

球状無機塩粒子

(2012年～現在)

海洋マイクロプラスチックの課題解決のため、化粧品業界では感触向上剤として使用されている合成ポリマー粒子を無機系材料に代替する検討が行われており、今回、有力な素材として注目されている球状無機塩粒子について紹介する。無機塩には様々な種類があるが、人体への安全性や難溶性などの物性の観点から、素材としては炭酸カルシウムと硫酸バリウムが選択されており、研究機関などから特徴的な製法が提案されている。こういった無機塩を球状化することにより、転がるような良好な感触だけではなく、適した屈折率に由来して優れた光学特性を化粧品に付与することができ、シミやほくろなどをぼかしながら、紫外線遮蔽効果も高めることが期待されている。

1. 製品適用分野

化粧品分野：感触改良剤、高ヘーズ^{注1)}材、SPF^{注2)}ブラスター
塗料分野：高ヘーズ材

2. 適用分野の背景

以前から化粧品分野では塗布時に転がる特性を活かして球状粒子を感触改良剤として広く使用されている。しかしながら、メインで配合されていたのはポリメタクリル酸メチルやシリコーンといったポリマー系素材であるが、近年、こういったポリマーが海中で有害物質を取り込み、それをプランクトンが摂取することにより、食物連鎖の中で有毒物質が濃縮される恐れが提起された¹⁾。欧米では抑制するための法制化がかなり進んでいることもあり、環境意識の高い生産者/消費者が多い化粧品業界もいち早く対策を実施している。

こういった流れの中、無機球状粒子で代替する動きが活発に行われるようになっており、球状シリカが有力な代替候補材料として実際に使用が始まっている。本稿ではもう一方の代替候補である、特徴的な性質を持つ難溶性無機塩をベースとする球状粒子について紹介する。

3. セラミックスの特徴

化粧品は直接肌に塗布するものであるため、安全性が担保された素材でなければ使用することが難しい。また、汗や雨に容易に溶解したり、化粧品中の油を変質させたりしないことが求められ、そういった理由により、現在、化粧品向け球状無機塩粒子としては炭酸カルシウム系と硫酸バリウム系の2種類が入手しやすい。

炭酸カルシウムは鶏卵や貝殻の主成分であり、硫酸バリウムはX線造影剤として用いられることから、人体への安全性は担保されるとみなされている。ま

た、いずれも難溶性のイオン性物質であるが、比較して炭酸カルシウムは水に若干溶けやすく、また酸に触れると二酸化炭素を放出しながら分解する。対して、硫酸バリウムは化粧品分野で通常設定されるpH域 (pH 5～7) において安定である。

4. 製品

真球に近い白色の球状粒子である。サイズは感触が良いとされる粒子径である2～10 μmの間に制御されている。SEM画像をそれぞれ図1、図2に示す。無機粒子であるため親水性粒子となっており、場合によっては化粧品中の油との相性が悪くなり、

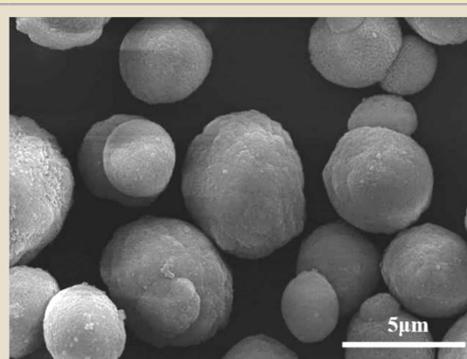


図1 球状炭酸カルシウム

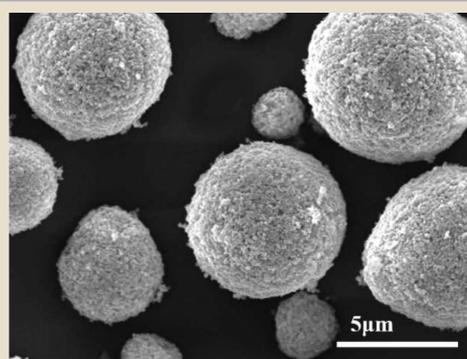


図2 球状硫酸バリウム

Key-words：感触改良、高ヘーズ、SPFブラスター、ポリマー代替

注1 光が材料を透過する際に散乱して生じる曇りやぼやけの程度を示す。全透過光量のうち散乱透過光量の割合で数値化する。全透過光が多く、且つ、ヘーズ値が高いほど、磨りガラスのようにぼやけた見え方になる。

注2 Sun Protection Factorの略。肌を黒くする効果の高い紫外線B波をどれだけ防ぐかを示す指標。何も塗らない状態では20分で日焼けするとした場合、SPF20の日焼け止めを使用すると20倍、つまり20分×20=400分後まで日焼けしないことが期待できる。なお、シミやシワの発生に影響すると言われている紫外線A波の防御性能に関しては、日本ではPA (Protection Grade of UVA)、アメリカではCritical wavelength、EUではPFA (Protection Factor of UVA) とそれぞれ違った指標が使用されている。



図3 配合化粧品イメージ

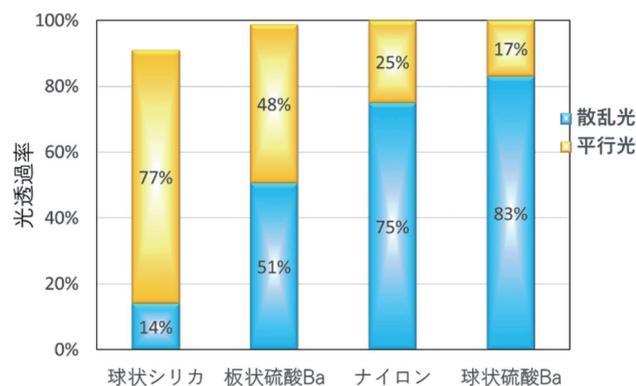


図4 球状硫酸 Ba のヘーズ評価

粒子の凝集や製剤の粘度異常を引き起こすことがある。そのため、有機物質による表面改質を施されることもある。球状粒子に限らず、化粧品向け無機粉体にはシリコンやアルキルシランでの表面処理が一般的に行われることが多かったが、近年では環境への配慮や消費者の自然派志向により、脂肪酸など自然分解性の高い素材が選ばれることが多くなっている。その観点からステアリン酸やアミノ酸誘導体による表面処理が施され、上述した親油性の付与のみならず、雨や汗などに接しても肌から流れ落ちにくい性質を向上させている。これらの無機塩ベースの球状粒子を配合した化粧品イメージを図3に示す。

5. 製法

球状炭酸カルシウムは各研究機関や企業から多くの製法が報告されており、エマルジョン中での合成²⁾、粒形制御剤を添加しての湿式合成^{3), 4)}、有機酸カルシウム塩の噴霧熱分解⁵⁾、ナノスケールの炭酸カルシウムを造粒して製造する方法⁶⁾などが報告されている。

一方、球状硫酸バリウムの製法は比較的報告が少なく、例えば、希釈水溶液中での合成反応が報告⁷⁾されている。しかしながら、本法では量産するには大きなタンク容量が必要なことと、未反応のバリウム塩が残し医薬部外品原料規格（化粧品用途では適合必須ではないものの、多くの化粧品メーカーから適合を求められる）に適合しなくなるケースがあるという問題がある。そこで、微細な硫酸バリウムとそれよりもさらに微細なシリカゾルを混合後に造粒乾燥し800℃以上で焼結させて得る方法が報告⁸⁾されている。

6. 製品性能・スペック

先述の通り、粒子径は2~10 μmである。この範囲の粒子がスムーズな感触を付与するのに最適であり、肌の上で均一に広がりやすくなる。主にファンデーションやフェイスパウダーに使用されることが多い。

無機塩ベースの球状粒子は、球状シリカよりも高く、白色顔料である酸化チタンよりも小さい屈折率を持つ。そのため、光を透過させながらも散乱光が多くなり、結果、シミなどの肌の欠陥を磨りガラスで隠すようにナチュラルにぼやかすことが出来る。

図4では化粧品で多用されているシリコン油に10 wt%で粉体を分散し、厚み13 μmで塗膜にした際の光学特性を示している。縦軸は塗膜に照射された光が透過する割合を表しており、いずれの素材も大半の光が反射せず透過していることが分かる。その散乱光のうち、青色で示す部分が散乱透過率の割合であり、透過光に占める散乱透過光が多いと磨りガラスのようなボカシ効果を持つ高ヘーズ材料とみなされる。球状硫酸Baはその粒径由来により板状物よりも高く、また、一般に高ヘーズ材料として用いられてきた球状ナイロンよりも高い散乱透過率を有することが分かる。

また、紫外線を遮蔽する効果の高いナノサイズの酸化チタンや酸化亜鉛と併用することで、紫外線の遮蔽効率を向上させることが出来る。図5に日焼け防止の世界的な指標であるSPF値についてサンスクリーン処方では調べた結果を示す。未配合時と比較して球状無機塩を配合した場合、そのSPFは1.5倍にも向上していることが分かる。これは、球状無機塩粒子自体は紫外線吸収しないものの、紫外線を散乱することにより紫外線遮蔽剤の効率を上げてい

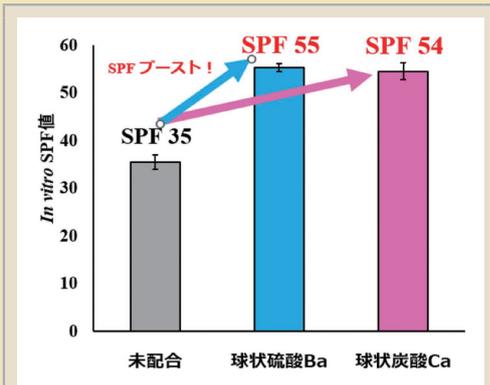


図5 球状無機塩の SPF ブースト効果

るものと推測している。こういった自己では紫外線を遮蔽しないが配合することで他物質の紫外線遮蔽率を改善する物質を SPF ブースターと呼んでおり、球状無機塩粒子はこの観点でも優秀な性能を有している。

7. 現在・将来展望

欧米から始まった合成ポリマー系球状粉体の代替検討は徐々にアジア圏にも広まりつつあり、無機系

球状粉体を感触改良剤として使用する製品が日本でも販売されつつある。

球状シリカも含めて無機系の化粧品用感触改良剤の課題として、ウレタンやシリコンの球状粉体のような弾力を持たすことが難しいというものがある。技術的に非常に高いハードルではあるが、素材メーカー、化粧品メーカーなどの各社が鋭意研究しており、いずれブレイクスルーすることを期待している。

参考文献

- 1) Sussarellu, R. et al., PROC NATL ACAD SCI USA, 113, 2430-2435 (2016).
- 2) 特開 2011-157245.
- 3) 特開 2012-240930.
- 4) 特開 2013-60320.
- 5) 特開 2017-171514.
- 6) 特開 2002-160918.
- 7) 特開 H08-225316.
- 8) 特開 2016-199454.

[連絡先] 芦田 拓郎 (あしだ たくろう)
堺化学工業株式会社 コスメティックイノベーション部
〒590-0985 大阪府堺市堺区戎島町5丁1番地