

高性能真球状シリカ “サンスフェア®” の 特徴と化粧品用途への応用

Characteristics of High Performance Micro-spherical Silica, “SUNSPHERE®”, and its Application for Cosmetics

佐々木隆好*
Takayoshi Sasaki

微小シリカ粉体は、化粧品原料、樹脂フィラー、樹脂フィルムのアンチブロッキング剤、触媒担体、あるいは除放性を有する薬剤担持体として広く使用されている。高性能真球状シリカ “サンスフェア®” はこれらの用途に効果的な材料である。本製品は当社のシリカ粒子制御技術と表面処理技術により製造され、3~20 μ mの範囲で粒子径を、40~800 m^2/g の範囲で比表面積を、更には表面特性を制御することができる。本稿では、化粧品用途へ応用するため、サンスフェア®の感触性、光学特性、吸湿特性の検討を行った。

摩擦感テスターを用い、試験粉体のMIU（動摩擦係数）を測定した結果、サンスフェア®、特にH-121は市販の粉体に比べて優れたすべり性を示した。このことはファンデーションやメイクアップ、スキンケア製品の感触を改善し得ることを示している。ヘイズメーターで測定したNP-30のヘイズは最も低値であったのに対し、H-121のヘイズは比較的高い値であった。NP-30は皮膜の透明性を損なわない配合、H-121はソフトフォーカス性を期待する配合に有効であるものと期待される。さらに、LタイプとHタイプの吸湿特性は大きく異なり、細孔径に依存する傾向を示した。即ち、サンスフェア®は様々な化粧品処方に対応し得ることを示している。

Fine powder silica has been widely used for cosmetics, resin fillers, anti-blocking agents for films, catalyst supports and drug carriers with sustained-release. High performance micro-spherical silica “SUNSPHERE®” is a useful material for the above applications. This product is prepared using innovative manufacturing and surface treatment technology, and it is possible to control the mean particle size from 3 to 20 μ m, the specific surface area from 40 to 800 m^2/g and the surface properties. For cosmetic use, we investigated slip, optical and moisture-absorption characteristics of SUNSPHERE®.

MIU (dynamic friction coefficient) of sample powders was measured by friction sensitivity tester. SUNSPHERE®, especially H-121, provided smoother surface in comparison with commercially available powders. This indicates that SUNSPHERE® can improve the feeling of foundation, makeup and skin-care products. NP-30 showed the lower haze value compared to that of H-121. Those results indicate that NP-30 is useful for translucent type, and H-121 is useful for soft-focus finish. Moisture-absorption characteristics between L and H series were considerably different, and mainly depended on the pore diameter. This shows that SUNSPHERE® can be applied to a variety of cosmetics usage.

*AGCエスアイテック(株) 開発部 新商品設計・試作グループ (E-mail: takayoshi-sasaki@agc.com)
AGC Si-Tech Co., Ltd.

1. はじめに

シリカは二酸化珪素や無水珪酸とも呼ばれ、地球の地殻の約60%を占める豊富な構成物質である。天産品、合成品あるいは結晶性、非晶質性とその種類は多く、多岐にわたる分野で利用されている。当社は創業以来半世紀以上、シリカ化学のパイオニアとしてシリカ製品の創造を担ってきた。1951年には珪酸ソーダおよびこれを出発原料とした非晶質の多孔質シリカゲルの上市に始まり、1985年には更なる高機能性を追求した商品として微小かつ真球状の“M.S.GEL”を、1991年には汎用的な用途展開を目論んだファインシリカ“サンスフェア®”の製造・販売を開始した。

本稿では、我々の日常生活に密接に関連する材料“サンスフェア®”の特徴をまとめ、化粧品用途への応用について述べる。

2. サンスフェア®の特徴

2-1 製造工程と反応機構

一般的に球状シリカの製造方法としては、シリカゾルをスプレードライヤーで造粒乾燥する方法⁽¹⁾や界面活性剤を含む非極性有機溶媒中で珪酸ソーダを乳化させたのちゲル化させる方法⁽²⁾⁽³⁾などが知られており、当社サンスフェア®は後者の製法に属する。サンスフェア®の製造工程フローをFig.1に示す。出発原料の珪酸ソーダと有機溶媒とを乳化し、W/Oエマルジョンを形成させる。この際、シリカの最終粒子径は本エマルジョン径を調整することで制御できる。

次いで、酸を用いたゲル化・熟成工程を経て、多孔質シリカを調製する。本工程におけるシリカ生成過程の模式図をFig.2に示す。珪酸ソーダと酸の中和反応によりシリカ1次粒子が形成されるとともに、1次粒子間の凝集が起こり3次元の網目構造を有する2次粒子（多孔質シリカ）が形成される。この際、1次粒子サイズ、1次粒子間の凝集性は、熟成条件に依存し、細孔径、比表面積、細孔容積といった細孔構造を制御することができる。

その後、洗浄・乾燥工程を経て、Fig.3のような真球状の多孔質シリカ粉体が得られる。更に、焼成処理を施すことで無孔質化や、シリコンオイルを用いて表面被覆することで撥水性を付与すること⁽⁴⁾も可能である。

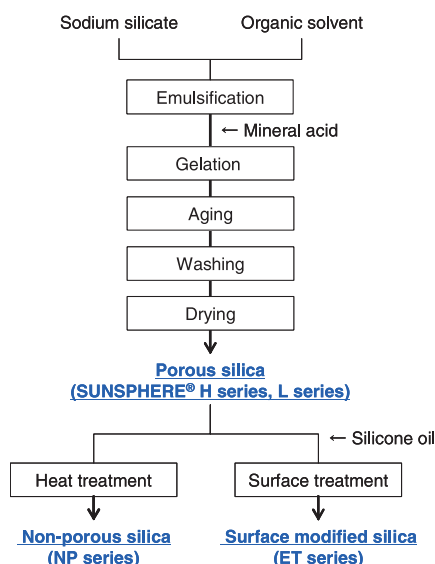


Fig.1 Manufacturing process for SUNSPHERE®.

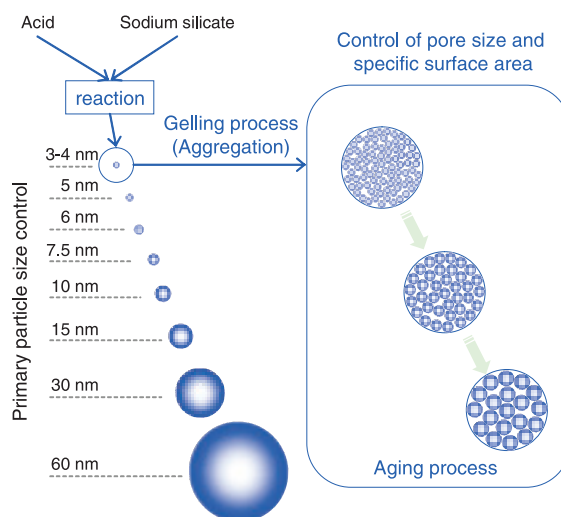


Fig.2 Schematic illustration for gelling and aging process to prepare micro-sphere silica.

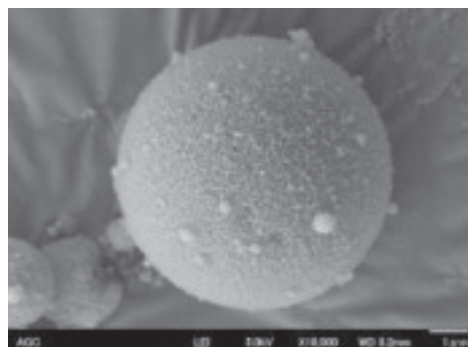


Fig.3 SEM Image of SUNSPHERE®

2-2 製品ラインナップ

このように、シリカは無機材料でありながら生成過程は高分子材料に類似しているため、他の無機材料には例が無いような種々の物性や表面特性を広い範囲で調整することが可能である。サンスフェア®の製品ラインナップをTable1に示す。これらの各種物性を利

用し、機能性フィラーや担持体として様々な市場用途への適用が考えられる。

これらのうち化粧品用途においては、感触改善、吸油・吸湿特性に優れた粉体としてメイクアップ製品（ファンデーション・リップスティック）、スキンケア製品などの応用製剤に用いられている。詳細は次章で述べる。

工業用途の代表的な使用例には樹脂フィラーがある。高真球性を有し、かつ粒子凝集がないことによりローリング効果が増し、不定形粒子と比較すると表面平滑性を向上させることができる。また、高多孔性を有しているために油分や水分を吸着することができ、樹脂の流動性を改善することができる。さらに、高多孔度に起因する光拡散性を活かすことで、樹脂のグラツキ防止効果を付与することも期待できる。無孔質のNPシリーズは他の品種と比べて高い硬度を有するため、樹脂フィルムのアンチブロッキング剤や光硬化型樹脂の硬度向上のためのフィラーとして、工業製品のモデリングなどの応用材料に採用されている⁽⁵⁾。

担体用途も代表的な使用例として挙げられる。生体触媒を含む触媒担体としての用途のほか、多孔質に液状薬剤や香料を大量に担持でき、1次粒子の凝集体であるために薬剤の除放性を制御するといった用途への適用も期待される。

Table1 Product lineup of typical grade.

	H series			L series	NP series		ET series
	H-31	H-121	H-122	L-121	NP-30	NP-100	H-121-ET*
Mean particle size (μm)	3	12	12	12	3	10	12
Specific surface area (m^2/g)	800	800	700	300	40	80	600
Pore volume (ml/g)	1	1	2	1	0.05	0.1	—
Pore size (nm)	6	6	25	13	—	—	—
Oil absorption ($\text{ml}/100\text{g}$)	150	150	300	150	30	35	130

(※ Silicone content: 1~2wt%)

3. 化粧品用途における特性評価

化粧品は使用部位、使用目的、形状、あるいは製品の構成成分によって様々に分類される。その中でメイクアップ製品は粉体材料の配合が多く、特にファンデーションにおいてはリキッド系で約20重量%、パウダー系で約80重量%を占められることから、製品特性において重要な役割を担っている。ファンデーションに対する機能は“肌を美しくみせる”、“肌を守る”といった化粧効果のほか、肌に対する伸展性・付着性、汗や皮脂の吸収性といった“使用感の良さ”も求められる⁽⁶⁾。本章では、これら化粧効果や使用感向上に対するサンスフェア®の効果を明らかにするため、種々の評価手法を用いて他粉体材料との比較を行った。各種粉体試料の物性をTable2に示す。

Table2 Property of each sample powder investigated in this study.

Sample powder	Nylon-12	Lauroyl lysine	PMMA	H-121	NP-30
Shape	Spherical	Plate-like	Spherical	Spherical	
Mean particle size (μm)	10	10~20	4~15	12	3

3.1 感触特性

粉体の感触特性を摩擦感テスターKES-SE（カトーテック製）を用い評価した。試験方法としては、人工皮革サプラーレ®（出光テクノファイン製）に試験粉体を0.5mg/cm²塗布し、25gの荷重にてMIU（動摩擦係数）を測定した。なお、このMIUは粉体の伸展性の指標であり、低値ほどすべり性が優れていることを表している。

評価結果をFig.4に示す。H-121とNP-30は同じ球状粒子のナイロンやPMMAに比べMIUが低く、H-121は撥水性、滑沢性に優れた六方晶板状粒子ラウロイルリシンと比較してもすべり性に優れている。また、データは割愛するが、シリコーンオイルで表面被覆したET品（H-121-ET）のMIUは約0.27と僅かに減少し、すべり性が向上する結果となった。従って、ETシリーズはオイルリッチの処方に対して良好な分散性を示すものと推測される⁽⁷⁾。

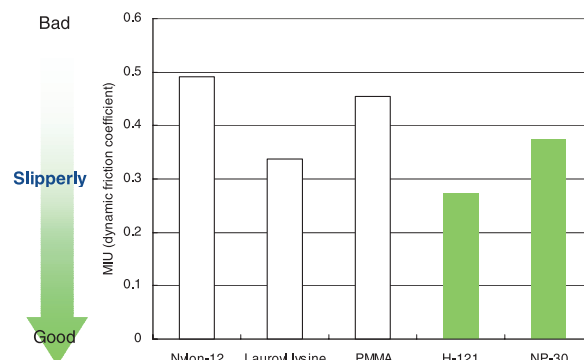


Fig.4 Slip characteristic (dynamic friction coefficient) of each sample powder.

3.2 光学特性

光学特性は以下のように評価した。各種粉体とKF-7312J（信越化学社製）を1：9の割合で混合し、PETフィルム上に20 μm の塗布膜を作製した。ヘイズメーターNDH5000（日本電色工業社製）を用いて全光線透過率、拡散透過率、平行透過率を測定し、ヘイズ（濁度）を算出した。

評価結果をFig.5に示す。H-121は比較的高いヘイズを示していることから、光拡散性に優れ、化粧品に用いた場合、高いぼかし効果を示すといえる。一方、NP-30は他の粉体と比べても低いヘイズであることから、皮膚の透明感ある程度損なわず処方への配合が可能であることを示唆している。

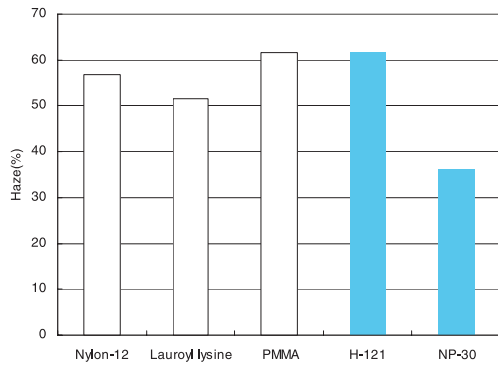


Fig.5 Optical characteristic (Haze value) of each sample powder.

3.3 吸湿特性

サンスフェア®は、高い吸油特性だけでなく、吸湿性、除油性などの特徴を持っている。そこで、細孔構造の異なる各種サンスフェア®を用い、吸湿性を評価した。試験方法は、JIS Z 0701の中の「吸湿性試験」に準拠した方法を用い、粉体試料約0.3gをシャーレに薄く伸ばし、相対湿度10~90%、温度25℃の環境下にて48時間放置し、その後シャーレを取り出し秤量することで吸湿性を評価した。

測定結果をFig.6に示す。一般的に多孔質シリカの吸湿特性は細孔径に依存し、小細孔径では水素結合により、大細孔径では毛管現象による吸湿量の割合が大きくなる。H-121（細孔径6nm）とL-121（細孔径13nm）の吸湿特性の違いはこれによるものと考えられる。また、H-122（比表面積700m²/g、細孔容量2ml/g、細孔径25nm）については、高い表面積でかつ大きな孔が存在する特異な構造であることより、H-121とL-121を合わせたような吸湿特性を示している。

3.4 特性評価のまとめと考察

3-1節および3-2節で得られた結果より、サンスフェア®はその粒子の高い真球度により、他の化粧品用粉体と比べても伸展性に優れている。そして、多孔質、無孔質構造の違いにより、それぞれ化粧品用途において有用な光学特性を示す。

3-3節で示された細孔構造の違いにより得られる各種の吸湿特性は、様々な使用目的、使用環境下における適用の選択肢を広げることが期待される。

これらの結果より、サンスフェア®はファンデーションに処方した際、伸びの良さ、肌持ちの良さ、といった使用感の向上や、肌のくすみ・しわ隠し、透明感の高い自然な肌感を演出する、といった化粧効果の調整に有用であることが示唆される。

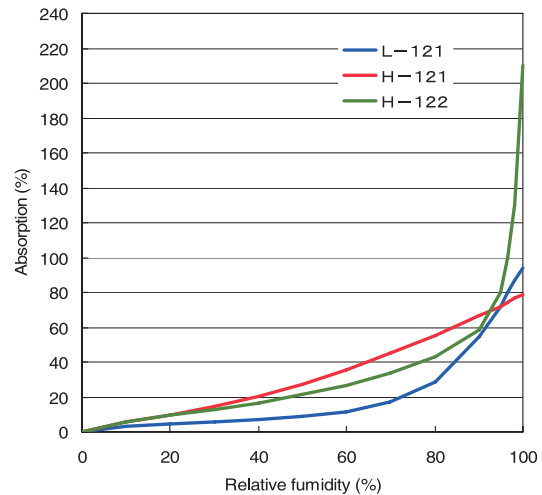


Fig.6 Moisture-absorption characteristics of L and H series.

4. 化粧品への応用

化粧品用途において、サンスフェア®は種々の有用な特性を示すことを述べた。これらの機能を利用し、各種化粧品製剤への応用がなされている。その一例を示すと、リップスティック、リップクリーム、スティックファンデーション等の固形状油性化粧料に配合することで、塗布時に油性感が少なく、塗布後にもさっぱりとした良好な感触を付与する効果⁽⁸⁾が挙げられる。予め光沢剤である部分架橋オルガノポリシロキサンをサンスフェア®へ吸収させたものを配合することで光沢剤のベタツキを抑制し、塗布した際のつやを長持ちさせる効果⁽⁹⁾、ベースクリーム、アイクリーム等の油性化粧料に配合することで毛穴やしわを見えにくくする効果⁽¹⁰⁾などが得られる。

我々は、パウダータイプとW/O乳化クリームタイプのものを調製し、サンスフェア®をファンデーションに配合した際の効果について検討を行った。その処方Table3、4に示す。パウダーファンデーションにおいては、肌へ塗布する過程で伸びがよく、容易に均一なファンデーション膜を形成することができた。また、塗り広げ時にはさっぱりとした使用感が得られた。一方、クリームファンデーションにおいては、H-121-ETを9.00重量%と高配合にも関わらず、安定な乳化クリームが得られ、W/O乳化製剤（オイルリッチ）に特有の油剤のベタツキ感を軽減することができた。

これらの結果より、ファンデーションへの応用においても、サンスフェア®の特徴である伸びの良さ、さっぱり感といった使用感の向上が認められた。このことはファンデーションに限らず、他の応用製剤への配合においてもその効果が期待される。

Table3 Ingredients list for powder foundation.

Ingredients	Content (wt%)
Silicone treated Talc	19.92
Silicone treated Sericite	40.00
Silicone treated Mica	8.90
Silicone treated TiO ₂	8.90
PMMA	4.45
SUNSPHERE® H-121	4.45
Silicone treated Color pigment	2.28
Methylparaben	0.10
Dimethyl Silicone Oil	5.98
Squalane	3.00
Caprylic/Capric Triglyceride	1.00
Isotridecyl Isononanoate	1.00
Tocopherol	0.01
Propylparaben	0.01
Total	100.00

—参考文献—

- (1) 特開昭61-171533
- (2) 特開昭58-120525
- (3) 特開昭59-54619
- (4) WO2007-077673
- (5) 野田智彦, JETI, 57 [13] 76 (2009)
- (6) 光井武夫編、“新化粧品学” p.399 (1993) 南山堂
- (7) 佐々木隆好, 元木隆志, *Fragrance Journal*, 35 [3] 50 (2007)
- (8) 特開2001-163730
- (9) 特開2007-153812
- (10) 特開2002-241229

Table4 Ingredients list for W/O cream foundation.

Ingredients	Content (wt%)
Polyether modified Silicone Oil	3.00
PEG-10 Glyceryl Triisostearate	1.00
Caprylic/Capric Triglyceride	1.00
Glyceryl Behenate/Eicosadioate	0.50
Neopentyl Glycol Dicaprate	5.00
Phytostearyl/Octylododecyl Lauroyl Glutamate	0.30
Stearoyl Inulin	1.50
Fine-grained TiO ₂ Dispersion [※]	10.00
Cyclopentasiloxane	15.40
Tocopherol	0.05
Propylparaben	0.05
Silicone treated TiO ₂	6.00
Silicone treated Talc	3.68
SUNSPHERE® H-121-ET	9.00
Silicone treated Color pigment	1.30
Methylparaben	0.02
Purified Water	34.00
1,3-Butylene Glycol	6.00
Glycerin	1.00
Sodium Chloride	1.00
Propylparaben	0.20
Total	100.00

※Cosmeserve WP-LS (Dainippon Kasei KK Products)

5. おわりに

高機能真球状シリカ“サンスフェア®”は、多孔質構造の制御および表面特性の改質が可能であり、これらの物性を最適化することで化粧品用途において肌へ塗布した際の高い伸展性や吸油・吸湿特性により化粧塗布膜の持続性に優れる、といった使用性の向上が認められた。また多孔質構造の違いにより、肌のくすみ・しわ隠しや透明感を損なわない、といった良好な仕上がり感が得られ、化粧品に求められる美的効果の演出に有用である。

6. 謝辞

化粧品用途における特性評価、ならびに化粧品製剤の作製に多大なるご支援を賜りました岩瀬コスファ株式会社の研究開発部の皆様方に厚く感謝の意を申し上げます。