



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120019105 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 16

(21) 申请号 202380072817.7	(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任 公司 11021
(22) 申请日 2023.11.17	专利代理师 王铭浩
(30) 优先权数据 2022-183842 2022.11.17 JP	(51) Int.Cl.
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2025.04.14	C08J 3/16 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2023/041400 2023.11.17	A61K 8/73 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02024/106527 JA 2024.05.23	A61Q 1/02 (2006.01)
(71) 申请人 花王株式会社 地址 日本	A61Q 17/04 (2006.01)
(72) 发明人 林祐辉 佐藤和聪 石山翔午	A61Q 19/00 (2006.01)
	C08B 15/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书26页 附图2页

(54) 发明名称

多孔纤维素粒子

(57) 摘要

一种多孔纤维素粒子,其压缩弹性模量为
50MPa以下,比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于
 $500\text{m}^2/\text{g}$,细孔容量为 1.5mL/g 以上。

1. 一种多孔纤维素粒子,其压缩弹性模量为50MPa以下,比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $500\text{m}^2/\text{g}$,细孔容量为 1.5mL/g 以上。
2. 根据权利要求1所述的多孔纤维素粒子,其中,所述多孔纤维素粒子的通过干式法测定的中值粒径为 $75\mu\text{m}$ 以下。
3. 根据权利要求1或2所述的多孔纤维素粒子,其中,所述多孔纤维素粒子是未经化学修饰的多孔纤维素粒子。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的多孔纤维素粒子,其中,构成所述多孔纤维素粒子的纤维素包含纤维素II型的结晶性纤维素或非晶性纤维素。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的多孔纤维素粒子,其中,所述多孔纤维素粒子中的纤维素的含量为95质量%以上。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的多孔纤维素粒子,其中,所述多孔纤维素粒子的表面细孔径为50nm以上且800nm以下。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的多孔纤维素粒子,其中,所述多孔纤维素粒子的球形度为60%以上。
8. 一种化妆品,其包含权利要求1~7中任一项所述的多孔纤维素粒子。
9. 一种权利要求1~7中任一项所述的多孔纤维素粒子的制造方法,其依次具有下述工序(I)~工序(V),
工序(I):将原料纤维素与碱水溶液混合而制备纤维素水溶液的工序;
工序(II):将所述纤维素水溶液与有机溶剂混合而制备纤维素乳液的工序;
工序(III):将所述纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合而使粗纤维素粒子析出,得到包含粗纤维素粒子的悬浮液的工序;
工序(IV):将所述包含粗纤维素粒子的悬浮液进行固液分离后,对所得到的粗纤维素湿润粒子进行清洗处理,得到纯化纤维素湿润粒子的工序;
工序(V):对所述纯化纤维素湿润粒子进行干燥处理,得到多孔纤维素粒子的工序。
10. 根据权利要求9所述的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,所述工序(I)中使用的原料纤维素为纤维素I型的结晶性纤维素。
11. 根据权利要求9或10所述的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,所述工序(I)中得到的纤维素水溶液的纤维素浓度为1质量%以上且8质量%以下。
12. 根据权利要求9~11中任一项所述的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,所述工序(II)中使用的有机溶剂为烃系溶剂。
13. 根据权利要求9~12中任一项所述的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,在所述工序(II)中,进一步混合乳化剂。
14. 根据权利要求9~13中任一项所述的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,所述工序(III)中使用的不溶解纤维素的溶剂为碳原子数4以下的醇。
15. 根据权利要求9~14中任一项所述的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,在所述工序(III)中,进一步混合酸。

多孔纤维素粒子

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔纤维素粒子。

背景技术

[0002] 为了赋予柔软的触感(弹力感)、干爽的触感或皮脂捕捉功能等,已知使用功能性聚合物粒子作为香妆品的添加剂。这些聚合物粒子大多配合有粒径数 μm 的合成高分子(微塑料珠)。然而,从考虑到环境的观点出发,预计微塑料珠的使用将在未来受到限制。

[0003] 因此,作为不属于微塑料珠的粒子,具有生物降解性的天然高分子材料的聚合物粒子受到关注。作为该聚合物粒子的一种,可举出未经化学修饰的纤维素粒子。

[0004] 作为化妆品中使用的功能性纤维素粒子,已知有多孔纤维素粒子。如果纤维素粒子为多孔,则在能够使化妆品中的功能性物质内包于粒子内部的方面是优选的。

[0005] 例如在专利文献1中公开了一种用于化妆品的添加剂等的多孔性微小纤维素粒子,其晶型为I型,具有比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上且直径 $0.01\mu\text{m}$ 以上的细孔的容量为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上的多孔结构,平均粒径最大为 $100\mu\text{m}$ 。

[0006] 在专利文献2中公开了一种多孔纤维素粒子,其是I型的晶型的结晶性纤维素集合而形成的,其平均粒径 d_1 小于 $0.5 \sim 50\mu\text{m}$,比表面积为 $25 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$,球形度为0.85以上,并记载了配合有该多孔纤维素粒子的化妆品具有优异的触感特性。

[0007] 对于多孔纤维素粒子的制造方法也进行了研究。例如在专利文献3中记载了通过多孔性纤维素粒子的制造方法,能够在不使用多有害的溶剂的情况下更简便地制造多孔性纤维素粒子,所述制造方法包括:将所述二乙酸纤维素溶解于溶剂中而制备二乙酸纤维素溶液的步骤;使上述二乙酸纤维素溶液分散在不与该二乙酸纤维素溶液混溶的介质中而得到分散系的步骤;将上述分散系冷却的步骤;通过向冷却后的上述分散系中添加不良溶剂而使二乙酸纤维素粒子析出的步骤;以及将上述二乙酸纤维素粒子皂化的步骤。

[0008] 在专利文献4中公开了一种多孔纤维素珠的制造方法,其特征在于,使将规定的温度范围的碱水溶液与纤维素混合而制作的纤维素分散液与凝固溶剂接触,记载了不使用毒性、腐蚀性高的副原料,不经过工业上不利的繁杂的工序就能够制造机械强度高的多孔纤维素珠。

[0009] 在专利文献5中公开了:使纤维素溶解于规定的温度范围的含碱水溶液中,制备纤维素溶液后,在规定条件下进行加热、乳液制作、纤维素珠的析出,接着进行交联,由此不使用毒性、腐蚀性高的副原料,不经过工业上不利的繁杂的工序就能够简便、高效地制造具有适于抗体吸附的细孔结构的多孔交联纤维素珠。

[0010] 在专利文献6中公开了粒径 $1 \sim 2500\mu\text{m}$ 、平均细孔径 $200 \sim 1000\mu\text{m}$ 、比表面积 $500 \sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、含水率 $86 \sim 93\%$ 、细孔容积 $1.00 \sim 5.00\text{ml}/\text{g}$ 、细孔度 $90 \sim 95\%$ 的纤维素微粒及其制法。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

- [0013] 专利文献1:日本特开平2-84401号公报
[0014] 专利文献2:国际公开第2020/004604号
[0015] 专利文献3:国际公开第2015/029790号
[0016] 专利文献4:日本特开2017-14528号公报
[0017] 专利文献5:日本特开2021-161246号公报
[0018] 专利文献6:中国专利申请公开第101250267号说明书

发明内容

[0019] 发明要解决的课题

[0020] 对于配合到化妆品中的功能性粒子,要求赋予柔软的触感、涂布时的粗糙感少等优异的触感赋予性。此外,在为多孔粒子的情况下,期望能够内包功能性物质、且在将化妆品应用于对象物时能够通过涂布动作使粒子崩解而将功能性物质缓释至对象物。

[0021] 专利文献1中记载的多孔纤维素粒子为I型的晶型的结晶性纤维素,因此为硬的粒子,认为在粒子因涂布动作而崩解的情况下产生粗涩感。另外,实施例公开的多孔纤维素粒子的细孔容量均为1mL/g以下,认为功能性物质的内包性不充分。

[0022] 专利文献2中记载的多孔纤维素粒子也是I型的晶型的结晶性纤维素的集合体。记载了该多孔纤维素粒子的触感特性良好,但对于功能性物质的内包性和缓释性并没有记载和暗示。此外,专利文献2的实施例中公开的多孔纤维素粒子的细孔容量均为1mL/g以下,认为功能性物质的内包性不充分。

[0023] 专利文献3中记载的多孔性纤维素粒子、专利文献4中记载的多孔纤维素珠均用于色谱用填充剂等,平均粒径大,因此认为在用于化妆品时触感赋予性差。另外,色谱用填充剂中使用的粒子优选强度高,因此根据这些文献无法想到通过涂布动作而崩解那样的多孔纤维素粒子。

[0024] 专利文献5中记载的多孔交联纤维素珠由于实施了交联处理,所以为硬的粒子。另外,还记载了该纤维素珠也适合于色谱用吸附体、亲和吸附体等,与设想粒子因涂布动作而崩解的化妆品用途的粒子相比,空隙率低。

[0025] 专利文献6中记载的纤维素微粒的比表面积大,含水率高。

[0026] 本发明涉及一种多孔纤维素粒子,其在配合于化妆品时能够赋予柔软的触感,涂布时的粗糙感少,功能性物质的内包性和粒子的崩解性也优异。

[0027] 用于解决课题的手段

[0028] 本发明人等发现,通过压缩弹性模量、比表面积和细孔容量处于规定范围的多孔纤维素粒子,能够解决上述课题。

[0029] 即,本发明涉及下述内容。

[0030] [1]一种多孔纤维素粒子,其压缩弹性模量为50MPa以下,比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $500\text{m}^2/\text{g}$,细孔容量为1.5mL/g以上。

[0031] [2]一种化妆品,其包含上述[1]中记载的多孔纤维素粒子。

[0032] [3]一种上述[1]中记载的多孔纤维素粒子的制造方法,其依次具有下述工序(I)~工序(V)。

[0033] 工序(I):将原料纤维素与碱水溶液混合而制备纤维素水溶液的工序

- [0034] 工序(II):将上述纤维素水溶液与有机溶剂混合而制备纤维素乳液的工序
- [0035] 工序(III):将上述纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合而使粗纤维素粒子析出,得到包含粗纤维素粒子的悬浮液的工序
- [0036] 工序(IV):将上述包含粗纤维素粒子的悬浮液进行固液分离后,对所得到的粗纤维素湿润粒子进行清洗处理,得到纯化纤维素湿润粒子的工序
- [0037] 工序(V):对上述纯化纤维素湿润粒子进行干燥处理,得到多孔纤维素粒子的工序
- [0038] 发明效果
- [0039] 根据本发明,能够提供一种多孔纤维素粒子,其在配合于化妆品时能够赋予柔软的触感,涂布时的粗糙感少,功能性物质的内包性和粒子的崩解性也优异。

附图说明

- [0040] 图1是实施例1中使用的原料纤维素(纤维素I型结晶)的X射线衍射图谱。
- [0041] 图2是实施例1中得到的多孔纤维素粒子(纤维素II型结晶)的X射线衍射图谱。
- [0042] 图3是实施例4中得到的多孔纤维素粒子(非晶性)的X射线衍射图谱。

具体实施方式

[0043] [多孔纤维素粒子]

[0044] 本发明的多孔纤维素粒子是压缩弹性模量为50MPa以下、比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、细孔容量为 1.5mL/g 以上的多孔纤维素粒子。

[0045] 本发明的多孔纤维素粒子通过具有上述构成,从而在配合于化妆品时能够赋予柔软的触感,涂布时的粗糙感少,功能性物质的内包性和粒子的崩解性也优异。其理由尚不确定,但认为如下所述。

[0046] 认为通过使多孔纤维素粒子的压缩弹性模量为规定值以下,能够赋予柔软的触感,抑制涂布于对象物时的粗糙感,并且容易因对对象物的涂布动作而崩解。另外,认为通过使多孔纤维素粒子的比表面积和细孔容量均为规定值以上,从而功能性物质的内包性提高。

[0047] 从柔软的触感、涂布于对象物时的粗糙感少、以及对对象物的涂布动作而引起的崩解性提高的观点出发,多孔纤维素粒子的压缩弹性模量为50MPa以下,优选为40MPa以下,更优选为30MPa以下,进一步优选为20MPa以下,更进一步优选为10MPa以下,更进一步优选为7.0MPa以下,更进一步优选为6.0MPa以下,更进一步优选为5.3MPa以下,更进一步优选为5.2MPa以下,更进一步优选为5.0MPa以下。另外,从抑制多孔纤维素粒子在制造过程中的崩解的观点出发,优选为1.0MPa以上,更优选为2.0MPa以上,更进一步优选为3.0MPa以上,更进一步优选为4.0MPa以上,更进一步优选为4.9MPa以上。并且,多孔纤维素粒子的压缩弹性模量为50MPa以下,优选为1.0MPa以上且50MPa以下,更优选为1.0MPa以上且40MPa以下,进一步优选为1.0MPa以上且30MPa以下,更进一步优选为1.0MPa以上且20MPa以下,更进一步优选为2.0MPa以上且10MPa以下,更进一步优选为2.0MPa以上且7.0MPa以下,更进一步优选为3.0MPa以上且6.0MPa以下,更进一步优选为4.0MPa以上且5.3MPa以下,更进一步优选为4.0MPa以上且5.2MPa以下,更进一步优选为4.9MPa以上且5.0MPa以下。

[0048] 上述压缩弹性模量是利用微小压缩试验机测定的单一粒子的表观压缩弹性模量,

具体而言,可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0049] 多孔纤维素粒子的压缩弹性模量例如可以通过在后述的多孔纤维素粒子的制造方法中改变工序(I)中使用的原料纤维素的聚合度、和工序(I)中制备的水溶液中的纤维素浓度来调整。具体而言,通过在工序(I)中使用聚合度大的原料纤维素、或者使水溶液中的纤维素浓度高浓度化,从而所得到的多孔纤维素粒子的压缩弹性模量变高。另外,通过在工序(I)中使用聚合度小的原料纤维素、或者使水溶液中的纤维素浓度低浓度化,从而能够得到压缩弹性模量小的多孔纤维素粒子。

[0050] 从抑制涂布于对象物时的粗糙感的观点出发,多孔纤维素粒子的通过干式法测定的中值粒径(D_{50})优选为 $75\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $70\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $65\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $55\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $40\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。另外,从提高对对象物的涂布动作而引起的崩解性的观点出发,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $15\mu\text{m}$ 以上。并且,多孔纤维素粒子的通过干式法测定的中值粒径优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $75\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $70\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $65\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $55\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $15\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0051] 多孔纤维素粒子的通过干式法测定的中值粒径是指使用干燥粒子作为测定试样,利用基于激光衍射/散射法的粒度分布测定机测定的50%中值粒径,具体而言,可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0052] 多孔纤维素粒子的中值粒径例如可以通过在后述的多孔纤维素粒子的制造方法中改变工序(II)的纤维素水溶液与有机溶剂混合时的搅拌速度来调整。具体而言,通过在工序(II)中增大纤维素水溶液与有机溶剂混合时的搅拌速度,从而所得到的纤维素乳液的乳化液滴直径变小,其结果是,能够得到中值粒径小的多孔纤维素粒子。另外,通过减小上述搅拌速度,从而所得到的纤维素乳液的乳化液滴直径变大,其结果是,能够得到中值粒径大的多孔纤维素粒子。

[0053] 从提高功能性物质的内包性的观点出发,多孔纤维素粒子的比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $110\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更进一步优选为 $135\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更进一步优选为 $140\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更进一步优选为 $144\text{m}^2/\text{g}$ 以上。另外,从抑制多孔纤维素粒子在制造过程中的崩解的观点出发,为小于 $500\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下。并且,多孔纤维素粒子的比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $500\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $110\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更进一步优选为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更进一步优选为 $135\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更进一步优选为 $140\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更进一步优选为 $144\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0054] 上述比表面积是通过压汞法测定的、将多孔纤维素粒子内部的微细表面和粒子表面的表面积合计值除以粒子的质量并标准化而求出的值,具体而言,可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0055] 多孔纤维素粒子的比表面积例如可以通过在后述的多孔纤维素粒子的制造方法中选择工序(IV)中根据需要进行分散介质置换中使用的分散介质(有机溶剂)的表面张力、以及工序(V)中的干燥方法来控制。具体而言,如果工序(IV)中的分散介质置换中使用

的有机溶剂的表面张力小,则伴随该有机溶剂的挥发的毛细管力小,能够抑制纤维素粒子在干燥时的收缩,能够得到比表面积大的多孔纤维素粒子。另外,在工序(V)中,也可以通过像冷冻干燥那样因有机溶剂的表面张力引起的毛细管力不起作用的干燥方法来抑制纤维素粒子在干燥时的收缩,得到比表面积大的多孔纤维素粒子。

[0056] 从提高功能性物质的内包性的观点出发,多孔纤维素粒子的细孔容量为1.5mL/g以上,优选为2.0mL/g以上,更优选为2.5mL/g以上,进一步优选为3.0mL/g以上,更进一步优选为3.5mL/g以上,更进一步优选为4.0mL/g以上。另外,从抑制多孔纤维素粒子在制造过程中的崩解的观点出发,优选为8.0mL/g以下,更优选为7.0mL/g以下,进一步优选为6.0mL/g以下,更进一步优选为5.0mL/g以下。并且,多孔纤维素粒子的细孔容量为1.5mL/g以上,优选为1.5mL/g以上且8.0mL/g以下,更优选为2.0mL/g以上7.0mL/g以下,进一步优选为2.5mL/g以上且6.0mL/g以下,更进一步优选为3.0mL/g以上且5.0mL/g以下,更进一步优选为3.5mL/g以上且5.0mL/g以下,更进一步优选为4.0mL/g以上且5.0mL/g以下。

[0057] 上述细孔容量是通过压汞法测定的、将侵入到多孔纤维素粒子内部的细孔和粒子间的间隙的汞的体积的合计值除以粒子的质量并标准化而求出的值,具体而言,可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0058] 多孔纤维素粒子的细孔容量例如在后述的多孔纤维素粒子的制造方法中,除了选择工序(IV)中根据需要进行分散介质置换中使用的分散介质(有机溶剂)的表面张力、和工序(V)中的干燥方法以外,还可以通过工序(II)中得到的纤维素乳液的乳化液滴直径来调整。具体而言,如果上述纤维素乳液的乳化液滴直径小,则所得到的多孔纤维素粒子的中值粒径和细孔容量也变小。

[0059] 从考虑到环境的观点出发,本发明的多孔纤维素粒子优选为未经化学修饰的多孔纤维素粒子。在本说明书中,“未经化学修饰”是指(1)在构成多孔纤维素粒子的纤维素中的羟基上实质上未导入取代基、和(2)多孔纤维素粒子表面未被表面处理剂被覆。导入到构成多孔纤维素粒子的纤维素中的羟基的取代基量在全部羟基中优选为0.5摩尔%以下,更优选为0.1摩尔%以下,进一步优选为0摩尔%。

[0060] 另外,从赋予柔软触感的观点、提高功能性物质的内包性的观点、以及提高对对象物的涂布动作而引起的崩解性的观点出发,多孔纤维素粒子优选为非交联粒子。非交联粒子是指不进行有意的交联反应而制造的、实质上不具有交联结构的粒子。

[0061] 从提高功能性物质的内包性的观点出发,多孔纤维素粒子的表面细孔径优选为50nm以上,更优选为100nm以上,进一步优选为200nm以上,并且,从具有高的粒子强度、维持粒子形状的观点出发,优选为800nm以下,更优选为600nm以下,进一步优选为500nm以下。并且,多孔纤维素粒子的表面细孔径优选为50nm以上且800nm以下,更优选为100nm以上且600nm以下,进一步优选为200nm以上且500nm以下。

[0062] 上述表面细孔径通过压汞法求出,具体而言,可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0063] 从提高涂布于对象物时的触感的观点、和赋予适度的粒子崩解性的观点出发,多孔纤维素粒子的球形度优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上。另外,球形度的上限为100%,可以为90%以下。需要说明的是,多孔纤维素粒子的球形度是由下式定义的值,可以通过使用了动态图像解析装置CAMSIZER X2(MICROTRAC MRB公司制)的测定而

求出。球形度具体而言可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0064] 球形度 (%) = $4\pi \times \text{粒子的面积}(\text{m}^2) / (\text{粒子的外周}(\text{m}))^2 \times 100$

[0065] 对于构成多孔纤维素粒子的纤维素,从赋予柔软触感的观点、以及提高对对象物的涂布动作而引起的崩解性的观点出发,优选不包含纤维素I型的结晶性纤维素,而是包含纤维素II型的结晶性纤维素或非晶性纤维素。

[0066] 构成多孔纤维素粒子的纤维素的晶型可以根据基于X射线衍射法的衍射角和衍射强度进行鉴定。纤维素II型的结晶性纤维素在衍射角 $2\theta = 12.5^\circ$ 处显示来自(11-0)面的衍射峰,在 $2\theta = 20.0^\circ$ 处显示来自(110)面的衍射峰,能够容易地与纤维素I型的结晶性纤维素区别。纤维素II型结晶度由下式定义,其值没有特别限定。

[0067] 纤维素II型结晶度 (%) = $[(I_{20.0} - I_{15.0}) / I_{20.0}] \times 100$

[0068] (在此, $I_{20.0}$ 为X射线衍射中的晶格面(110面)(衍射角 $2\theta = 20.0^\circ$)的衍射强度, $I_{15.0}$ 为非晶部(衍射角 $2\theta = 15.0$)的衍射强度。)

[0069] 纤维素II型结晶度可以通过X射线衍射法,具体而言实施例记载的方法进行测定。

[0070] 多孔纤维素粒子的晶型(纤维素II型结晶度)例如可以通过在后述的多孔纤维素粒子的制造方法中利用工序(V)进行干燥处理时的纯化纤维素湿润粒子中所含的溶剂种类来调整。理由尚不确定,但如果在纯化纤维素湿润粒子包含水系的溶剂的状态下通过工序(V)进行干燥处理,则结晶度变高,如果在包含非水系的溶剂的状态下通过工序(V)进行干燥处理,则结晶度变低。

[0071] 多孔纤维素粒子的物性例如可以通过选择适合的纤维素粒子的制造条件、适合的纤维素粒子的制造中使用的原料纤维素的种类等来调整,具体情况如上所述。

[0072] 多孔纤维素粒子优选原料纤维素中所含的杂质等纤维素以外的化合物、制造时使用的溶剂和添加剂等的含量少。即,多孔纤维素粒子中的纤维素的含量优选为95质量%以上,更优选为99质量%以上,进一步优选为实质上100质量%。

[0073] [多孔纤维素粒子的制造方法]

[0074] 本发明的多孔纤维素粒子优选可以通过依次具有下述工序(I)~工序(V)的制造方法来制造。

[0075] 工序(I):将原料纤维素与碱水溶液混合而制备纤维素水溶液的工序

[0076] 工序(II):将上述纤维素水溶液与有机溶剂混合而制备纤维素乳液的工序

[0077] 工序(III):将上述纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合而使粗纤维素粒子析出,得到包含粗纤维素粒子的悬浮液的工序

[0078] 工序(IV):将上述包含粗纤维素粒子的悬浮液进行固液分离后,对所得到的粗纤维素湿润粒子进行清洗处理,得到纯化纤维素湿润粒子的工序

[0079] 工序(V):对上述纯化纤维素湿润粒子进行干燥处理,得到多孔纤维素粒子的工序

[0080] 通过上述制造方法,能够容易地制造具有上述物性的多孔纤维素粒子。

[0081] <工序(I)>

[0082] 在工序(I)中,将原料纤维素与碱水溶液混合,制备纤维素水溶液。工序(I)中制备的纤维素水溶液与纤维素的悬浮液不同,是纤维素溶解在碱水溶液中的状态的溶液。在此,“纤维素溶解”的状态是指目视时纤维素水溶液为透明的状态。需要说明的是,纤维素的一

部分可以为分散状态。

[0083] 认为通过在工序(I)中制备纤维素水溶液,将该水溶液供于工序(II)以下,纤维素粒子内部的形态控制变得容易,能够容易地制造具有期望的物性的多孔的纤维素粒子。

[0084] (原料纤维素)

[0085] 从考虑到环境的观点出发,工序(I)中使用的原料纤维素优选为未经化学修饰的化学上纯的纤维素。另外,作为原料纤维素,例如可以使用各种木材片、各种树木的修剪枝材、间伐材、枝木材、建筑废料、工厂废料等木材;由木材制造的木材纸浆、由棉籽周围的纤维得到的棉绒纸浆等纸浆;报纸、瓦楞纸、杂志、优质纸等纸;稻秆、玉米茎等植物茎·叶;稻壳、棕榈壳、椰子壳等植物壳等各种含纤维素的原料。其中,从原料纤维素中的纤维素纯度、纤维素的聚合度和获得容易性的观点出发,优选各种木材片、各种树木的修剪枝材、间伐材、枝木材、建筑废料、工厂废料等木材;由木材制造的木浆、由棉籽周围的纤维得到的棉绒纸浆等纸浆。

[0086] 作为原料纤维素的形状,例如可举出粉末状、片状、棉状等。其中,从在碱水溶液中的溶解性优异的观点出发,原料纤维素优选为粉末状。

[0087] 从所得到的多孔纤维素粒子的强度的观点出发,原料纤维素的聚合度优选为10以上,更优选为50以上,进一步优选为100以上,更进一步优选为150以上,从提高在碱水溶液中的溶解性的观点出发,优选为1000以下,更优选为500以下,进一步优选为300以下。并且,原料纤维素的聚合度优选为10以上且1000以下,更优选为50以上且500以下,进一步优选为100以上且500以下,更进一步优选为150以上且300以下。

[0088] 原料纤维素的聚合度通常通过原料纸浆的酸水解条件来控制。例如,如果延长酸水解时间,则能够得到聚合度小的原料纤维素。

[0089] 作为原料纤维素,可以使用结晶性纤维素、非晶性纤维素中的任一种,从得到所期望的物性的多孔纤维素粒子的观点和获得容易性的观点出发,优选为结晶性纤维素,更优选为纤维素I型的结晶性纤维素。

[0090] 在原料纤维素为粉末状的情况下,从提高处理性的观点出发,原料纤维素的中值粒径优选为10 μm 以上,更优选为20 μm 以上,从提高在碱水溶液中的溶解性的观点出发,优选为500 μm 以下,更优选为300 μm 以下,进一步优选为200 μm 以下,更进一步优选为150 μm 以下。

[0091] 原料纤维素的中值粒径可以通过与上述同样的方法进行测定。

[0092] (碱水溶液)

[0093] 工序(I)中使用的碱水溶液只要显示碱性、能够溶解纤维素就没有特别限定。在此,“能够溶解纤维素”例如可举出在碱水溶液中以浓度成为4质量%溶液的分量混合纤维素,通过目视能够确认溶解。

[0094] 作为碱水溶液中使用的碱化合物,无机碱化合物、有机碱化合物均可以使用,例如可举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属氢氧化物;氨;三甲胺、三乙胺等叔胺。其中,从获得容易性和经济性的观点出发,优选碱金属氢氧化物,更优选为选自氢氧化钠和氢氧化钾中的1种以上,进一步优选氢氧化钠。

[0095] 上述碱化合物可以单独使用或组合使用2种以上。

[0096] 从提高原料纤维素的溶解性和所得到的纤维素水溶液的稳定性观点出发,碱水溶液中的碱化合物浓度优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以

上,另外,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。并且,碱水溶液中的碱化合物浓度优选为1质量%以上且40质量%以下,更优选为2质量%以上且30质量%以下,进一步优选为3质量%以上且25质量%以下。

[0097] 在工序(I)中,从提高制造效率的观点、原料纤维素的溶解性和提高所得到的纤维素水溶液的稳定性观点出发,可以将不同浓度的碱水溶液分多次与原料纤维素混合。

[0098] 具体而言,在工序(I)中,优选将原料纤维素与碱化合物浓度为1质量%以上且10质量%以下的碱水溶液A混合后,添加碱化合物浓度超过10质量%且为40质量%以下的碱水溶液B进行混合,制备纤维素水溶液。

[0099] 碱水溶液A中的碱化合物浓度更优选为2质量%以上且8质量%以下,进一步优选为2质量%以上且5质量%以下。

[0100] 碱水溶液B中的碱化合物浓度更优选为15质量%以上且30质量%以下,进一步优选为20质量%以上且25质量%以下。

[0101] 在工序(I)中,在使用碱水溶液A和碱水溶液B的情况下,它们的比率没有特别限定,从提高制造效率的观点和提高所得到的纤维素水溶液的稳定性观点出发,碱水溶液A相对于碱水溶液B的质量比(A/B)优选为1以上且10以下、更优选为2以上且8以下、进一步优选为3以上且6以下的范围。

[0102] 工序(I)中的原料纤维素与碱水溶液的混合可以通过在碱水溶液中添加原料纤维素并使用公知的装置进行搅拌来进行。

[0103] 从使原料纤维素均匀分散而高效地溶解的观点出发,原料纤维素与碱水溶液混合时的温度优选为10℃以下,更优选为5℃以下,进一步优选为0℃以下。另外,从不冷冻而提高纤维素的溶解性的观点出发,优选为-20℃以上,更优选为-10℃以上,进一步优选为-5℃以上。并且,原料纤维素与碱水溶液混合时的温度优选为-20℃以上且10℃以下,更优选为-10℃以上且5℃以下,进一步优选为-5℃以上且0℃以下。

[0104] 在使用上述碱水溶液A和碱水溶液B的情况下,优选在碱水溶液A中添加原料纤维素并进行搅拌混合,接下来,将混合物的温度调整至上述范围后,添加碱水溶液B并进行混合。

[0105] 搅拌时间也依赖于制造规模、碱水溶液中的碱化合物的浓度、温度,可以适当设定,因此没有特别限定,通常进行搅拌直至通过目视观察到原料纤维素被溶解。

[0106] 从提高所得到的多孔纤维素粒子的强度的观点出发,工序(I)中得到的纤维素水溶液中的纤维素浓度优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上。另外,从将纤维素水溶液供于工序(II)时形成纤维素乳液的制备容易的粘度的观点出发,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为8质量%以下,更进一步优选为6质量%以下。并且,工序(I)中得到的纤维素水溶液中的纤维素浓度优选为0.5质量%以上且15质量%以下,更优选为1质量%以上且10质量%以下,进一步优选为1质量%以上且8质量%以下,更进一步优选为2质量%以上且6质量%以下。

[0107] 另外,从提高原料纤维素的溶解性和所得到的纤维素水溶液的稳定性观点出发,工序(I)中得到的纤维素水溶液中的碱化合物浓度优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上,更进一步优选为3质量%以上,更进一步优选为5质量%以上,另外,优选为15质量%以下,更优选为12质量%以下,进一步优选为10质量%以下。并且,

工序(I)中得到的纤维素水溶液中的碱化合物浓度优选为0.5质量%以上且15质量%以下,更优选为1质量%以上且15质量%以下,进一步优选为2质量%以上且12质量%以下,更进一步优选为3质量%以上且10质量%以下,更进一步优选为5质量%以上且10质量%以下。

[0108] <工序(II)>

[0109] 工序(II)中,将工序(I)中得到的上述纤维素水溶液与有机溶剂混合来制备纤维素乳液。通过工序(II),可以制备能够制造具有所期望的中值粒径的多孔纤维素粒子的油包水型的纤维素乳液。

[0110] 有机溶剂只要是通过与上述纤维素水溶液混合而能够制备纤维素乳液的、不与水混溶的有机溶剂就没有特别限制。

[0111] 作为工序(II)中使用的优选的有机溶剂,可举出烃系溶剂、酯系溶剂、卤素系溶剂等。

[0112] 作为烃系溶剂,可举出链状脂肪族烃、脂环式烃、芳香族烃。

[0113] 链状脂肪族烃的碳原子数优选为6以上,更优选为8以上,优选为18以下,更优选为12以下。链状脂肪族烃可以为直链状脂肪族烃、支链状脂肪族烃中的任一种。

[0114] 脂环式烃和芳香族烃的碳原子数优选为6以上且18以下,更优选为6以上且12以下。

[0115] 作为烃系溶剂的具体例,可举出正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、正癸烷、异癸烷、正十二烷、异十二烷、十四烷、十六烷、十八烷、环己烷、甲基环己烷、环庚烷、甲基环庚烷、甲苯、二甲苯等。

[0116] 作为酯系溶剂,优选碳原子数4以上且10以下的酯,例如可举出乙酸乙酯、乙酸丁酯等。

[0117] 作为卤素系溶剂,例如可举出二氯甲烷、二氯乙烷、二氯苯等。

[0118] 上述有机溶剂可以分别单独使用,也可以混合使用2种以上。

[0119] 从能够容易地制备油包水型的纤维素乳液的观点出发,上述有机溶剂优选为烃系溶剂,更优选为链状脂肪族烃,进一步优选为选自正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、癸烷、异癸烷、十二烷、异十二烷、十四烷、十六烷和十八烷中的1种以上,更进一步优选为选自正辛烷、异辛烷、正癸烷、异癸烷、正十二烷和异十二烷中的1种以上。

[0120] 工序(II)中,从提高油包水型的纤维素乳液的乳化稳定性的观点出发,相对于纤维素水溶液100质量份,与纤维素水溶液混合的有机溶剂的量优选为80质量份以上,更优选为100质量份以上,进一步优选为120质量份以上,从容易地得到具有所期望的中值粒径的多孔纤维素粒子的观点出发,优选为1000质量份以下,更优选为800质量份以下,进一步优选为500质量份以下,更进一步优选为300质量份以下。并且,工序(II)中,相对于纤维素水溶液100质量份,与纤维素水溶液混合的有机溶剂的量优选为80质量份以上且1000质量份以下,更优选为100质量份以上且800质量份以下,进一步优选为120质量份以上且500质量份以下,更进一步优选为120质量份以上且300质量份以下。

[0121] 工序(II)中,从提高油包水型的纤维素乳液的乳化稳定性的观点出发,优选除了纤维素水溶液和有机溶剂以外进一步混合乳化剂。

[0122] 作为乳化剂,可举出非离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂等。其中,从提高油包水型的纤维素乳液的乳化性的观点出发,优选

非离子性表面活性剂。

[0123] 从提高油包水型的纤维素乳液的乳化稳定性的观点出发,用作乳化剂的非离子性表面活性剂的HLB(亲水性亲油性平衡;Hydrophile-Lipophile Balance)优选为1以上且10以下,更优选为1以上且8以下,进一步优选为1以上且6以下,更进一步优选为1以上且5以下,更进一步优选为1以上且4以下,更进一步优选为1以上且3以下。

[0124] 在此,HLB是表示在油-水系中表面活性剂相对于两液体的相对亲和力之比的指标,可以通过格里芬(Griffin)法(J. Soc. Cosm. Chem., 1954, 5:249-256)由下式求出。

[0125]
$$HLB = 20 \times [(\text{表面活性剂中所含的亲水基团的分子量}) / (\text{表面活性剂的分子量})]$$

[0126] 作为表面活性剂中所含的亲水基团,例如可举出羟基、亚乙基氧基。

[0127] 需要说明的是,2种以上的非离子性表面活性剂的HLB可以通过如下方式求出:对各非离子性表面活性剂的HLB分别乘以各非离子性表面活性剂的质量分率(即,各非离子性表面活性剂的质量除以非离子性表面活性剂的合计质量而得到的值),以合计的加权平均的形式求出。

[0128] 作为用作乳化剂的非离子性表面活性剂,例如可举出山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯氢化蓖麻油、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚醚改性硅酮等,它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0129] 关于山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯中的脂肪酸、以及聚氧乙烯烷基醚中的烷基的碳原子数,从使HLB优选为上述范围的观点出发,优选为12以上,更优选为16以上,进一步优选为18以上,另外,优选为24以下,更优选为22以下。

[0130] 作为山梨糖醇酐脂肪酸酯,可举出山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、山梨糖醇酐椰子油脂肪酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯等。

[0131] 作为聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯,可举出聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯等。

[0132] 作为聚氧乙烯烷基醚,可举出聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯硬脂基醚等。

[0133] 作为聚氧乙烯甘油脂肪酸酯,可举出单油酸聚氧乙烯甘油酯等。

[0134] 作为聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯,可举出四油酸聚氧乙烯山梨糖醇酐等。

[0135] 作为蔗糖脂肪酸酯,可举出蔗糖棕榈酸酯、蔗糖油酸酯、蔗糖硬脂酸酯、蔗糖芥酸酯、蔗糖山萘酸酯等。

[0136] 其中,从进一步提高油包水型的纤维素乳液的乳化稳定性的观点出发,作为用作乳化剂的非离子性表面活性剂,优选为选自山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、蔗糖脂肪酸酯和聚醚改性硅酮中的1种以上,更优选为蔗糖脂肪酸酯,进一步优选为选自蔗糖棕榈酸酯、蔗糖油酸酯、蔗糖硬脂酸酯、蔗糖芥酸酯和蔗糖山萘酸酯中的1种以上,更进一步优选为选自蔗糖芥酸酯和蔗糖山萘酸酯中的1种以上。

[0137] 工序(II)中,在进一步混合乳化剂的情况下,从进一步提高油包水型的纤维素乳液的乳化稳定性的观点出发,相对于上述有机溶剂100质量份,乳化剂的混合量优选为0.1

质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上,另外,优选为20质量份以下,更优选为10质量份以下,进一步优选为5.0质量份以下。并且,相对于有机溶剂100质量份,乳化剂的混合量优选为0.1质量份以上且20质量份以下,更优选为0.5质量份以上且10质量份以下,进一步优选为1.0质量份以上且5.0质量份以下。

[0138] 乳化剂可以添加到混合前的纤维素水溶液和有机溶剂中的任一者中,也可以在将纤维素水溶液与有机溶剂混合后添加。

[0139] 纤维素乳液的制备例如可以通过在纤维素水溶液中添加有机溶剂和乳化剂,使用均质混合器、高速乳化分散机等公知的混合机进行搅拌来进行。

[0140] 从进一步提高油包水型的纤维素乳液的乳化稳定性的观点出发,纤维素水溶液与有机溶剂混合时的温度优选为20℃以下,更优选为10℃以下,进一步优选为5℃以下。另外,从不进行冷冻地制备油包水型的纤维素乳液的观点出发,优选为-20℃以上,更优选为-10℃以上,进一步优选为-5℃以上。并且,纤维素水溶液与有机溶剂混合时的温度优选为-20℃以上且20℃以下,更优选为-10℃以上且10℃以下,进一步优选为-5℃以上且5℃以下。

[0141] 纤维素水溶液与有机溶剂混合时的搅拌速度根据制造规模、使用装置、纤维素乳液的粘度等适当选择,从控制乳化液滴直径、得到具有所期望的中值粒径的多孔纤维素粒子的观点出发,优选为1000rpm以上,更优选为3000rpm以上,进一步优选为5000rpm以上,更进一步优选为5500rpm以上,另外,优选为15000rpm以下,更优选为12000rpm以下,进一步优选为10000rpm以下,更进一步优选为8500rpm以下。并且,纤维素水溶液与有机溶剂混合时的搅拌速度优选为1000rpm以上且15000rpm以下,更优选为3000rpm以上且12000rpm以下,进一步优选为5000rpm以上且10000rpm以下,更进一步优选为5500rpm以上且8500rpm以下。

[0142] 纤维素水溶液与有机溶剂的混合时间根据制造规模、使用装置、纤维素乳液的粘度等适当选择。

[0143] <工序(III)>

[0144] 在工序(III)中,将工序(II)中得到的上述纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合而使粗纤维素粒子析出,得到包含粗纤维素粒子的悬浮液。

[0145] 不溶解纤维素的溶剂是没有纤维素的溶解能力的所谓的纤维素的非溶剂,并且是与上述碱水溶液和有机溶剂相容的溶剂。通过将该溶剂与纤维素乳液混合,使不溶解纤维素的溶剂流入纤维素内部,使纤维素内部的有机溶剂流出,形成相分离结构。由此,能够控制纤维素粒子内部的形态,在形成所期望的多孔结构的状态下使纤维素凝固,以粒子的形式析出。

[0146] 不溶解纤维素的溶剂优选为醇系溶剂,更优选为碳原子数4以下的醇。

[0147] 作为用作不溶解纤维素的溶剂的醇,可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、叔丁醇等,它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0148] 其中,作为不溶解纤维素的溶剂,从使粗纤维素粒子容易析出的观点和控制纤维素粒子内部的形态而得到具有所期望的物性的多孔纤维素粒子的观点出发,优选为选自乙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇和2-甲基-1-丙醇中的1种以上,更优选为乙醇。

[0149] 关于不溶解纤维素的溶剂的混合量,从使粗纤维素粒子容易析出的观点、控制纤维素粒子内部的形态而得到具有所期望的物性的多孔纤维素粒子观点、以及维持乳液的稳定性的观点出发,相对于纤维素乳液100质量份,优选为50质量份以上,更优选为100质量份

以上,进一步优选为200质量份以上,另外,优选为1000质量份以下,更优选为500质量份以下,进一步优选为400质量份以下。并且,相对于纤维素乳液100质量份,不溶解纤维素的溶剂的混合量优选为50质量份以上且1000质量份以下,更优选为100质量份以上且500质量份以下,进一步优选为200质量份以上且400质量份以下。

[0150] 在工序(III)中,从中和残留于粗纤维素粒子中的碱化合物的观点出发,优选进一步混合酸。

[0151] 作为酸,无机酸、有机酸均可,从在纤维素乳液和不溶解纤维素的溶剂中的溶解性的观点出发,优选为有机酸,更优选为碳原子数4以下的羧酸。

[0152] 作为碳原子数4以下的羧酸,可举出碳原子数4以下的单羧酸、二羧酸、羟基羧酸,例如可举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸。其中,从在纤维素乳液和不溶解纤维素的溶剂中的溶解性的观点出发,优选为选自乙酸、乳酸、苹果酸和琥珀酸中的1种以上,更优选为乙酸。

[0153] 在工序(III)中使用酸的情况下,从中和残留于粗纤维素粒子中的碱化合物的观点出发,相对于工序(I)中使用的碱化合物,酸的混合量优选为1.0当量以上,更优选为1.2当量以上,进一步优选为1.4当量以上,从经济性的观点出发,优选为3.0当量以下,更优选为2.0当量以下,进一步优选为1.8当量以下。并且,相对于工序(I)中使用的碱化合物,工序(III)中的酸的混合量优选为1.0当量以上且3.0当量以下,更优选为1.2当量以上且2.0当量以下,进一步优选为1.4当量以上且1.8当量以下。

[0154] 纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂的混合例如可以通过在不溶解纤维素的溶剂中添加纤维素乳液并使用公知的装置进行搅拌来进行。在不溶解纤维素的溶剂中添加纤维素乳液时,优选一边搅拌不溶解纤维素的溶剂一边添加纤维素乳液并进行混合,以使乳化液滴彼此不结合。

[0155] 纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合时的温度优选为0℃以上,更优选为5℃以上,进一步优选为15℃以上,另外,优选为50℃以下,更优选为40℃以下,进一步优选为30℃以下。并且,纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合时的温度优选为0℃以上且50℃以下,更优选为5℃以上且40℃以下,进一步优选为15℃以上且30℃以下。

[0156] 在工序(III)中混合酸的情况下,酸可以与纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂的混合同时混合,也可以在将纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合后混合。从高效地中和粗纤维素粒子(包含作为杂质的中和盐、上述乳化剂)中残留的碱化合物的观点出发,优选在将纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合后混合酸。

[0157] 纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合时的搅拌速度也依赖于制造规模、温度而适当设定,从使粗纤维素粒子充分析出的观点、以及控制纤维素粒子内部的形态而得到具有所期望的物性的多孔纤维素粒子的观点出发,优选为100rpm以上,更优选为200rpm以上,另外,优选为2000rpm以下,更优选为1500rpm以下,进一步优选为1000rpm以下,更进一步优选为800rpm以下。并且,纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合时的搅拌速度优选为100rpm以上且2000rpm以下,更优选为200rpm以上且1500rpm以下,进一步优选为200rpm以上且1000rpm以下,更进一步优选为200rpm以上且800rpm以下。

[0158] 纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合时的搅拌时间也依赖于制造规模、温度而适当设定,从使粗纤维素粒子充分析出的观点、以及控制纤维素粒子内部的形态而得到具

有所期望的物性的多孔纤维素粒子的观点出发,通常为0.2小时以上且12小时以下,优选为0.5小时以上且6小时以下。

[0159] <工序(IV)>

[0160] 在工序(IV)中,将工序(III)中得到的包含上述粗纤维素粒子的悬浮液进行固液分离后,对所得到的粗纤维素湿润粒子进行清洗处理,得到纯化纤维素湿润粒子。

[0161] 包含粗纤维素粒子的悬浮液的固液分离可以通过离心分离、过滤、倾析、或它们的组合来进行。

[0162] 接下来,为了从固液分离后得到的粗纤维素湿润粒子中除去工序(II)中使用的有机溶剂和乳化剂、工序(III)中产生的中和盐等杂质,对该粗纤维素湿润粒子进行清洗处理。粗纤维素湿润粒子的清洗处理可以使用水、有机溶剂、或它们的组合来进行。为了除去工序(II)中使用的有机溶剂和乳化剂等疏水性杂质,优选使用有机溶剂,为了除去中和盐等水溶性杂质,优选使用水。

[0163] 作为工序(IV)的粗纤维素湿润粒子的清洗处理中使用的有机溶剂,优选能够使工序(II)中使用的有机溶剂和乳化剂溶解、且容易干燥的溶剂,例如可举出丙酮、甲基异丁基酮等碳原子数6以下的酮系溶剂、以及乙醇、2-丙醇等碳原子数6以下的醇系溶剂。

[0164] 在进行基于减压干燥的干燥的情况下,在上述清洗处理后,从抑制所得到的多孔纤维素粒子在干燥时的收缩的观点出发,优选进一步使清洗处理后的纤维素粒子分散于分散介质中而进行分散介质置换。

[0165] 从抑制所得到的多孔纤维素粒子在干燥时的收缩的观点出发,分散介质置换中使用的分散介质优选为低表面张力的有机溶剂,优选25℃时的表面张力优选为20mN/m以下、更优选为18mN/m以下的有机溶剂。

[0166] 上述表面张力是在25℃下使用自动表面张力计(KRUSS公司制K100)测定的表面张力值。

[0167] 作为上述低表面张力的有机溶剂,例如除了戊烷、己烷、庚烷等碳原子数7以下的脂肪族烃以外,还可举出乙基甲基醚、二乙基醚等碳原子数4以下的醚系化合物,它们可以单独使用或组合使用2种以上。其中,从抑制所得到的多孔纤维素粒子在干燥时的收缩的观点出发,优选为戊烷。

[0168] 相对于上述清洗处理后的纤维素粒子100质量份,分散介质置换中使用的分散介质的量优选为100质量份以上,更优选为200质量份以上,另外,优选为2000质量份以下,更优选为1000质量份以下,进一步优选为600质量份以下。并且,相对于上述清洗处理后的纤维素粒子100质量份,分散介质置换中使用的分散介质的量优选为100质量份以上且2000质量份以下,更优选为200质量份以上且1000质量份以下,进一步优选为200质量份以上且600质量份以下。

[0169] 分散介质置换例如可以通过将上述清洗处理后的纤维素粒子添加到分散介质中,使用公知的装置进行搅拌来进行。清洗处理后的纤维素粒子与分散介质混合时的温度优选为0℃以上,更优选为5℃以上,进一步优选为15℃以上,另外,优选为50℃以下,更优选为40℃以下,进一步优选为30℃以下。并且,清洗处理后的纤维素粒子与分散介质混合时的温度优选为0℃以上且50℃以下,更优选为5℃以上且40℃以下,进一步优选为15℃以上且30℃以下。

[0170] 清洗处理后的纤维素粒子与分散介质混合时的搅拌速度也依赖于制造规模、温度而适当设定,从使纤维素粒子充分分散的观点出发,优选为100rpm以上,更优选为200rpm以上,另外,优选为2000rpm以下,更优选为1500rpm以下,进一步优选为1000rpm以下,更进一步优选为800rpm以下。并且,清洗处理后的纤维素粒子与分散介质混合时的搅拌速度优选为100rpm以上且2000rpm以下,更优选为200rpm以上且1500rpm以下,进一步优选为200rpm以上且1000rpm以下,更进一步优选为200rpm以上且800rpm以下。

[0171] 清洗处理后的纤维素粒子与分散介质混合时的搅拌时间也依赖于制造规模、温度而适当设定,通常为0.2小时以上且12小时以下,优选为0.5小时以上且6小时以下。

[0172] 通过进行上述分散介质置换,能够得到包含纯化纤维素粒子的悬浮液。通过与上述同样的方法将该悬浮液固液分离,能够回收纯化纤维素湿润粒子。

[0173] <工序(V)>

[0174] 在工序(V)中,对工序(IV)中得到的上述纯化纤维素湿润粒子进行干燥处理,得到干燥状态的多孔纤维素粒子。

[0175] 作为纯化纤维素湿润粒子的干燥方法,从抑制粒子在干燥时的收缩、维持多孔结构的观点出发,优选使用冷冻干燥法。另外,在工序(IV)中进行分散介质置换的情况下,也可以通过减压干燥、利用超临界二氧化碳的干燥等进行干燥处理。

[0176] 冷冻干燥优选在使纯化纤维素湿润粒子预冷冻后进行1次干燥和2次干燥。

[0177] 预冷冻优选在常压下、-200℃以上且-50℃以下的温度下进行急速冷冻。并且,优选在0.1Pa以上且100Pa以下的真空下且-20℃以上且-5℃以下的温度下进行使预冷冻物中的冰升华的1次干燥,接着,优选在0.1Pa以上且100Pa以下的真空下且升温至20℃以上且40℃以下的温度来进行2次干燥。

[0178] [化妆品]

[0179] 本发明还提供一种化妆品,其包含上述多孔纤维素粒子。

[0180] 本发明的化妆品通过包含上述多孔纤维素粒子,能够赋予良好的触感。此外,多孔纤维素粒子的功能性物质的内包性和粒子的崩解性也优异,因此包含该多孔纤维素粒子的化妆品能够通过涂布动作将功能性物质缓释至对象物。

[0181] 从有效发挥上述效果的观点出发,本发明的化妆品优选为皮肤用化妆品,作为该皮肤用化妆品,可举出粉底、底妆、防晒霜、乳液、化妆水等。

[0182] 化妆品中的多孔纤维素粒子的含量只要是能够表现出所期望的性能的量即可,可以根据化妆品的种类、形态等适当选择,通常在化妆品中为0.01质量%以上且80质量%以下的范围。

[0183] <用途>

[0184] 本发明的多孔纤维素粒子也可以配合或用于化妆品以外的用途、例如盥洗用品、口腔护理用品、准药品、医药品、居家用品、农业制品等。

[0185] 另外,本发明的多孔纤维素粒子由来自天然植物的纤维素构成,因此对环境友好,也可以适合作为微塑料的替代材料。

[0186] 除了上述实施方式以外,本发明还公开以下内容。

[0187] <1>

[0188] 一种多孔纤维素粒子,其压缩弹性模量为50MPa以下,

[0189] 比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $500\text{m}^2/\text{g}$,

[0190] 细孔容量为 $1.5\text{mL}/\text{g}$ 以上。

[0191] <2>

[0192] 根据<1>的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的压缩弹性模量优选为 40MPa 以下,更优选为 30MPa 以下,进一步优选为 20MPa 以下,更进一步优选为 10MPa 以下,更进一步优选为 7.0MPa 以下,更进一步优选为 6.0MPa 以下,更进一步优选为 5.0MPa 以下,更进一步优选为 5.3MPa 以下,更进一步优选为 5.2MPa 以下。

[0193] <3>

[0194] 根据<1>或<2>的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的压缩弹性模量优选为 1.0MPa 以上,更优选为 2.0MPa 以上,更进一步优选为 3.0MPa 以上,更进一步优选为 4.0MPa 以上,更进一步优选为 4.9MPa 以上。

[0195] <4>

[0196] 根据<1>~<3>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的通过干式法测定的中值粒径为 $75\mu\text{m}$ 以下。

[0197] <5>

[0198] 根据<1>~<4>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的通过干式法测定的中值粒径(D_{50})优选为 $75\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $70\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $65\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $55\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $40\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0199] <6>

[0200] 根据<1>~<5>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的通过干式法测定的中值粒径(D_{50})优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $15\mu\text{m}$ 以上。

[0201] <7>

[0202] 根据<1>~<6>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的比表面积优选为 $110\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更进一步优选为 $135\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更进一步优选为 $140\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更进一步优选为 $144\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0203] <8>

[0204] 根据<1>~<7>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的比表面积优选为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0205] <9>

[0206] 根据<1>~<8>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的细孔容量优选为 $2.0\text{mL}/\text{g}$ 以上,更优选为 $2.5\text{mL}/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $3.0\text{mL}/\text{g}$ 以上,更进一步优选为 $3.5\text{mL}/\text{g}$ 以上,更进一步优选为 $4.0\text{mL}/\text{g}$ 以上。

[0207] <10>

[0208] 根据<1>~<9>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的细孔容量优选为 $8.0\text{mL}/\text{g}$ 以下,更优选为 $7.0\text{mL}/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $6.0\text{mL}/\text{g}$ 以下,更进一步优选为 $5.0\text{mL}/\text{g}$ 以下。

[0209] <11>

[0210] 根据<1>~<10>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的球

形度优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上。

[0211] <12>

[0212] 根据<1>~<11>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的表面细孔径优选为50nm以上,更优选为100nm以上,进一步优选为200nm以上。

[0213] <13>

[0214] 根据<1>~<12>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子的表面细孔径优选为800nm以下,更优选为600nm以下,进一步优选为500nm以下。

[0215] <14>

[0216] 根据<1>~<13>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子是未经化学修饰的多孔纤维素粒子。

[0217] <15>

[0218] 根据<1>~<14>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子为非交联粒子。

[0219] <16>

[0220] 根据<1>~<15>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,构成上述多孔纤维素粒子的纤维素包含纤维素II型的结晶性纤维素或非晶性纤维素。

[0221] <17>

[0222] 根据<1>~<16>中任一项的多孔纤维素粒子,其中,上述多孔纤维素粒子中的纤维素的含量优选为95质量%以上,更优选为99质量%以上,进一步优选实质上为100质量%。

[0223] <18>

[0224] 一种化妆品,其包含<1>~<17>中任一项的多孔纤维素粒子。

[0225] <19>

[0226] 根据<1>~<17>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其依次具有下述工序(I)~工序(V)。

[0227] 工序(I):将原料纤维素与碱水溶液混合而制备纤维素水溶液的工序

[0228] 工序(II):将上述纤维素水溶液与有机溶剂混合而制备纤维素乳液制备工序

[0229] 工序(III):将上述纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合而使粗纤维素粒子析出,得到包含粗纤维素粒子的悬浮液的工序

[0230] 工序(IV):将上述包含粗纤维素粒子的悬浮液进行固液分离后,对所得到的粗纤维素湿润粒子进行清洗处理,得到纯化纤维素湿润粒子的工序

[0231] 工序(V):对上述纯化纤维素湿润粒子进行干燥处理的工序

[0232] <20>

[0233] 根据<19>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中使用的原料纤维素优选为未经化学修饰的化学上纯的纤维素,更优选为木材或纸浆。

[0234] <21>

[0235] 根据<19>或<20>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中使用的原料纤维素的形状为粉末状、片状、或棉状,优选为粉末状。

[0236] <22>

[0237] 根据<19>~<21>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)

中使用的原料纤维素的聚合度优选为10以上,更优选为50以上,进一步优选为100以上,更进一步优选为150以上,优选为1000以下,更优选为500以下,进一步优选为300以下。

[0238] <23>

[0239] 根据<19>~<22>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中使用的原料纤维素优选为结晶性纤维素,更优选为纤维素I型的结晶性纤维素。

[0240] <24>

[0241] 根据<19>~<23>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中使用的原料纤维素为粉末状,该原料纤维素的中值粒径优选为10 μm 以上,更优选为20 μm 以上,并且,优选为500 μm 以下,更优选为300 μm 以下,进一步优选为200 μm 以下,更进一步优选为150 μm 以下。

[0242] <25>

[0243] 根据<19>~<24>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中,上述碱水溶液中使用的碱化合物优选为碱金属氢氧化物,更优选为选自氢氧化钠和氢氧化钾中的1种以上,进一步优选为氢氧化钠。

[0244] <26>

[0245] 根据<19>~<25>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中使用的碱水溶液中的碱化合物浓度优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,另外,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。

[0246] <27>

[0247] 根据<19>~<26>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中,不同浓度的碱水溶液分多次与原料纤维素混合。

[0248] <28>

[0249] 根据<19>~<27>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中,将原料纤维素与碱化合物浓度为1质量%以上且10质量%以下的碱水溶液A混合后,添加碱化合物浓度超过10质量%且为40质量%以下的碱水溶液B进行混合,制备纤维素水溶液。

[0250] <29>

[0251] 根据<28>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述碱水溶液A中的碱化合物浓度更优选为2质量%以上且8质量%以下,进一步优选为2质量%以上且5质量%以下。

[0252] <30>

[0253] 根据<28>或<29>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述碱水溶液B中的碱化合物浓度更优选为15质量%以上且30质量%以下,进一步优选为20质量%以上且25质量%以下。

[0254] <31>

[0255] 根据<28>~<30>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述碱水溶液A相对于上述碱水溶液B的质量比(A/B)优选为1以上且10以下,更优选为2以上且8以下,进一步优选为3以上且6以下。

[0256] <32>

[0257] 根据<19>~<31>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)

中,原料纤维素与碱水溶液混合时的温度优选为10℃以下,更优选为5℃以下,进一步优选为0℃以下,另外,优选为-20℃以上,更优选为-10℃以上,进一步优选为-5℃以上。

[0258] <33>

[0259] 根据<28>~<30>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中,在上述碱水溶液A中添加原料纤维素并进行搅拌混合,接下来,将混合物的温度调整为优选10℃以下、更优选5℃以下、进一步优选0℃以下,另外,优选-20℃以上、更优选-10℃以上、进一步优选-5℃以上之后,添加上述碱水溶液B并进行混合。

[0260] <34>

[0261] 根据<19>~<33>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中得到的纤维素水溶液的纤维素浓度为1质量%以上且8质量%以下。

[0262] <35>

[0263] 根据<19>~<34>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(I)中得到的纤维素水溶液中的碱化合物浓度优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上,更进一步优选为3质量%以上,更进一步优选为5质量%以上,另外,优选为15质量%以下,更优选为12质量%以下,进一步优选为10质量%以下。

[0264] <36>

[0265] 根据<19>~<35>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(II)中使用的有机溶剂为烃系溶剂,更优选为链状脂肪族烃,进一步优选为选自正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、癸烷、异癸烷、十二烷、异十二烷、十四烷、十六烷和十八烷中的1种以上,更进一步优选为选自正辛烷、异辛烷、正癸烷、异癸烷、正十二烷和异十二烷中的1种以上。

[0266] <37>

[0267] 根据<19>~<36>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(II)中,进一步混合乳化剂。

[0268] <38>

[0269] 根据<37>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述乳化剂为非离子性表面活性剂,优选为选自山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、蔗糖脂肪酸酯和聚醚改性硅酮中的1种以上,更优选为蔗糖脂肪酸酯,进一步优选为选自蔗糖棕榈酸酯、蔗糖油酸酯、蔗糖硬脂酸酯、蔗糖芥酸酯和蔗糖山萘酸酯中的1种以上,更进一步优选为选自蔗糖芥酸酯和蔗糖山萘酸酯中的1种以上。

[0270] <39>

[0271] 根据<38>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述用作乳化剂的非离子性表面活性剂的HLB优选为1以上且10以下,更优选为1以上且8以下,进一步优选为1以上且6以下,更进一步优选为1以上且5以下,更进一步优选为1以上且4以下,更进一步优选为1以上且3以下。

[0272] <40>

[0273] 根据<37>~<39>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,相对于上述有机溶剂100质量份,上述工序(II)中混合的乳化剂的混合量优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上,另外,优选为20质量份以下,更优选为

10质量份以下,进一步优选为5.0质量份以下。

[0274] <41>

[0275] 根据<19>~<40>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(II)中,纤维素水溶液与有机溶剂混合时的温度优选为20℃以下,更优选为10℃以下,进一步优选为5℃以下,另外,优选为-20℃以上,更优选为-10℃以上,进一步优选为-5℃以上。

[0276] <42>

[0277] 根据<19>~<41>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(II)中,纤维素水溶液与有机溶剂混合时的搅拌速度优选为1000rpm以上,更优选为3000rpm以上,进一步优选为5000rpm以上,更进一步优选为5500rpm以上,另外,优选为15000rpm以下,更优选为12000rpm以下,进一步优选为10000rpm以下,更进一步优选为8500rpm以下。

[0278] <43>

[0279] 根据<19>~<42>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(III)中使用的不溶解纤维素的溶剂为碳原子数4以下的醇。

[0280] <44>

[0281] 根据<19>~<43>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(III)中使用的不溶解纤维素的溶剂优选为选自乙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇和2-甲基-1-丙醇中的1种以上,更优选为乙醇。

[0282] <45>

[0283] 根据<19>~<44>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,相对于纤维素乳液100质量份,上述工序(III)中使用的不溶解纤维素的溶剂的混合量优选为50质量份以上,更优选为100质量份以上,进一步优选为200质量份以上,另外,优选为1000质量份以下,更优选为500质量份以下,进一步优选为400质量份以下。

[0284] <46>

[0285] 根据<19>~<45>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,在上述工序(III)中,进一步混合酸。

[0286] <47>

[0287] 根据<46>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(III)中混合的酸优选为有机酸,更优选为碳原子数4以下的羧酸。

[0288] <48>

[0289] 根据<46>或<47>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,相对于上述工序(I)中使用的碱化合物,上述工序(III)中混合的酸的混合量优选为1.0当量以上,更优选为1.2当量以上,进一步优选为1.4当量以上,并且,优选为3.0当量以下,更优选为2.0当量以下,进一步优选为1.8当量以下。

[0290] <49>

[0291] 根据<46>~<48>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,在上述工序(III)中,将纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合后混合酸。

[0292] <50>

[0293] 根据<19>~<49>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,在上述工序

(III)中,纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合时的温度优选为0℃以上,更优选为5℃以上,进一步优选为15℃以上,另外,优选为50℃以下,更优选为40℃以下,进一步优选为30℃以下。

[0294] <51>

[0295] 根据<19>~<50>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,在上述工序(III)中,纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合时的搅拌速度优选为100rpm以上,更优选为200rpm以上,另外,优选为2000rpm以下,更优选为1500rpm以下,进一步优选为1000rpm以下,更进一步优选为800rpm以下。

[0296] <52>

[0297] 根据<19>~<51>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,在上述工序(III)中,纤维素乳液与不溶解纤维素的溶剂混合时的搅拌时间为0.2小时以上且12小时以下,优选为0.5小时以上且6小时以下。

[0298] <53>

[0299] 根据<19>~<52>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(IV)中,通过离心分离、过滤、倾析、或它们的组合进行上述工序(III)中得到的包含上述粗纤维素粒子的悬浮液的固液分离。

[0300] <54>

[0301] 根据<19>~<53>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(IV)中,使用水、有机溶剂、或它们的组合进行上述固液分离后得到的粗纤维素湿润粒子的清洗处理。

[0302] <55>

[0303] 根据<54>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述有机溶剂为碳原子数6以下的酮系溶剂或碳原子数6以下的醇系溶剂,优选为丙酮、甲基异丁基酮、乙醇或2-丙醇。

[0304] <56>

[0305] 根据<19>~<55>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(IV)中,使上述清洗处理后得到的纤维素粒子分散于分散介质而进行分散介质置换,进一步进行减压干燥。

[0306] <57>

[0307] 根据<56>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(IV)中,上述分散介质置换中使用的分散介质是25℃时的表面张力优选为20mN/m以下、更优选为18mN/m以下的有机溶剂,优选为戊烷。

[0308] <58>

[0309] 根据<56>或<57>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(IV)中,相对于上述清洗处理后的纤维素粒子100质量份,上述分散介质置换中使用的分散介质的量优选为100质量份以上,更优选为200质量份以上,另外,优选为2000质量份以下,更优选为1000质量份以下,进一步优选为600质量份以下。

[0310] <59>

[0311] 根据<56>~<58>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(IV)中,上述清洗处理后的纤维素粒子与上述分散介质混合时的温度优选为0℃以上,更优

选为5°C以上,进一步优选为15°C以上,另外,优选为50°C以下,更优选为40°C以下,进一步优选为30°C以下。

[0312] <60>

[0313] 根据<56>~<59>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(IV)中,上述清洗处理后的纤维素粒子与上述分散介质混合时的搅拌速度优选为100rpm以上,更优选为200rpm以上,另外,优选为2000rpm以下,更优选为1500rpm以下,进一步优选为1000rpm以下,更进一步优选为800rpm以下。

[0314] <61>

[0315] 根据<56>~<60>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(IV)中,对进行上述分散介质置换而得到的悬浮液进行固液分离,回收纯化纤维素湿润粒子。

[0316] <62>

[0317] 根据<19>~<61>中任一项的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述工序(V)中,上述干燥处理的方法为冷冻干燥法。

[0318] <63>

[0319] 根据<62>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,上述冷冻干燥法是使上述纯化纤维素湿润粒子预冷冻后进行1次干燥和2次干燥的方法。

[0320] <64>

[0321] 根据<63>的多孔纤维素粒子的制造方法,其中,在上述预冷冻中,在常压下、-200°C以上且-50°C以下的温度下进行急速冷冻,优选在0.1Pa以上且100Pa以下的真空下、且-20°C以上且-5°C以下的温度下进行使预冷冻物中的冰升华的1次干燥,接着在0.1Pa以上且100Pa以下的真空下、且升温至20°C以上且40°C以下的温度来进行2次干燥。

[0322] 实施例

[0323] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明不受这些实施例任何限定。

[0324] 各种测定和评价方法如下所述。

[0325] <X射线衍射强度>

[0326] X射线衍射强度使用X射线衍射装置(株式会社Rigaku制“MiniFlex-II”)以下的条件下进行测定。

[0327] 测定条件如下所述。

[0328] X射线源:Cu/K α -radiation

[0329] 测定范围:2 θ =5~50°

[0330] 测定用样品压缩成面积320mm²×厚度1mm的粒料状而制作。X射线的扫描速度以5°/min进行测定。

[0331] 纤维素II型结晶在衍射角2 θ =20.0°处出现对应于110面的峰(I_{20.0})。纤维素II型结晶度(X[%])使用反映非晶部分的2 θ =15.0°的峰强度(I_{15.0}),通过下述式求出。

[0332]
$$X = [(I_{20.0} - I_{15.0}) / I_{20.0}] \times 100$$

[0333] <压缩弹性模量>

[0334] 纤维素粒子的压缩弹性模量使用微小压缩试验机(株式会社岛津制作所制“MCT-510”)进行测定。具体而言,将纤维素粒子配置于上述装置附带的测定台,测定直径d。使压

头 ($\Phi 50\mu\text{m}$) 以恒定的加载速率 (mN/sec) 下降,对粒子进行压缩直到达到规定的试验力 (0.98mN)。压缩应力根据粒径 $d(\mu\text{m})$ 和试验力 $P(\text{mN})$,使用下述式算出。

[0335] 压缩应力 (MPa) $= 2.48 \times P(\text{mN}) / (\pi \times (d(\mu\text{m}))^2)$

[0336] 另外,压缩应变根据变位 $x(\mu\text{m})$ 和粒径 $d(\mu\text{m})$,使用下述式算出。

[0337] 压缩应变 (%) $= x(\mu\text{m}) / d(\mu\text{m}) \times 100$

[0338] 根据算出的压缩应力和压缩应变制作应力-应变曲线,根据其弹性区域 (0-10%) 的斜率算出压缩弹性模量。测定实施7次,将除去最大值和最小值的5次平均值作为试验结果。

[0339] <中值粒径>

[0340] 纤维素粒子的中值粒径 (D_{50}) 使用激光散射法粒度分布测定机 (Beckman Coulter 株式会社制“LS 13 320”) 进行测定。具体而言,在测定池中称取干燥后纤维素粒子 50mg ,使用旋风干燥粉体样品模块 (日文:トルネードドライパウダーモジュール) 进行测定,求出粒径的体积分布中达到50%的粒径。测定时,纤维素的折射率输入实测值 1.469 。

[0341] <比表面积>

[0342] 纤维素粒子的比表面积通过以下方法测定。使用水银孔率计 (株式会社岛津制作所制“Auto PoreIV 9500”),通过压汞法对纤维素粒子压入水银,求出纤维素粒子内部的微细表面和粒子表面的表面积的合计值 $X(\text{m}^2)$ 。具体而言,将纤维素粒子约 0.05g 加入到水银孔率计的样品池内,在测定压力 $0.01\text{MPa} \sim 210\text{MPa}$ 的范围内实施基于压汞法的测定,求出上述 $X(\text{m}^2)$ 的值。将用作测定试样的纤维素粒子的质量设为 $Y(\text{g})$,将 $X(\text{m}^2) / Y(\text{g})$ 的值设为纤维素粒子的比表面积。

[0343] <细孔容量>

[0344] 纤维素粒子的细孔容量通过以下方法测定。使用水银孔率计 (株式会社岛津制作所制“Auto PoreIV 9500”),通过压汞法对纤维素粒子压入水银,求出侵入纤维素粒子内的细孔和纤维素粒子间的间隙的水银的体积的合计值 $Z(\text{mL})$ 。具体而言,将纤维素粒子约 0.05g 加入到水银孔率计的样品池内,在测定压力 $0.01\text{MPa} \sim 210\text{MPa}$ 的范围内实施基于压汞法的测定,求出上述 $Z(\text{mL})$ 的值。将用作测定试样的纤维素粒子的质量设为 $Y(\text{g})$,将 $Z(\text{mL}) / Y(\text{g})$ 的值设为纤维素粒子的细孔容量。

[0345] <表面细孔径>

[0346] 纤维素粒子的表面细孔径通过以下方法测定。使用水银孔率计 (株式会社岛津制作所制“Auto PoreIV 9500”),通过压汞法对纤维素粒子压入汞,求出纤维素粒子内的细孔分布。具体而言,首先,将纤维素粒子约 0.05g 加入到水银孔率计的样品池内,在测定压力 $0.01\text{MPa} \sim 210\text{MPa}$ 的范围内实施基于压汞法的测定,通过与上述同样的方法求出纤维素粒子的细孔容量: $Z(\text{mL}) / Y(\text{g})$ 。将横轴设为细孔径 (nm),将纵轴设为细孔容量 (mL/g) 进行绘图,得到累积细孔分布曲线。接下来,将用细孔径对上述 (累积) 细孔容量进行微分而得到的值、即各细孔径下的细孔容量的增加量作为微分细孔容量 (mL/g)。将横轴设为细孔径 (nm),将纵轴设为微分细孔容量 (mL/g) 进行绘图,得到细孔分布曲线。在所得到的细孔分布曲线中,将细孔径 1000nm 以下的区域中的细孔径的最频值作为粒子的表面细孔径。

[0347] <球形度>

[0348] 纤维素粒子的球形度通过动态图像解析装置 (MICROTRAC MRB公司制CAMSIZER X2) 进行测定。具体而言,将干燥后的纤维素粒子 20mg 投入到装置进料器中,以空气分散压

30kPa使粒子分散。将该分散液加入到上述动态图像解析装置中而获得图像。根据下述式由图像算出一个粒子的球形度(%)。将所得到的约5000个图像的平均值作为球形度。

[0349] 球形度(%) = $4\pi \times \text{粒子的面积}(\text{m}^2) / (\text{粒子的外周}(\text{m}))^2 \times 100$

[0350] <触感>

[0351] 在专业评价人员的右臂前臂部4cm×5cm的范围内涂布纤维素粒子约5mg,使其成为0.25mg/cm²,通过感官评价,按照下述基准对此时的柔软度和粗糙感的少度进行评价。

[0352] 5:非常柔软且光滑,4:柔软且光滑,3:无硬・粗糙感,2:硬且有粗糙感,1:非常硬且有粗糙感

[0353] <功能性物质(尼罗红)的内包率>

[0354] 称量纤维素粒子约50mg,与将作为功能性物质的尼罗红(东京化成工业株式会社制)约50mg溶解于乙醇20mL而成的溶液混合。将其整夜搅拌后,在60℃下真空干燥,蒸馏除去乙醇,得到包含纤维素粒子和尼罗红的复合化粒子。取出所得到的复合化粒子,使用50mL的邻二甲苯,提取内包于粒子中的尼罗红。通过紫外可见吸收测定对尼罗红的提取量进行定量,根据下述式算出内包率。

[0355] 内包率(%) = (提取到的尼罗红的量(mg)) / (所使用的尼罗红的量(mg)) × 100

[0356] 按照下述基准对上述内包率进行评分。

[0357] 5:80%以上,4:60%以上且小于80%,3:40%以上且小于60%,2:20%以上且小于40%,1:小于20%

[0358] <基于摩擦的崩解性>

[0359] 称取纤维素粒子约20mg,载置于人工皮革(Laforet S2923,5cm×4cm)上。使用表面性试验机(新东科学株式会社制“TriboGear TYPE14”)施加相当于涂布动作的200g的垂直载荷,以移动距离:50mm、移动速度:2000mm/min进行20次往复的摩擦。利用扫描型电子显微镜(SEM,日本电子株式会社制“JSM-IT-500HR”),在加速电压5.0kV、观察倍率500倍的条件下观察残留于人工皮革表面的纤维素粒子。算出观察图像中的20个纤维素粒子中因摩擦而扁平化(崩解)的粒子的比例作为崩解率,按照下述基准进行评分。

[0360] 5:80%以上,4:60%以上且小于80%,3:40%以上且小于60%,2:20%以上且小于40%,1:小于20%

[0361] 实施例1(多孔纤维素粒子的制造和评价)

[0362] (工序(I))

[0363] 作为原料纤维素,使用纤维素I型的结晶性纤维素粉末(旭化成株式会社制“Avicel PH-101,聚合度:170,中值粒径:50μm,水分量6%)。

[0364] 在稀NaOH水溶液(NaOH浓度:4.2质量%) 189.4g中添加上述纤维素粉末10.6g,冷却至-2℃。然后,一边保持-2℃,一边加入浓NaOH水溶液(NaOH浓度:22质量%) 50g并搅拌1小时,使原料纤维素溶解,得到了纤维素水溶液。

[0365] 所得到的纤维素水溶液中的纤维素浓度为4质量%,NaOH浓度为7.6质量%。

[0366] (工序(II))

[0367] 在上述纤维素水溶液中添加异十二烷350g和作为乳化剂的蔗糖芥酸酯(Mitsubishi Chemical株式会社制“RYOTO Sugar Ester ER-290”,HLB:2,单酯含量:约2%) 3.5g。使用均质混合器(PRIMIX株式会社制“MARK II 2.5型”),在5℃、7000rpm下搅拌5分

钟,使其乳化,得到了纤维素的油包水型乳液。利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置(株式会社堀场制作所制“LA-960V2”)进行了测定,结果乳液中的乳化液滴直径为10~80 μm 。

[0368] (工序(III))

[0369] 将上述工序(II)中得到的乳液的总量添加到作为不溶解纤维素的溶剂的醇(乙醇)1500g中,使用搅拌叶片,以400rpm在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下搅拌1小时,使粗纤维素粒子析出。接下来,添加乙酸42.8g(相对于NaOH为1.5当量)进行中和,得到了包含粗纤维素粒子的悬浮液。

[0370] (工序(IV))

[0371] 使用滤纸(Millipore制“OMNIPORE DISC PTFE PHILIC 1.0 μm 90MM WH PLN 25/PK”,网眼1 μm)对上述工序(III)中得到的悬浮液进行减压过滤(700hPa),进行固液分离。对于回收的湿润粒子,加入丙酮(相对于纤维素湿润粒子100质量份为300质量份),在室温下搅拌1小时后,再次进行固液分离。将该操作重复2次。接下来,加入水(相对于纤维素湿润粒子100质量份为300质量份),在室温下搅拌1小时后,再次进行固液分离。将该操作重复2次。上述清洗工序后,将所得到的悬浮液再次进行固液分离,回收纯化纤维素的湿润粒子。

[0372] (工序(V))

[0373] 将上述工序(IV)中回收的纯化纤维素的湿润粒子在-72 $^{\circ}\text{C}$ 的干冰·乙醇浴下急速冷冻后,在100Pa以下的真空下冷冻干燥,得到了经纯化的多孔纤维素的干燥粒子。

[0374] 对于所得到的多孔纤维素粒子,利用上述方法进行评价。将结果示于表1。

[0375] 实施例2~3、5~6

[0376] 在实施例1中,将上述工序(I)~(V)的条件如表1中记载的那样进行变更,除此以外,通过与实施例1同样的方法制造多孔纤维素粒子,进行评价。将结果示于表1。

[0377] 实施例4

[0378] 与实施例1同样地进行工序(I)~(IV)后,进一步进行以下的操作,制造多孔纤维素粒子,进行评价。将结果示于表1。

[0379] 在上述工序(IV)中回收的纯化纤维素的湿润粒子中加入戊烷(相对于纤维素湿润粒子为300质量份),使用搅拌叶片,以400rpm在室温下搅拌1小时后,再次通过与上述同样的方法进行固液分离。将该操作重复2次。上述操作后,将所得到的纯化纤维素的湿润粒子在50kPa以下的真空下减压干燥整夜,得到了经纯化的多孔纤维素的干燥粒子。

[0380] 比较例1~3

[0381] 作为纤维素粒子,使用表1中记载的市售的纤维素粒子进行评价。将结果示于表1。

[0382] [表1]

[0383]

表 1

		实施例						比较例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
工序(I)	纤维素浓度 (质量%)	4	8	4	4	4	4	JNC(株)制 "Cellulflow C25" BEADS USF" 大东化成 工业(株)制 "CELLULO BEADS D5"		
	均质混合器转速 (rpm)	7000	12000	3000	10000	7000	2000			
工序(II)	分散剂·分散介质	ER-290 异十二烷	ER-290 异十二烷	ER-290 异十二烷	ER-290 异十二烷	ER-290 异十二烷	ER-290 异十二烷			
	乳化时间 (分钟)	5	7	3	6	5	3			
工序(III)	乳化温度 (°C)	5	5	5	5	5	5			
	非溶剂	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇			
工序(IV)	非溶剂量 (相对于纤维素乳液100质量份)	300	300	300	300	300	300			
	清洗溶剂	①丙酮 ②水	①丙酮 ②水	①丙酮 ②水	①丙酮 ②水	①丙酮 ②水	①丙酮 ②水			
工序(V)	干燥方法	冷冻干燥	冷冻干燥	冷冻干燥	减压	冷冻干燥	冷冻干燥			
	溶剂	-	-	-	戊烷	-	-			
粒子的物性	压缩弹性模量 (MPa)	5.0	48	5.1	2.8	4.8	5.4	48	30	180
	中值粒径 (pm)	20	21	50	20	9	60	9	5	5
	比表面积 (m2/g)	145	140	139	102	132	140	72	110	10
	细孔容量 (mL/g)	4.5	3.6	3.4	3.5	1.6	3.6	1.2	1.3	0.5
	表面细孔径 (nm)	400	100	300	200	300	300	30	<10	<10
	球形度 (%)	84	89	83	85	83	83	85	82	88
粒子的形态		多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	实心
评价结果	触感	5	3	4	5	5	3	2	3	2
	功能性物质的内包率	5	5	5	4	3	5	2	3	1
	基于摩擦的崩解性	5	3	5	5	4	5	1	1	1

[0384] 根据表1可知,本实施例的多孔纤维素粒子涂布于皮肤时的触感良好,功能性物质的内包性和进行涂布动作时的粒子的崩解性也优异。与此相对,比较例的纤维素粒子成为上述中的任一性能差的结果。

[0385] 图1~3分别是实施例中使用的原料纤维素(纤维素I型结晶)、实施例1中得到的多孔纤维素粒子(纤维素II型结晶)和实施例4中得到的多孔纤维素粒子(非晶性)的X射线衍射图谱。根据图2,在衍射角 $2\theta=12.5^\circ$ 处显示来自(11-0)面的衍射峰、在 $2\theta=20.0^\circ$ 处显示来自(110)面的衍射峰,因此实施例1中得到的多孔纤维素粒子能够归属于纤维素II型结晶。另外,在图3中显示出宽峰,因此实施例4中得到的多孔纤维素粒子能够归属于非晶性纤维素。

[0386] 产业上的可利用性

[0387] 根据本发明,能够提供一种多孔纤维素粒子,其在配合于化妆品时能够赋予柔软的触感,涂布时的粗涩感少,功能性物质的内包性和粒子的崩解性也优异。

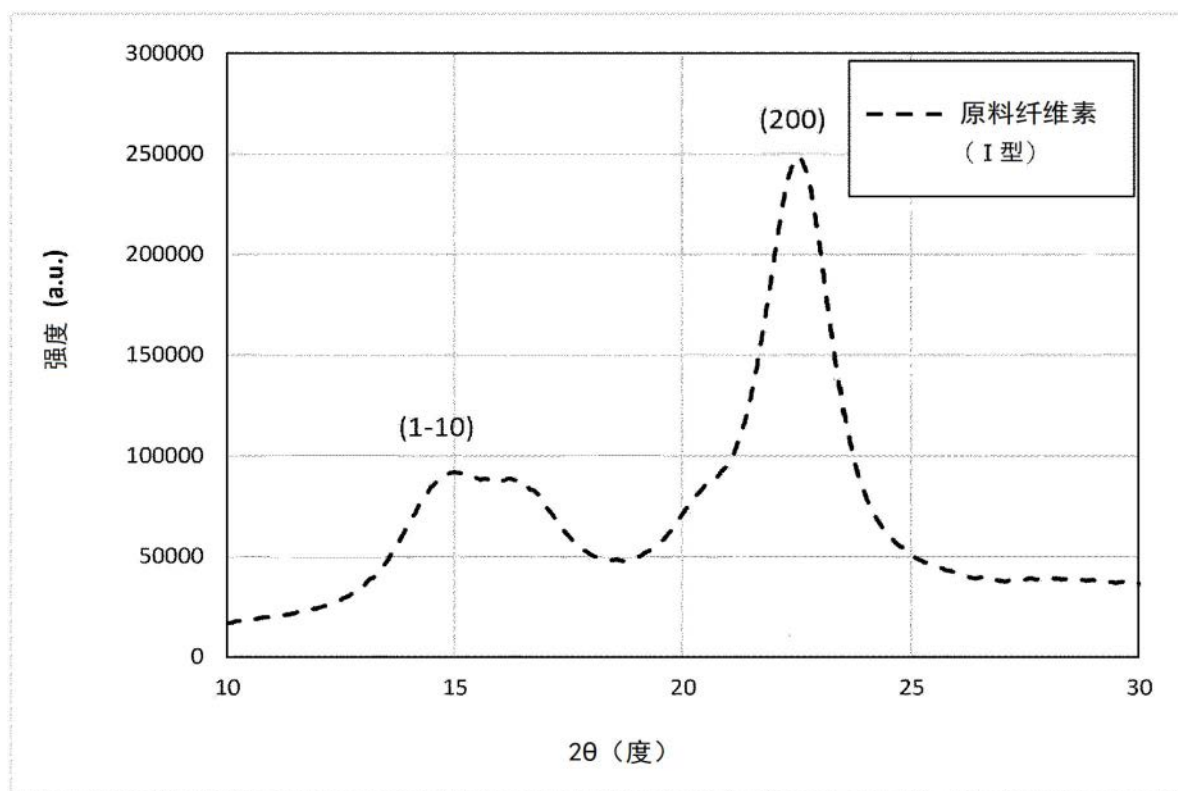


图1

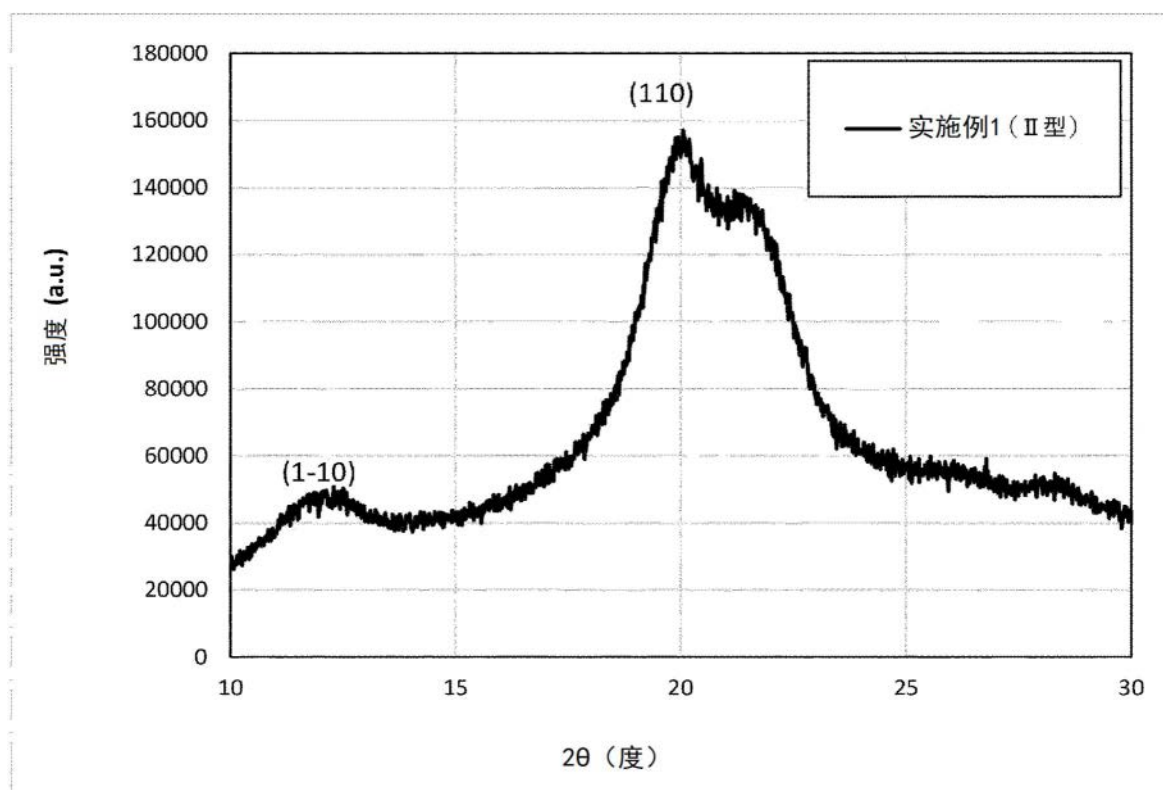


图2

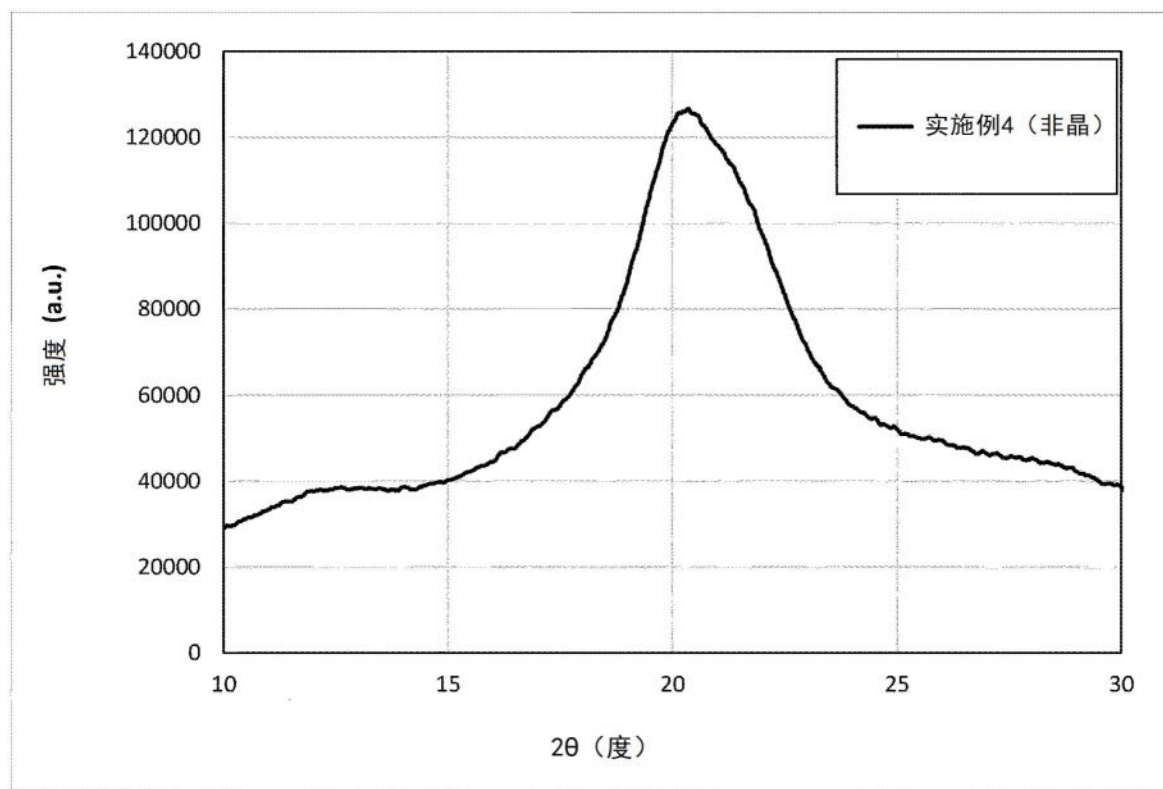


图3