東久保和雄 山口道広

Preparation of the spherical clay and its application to the functional powder

Kazuo Tokubo and Michihiro Yamaguchi

The swelling clay is mainly used as the gel agent in cosmetics. In this study, the swelling clay has been applied to the body of the functional powder in cosmetics, taking advantage of its gelation ability and property of intercalation.

The noble spherical clay was obtained by spray drying the hydro gel of a synthetic hectorite. No swelling clay other than the synthetic hectorite was formed spherically in shape by the spray drying process. This is the reason the particle size of this synthetic hectorite is very small, c. a. 100Å, compared with that of the other swelling clay.

Making use of this preparation of the spherical clay, two types of the spherical functional powder have been developed by the way of spray drying the gel of the synthetic hectorite including the various functional material. The first type is the spherical powder containing the functional molecules intercalated in the interlayer of the clay particle. The functional molecules are, for example, moisturizer, perfume, antimicrobial agent, UV absorber, dye and so on. The spherical clay intercalating glycerin as the functional molecule has been prepared as the moisture powder. This powder has a high fluidity even though the amount of glycerin in this powder is 40% by weight.

On the second type of the spherical powder, the fine particle is selected as the functional material. This spherical functional powder contains uniformly fine particles both to the surface and inside of the powder. The fine particles such as titanium dioxide, zinc oxide and ferric oxide, or these colloidal particles can be embedded in the powder as the functional particles. In the case of the titanium dioxide, the surface activity of titanium dioxide has been suppressed because most titanium dioxide particles are embedded in the powder. This spherical powder showed excellent slippage and useability, exhibiting UV protect effect.

These powder will be used conveniently in many cosmetics, exhibiting each function according to the functional material contained.

1. 緒 言

膨潤性粘土鉱物は化粧品においてそのゲル化能を利用し、主にゲル化剤として用いられてきた。水系のゲルとして、乳液、水系アイライナーや洗浄剤などに、また溶剤・油系のゲルとしては有機変性された粘土鉱物が、エナメル、油性アイライナーなどに利用されている。

一方、膨潤性粘土鉱物の特性としてゲル化能の他に、

その層間にカチオン性分子や極性分子を包接する性質がある¹⁾。このような包接現象はインーカレーション (Intercalation) と呼ばれ古くから研究されている。本研究では、これらのゲル化および包接作用を利用して、各種機能性物質と粘土鉱物を複合化させた新しい機能性粉体の開発を目的とした。

ここで開発した粉体は、担体が熱的にも機械的にも安定な粘土鉱物であり、機能性物質が表面だけでなく内部にも存在すること、および機能性物質として無機粉体のみならず液体状分子も複合化が可能であることが大きな特徴となっている。本報文ではこの新しい機能性粉体の調製法といくつかの応用例について述べる。

㈱資生堂基礎科学研究所：〒223 横浜市港北区新羽町 1050

Shiseido Basic Research Laboratories.: 1050 Ni-ppa-cho, Kohoku-ku, Yokohama, Japan

2. 実験

2.1 試料

本研究で用いた膨潤性粘土鉱物は鉱物学的にはSmectite 族に属し、Fig-1 に示すように 2:1 型の層状ケイ酸塩鉱物であり、一層の厚さは $9.8\text{\AA}$ 、層と層の間は約 $5\text{\AA}$ である。そして四面体シート中のケイ素のアルミニウムによる置換、あるいは八面体シート中の三価陽イオンの二価陽イオン、または二価陽イオンの一価陽イオンによる置換によって負電荷を生じているが、この負電荷は層間の陽イオンにより相殺されている。

Fig-1 The structure of the swelling clay.

膨潤性粘土鉱物の特徴は、アルコール類、アミン類、エステル類などの各種極性分子を層間に取り込むことおよび層間のナトリウムイオンが各種のカチオンと容易に交換可能なことである。層間距離は通常では $15\text{\AA}$ 程度であるが、ナトリウムイオンに比べ分子の大きなカチオンや極性分子が層間に入った場合には、分子の大きさに伴い層間距離は広がってくる。

膨潤性粘土鉱物としては、天然品のモンモリロナイト、合成サポナイトおよび合成ヘクトライトを用いた。粘土鉱物に複合化させるグリセリンは試薬特級を、微粒子二酸化チタンは P-25 (デグサ社) を用いた。

2.2 調製法

機能性物質と膨潤性粘土鉱物の複合粉末は、機能性物質を水に溶解または分散し、そこに膨潤性粘土鉱物を分散して機能性物質を含んだゲルを作り、このゲルをスプレー・ドライして調製した。

スプレー・ドライヤーは卓上型スプレー・ドライヤー SD-1 型 (二流体ノズル式, 東京理化) およびモービルマイナー型スプレー・ドライヤー (回転円盤式, アンザ

ワ・ニロアトマイザー) を用いた。

2.3 測定法

2.3.1 球状粘土鉱物の観察

得られた粉体の観察には光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (S-450 型, 日立製作所) および面分析をするために走査透過型電子顕微鏡 (H-800 型, 日立製作所) と X 線分析装置 (EDX-7500 型, keveX 社) を用いた。

2.3.2 比表面積測定

粘土鉱物の比表面積は比表面積自動測定装置 2200 型 (島津製作所) を用い、窒素吸着法により求めた。

2.3.3 粒度分布測定

膨潤性粘土鉱物の粒度分布は、サブミクロン粒度分布測定装置 NICOMP-270 (HIAC/ROYCO 社) を用いた。

2.3.4 安息角の測定

粉体の流動性を評価するため、パウダーテスター RT-D 型 (細川粉体工学研究所) を用いて安息角の測定を行った。

2.3.5 X線回折測定

粘土鉱物の層間距離は粉末 X 線回折測定により求めた。日本電子 JRX-12VA を用いて、Cu-K α 線により、40KV-150mA で Scanning Speed を $1/4^\circ/\text{min}$ にして測定した。

層間距離は層間に存在する水分子の量によって影響を受けるので、粉体を 150°C で乾燥して水分子を層間から除去して測定した。

2.3.6 TG-DTA 測定

TG-DTA 測定には示差熱-重量同時測定装置 SSC/560GH (セイコー電子工業) で昇温スピード $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にて測定した。

2.3.7 IR 測定

IR 測定は FTS15C (Digilab 社) を用い、KBr を希釈剤とした拡散反射法で測定した。

2.3.8 粉体の吸湿性

それぞれの粉体の吸湿性は、イオン交換水を入れたデシケーター中に粉末を置き、それを 37°C に保った時の粉末の吸湿による重量増加から評価した。

2.3.9 グリセリンの溶出

グリセリン包接球状粘土鉱物からのグリセリンの水への溶出速度は、グリセリンを 25% 包接した球状粘土鉱物を 1.0g 秤とり、それを孔径 $0.1\mu\text{m}$ のミリポアフィルターの袋に入れその袋を 70ml のイオン交換水に浸し、球状粘土鉱物からイオン交換水に溶出したグリセリン量をガスクロマトグラフで定量することによって求めた。

3. 結果と考察

3.1 ゲルの乾燥と球状粉体の生成

各膨潤性粘土鉱物のゲルを乾燥して粉末を得る場合、単なる加熱により乾燥すると堅い凝集体となり粉碎して微粒子化することは困難であった。凍結乾燥では、おおきな柔らかい薄片状となり微粒子化ができなかった。一方、ゲルをスプレードライすると、2~20 μ mの微粉末の粘土鉱物が得られた。これらの粉末の走査型電子顕微鏡

写真 (SEM 写真) を Fig.-2 に示す。モンモリロナイトではひだ状の薄片状粉末であり、サポナイトでは表面がひだ模様の球状粉末、ヘクトライトでは表面がなめらかな真球状粉末となった。ヘクトライトから生成した粉末は球状であるため、すべりの良い使用性の優れたものであった。表面を拡大した SEM 写真を Fig.-3 に示す。なめらかに見えた表面も拡大して見れば微細なひだ模様が形成されており、この粉末は極めて細かい微粒子の凝集体であることがうかがえる。

3.2 球状粉体の生成機構

検討した粘土鉱物のうちスプレー・ドライ調製法により、ヘクトライトだけが表面のなめらかな球状粉体となった理由について考察した²⁾。

回転円盤式のスプレー・ドライヤーの概略図を Fig.-4 に示す。この装置では加熱された空気がアトマイザー部に送られ、サイクロン部で吸引されている。一方ポンプよりゲルがスプレー・ドライヤーのアトマイザー部分に一定流量で導入されるが、この時アトマイザーは高速で回転しておりゲルの水滴は加熱空気の流れに乗ってサイクロン部に行く途中で徐々に乾燥され、最終的に乾燥粉末となりサイクロン部に捕集される。

それぞれの膨潤性粘土鉱物の比表面積と水中での粒度分布を Table-1 に示す。窒素吸着法より求めた比表面積は、モンモリロナイトで 12.4m²/g であるのに比較して

Montmorillonite

Saponite

Hectorite

Fig.-2 Powders prepared from swelling clay dispersions by spray drying.

($\times 10,000$) ($\times 30,000$)

Fig.-3 Spherical clay prepared from hectorite by spray drying.

Fig.-4 Schematic diagram of the spray dryer.

Table-1 Surface area and diameter of swelling clay.

	Montmorillonite	Saponite	Hectorite
Surface area, m ² /g	12.4	129	350
(Diameter, μm)*	(0.18)	(0.02)	(0.007)
Ave. Diameter, μm **	0.53	0.092	0.034

* values calculated from surface area.

** values measured with dynamic light scattering.

ヘクトライトでは350m²/gと極めて大きかった。このヘクトライトの値を球径換算して、その平均粒子径を求め

ると0.01 μm 以下の微粒子であり、NICOMPより求めた平均粒子径でもヘクトライトが0.034 μm と一番小さい値を示した。サブミクロン粒度分布測定装置での平均粒子径が比表面積から計算した値より大きくなったのは、水中でヘクトライトがある程度凝集しているためと考えられる。このように、ヘクトライトは他の膨潤性粘土鉱物に比べて粘土鉱物を構成する一次粒子が極めて小さいことが分った。

ゲルのスプレー・ドライによって得られる粉末の大きさは、アトマイザーの回転速度やノズル径にも関係するが、2~20 μm 程度となる。ゲルを形成する粘土鉱物の一次粒子が平板状であり、その大きさがモンモリロナイトのように数 μm にもなると、乾燥されて生成した一次粒子の凝集体である粉末は球状とはなり得ない。一次粒子が十分に小さければ、水滴は表面張力により球状であることから、乾燥粉末も球として得られるものと思われる。したがって、モンモリロナイトはその一次粒子が大きいので球状とはなり得ず、一次粒子の小さいヘクトライトほど球状になり易い。サポナイトでは一次粒子の大きさが、モンモリロナイトとヘクトライトの間にあるため、球状に近い形にはなるがその表面はFig.-5のSEM写真が示すように、一次粒子の凝集体を示す大きなひだ模様が形成されてしまう。ヘクトライトの場合は、その

(×10,000)

(×30,000)

Fig.-5 Quasi-spherical clay prepared from saponite by spray drying.

一次粒子が極めて小さいために、表面がよりなめらかに見えると考えられた。

3.3 球状粘土鉱物を利用した機能性粉体の開発

球状粘土鉱物を担体とした機能性粉体には、機能性物質によって大きく二つに分けられる。その一つは機能性物質が分子であり、もう一つは微粒子の場合である。機能性分子の場合はそれをヘクトライトの層間に包接した球状粘土鉱物であり、機能性微粒子の場合はそれを内部に均一に点在させ包埋した球状粘土鉱物である。Fig.-6にそれら機能性物質の存在場所の模式図を示す。

Fig.-6 Two types of the spherical functional clay.

機能性分子包接の応用例として保湿作用の優れたグリセリンを、機能性微粒子包埋の応用例として紫外線防御

能に優れている微粒子二酸化チタンを複合化させた機能性粉体について述べる。

3.3.1 グリセリン包接球状粘土鉱物

この方法により液体状の物質との複合化ができ、液体分子の粉末化が可能となった。グリセリンは極性の高い液体物質であり、従来は粉末製品や口紅に配合することは困難であったが、グリセリンを複合化した球状粘土鉱物を用いると、これらの製品にグリセリンが配合可能となった。

(1) 調製

グリセリンをイオン交換水に溶解し、そこにヘクトライトを3%分散させ調製したゲルをスプレー・ドライした。

このようにして調製した、グリセリンを25%包接した球状粘土鉱物の光学および走査型電子顕微鏡写真をFig.-7に示す。写真のように球状粘土鉱物は表面のなめらかな真球状粉体であった。

(2) グリセリンの包接現象

a) X線回折測定

グリセリンが、0, 10, 40%存在している球状粘土鉱物の低角側のX線回折パターンをFig.-8に示す。(001)面の回折ピークはグリセリンが存在するとシャープとなり、グリセリンが層間に包接されることによって層の規則性が高まることが予想された。さらに回折ピークは低

($\times 10,000$)

Fig.-7 Spherical clay intercalating 25wt% glycerin.

Fig.-8 XRD of spherical clay intercalating glycerin.

Fig.-9 Basal spacing of spherical clay intercalating glycerin.

角度にシフトすることから層間が広がっていることが分かる。グリセリン量と層間距離の関係を Fig.-9 に示す。グリセリン量が増すにつれて層間距離は広がっており、グリセリンが層間に包接されていることが確認できた。またグリセリンが20~30%のところでプラトーが認められ、層間距離の広がりやグリセリンの分子の大きさから、ここまではグリセリンが層間に一分子包接され、それ以降は二分子包接されたものと思われる。

b) TG-DTA 測定

ヘクトライトとグリセリンを25%包接した球状粘土鉱

物の TG-DTA 測定結果を Fig.-10 に示す。いずれも 150°C 位までに、粉体表面の付着水および層間水の離脱による吸熱ピークとそれに伴う重量減少が認められた。さらにグリセリン包接の球状粘土鉱物では 280°C 付近から大きな発熱ピークとそれに伴う重量減少が現れた。重量減少量は約25%であり、これは存在するグリセリン量に対応している。このことから、このピークはグリセリンの燃焼によるものであると思われる。Fig.-10 にはグ

Fig.-10 TG-DTA curves of spherical clay intercalating glycerin.

セリンのみの TG-DTA 測定結果も示しているが、ここでは蒸発による吸熱ピークが200°C付近から現れた。球状粘土鉱物中のグリセリンは蒸発ではなく280°C以上で燃焼していることから、グリセリンは分子としてヘクト

Fig.-11 FT-IR spectra of spherical clay intercalating 25wt% glycerin.

ライト層間に強く吸着していることがうかがえる。

c) IR 測定

Fig.-11 にヘクトライトとグリセリンを25%包接した球状粘土鉱物の FT-IR 測定結果を示す。ヘクトライトでは $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ に層間水の水酸基とヘクトライトの構造自体に含まれる水酸基（構造 OH）の伸縮振動が重なって現れた。一方、球状粘土鉱物ではこのヘクトライトのピークに、グリセリンの $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ の水酸基伸縮振動と $2700\sim 2800\text{cm}^{-1}$ の CH の伸縮振動が重なっておりグリセリンが存在することを示している。ここで特徴的なことは 3700cm^{-1} にピークが鋭く分離して出てきていることである。一方、ヘクトライトを 150°C で加熱すると同様に 3700cm^{-1} のピークが出現する。この場合は、加熱により層間水が離脱して水分子の水酸基が少なくなり、ヘクトライト中の構造水酸基が分離されたものと考えられる。このことから、球状粘土鉱物の 3700cm^{-1} のピークの分離は、グリセリンが層間に入ったため層間水がグリセリンと置換し層間から離脱したことを意味している。

以上のように、X線回折、TG-DTA および IR 測定から、球状粘土鉱物中のグリセリンはヘクトライトの層間に包接されていることが明らかとなった。

(3) グリセリン包接球状粘土鉱物の粉体特性

a) 安息角の測定

Table-2 にグリセリンを包接した球状粘土鉱物およびタルク、マイカと各種有機球状粉末の安息角の値を示す。グリセリンを40%まで包接しても安息角は他の粉末より小さく、グリセリンが多量に存在しても凝集性の弱いサラサラした粉体であることが分かる。これはグリセリンがヘクトライト表面に付着しているのではなく、分

Table-2 Angles of repose of various powders.

Angle of Repose(°)		
Spherical clay	Glycerin (wt%)	
	0	40
	20	45
	30	48
	40	58
Talc		58
Mica		60
PE powder		50
PMMA powder		62
Nylon powder		70
Cellulose powder		72

子として層間に包接されているためである。

b) 吸湿性

37°C, 相対湿度100%での粉体の吸湿性を経時による重量増加で調べた。Fig.-12 から分るようにグリセリンを包接していない球状粘土鉱物でも、吸湿性のあるセルロースパウダーより高い吸湿性を示した。グリセリンを包接した球状粘土鉱物では、その包接量に応じてさらに高い吸湿性を示し、グリセリンの包接量が50%になると保湿剤として用いられているヒアルロン酸以上の吸湿性

Fig.-12 Moisture absorption of spherical clay intercalating glycerin. (100% R.H., 37°C)

であった。このようにグリセリン包接球状粘土鉱物は高い吸湿性があり、保湿作用が期待できると考えられる。また、このように吸湿しても粒子の大きさにはほとんど変化はない。

c) 水へのグリセリンの溶出

水と接した時の層間に包接されたグリセリンの溶出挙動を調べた。グリセリンのみと25%グリセリン包接球状粘土鉱物の水への溶出の様子を Fig.-13 に示す。図のように球状粘土鉱物に包接されたグリセリンは水と接することによって層間から溶出され、包接された状態でもグリセリンの機能が発揮できると考えられた。さらにその溶出はグリセリンそのものと比べて、徐々に溶出してきており徐放作用が認められた。

Fig.-13 Release of glycerin from spherical clay intercalating 25wt% glycerin.

($\times 10,000$)

Fig.-14 Spherical clay including 25wt% TiO_2

3.3.2 微粒子二酸化チタン包埋球状粘土鉱物

機能性粉体のもう一つのタイプは機能性物質が $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子の場合であり、これを包埋した球状粘土鉱物である。ここでは微粒子二酸化チタンを包埋させた例を示す。

(1) 調製

微粒子二酸化チタンをイオン交換水に分散し、そこにヘクトライトをさらに分散させ、二酸化チタンがよく分散したゲルを調製する。二酸化チタンは水に分散しにくい、ヘクトライトの存在によりその分散性は良好となる。このゲルをスプレー・ドライすることによって微粒子二酸化チタン包埋球状粘土鉱物を得た。

二酸化チタンを25%包埋するよう調製した粉体の光学顕微鏡およびSEM写真をFig.-14に示す。このように表面のなめらかな球状粉体ができていることが分かる。

(2) 粉体中の二酸化チタンの存在状態

二酸化チタンの存在状態を調べるため、この粉体を走査透過型電顕とX線分析を用いてチタンの線分析と面分析を行った。Fig.-15に示すようにチタンの存在を示すスポットが粉体全体に均一に認められ、二酸化チタンが粉体内部に均一に包埋されていることが確かめられた。

微粒子二酸化チタンには紫外線防御効果があるが、こ

のようにして調製した球状粘土鉱物にも微粒子二酸化チタンが均一に包埋されていることから、同様な紫外線防御効果が認められた。

この粉体では二酸化チタンの多くが粉体内部に存在するため、二酸化チタンの表面活性によるオイルなどの劣化の抑制が期待できる。

4. 総括

ゲル化剤である膨潤性粘土鉱物をそのゲル化能と包接能を利用し、機能性粉体の担体として用いることを検討した。その結果、次のような機能性粉体が開発できた。

- ① 膨潤性粘土鉱物としてヘクトライトを用いて、そのゲルをスプレー・ドライすることによって球状の粉体を得ることができた。この球状の粉体は粘土鉱物の一次粒子が球状に凝集したものである。検討した粘土鉱物のなかでヘクトライトのみが球状になったのは、この粘土鉱物が他のものに比べ一次粒子が $100\text{\AA}$ 程度と非常に小さいためであった。このことを利用して機能性物質を含んだヘクトライトのゲルをスプレー・ドライし、二つのタイプの機能性粉体を開発した。
- ② 一つは機能性分子を粘土鉱物の層間に包接した球

Ti line profile

Ti x-ray map

Fig.-15 Analysis of TiO_2 included in spherical clay.

状の機能性粉体であり、ここで化粧品に利用できる機能性分子として保湿剤、香料、染料、防腐剤、紫外線吸収剤などがあげられる。この方法により、液状物質の粉末化が可能となる。

グリセリンを包接させた球状粉体では、40%がグリセリンであってもベタつかない流動性のすぐれた粉末となった。これはグリセリンが単に粘土鉱物表面に吸着しているのではなく、分子として粘土鉱物の一次粒子の層間に包接されているためである。このことは、X線回折からの層間距離の拡がり、TG-DTA測定からの高温でのグリセリンの燃焼、IR測定におけるグリセリンのピークの確認により明らかとなった。さらにこの粉体は複合化されているグリセリン量に応じて吸湿性を示し、また水分と接すると包接されていたグリセリンが溶出することから、肌上で保湿作用が発揮できると考えられる。

グリセリンのように機能性分子が水溶性の場合は、これが溶解したヘクトライトの水性ゲルをスプレー・ドライすればよい。水に溶解しない場合に

は、最初に何も包接していない球状粘土鉱物をスプレー・ドライにより調製する。次に機能性分子を有機溶媒に溶解し、そこに球状粘土鉱物を分散させた後、有機溶媒を留去すればよい。有機溶媒が除去されるにしたがい機能性分子は強制的に粘土鉱物の層間に包接されていく。この方法により香料を包接させると、この粉体は水に接すると香料を放出するといった性質を示す。

- ③ 機能性物質が微粒子の場合には、これを粉体内部に均一に包埋した機能性粉体となる。微粒子として二酸化チタンを用いれば、なめらかな使用性を有し、二酸化チタンの表面活性のない紫外線防御性粉体が調製できる。

文 献

- 1) K.G. Theng, "The Chemistry of Clay-Organic Reactions" (1974) Adam Hilger, London
- 2) "最新造粒技術の実際" (1984) 神奈川経営開発センター

(平成2年5月20日受理)