J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.
報 文
29(1) 55 - 63 (1995)

MgO 複合化シリカの消臭作用及び制汗剤への応用

三部晶子, 桑山具隆, 竹中 玄, 吉宗貞紀, 石田恵一郎

ライオン株式会社 ビューティケア研究所†

The Deodorant Efficacy of MgO-SiO₂ Complex Powder and Application of the Powder to Antiperspirants

Akiko Sambe, Tomotaka Kuwayama, Hiroki Takenaka,
Sadaki Yoshimune and Keiichi Ishida

LION Corporation, Beauty-Care Research Laboratories.†

We developed the new powder for cosmetics. This powder is porous silica beads containing particles of magnesium oxide and measures about 7 μ m in diameter (MgO-SiO₂ complex powder).

From results of sensory tests and ratio of coefficient friction, we found this complex powder had smooth texture nearly equal to silica beads. And the deodorant efficacy, we evaluated by sensory tests and odor sensor, was higher in this powder than magnesium oxide powder by itself. This result suggests this complex powder has some synergistic effects.

In vivo test, the aerosol antiperspirant containing this complex powder showed good deodorant effect, too.

1. 緒 言

不快な汗臭を抑えたいという消費者のニーズは年々高まりをみせている。特に若い世代を中心に、汗臭及び体臭に対する嫌悪感はかなり強い。また一方では、よい香りを身につけたいというニーズも高くなっており、香水やコロンの使用層が広がりを見せている。つまり、「におい」全般に対して消費者が敏感になってきていることがうかがえる。

不快な臭いの代表である腋臭は、皮膚常在菌による汗や皮脂の分解がその原因といわれている¹⁾。そのため、殺菌剤の配合や、臭い物質である揮発性ステロイドの発生を加水分解酵素阻害剤により

抑制する²⁾方法で「防臭」を行ったり、直接、代表的な臭い物質の低級脂肪酸を酸化亜鉛で「消臭」した例が報告されている³⁾。確かにこれらの方法は有効であるが、例えば、殺菌剤の場合、配合量に限界があり完全に防臭することは困難である。また、有効性以外にも、化粧品原料として見た場合、特に制汗デオドラント剤の原料は、サラサラ感や清涼感など、汗でべたついた肌をさっぱりさせるような感触を持つ事が望まれる。そのため、原料自身の使用感を向上させる工夫がいろいろとなされてきた³⁾。

今回、筆者らは汗臭の主な原因物質の低級脂肪酸に対する消臭に優れ、同時に高い吸水性とさらさらとした使用感をあわせ持つ複合粉体を得たので、この粉体の特徴について述べると共に、制汗剤組成に応用した際の効果についても併せて報告する。

† 〒132 東京都江戸川区平井7-13-12; 13-12, Hirai
7-chome, Edogawa-ku, Tokyo 132 Japan

Table-1 消臭効果評価モデルにおける実験条件

	iso-吉草酸 水溶液濃度 (W/W%)	iso-吉草酸 水溶液量 (ml)	試料量 (mg)	反応時間 (min)
液相系モデル	0.02	2	10	5
液相-気相混合系モデル	0.2	0.02	50	30

2. 実 験

2.1 消臭物質のスクリーニング

汗臭物質である低級脂肪酸のモデルとして、閾値の低さと取扱いやすさの点からiso-吉草酸を選び消臭物質の検討を行った。スクリーニングにあたり、汗を大量にかいている状態とやや汗ばんでいる状態を考え、50ml バイアルびんを用いてFig.-1に示すような液相系モデルと液相-気相混合系モデルの二種類の系を設定した。それぞれのモデルにおけるiso-吉草酸水溶液濃度と量、ならびに粉体量はTable-1に示す通りである。評価は、官能評価にて行い、5段階絶対評価にて消臭効果を判定した。

1. 中和反応評価モデル（液相系）

2. 皮膚表面モデル（液相-気相混合系）

Fig.-1 消臭効果評価モデル

2.2 さらさら感の評価

粉体を一定量取り前腕内側部において標準シリカ（真球状、直径 $7\mu\text{m}$ ）を3点とする5段階官能評価を行った。

また、これらの粉体の摩擦係数を 25°C 65%RH条件下で測定した。測定は、Face Friction Co-efficient Meter タイプ DF PM-P（特協和界面化学製）を用い、粉体3mgを人工皮革に塗布し100gの荷重をかけたときの静動摩擦係数を求めた。この値を、粉体未塗布時の値と比較し、さらさら感の指標とした。

$$\text{摩擦係数比} = \frac{\text{粉体塗布後の静摩擦係数}}{\text{粉体未塗布時の静摩擦係数}}$$

2.3 複合粒体の評価

2.3.1 顕微鏡観察

得られた複合粉体の観察は、SEM（日立製S-520型）、UHR-FE-SEM（日立製S-900型）、SEM-EDX（日本電子製JSM-6300）を用いて行った。

2.3.2 消臭効果の評価

液相-気相混合系モデルを用い、MgO量として0.4mgの粉体に対し0.02% iso-吉草酸水溶液 $10\mu\text{l}$ を反応させ、30秒後と5分後にTable-2に示した7段階官能評価軸を用いて、iso-吉草酸

Table-2 7段階消臭効果評価軸

評 点	評 価 基 準
0	iso-吉草酸臭なし
1	かなり弱いiso-吉草酸臭がある
2	弱いiso-吉草酸臭がある
3	iso-吉草酸臭がある（未処理と同等）
4	強いiso-吉草酸臭がある
5	かなり強いiso-吉草酸臭がある
6	非常に強いiso-吉草酸臭がある

のにおい強度を判定した。この判定は名の訓練された評価者によって行い、評価点の平均値から以下の式にて消臭効果を算出した。

$$\text{消臭効果(\%)} = 100 - \frac{A}{P} \times 100$$

A：消臭物質添加後のiso-吉草酸におい強度（評価点）

P：初期のiso-吉草酸におい強度（評価点）

2.4 複合粉体の消臭メカニズムの解明

2.4.1 脂肪酸マグネシウム塩の確認

0.02% iso-吉草酸水溶液を中和するために、理論上、過剰のMgOを加える。混合液のiso-吉草酸臭が消臭されたことを官能で確認した後、これをろ過し、ろ液を減圧濃縮する。得られた白色沈殿をIR（日本分光製 IR-810）にかけ、カルボン酸塩のピークを確認した。

2.4.2 MgO 溶出量の測定

0.5% iso-吉草酸水溶液 5ml に粉体 400mg を入れて攪拌し、一定時間後の Mg^{2+} を原子吸光（島津製作所製 AA-660型）にて測定した。

2.4.3 においセンサーによる消臭効果の確認

30°C 40% RH の恒温恒湿室内に Fig.-2 に示すような実験系を作り、低水分量下における消臭効果をにおいセンサー（特カルモア製 KALMOR Σ ）を用いて測定した。これは、 SnO_2 を用いた金属酸化物熱線型半導体ガスセンサーである。測定原理は、 SnO_2 部におい分子が接触した際の導電性の変化を、におい強度としてとらえるもので、ヒトの嗅覚と同じような感度及び特性を持つとされている⁴⁾。図のように 60ppb の iso-吉草酸を 500ml/min の流量で試料に接触させ、接触後のiso-吉草酸のにおい強度をセンサーで測定し

Fig.-2 においセンサーによる消臭効果評価法

た。試料は 110°C において恒量になるまで乾燥させたものを用いた。消臭効果は、以下の式で表した。

$$\text{消臭効果(\%)} = 100 - \frac{A}{P} \times 100$$

A：試料添加後のにおい強度（ Σ ）

P：試料未添加のにおい強度（ Σ ）

Σ 値は悪臭物質に対して中央公害対策審議会が示した6段階臭気強度表示法に対応するよう、設定されたにおい強度の指標である。 Σ 値 100 は臭気強度 1 に対応し、「やっと感知できるにおい」であることを示し、 Σ 値が 180 以下ならば、ほぼにおいを感じないレベルといえる。 Σ 値 300 は臭気強度 3 に対応し「弱いににおい」、 Σ 値 300 は臭気強度 3 に対応し「楽に感知できるにおい」となり、 Σ 値 400 以上になると臭気強度も 4 以上となり、「強いににおい」「強度なにおい」と判断できる。

2.5 制汗剤組成における消臭効果の確認⁵⁾

汗臭、体臭を感じるパネル(男性16名)に対し、MgO複合シリカを1.2%配合した制汗スプレーとプラセボとしてシリカを1.2%配合した制汗スプレーを渡し、朝夕の1日2回腋下に使用した場合のにおいを評価した。

においは、直径18mmのガラス試験管の底部を腋下にこすりつけてサンプリングし、パネル自身がTable-3に示す5段階官能評価軸に従って評価した。

Table-3 試験管法における消臭効果評価軸

評 点	評 価 基 準
0	腋臭がない
1	腋臭がややある
2	腋臭が少しある
3	腋臭がある
4	腋臭がはっきりある

パネルは、サンプル使用期間前に、あらかじめこの評価を3日間行い、腋臭を感じている人（平均評価点2.5点）を選んだ。また、サンプルの使用期間は連続5日間とし、1日1回、午後一定の時間に評価した。消臭効果は、以下の式にて算出

Table-4 消臭物質のスクリーニング

		MgO	ZnO	CaO	CaCO ₃	アルギニン	リシノール 酸亜鉛
性 状		白色粉体	白色粉体	白色粉体	白色粉体	白色粉体	茶褐色 ペースト状
消臭効果	液相系モデル	5	5	4	5	4	5
	液相—気相混合系モデル	5	4	4	4	3	5

5点(消臭効果 大) ←————→ 1点(消臭効果 小)

した。

$$\text{消臭効果(\%)} = 100 - \frac{A}{P} \times 100$$

A : サンプル使用後のにおい (評価点)

P : 試験期間前のにおい (評価点)

なお、試験期間中は他のデオドラント剤やコロン等の使用を禁じ、無香料のボディシャンプーのみを使用した。

3. 結 果

3.1 消臭成分の選定

低級脂肪酸に対する消臭が目的であるため、まず塩基性の物質を中心にiso-吉草酸に対する消臭効果を調べた。その中から代表的な結果を Table-4 に示す。肌に対する影響を考慮し、比較的弱塩基性の物質を選び評価したところ、金属酸化物、特に酸化マグネシウム(MgO)は、汗を大量にかいた場合、やや汗ばんだ程度の場合のいずれのモデルにおいても高い消臭効果を持つことがわかった。

比較的消臭効果の高かった物質について、さらに、その使用感を評価した (Fig.-3)。官能評価及び摩擦係数比により、標準シリカとの比較評価を行ったが、MgO、酸化亜鉛(ZnO)ともサラサラ感はシリカに比べ大きく劣っていた。このように、MgO は消臭基材としては有効であるが使用感に問題のあることがわかった。

2.2 複合化による使用感の改善

MgO の使用感を改善するために、まず MgO 自身を真球状にすることをを行ったが、標準シリカと同レベルの使用感を得ることはできなかった。そこで、MgO に対して他の物質を複合化させる

Fig.-3 消臭物質の使用感

● : 官能評価
□ : 摩擦係数比

検討を行った。

MgO と複合化する物質は、使用感がよく、また、既に制汗剤に配合実績のあるシリカを選択した。複合化方法は、シリカ表面に MgO をコーティングする方法と、シリカ粒子内に MgO が分散した状態で複合化する方法の、2種類を検討した。しかしコーティング法では十分な使用感の改善が見られず、また、制汗スプレーに配合した際に生じる MgO の凝集を防ぐことができなかった。そこで、以下はシリカ内部へ MgO を複合化する方法により検討を進めた。

複合粉体 (以下、MgO 複合化シリカ) の調製は、界面反応法⁹⁾を用いた。

まず、Fig.-4の概略図のように、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液に MgO を添加し、均一に分散させる。その後、これを有機溶媒中において乳化剤の存在下で乳化し W/O エマルジョンを得る (乳化液)。続いてアルカリ金属ケイ酸塩に対して不溶性シリカ形成反応を示す化合物の水溶液 (反応液) の中に乳化液を混合し、W/O/W エマルジ

Fig.-4 複合粉体製造フロー

ンを経て複合化シリカを形成させた⁷⁾。得られた粉体の電子顕微鏡写真を Fig.-5 に示す。表面がなめらかな、直径約 $7\mu\text{m}$ の真球粒子であり、細孔が発達していることがわかる。

また、Fig.-6 に断面における SEM-EDX 像を示す。この像から、MgO は、複合粉体中にほぼ均一に分散していることがわかる。その他の物性値を Table-5 にまとめて示す。

次に、性能であるが、課題であった使用感は、Fig.-7 に示すように標準シリカと同レベルにまで改善された。同時に製剤中における凝集も抑え

られた。

消臭効果については、Table-6 に示すような結果が得られた。MgO 複合化シリカは液相-気相混合系モデルにおいて処理後 5 分で 89.0% の値を示し、MgO 単体の 52.8% よりも高い値であった。さらに両者の消臭速度を比較したところ、MgO 複合化シリカは処理後 30 秒後で既に 5 分後とほぼ同等の消臭効果を発揮したのに対し、MgO 単体の場合、処理後 30 秒後では 5 分後に得られる消臭効果の 50% 程度であった。以上の結果より、複合粉体の方が単体に比べ消臭効果ならびにその

SEM

FE-SEM

Fig.-5 MgO 複合化シリカの外観及び断面

SEM-EDX

Fig.-6 MgO 複合化シリカ断面における元素分布

Table-5 MgO 複合化シリカの特性

項 目	測 定 値
粒径 (μm)	7
細孔径 ($\text{\AA}$)	数10
比表面積 (m^2/g)	100
吸湿量 (g/g)*	0.2

* 吸湿量測定条件 : 36°C . 100%RH, 4hr
同号件下における標準シリカ吸湿量 0.15g/g

Table-6 MgO 複合化シリカの消臭効果

	MgO 複合化シリカ	MgO 単体
30sec 後	72.2%	27.8%
5 min 後	89.0%	52.8%

Fig.-7 MgO 複合化シリカの使用感

● : 官能評価
□ : 摩擦係数比

速さに優れていることがわかった。

3.3 消臭効果向上メカニズムに関する検討

3.3.1 脂肪酸塩の確認

MgO 複合化シリカにおける消臭効果向上のメ

Fig.-8 MgO による iso-吉草酸臭の消臭に伴う IR スペクトルの変化

カニズムを探るため、消臭に関する項目についてさらに実験を行った。

低級脂肪酸の消臭効果は、酸塩基による中和反応によりもたらされると考えられる。そこで、まず、MgO と低級脂肪酸が消臭に伴い、塩形成を行うか否かを IR により調べた。その結果、Fig.-8 に示すように、iso-吉草酸が MgO により消臭されると 1600cm^{-1} 付近にカルボン酸塩由来のピークが現れ、塩形成による消臭が確認された。

3.3.2 MgO 溶出量の比較

MgO による消臭は中和反応であることが示されたので、MgO 複合化シリカと MgO 単体について、iso-吉草酸水溶液に対する MgO 溶出量を比較した。その結果を Fig.-9 に示す。

このグラフからわかるように、MgO 単体に比べ、MgO 複合化シリカの方が、初期段階ではむしろ溶出量が少なく、30分後には溶出量に差がなくなった。つまり、両者の消臭力の差は単に MgO の溶解しやすさによるものではないことがわかった。

3.3.3 シリカにおける消臭効果の測定

次に、シリカ単体の iso-吉草酸に対する消臭効果を測定し、MgO 複合化シリカ、MgO 単体、および MgO とシリカの混合粉体について比較した。

その結果、Fig.-10 に示す通り、シリカ単体においても消臭効果が認められた。これはシリカの

Fig.-9 iso-吉草酸水溶液に対する MgO 溶出速度

● : MgO 複合化シリカ
○ : MgO

Fig.-10 MgO 複合化シリカ、MgO 単体、シリカ単体における消臭効果の比較

性質から、吸着によるものと考えられる。しかし、この実験結果から得られた消臭率を計算すると、MgO 単体 (52.8%) とシリカ単体 (18.6%) の和

は71.4%となるが、MgO 複合化シリカは、89.0%の消臭率であり、約20%の差が存在する。また、単純に MgO とシリカの混合粉体を調製し同様に消臭率を求めても、60.0%とやはり MgO 複合化シリカに及ばない事がわかった。

3.3.4 においセンサーによる消臭効果の測定

MgO 複合化シリカと MgO 単体は、消臭速度にも差があることを既に Table-6 に示した。そこで、中和反応を開始させるのに必要な水分量を最小量にコントロールした条件下における消臭効果を比較した。水分量は人体上において考えられる範囲で40%RHに設定し、においセンサーを用いてにおい強度を測定した。結果を Fig.-11 に示す。グラフの横軸は iso-吉草酸の流量、即ち各粉体と接触した iso-吉草酸量を表している。

MgO の場合ある一定量までは中和により消臭を行うが、その点を超えると急激に消臭能力を失った。シリカも吸着によりかなりの量を消臭するが、iso-吉草酸流量 15 ℓ 付近から消臭効果が減少し始めた。

しかし、MgO複合化シリカは、MgO量はMgO単体と同量であるにもかかわらず、流量7.5 ℓ でも100%の消臭力を有していた。また、流量22.5 ℓ においても、MgO 単体は0%シリカ単体は80%の消臭力であるのに対し MgO 複合化シリカは 100%の消臭力を保っていた。

Fig.-11 においセンサーによる消臭効果の比較

- : MgO 複合化シリカ
- : MgO
- △ : シリカ

このように、水分量がごく少ない場合においても、MgO 複合化シリカの消臭効果は、単体を大きく上回ることが明らかになった。

3.4 制汗剤組成における消臭効果の確認

これまで述べてきた MgO 複合化シリカを、制汗剤組成に配合し、その消臭効果を実使用において確認した。その結果を Fig.-12 に示す。その結果、1.2% MgO 複合化シリカを配合した制汗スプレーは、未配合のサンプルに比べ高い消臭効果が認められた。

Fig.-12 制汗スプレー実使用における消臭効果

- A : MgO 複合化シリカ+トリクロサン
- B : シリカ+トリクロサン
- C : シリカ

4. 考 察

一般に、球状粉体は使用感が良く、球状化による使用感向上の報告もこれまでに多数なされている⁸⁾。しかし、MgO 単体においては、球状化のみでは、満足できる使用感を得ることができなかった。つまり、形状よりも素材の特性がまず優先されるといえる。今回、シリカ粉体内部への MgO を分散させて複合化することにより、効果を保持したまま、使用感を改善できた。このことは、同様にこれまで使用感あるいは凝集などの問題から、配合が制限されていた成分を複合材料化することにより、自由に配合することができる可能性を示していると考えられる。

消臭効果において MgO 複合化シリカが MgO

Fig.-13 MgO 複合化シリカの消臭挙動（概念図）

単体に比べ、高い結果を得たことについて以下のような仮説をたてた。概念図を Fig.-13 に示す。

MgO は、中和反応により消臭を行う。しかし、MgO 単体は吸水量が低く凝集しやすいので、中和反応は粉体の表面に限られてしまい、その結果、消臭効果を十分に発揮することができない (Fig.-13A)。一方、シリカは吸水性が高く、また、多孔質であるため、吸着により、iso-吉草酸のような低級脂肪酸に対してもある程度消臭力を持つが、中和反応に比べるとそのレベルは小さい (Fig.-13B)。

MgO 複合化シリカは、この二つの粉体の長所を生かした消臭メカニズムを持つと考えられる。すなわち、シリカ部分で吸着されたにおい物質と水を用いて、内部の MgO が効率的に中和反応を行い、消臭効果をもたらしていると推定される。さらに、MgO はシリカの間に分散されているの

で、凝集を起こさず、単体で存在する場合に比べ、十分に反応に寄与できるという利点も合わせ持つ (Fig.-13C)。

水分量を最小量にコントロールした系で行ったにおいセンサーの実験結果は、この仮説を裏付けている。MgO 複合化シリカは、シリカ単体とほぼ同レベルの吸水性を持っており、水分量の限られた条件下においても、高い消臭効果を示した。逆に、MgO 単体は中和反応を十分行う事ができなかったため、消臭効果はシリカ単体よりも劣る結果となったと考察される。

ここに示した仮説以外にも、複合化により消臭効果が向上した要因として、例えば複合化の過程で、MgO とシリカが界面において複合塩を形成し、におい物質との反応効率が向上したというような変化も考えられる。今後の消臭剤開発の上からも、さらに詳しいメカニズムの検討が必要と思われる。

引用文献

- 1) Labows J.M, Antiperspirants and Deodorants, ed by Laden K. & Felger C.B, Marcel Dekker Inc, New York and Basel, p.321 (1988)
- 2) A. Charig et al, J Soc Cosmet Chem 42, 113 (1991)
- 3) 神田不二宏, 粧技誌, 23, 217 (1989)
- 4) 江原勝夫, 自動車技術, 42, 1414 (1988)
- 5) John E Wild, Antiperspirants and Deodorants, ed by Laden K & Felger CB, Marcel Dekker Inc, New York and Basel, p.391 (1988)
- 6) 中原佳子, 粉体と工業, 7, 23 (1984)
- 7) 特開平 4-235121
- 8) 中根俊彦, 粧技誌, 23, 161 (1991)

(1994年10月27日受理)