塩貝芳樹 正木 仁 左近健一 鈴木一成

Development of Porous Ceramic Powder

Yoshiki Shiogai, Hitoshi Masaki, Kenichi Sakon,
and Kazushige Suzuki

In order to realize the property of low obstruction against cutaneous respiration, we developed the ceramic powder of porous discshaped particles.

This powder was obtained by burning of a mixture containing Kaolin, Talc and the burned diatomaceous earth as a main material.

In addition to the above-mentioned properties, we found out some other properties, i.e. superior mechanical strength, high oil absorption and radiating activity of "FAR Infrared ray".

1. 序

我々は、肌に負担の少ない粉体として、次の機能を持った粉体の研究開発を行った。

- ・物理的、化学的に安定で、皮膚に対し安全なもの。
- ・肌に対し違和感がなく、肌の持っている諸機能の働きを妨げることがないもの。

今回通気性能を高めた体質顔料として板状多孔質セラミック粉体（以下ハニカムパウダー）を株式会社サングーとの共同開発により開発を行い、その物性や特性等についての若干の知見を得たので、ここに報告する。

2. 実験と方法

2.1 試料製造法

試料製造法の模式図を Fig. 1 に示す。

Diatomaceous Earth			
↓			
1st. Burning	Roller-house kiln	1150~1200°C	4~5hrs.
↓			
Wet grinding	Ball-mill	Water content 80%	5~6hrs.
↓			
Adjusting of Grain size	Elutriation	5~20μm	5~6hrs.
↓			
Drying	Heating	60~80°C	12~16hrs.
↓			
Mixing	←Kaolin Feldspar CMC		
↓			
Wet blending	Ball-mill	Water content 70%	1hrs.
↓			
Dehydration	Filterpress	10atm.	2hrs.
↓			
Drying	Heating	80~100°C	10~12hrs.
↓			
2nd. Burning	Roller-house kiln	900~1000°C	4~5hrs.
↓			
Dry griding classifying	Jet-mill		
↓			
Products			

Fig.-1 Manufacturing Process of Honeycomb Powder

出発原料を珪藻土とし、以下に示す製造法で試料を調製した。

珪藻土を1150～1200℃で焼成した後(一次焼成)、水を加えて粉碎し、更に分級操作で5～20μの粒子を得る。更にこれを60～80℃で乾燥後得られた粒子に重量比でカオリン30%、微粉長石0.4%を添加し水を加えて、水分量70%に調整し、過粉碎しないように粘度調整剤としてCMC 0.5%を添加して混合する。この後、この混合物を80～100℃で乾燥後、900～1000℃で焼成する。(二次焼成)これを再び解砕分級して、試料を得る。

なお、一次焼成温度については、1300～1400℃で、また、二次焼成度については、1100～1200℃で各々同様に試料を調整した。

2.2 性状測定

2.2.1 化学分析

蛍光X線法にて、化学組成を求めた。なお、試料調製法は次の通り。

①試料を粒径105μ以下に粉碎し、約5gを105～110℃で2時間乾燥する。

②Iglossを測定する。

③Igloss測定後の試料0.5gとホウ酸リチウム3.52gをPtルツボに精秤する。

④次にこれを高周波熔融装置で、ビードを作成し、測定試料とする。

蛍光X線分析機(理学電機 3080型)

2.2.2 pH

試料の10%(W/W)蒸留水分散液を調製しpHを測定。

2.2.3 見掛比重

ホソカワミクロンパウダーテスターを用いて測定。

2.2.4 油保持量

油保持量とは、試料10gが保持できるスクワラン量(g)をいう。方法は次の通り。

①円筒口紙(東洋口紙 No. 84)に試料を約10g入れ重量測定。(X₁)

②ビーカーに試料の入った円筒口紙を入れ、スクワランを適量入れ、約1時間浸漬。

③次にこの円筒口紙を取り出し、空のビーカーに移し、約30分間放置。

④その後これを遠沈管にセットし、遠心分離機で1500 r.p.m. 1分間処理。

⑤底にたまった余分なスクワランを除き、更に2000 r.p.m. 10分間処理した円筒口紙の重量を測定。

(X₂)

⑥油保持量を以下の式より算出、

油保持量 = $\{(X_2 - b) / (X_1 - a) - 1\} \times 10$

但し、

aは空の円筒口紙の重量、

bは口紙について行ったブランクの値。

なお、比較試料として、次のものを用いた。

セリサイトA: エイトパール300S

タルク A: タルク Hi-filler #13

B: タルク JA-13R

C: タルク MS-1

マイカ A: マイカ Y-2300

B: マイカ Y3000

C: マイカ #5500

2.2.5 白色度(Lab法)

試料を50g採取し、100mm×100mm×4mm角の金型にて、プレス圧100kg/cm²、1分間保持で成形体を作る。次にこの成形体を色差計にて測定する。

色差計 Σ80(日本電色製)

測定方法 JIS Z8722 準拠

色差表示 JIS Z8733 準拠

2.2.6 粒度分布(X線透過法)

①ビーカーに試料2.5gとヘキサン0.075%溶液50ccをいれる。

②このビーカーを超音波洗浄機に装着し、5分間超音波をかけて試料をヘキサン溶液に分散させる。

③次にこれを測定機試料室の室温と同じ35℃に調整して、測定試料とする。

粒度分布計 セディグラフ 5000ET型(島津マイクロメトリックス社)

2.2.7 形状観察

試料に金蒸着を行い測定試料とし、走査型電子顕微鏡にて形成観察を行う。

ALPHA 10型(明石製作所)

2.3 物性測定法

2.3.1 機械的強度観察

搗潰機(石川式16型搗潰機)を用いて乾式攪拌する。攪拌開始5分後、10分後、15分後と各々サンプリングを行い、走査型電子顕微鏡にて形状を観察する。

2.3.1 通気性測定

①粉体試料を約2% aq. disp. になるように調製する。

②ガラスチューブ(3.1φ)をメンブランフィルター

(株)ノエビア滋賀中央研究所
NOEVIR Co., LTD. Shiga Central Research & Laboratory

(ボアサイズ： 8μ)の上に置き、粉体重量が 0.02g になるように分散液をチューブに入れる。

③これを 50°C の恒温槽の中に恒量になるまで放置し、測定用試料とする。

④これを通気性試験機にセットし、その時の圧力抵抗を測定する。

なお、比較試料として、次のものを用いた。

セリサイトA：エイトパール300S

タルク A：タルク Hi-Filler #13

通気性試験機 KES-F8-AP1 (カトーテック製)

2.3.3 遠赤外線放射能の測定

二次焼成前の段階のサンプルに水を添加(水添加量40%)して粘土状にし、これを型($30\phi\times 5\text{mm}$)で成型し乾燥する。その後これを二次焼成と同条件で焼成し、サンプルディスクとする。

このサンプルディスクにつき 60°C で遠赤外線放射能を測定する。

IFS-113V (Bruker 製 FT-IR)+輻射測定用付属装置

2.3.4 皮膚表面温度上昇の測定

①ハニカムパウダーをデントシリコンに20%(W/W)の比率で練り込む。

②次にこれを頬の一部(40ϕ)に3g塗布し、上からアルミホイルで二重に覆い室温にて30分間静置する。

③試料を除去後、皮膚温の変化をサーモビューアで測定する。

ブランクはデントシリコンのみ3g塗布。

サーモトレーサー 6T61 (日本電気三栄)

パネル数：男性5名、女性5名、計10名

3. 結果及び考察

まず、製造法については、一次焼成温度が $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ のものは、珪藻土が完全に熔融し、珪藻土特有の空孔が全く見られなかった。また、二次焼成温度が $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ のものについて、同様に空孔が全く見られなかった。

二次焼成温度が 1100°C 以上で、空孔が熔融したのは、長石の添加により焼き締め温度が、低下した為と考える。

その結果、一次焼成温度を $1150\sim 1200^\circ\text{C}$ 、二次焼成温度を $900\sim 1000^\circ\text{C}$ とした。

次に決定した製造法にて、調製した試料の測定結果を示す。

3.1 性状及び物性

結果をTable-1, Table-2 及び Fig.-2 に示す。また

Table-1 Chemical analysis of Honeycomb Powder (1)

Item	Analytical Value
SiO_2	85.21%
Al_2O_3	11.04%
Fe_2O_3	1.10%
TiO_2	0.40%
CaO	0.32%
MgO	0.40%
Na_2O	0.50%
K_2O	0.54%
I_{gloss} (1050°C)	0.18%

Table-2 Chemical Analysis of Honeycomb Powder (2)

Item	Analytical value
pH	6.80
Apparent specific gravity (g/cc)	
Loose conditioned	0.14
After tapping	0.32
Oil absorption	23.8
Whiteness	
L	84.0
a	5.0
b	12.4
Particle size Distribution	
Not less than $30\mu\text{m}$	1.5%
$20\sim 30\mu\text{m}$	2.0%
$10\sim 20\mu\text{m}$	8.0%
$5\sim 10\mu\text{m}$	16.0%
Less than $5\mu\text{m}$	72.5%
Average particle size	$3.3\mu\text{m}$

Fig.-2 Scanning electron micrographs of Honeycomb Powder ($\times 2000$)

(a) Before grinding

(c) After grinding for 10 min.

(b) After grinding for 5min.

(d) After grinding for 15 min

Fig.-3 Scanning electron micrographs of Honeycomb Powder ($\times 2000$)

(a) Before grinding

(c) After grinding for 10 min.

(b) After grinding for 5min.

(d) After grinding for 15 min.

Fig.-4 Scanning electron micrographs of burned diatomaceous earth ($\times 1000$)

各種粉体の油保持量を **Table-3** に示す。ハニカムパウダーはシリカを主成分とした板状多孔質セラミック粉体であり、(Table-1. Fig.-2) また、他の体質顔料より油保持量が大い。 (Table-3) これは、ハニカムパウダーが多孔質であるのに起因している。

3.2 機械的強度

従来から板状多孔質粉体として知られている焼成珪藻土と機械的強度を比較した。結果を **Fig.-3** 及び **Fig.-4** に示す。

明らかに、焼成珪藻土は搗潰処理5分で、板状多孔質がほとんど見られなくなっている。しかし、ハニカムパウダーでは搗潰処理15分でも、多孔質の形状を有している。

これは、製造工程に加えている顔料が多孔質の珪藻土粒子の表面に被膜のように付着して焼結し、また長石がそれを促進することにより強度が向上したものである^{1),2),3)}。

3.3 通気性

結果を **Table-4** に示す。

Table-4 の中でハニカムパウダーが他の体質顔料より、通気抵抗値が最も低い。即ち、通気性が高いことが判る。

Table-3 Oil absorption of various powder

Sample	Oil absorption
Honeycomb Powder	23.8
Sericite A	15.7
Talc A	7.5
B	8.1
C	5.4
Mica A	4.9
B	5.1
C	11.6

Table-4 Aerating resistance of every powder

Sample	Aerating resistance (KPa・S/m)
Honeycomb powder	17.3
Talc A	26.4
Sericite A	52.9

3.4 遠赤外線放射能

スペクトル分布を **Fig.-5** に、エネルギー分布を **Fig.-6** に示す。高い遠赤外線放射能を持つとされるジルコニ

Fig.-5 Radiation spectral distribution of various powder

Fig.-6 Emission energy distribution of various powder

ア⁴⁾より若干劣るが、優れた遠赤外線放射能をハニカムパウダーは持っていることが判る。

3.5 皮膚表面温度上昇効果

ブランクの皮膚温の変化を **Table-5** に、ハニカムパウダー塗布部位の皮膚温の変化を **Table-6** に、また試

料除去後の皮膚温の変化を **Fig.-7** に示す。

ハニカムパウダー含有試料では皮膚温を上昇させる効果と一定時間保持する効果が認められた。特に試料除去後10分後の皮膚温の上昇ではコントロールとハニカムパウダーでは危険率5%以下で有意差が認められた。これ

Table-5 Changes of skin surface temperature of blank

	Before treated (°C)	Right after removing (°C)	Difference	After 10 minutes (°C)	Difference
1	33.5	34.0	0.5	33.7	0.2
2	32.2	33.5	1.3	33.2	1.0
3	31.4	32.4	1.0	32.1	0.7
4	32.4	33.5	1.1	33.1	0.7
5	33.0	33.9	0.9	33.0	0.0
6	31.9	33.3	1.4	32.9	1.0
7	31.6	32.3	0.7	31.6	0.0
8	32.6	33.3	0.7	33.0	0.4
9	33.8	34.4	0.6	33.6	-0.2
10	33.3	34.6	1.3	33.7	0.4
Av.			0.95		0.42
SD			0.30		0.40

Table-6 Changes of skin surface temperature treated of Honeycomb powder

	Before treated (°C)	Right after removing (°C)	Difference	After 10 minutes (°C)	Difference
1	33.0	34.6	1.6	34.3	1.3
2	32.4	33.4	1.0	33.8	1.4
3	32.2	33.3	1.1	33.4	1.2
4	32.7	33.7	1.0	33.1	0.4
5	33.1	33.2	0.1	33.7	0.6
6	31.3	32.5	1.2	33.5	2.2
7	31.5	33.1	1.6	31.9	0.4
8	32.5	32.8	0.3	33.0	0.5
9	33.6	34.6	1.0	33.9	0.3
10	33.4	34.0	0.6	34.5	1.1
Av.			0.95		0.94
SD			0.47		0.58

Fig.-7 Changes of skin surface temperature after removing sample

はハニカムパウダーの遠赤外線放射による効果と考えられる。

4. まとめ

ハニカムパウダーの製法、性質について研究を実施した。それによると次のような特性を持った板状多孔質の粉体であることが判った。

- ①板状で多孔質のセラミック粉体である。
- ②油保持量が大きい。
- ③通気性が良い。
- ④遠赤外線放射能がある。

このような性状、特性のハニカムパウダーは、素肌に対して負担の少ない粉体で多くの化粧品への応用の可能性が考えられる。

参考文献

- 1) 浜野健也・李 応相：窯業協会誌, Vol. 80, No. 3, 7~18. '72
- 2) 浜野健也・李 応相：窯業協会誌, Vol. 81, No. 1, 7~16. '73
- 3) 小林雄一他2名：窯業協会誌, Vol. 95, No. 9, 57~62, '72
- 4) 高島満夫：照明学会誌, Vol. 69, No. 1, 33~36, '85

(昭和63年8月19日受理)