구상 입자를, 실시예 A-4 내지 A-6 및 비교예 A-1 내지 A-2의 입자에 변경한 것 이외에는, 실시예 B-1과 마찬가지로 하여, 리퀴드 파운데이션을 조제했다. 각각에 대해서, 촉감을 전술한 방법으로 평가했다. 결과는 표 11에 나타낸다.

[0200]

(실시예 B-7)

[0201]

메이크업 베이스의 조제

[0202]

표 6에 나타내는 성분 C를 성분 A에 분산하고, 잘 교반했다. 그 후, 성분 B를 첨가하여, 교반하고, 용기에 충전해서 메이크업 베이스를 조제했다. 얻어진 메이크업 베이스의 촉감을, 전술한 방법으로 평가했다. 결과는 표 11에 나타낸다.

표 6

실시에 B-7

성분	중량%
(성분 A)	
(디메티콘/(PEG-10/15))크로스폴리머, 디메티콘	3.50
PEG-9폴리디메틸실록시에틸 디메티콘	2.00
디메티콘	5.00
이소노난산이소노닐	4.50
메톡시신남산옥틸	10.00
쿼터니움-18 헥토라이트	1.20
(디메티콘/비닐디메티콘)크로스폴리머, 디메티콘	5.00
시클로메티콘	25.00
(성분 B)	
정제수	잔부
1,3-부틸렌글리콜	5.00
시트르산나트륨	0.20
방부제	0.30
(성분 C)	
실시에 A-1: CA0 구상 입자	10.00
합계	100.0

[0203]

[0204] (실시에 B-8)

[0205] 립스틱의 조제

[0206] 표 7에 나타내는 성분 B를 60℃로 가열하고, 잘 혼합했다. 여기에 성분 C를 첨가해서 잘 분산시킨 후, 또한 성분 A를 첨가하여, 전자 레인지를 사용해서 용해시킨 후, 잘 혼합했다. 그 후, 다시 전자 레인지를 사용해서 가열 용해시켜서, 금형으로 흘려 넣고, 냉각 고화시켰다. 이것을 립스틱 용기에 세트해서 립스틱을 조제했다. 얻어진 립스틱의 촉감을, 전술한 방법으로 평가했다. 결과는 표 11에 나타낸다.

표 7

실시예 B-8

성분	중량%
(성분 A)	
세레신	4.27
마이크로크리스탈린 왁스	1.55
탈수지 칸테릴라 왁스	5.03
고비점 파라핀	3.07
(성분 B)	
말산 디이소스테아릴	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
천연형 비타민 E	0.05
(성분 C)	
황산바륨	1.00
이산화티타늄	3.00
적색 202호	0.50
적색 201호	0.10
벵갈라	0.20
황산화철	0.10
실시예 A-1: CA0 구상 입자	10.00
합계	100.00

[0207]

[0208] (실시예 B-9)

[0209] 페이스 파우더의 조제

[0210] 표 8에 나타내는 성분 A를, 믹서를 사용해서 잘 혼합했다. 얻어진 분체를 용기에 충전하여, 페이스 파우더를 조제했다. 얻어진 페이스 파우더의 촉감을, 전술한 방법으로 평가했다. 결과는 표 11에 나타난다.

표 8

실시에 B-9

성분	중량%
(성분 A)	
실시에 A-1: CA0 구상 입자	7.00
탈크 JA-46R	44.80
마이카 Y-2300	24.00
산화아연 FINEX-30-OTS	18.50
프로필파라벤	1.00
황 산화철 LLXLO	0.70
흑 산화철 BL-100	0.20
적 산화철 RED R-516L	0.80
마이카, 산화티타늄, 산화철 1060T-GA	2.00
마이카, 산화철 1060T-WR	1.00
성분 A 합계	100.00

[0211]

[0212] (실시에 B-10)

[0213] 고형 백분의 조제

[0214] 표 9에 나타내는 탈크 및 착색 안료를 블렌더로 혼합했다. 또한, 실시에 A-1의 구상 입자(CA0 구상 입자)와, 먼저 블렌더로 혼합한 착색 안료 및 탈크를 포함하는 모든 분체 부분을, 헨셀 믹서를 사용해서 교반했다. 그 후, 유분(결합제)을 첨가해서 70℃로 가온하고, 더욱 교반을 행한 후, 필요에 따라 분쇄 공정을 행하였다. 이것을 금형 접시의 용기 중에 압축 성형하고, 고형 백분을 조제했다. 얻어진 고형 백분의 촉감을, 진술한 방법으로 평가했다. 결과는 표 11에 나타낸다.

표 9

실시에 B-10

성분	중량%
(분체)	
탈크	30.00
세리사이트	20.00
카올린	15.00
이산화티타늄	5.00
미리스트산아연	5.00
탄산마그네슘	5.00
착색 안료	적량
실시에 A-1: CA0 구상 입자	15.00
(결합제)	
카르나우바 왁스	3.00
유동 파라핀	2.00
기타: 필요에 따라, 방부제, 산화 방지제, 향료를 각각 적량 배합한다	
합계	100.00

[0215]

[0216] (실시에 B-11)

[0217] 고품 분말 아이새도의 조제

[0218] 표 10에 나타내는 분체를 잘 혼합한 후, 결합제를 균일하게 용해하고, 분말부에 첨가해서 더 혼합했다. 그 후, 압축 성형해서 고품 분말 아이새도를 조제했다. 얻어진 고품 분말 아이새도의 촉감을, 전문적인 방법으로 평가했다. 결과는 표 11에 나타낸다.

표 10

실시에 B-11

성분	중량%
(분체)	
마이카	15.00
세리사이트	5.00
안료	15.00
필 안료	10.00
실시에 A-1: CA0 구상 입자	51.00
(결합제)	
메틸폴리실록산	2.00
(기타)	
세스퀴올레산소르비탄	2.00
기타 : 필요에 따라, 산화 방지제, 향료, 방부제를 적량 배합한다	
합계	100.00

[0219]

표 11

	실시에 B-1	실시에 B-2	실시에 B-3	실시에 B-4	실시에 B-5	실시에 B-6
조성물	리퀴드 파운데이션	자외선 차단제	파우더 파운데이션	리퀴드 파운데이션	리퀴드 파운데이션	리퀴드 파운데이션
입자	실시에 A-1	실시에 A-1	실시에 A-1	실시에 A-4	실시에 A-5	실시에 A6
측감	4.2	4.3	4.3	4.4	4.1	3.9
	실시에 B-7	실시에 B-8	실시에 B-9	실시에 B-10	실시에 B-11	
조성물	메이크업 베이스	립스틱	페이스 파우더	고형 백분	고형 분말 아이섀도	
입자	실시에 A-1	실시에 A-1	실시에 A-1	실시에 A-1	실시에 A-1	
측감	4.1	4.4	4.5	4.1	4.2	
	비교예 B-1	비교예 B-2				
조성물	리퀴드 파운데이션	리퀴드 파운데이션				
입자	비교예 A-1	비교예 A-2				
측감	2.8	4.1				

[0220]

[0221]

표 11에 나타내는 바와 같이, 본 개시의 구상 입자를 함유하는 실시에 B-1 내지 B-11의 화장품 조성물의 측감은 모두 양호했다. 표 1-2의 결과로부터, 구상 입자의 분해 반응이 진행된 경우에도, 측감의 급격한 변화는 없는 것

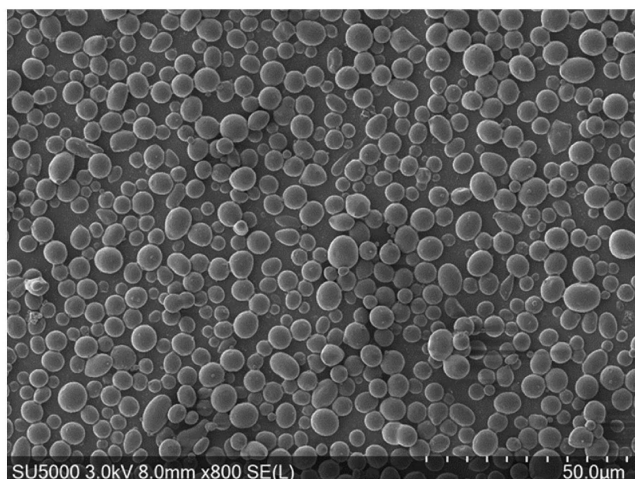
으로 추정된다.

- [0222] [개시 항목]
- [0223] 이하의 항목 각각은, 바람직한 실시 형태를 개시한다.
- [0224] [항목 1]
- [0225] 생분해성 고분자를 주성분으로서 포함하고
- [0226] 입자경 변동 계수 CV가 40% 이하이고,
- [0227] OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 있어서, 하기 식에 의해 산출되는 5일째의 생분해도가 40% 이하인, 생분해성 구상 입자.
- [0228]  $\text{생분해도}(\%) = (\text{BOD} - \text{B}) / \text{TOD} \times 100$
- [0229] (식 중, BOD는 시험 물질에 의한 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, B는 블랭크의 생물화학적 산소 소비량(mg)이고, TOD는 시험 물질에 의한 이론적 산소 소비량(mg)이다.)
- [0230] [항목 2]
- [0231] OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 의해 측정되는 5일째의 생분해도 BD5의, 28일째의 생분해도 BD28에 대한 비 BD5/BD28이, 0.60 이하인, 항목 1에 기재된 생분해성 구상 입자.
- [0232] [항목 3]
- [0233] OECD TG301F에 준거한 생분해성 시험에 의해 측정되는 5일째의 생분해도 BD5와, 28일째의 생분해도 BD28이 하기 식을 충족하는, 항목 1 또는 2에 기재된 생분해성 구상 입자.
- [0234]  $(\text{BD}28 - \text{BD}5) / \text{BD}5 \geq 0.50$
- [0235] [항목 4]
- [0236] 주사형 전자 현미경을 사용하여, 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰했을 때, 그 표면에 마이크로미터 사이즈의 오목부가 확인되는 입자가 실질적으로 존재하지 않는, 항목 1 내지 3의 어느 것에 기재된 생분해성 구상 입자.
- [0237] [항목 5]
- [0238] 주사형 전자 현미경을 사용하여, 배율 5000배로 0.5mm×0.5mm의 시야를 관찰했을 때, 그 구상 입자의 원호를 따라 그린 가상원으로부터 돌출되는 마이크로미터 사이즈의 볼록부가 확인되는 입자가 실질적으로 존재하지 않는, 항목 1 내지 4의 어느 것에 기재된 생분해성 구상 입자.
- [0239] [항목 6]
- [0240] 상기 생분해성 고분자가, 다당류, 다당 에스테르 및 지방족 폴리에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는, 항목 1 내지 5의 어느 것에 기재된 생분해성 구상 입자.
- [0241] [항목 7]
- [0242] 상기 다당류가, 셀룰로오스 및 전분에서 선택되는 1종 또는 2종인, 항목 6에 기재된 생분해성 구상 입자.
- [0243] [항목 8]
- [0244] 상기 다당 에스테르의 총 치환도가 0을 초과하고 3.0 이하인, 항목 6 또는 7에 기재된 생분해성 구상 입자.
- [0245] [항목 9]
- [0246] 상기 다당 에스테르가, 탄소수 2 이상 10 이하의 아실기를 갖는 셀룰로오스아실레이트이고, 이 셀룰로오스아실레이트의 총 치환도가 0을 초과하고 1.0 이하인, 항목 6 내지 8의 어느 것에 기재된 생분해성 구상 입자.
- [0247] [항목 10]
- [0248] 상기 지방족 폴리에스테르가, 폴리히드록시알칸산, 또는 지방족 디카르복실산과 지방족 디올과의 중합체인, 항목 6 내지 9의 어느 것에 기재된 생분해성 구상 입자.

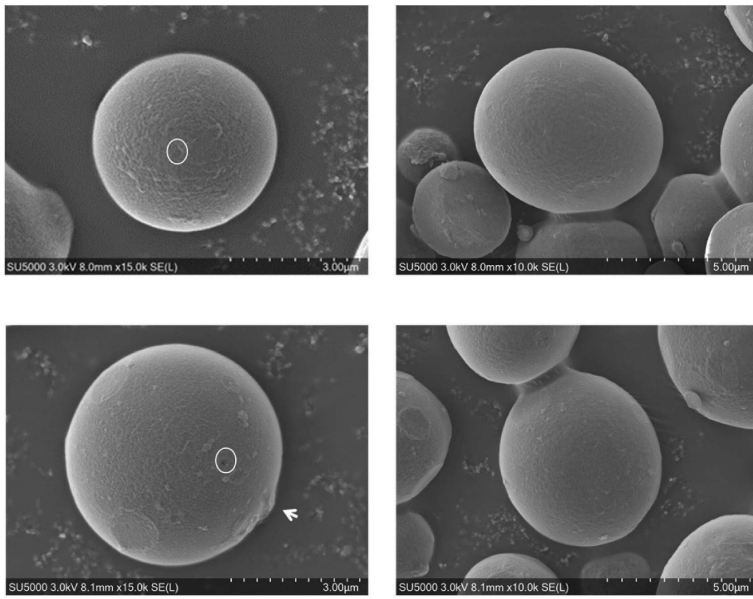
- [0249] [항목 11]
- [0250] 상기 지방족 폴리에스테르가, 폴리카프로락톤, 폴리히드록시부티르산 및 폴리락트산으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인, 항목 6 내지 10의 어느 것에 기재된 생분해성 구상 입자.
- [0251] [항목 12]
- [0252] 항목 1 내지 11의 어느 것에 기재된 생분해성 구상 입자를 포함하는, 화장품 조성물.
- [0253] [항목 13]
- [0254] 생분해성 고분자와, 가소제와, 수용성 고분자를 혼합해서 혼합물을 얻는 것,
- [0255] 상기 혼합물을 200℃ 이상 280℃ 이하에서 용융 혼련해서 혼련물을 얻는 것,
- [0256] 및
- [0257] 상기 혼련물로부터, 상기 수용성 고분자를 제거하는 것을 포함하는, 항목 1에 기재된 생분해성 구상 입자의 제조 방법.
- [0258] [항목 14]
- [0259] 상기 생분해성 고분자가 다당 에스테르인 경우, 상기 혼련물로부터 상기 수용성 고분자를 제거하는 공정에 있어서, 이 혼련물을, 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토류 금속 화합물에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 화합물을 포함하는 용매와 혼합하여, 상기 다당 에스테르를 가수 분해하는 것을 더 포함하는, 항목 13에 기재된 생분해성 구상 입자의 제조 방법.
- [0260] [항목 15]
- [0261] 상기 용매가 상기 금속 화합물의 수용액인, 항목 14에 기재된 생분해성 구상 입자의 제조 방법.
- [0262] [항목 16]
- [0263] 상기 금속 화합물이, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물인, 항목 14 또는 15에 기재된 생분해성 구상 입자의 제조 방법.

**도면**

**도면1**



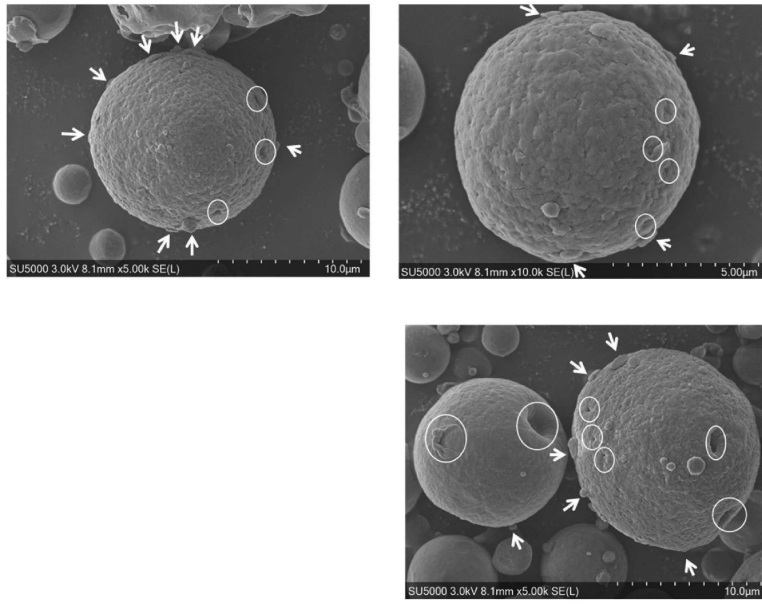
도면2



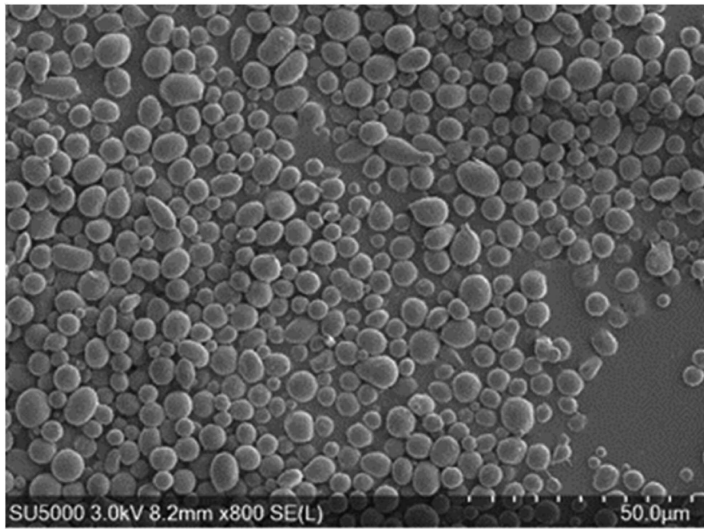
도면3



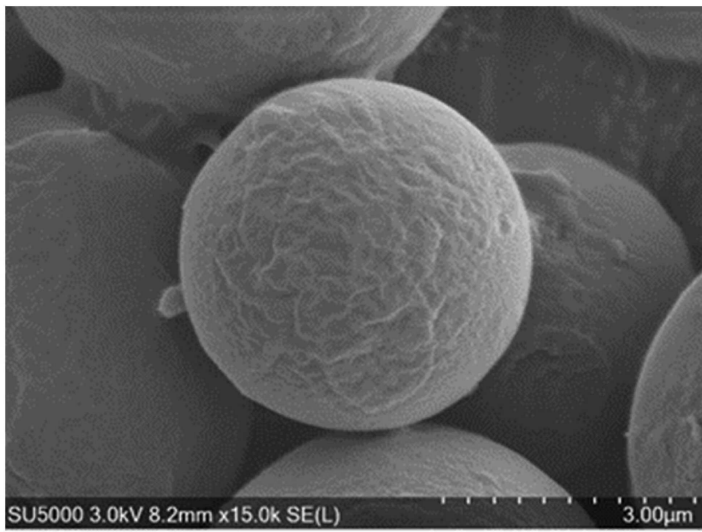
도면4



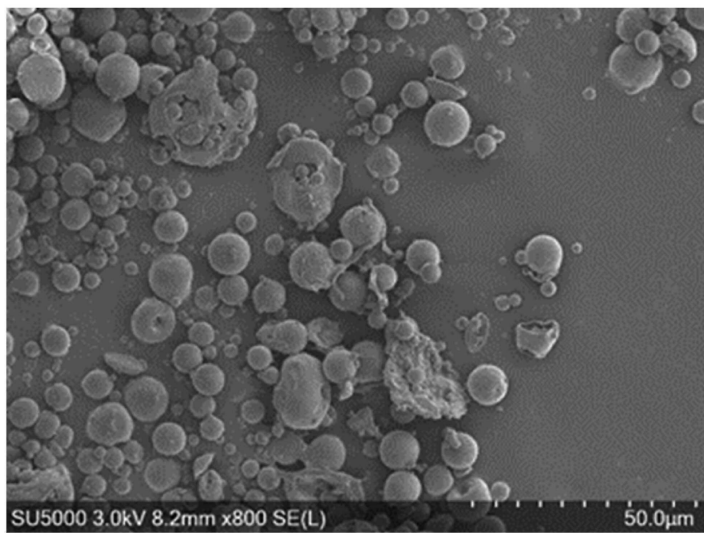
도면5



도면6



도면7



도면8

