有孔澱粉複合粉体の応用

稲場隆一, 古田浩司, 上原 勤, 藤山喜雄
株式会社日本色材工業研究所†

Application of porous starch-complex powder

Ryuichi Inaba, Hiroshi Furuta, Tsutomu Uehara and Yoshio Fujiyama
NIPPON SHIKIZAI, Inc.

Although various complex powders have been studied and developed as raw materials for cosmetics in recent years, lately we have gone in a natural direction and turned our attention to starches, which are natural raw materials, and have undertaken the development of new functional complex powders.

The carrier (porous starch) of these complex powders is partially digested by amylase, an amylolytic enzyme on raw corn starch-granules (mean diameter $10\mu\text{m}$), and has numerous, small, $1\text{--}4\mu\text{m}$ mutually independent pores on its surface. Using a wet process, we were able to selectively embed solid micrograins within the pores of porous starch. In addition, we treated by similar methods liquid functional substances such as glycerin, vitamin A palmitate, and octyl methoxycinnamate, and evaluated the characteristics of the complex powders obtained. Compared to nonporous starch, porous starch-glycerin complex powders exhibited a two-fold retention capacity in a moisture retention capacity evaluation test using collagen sheets. In addition, in a vitamin A palmitate release test (based on IPA: Water=75:25v/v), it was evident that the release rate of porous starch-complex powders was more controllable than nonporous starches. Furthermore, complexes of UV absorbents (benzophenone-6 or octyl methoxycinnamate) exhibited the same efficacy as when using nonporous starches. Because some or most of the UV absorbents are embedded in the pores, these porous starch-UV absorbent complex powders could ease the burden of the skin.

1. 緒 言

近年化粧品原料として種々の複合粉体の研究・開発が行われているが、著者らは、最近の自然志向に基づき天然原料である澱粉に着目し新規機能性複合粉体の開発を試みた。

この複合粉体の担体は、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の生トウモロコシ澱粉粒 (Nonporous starch: NPS と略す) に、澱粉分解酵素であるアミラーゼを直

接作用させ、その分解過程で得られる中間体で、その澱粉粒子表面に $1\sim 4\mu\text{m}$ の互いに独立した小孔を多数有する有孔澱粉 (Porous starch: PS と略す) である^{1)~3)}。

著者らは、湿式法を用いての有孔澱粉小孔内への固形状微細粒子の選択的な埋設効果、及び種々の機能性物質 (グリセリン、ビタミンAパルミテート、紫外線吸収剤) を複合化させた粉体の特性評価において幾らかの知見が得られたので報告する。

† 〒108 港区三田5-3-13 ; 5-3-13 Mita Minato-ku, Tokyo 108 Japan

2. 実 験

2.1 粉体の観察

NPS 及び PS をイオンスパッタリング装置 (JFC-1100, JEOL) で金コーティングした後、走査型電子顕微鏡 (JSM-T220, JEOL) により観察した。また粉体粒子内部での開孔状態を光学顕微鏡 (BH-2, オリンパス) により観察した。

2.2 安息角の測定

粉体の安息角は、水平な円板 (直径: 105mm) 上へ上方から粉体を注入して円錐状に堆積させ、その堆積層の高さを測定し、斜面の傾斜角を算出する注入法⁴⁾により測定 (50%RH/25°C) した。

2.3 吸油量の測定

粉体の吸油量は、測定用の油としてスクワロンを使用し、JIS-K5101 の方法に準じて測定した。

2.4 空気透過性の測定

永井らの方法⁵⁾を参考に測定用のセルとしてガラスフィルター 15 AG 3 (柴田科学) を接続した Fig.-1 の装置を用いて測定した。試料はセルを減圧しながら少量ずつ充填し、所定の厚さにそろえた。はじめに測定セル側のコックを閉じ、調整弁を少し開いて減圧し、その時の圧力 ΔH を求めた。次に測定セル側のコックを開いて全開とし、その時の圧力 Δh を求めた。この操作を繰り返して行い、 ΔH と Δh の関係をグラフにプロットし、

Fig.-1 The apparatus for the air permeability measurement.

$\Delta H = 0$ のときの Δh の値 (mmHg) を求めて空気透過性とした。

2.5 複合粉体の調製

PS (および NPS) 複合粉体の調整は、固形状微細粒子 (シリカビーズ, 酸化鉄, Benzophenone-6) の埋設及び液状の機能性物質 (グリセリン, ビタミン A パルミテート, Octyl methoxycinnamate) の複合化とともに湿式法により行った (但し, Benzophenone は、市販品をフーバー式マラーを用いて粉碎した微細粒子を使用した)。すなわち、固形状微細粒子 (もしくは液状の機能性物質) 2.0g と PS (もしくは NPS) 18.0g とをナス型フラスコ中のエタノール 50ml に分散させた。これに攪拌子を入れ、マグネチックスターラー (池田理化) 上の油浴 (40°C) に取り付けられたロータリーエバポレーター (竹田理化工業) を用いてエタノールを減圧留去させながら攪拌を行った。エタノール留去後、得られた粉末は五酸化二リンの入ったデシケーター中で乾燥させ試料粉末とした。

2.6 複合粉体の観察

固形状微細粒子埋設複合粉体をイオンスパッタリング装置で金コーティングした後、走査型電子顕微鏡により観察した。

2.7 水分保持能

Abrutyn らの方法⁶⁾を参考に、硫酸アンモニウムを用いて、相対湿度 81%RH/20°C に調整⁷⁾したデシケーター中に、コラーゲンシート (高研) と PS (もしくは NPS) / グリセリン (10wt%) 複合粉体を 5 日間放置し吸湿させた。次に、それらの複合粉体をコラーゲンシート上に塗布し、相対湿度 50%RH/20°C に調整されたチャンバー内に放置し、4.5 時間後の複合粉体の水分保持量を測定した。

2.8 ビタミン A パルミテートの溶出速度制御

PS (もしくは NPS) / ビタミン A パルミテート (10wt%) 複合粉体をそれぞれ孔径 0.1 μ m のミリポアフィルター (日本ミリポア工業) の袋に入れ、その袋を IPA-Water (IPA : Water = 75 : 25 v/v, 20°C, 250ml) の混液に浸し、複合粉体から溶出してくるビタミン A パルミテートを自

記分光光度計 (UV-2200, 島津製作所) を用いて, 326nm の吸光度から算出した。

2.9 紫外線防御効果

紫外線防御効果は, 紫外線吸収剤複合粉体

Fig.-2 Scanning electron micrographs of corn starch-granules.

(a) and (b) Whole corn starch, (c) and (d) Porous starch
: raw corn starch-granules digested by enzymes

Fig.-3 Micrographs of corn starch-granules.

(a) Whole corn starch (b) Porous starch

{Benzophenone-6(5wt%, または10wt%), もしくは Octyl methoxycinnamate(10wt%)} をサージカルテープ (3M Corporation) に 11.0mg/20cm² 塗布し, MPF (Monochromatic protection factor; $1/T_\lambda$: 波長 λ での透過度の逆数) を Optometrics SPF-290 Analyzer (Optometrics USA, Inc.) を用いて測定した⁸⁾。

3. 結 果

3.1 粉体の観察

NPS 及び PS の電子顕微鏡写真を Fig.-2 に, 光学顕微鏡写真を Fig.-3 に示す。電子顕微鏡による粉体の観察から, PS ではその粒子表面に, NPS には観察されない小孔を多数有していることが確認された。さらに光学顕微鏡の観察から, PS では多くの小孔が互いに独立して存在してい

る (↑A) が, 粒子内部で小孔同志が結合し粒子を貫通した状態にあるもの (↑B) も観察された。

3.2 粉体の諸物性

粉体の安息角及び吸油量を Table-1 に, 結晶セルロース粉末, NPS 及び PS の空気透過性を Table-2 に示す。

安息角測定において, NPS と PS は同じ値を示し, 多孔質化による影響は認められなかった。吸油量の測定においては, PS はマイカに比べてやや低い値となったものの, 他の汎用の粉体に比べ値は高く, NPS に比べて約 2 倍の吸油量を示した。さらに空気透過性の測定においては, NPS, PS とともに結晶セルロース粉末に比べて空気透過性は高かったが, NPS は多孔質化されることにより透過性が減少する結果となった。

Fig.-4 Scanning electron micrographs of porous starch-complex powders.

(a) PS/Silica beads (0.6 μ m), (b) PS/Silica beads (0.3 μ m),

(c) PS/Red iron oxide (0.25 μ m), (d) PS/Benzophenone-6

Table-1 Angle of repose and oil absorption of various powders.

	Angle of repose (°)	Oil absorption
Talc	52	48
Mica	55	92
Silica beads	39	64
Nylon powder	49	52
PMMA powder	53	48
Cellulose powder	59	36
NPS	57	39
PS	57	80

Table-2 Air permeability of powders.

	Air permeability (mmHg)
Cellulose powder	18
NPS	164
PS	56

3.3 複合粉体の調製

湿式法によって調製された複合粉体の電子顕微鏡写真を **Fig.-4** に示す。写真からは、微細粒子が PS の小孔内に選択的に埋設されていることがわかる。

3.4 水分保持能

NPS 及び PS/グリセリン (10wt%) 複合粉体の水分保持率を **Fig.-5** に示す。PS/グリセリン複合粉体では、NPS を用いた場合に比べ約 2 倍の水分保持率を示し、水分保持力が向上していることがわかる。

3.5 ビタミンAパルミテートの溶出速度制御

NPS 及び PS/ビタミンAパルミテート (10wt%) 複合粉体からの IPA-Water 混液に対するビタミンAパルミテートの溶出挙動を **Fig.-6** に示す。この図からは、NPS を用いた場合に比べて PS 複合粉体ではビタミンAパルミテートが徐々に溶出していることが解る。

3.6 紫外線防御効果

NPS, PS 及び Benzophenone-6 (5wt%, 10wt%) 複合粉体の MPF を **Fig.-7** に、NPS 及

Fig.-5 Moisture retention of complex powders on collagen sheets. **Fig.-6** Release profiles of vitamin A palmitate into a receptor fluid based on a 75 : 25 ratio of IPA : Water.

び PS/Octyl methoxycinnamate (10wt%) 複合粉体の MPF を **Fig.-8** にそれぞれ示す。

Fig.-7 からは、NPS 及び PS ともに測定波長領域での吸収がほとんどなく、MPF は Benzophenone-6 の配合量に依存していることが示唆される。また、Benzophenone-6 の配合量が同一の場合においては、担体に NPS と PS を用いることによる差異はなく、ほぼ同程度の値を示した。また、Octyl methoxycinnamate 複合粉体の場合においても、同様な結果となった。

Fig.-7 MPF values calculated by Optometrics SPF-290 Analyzer.

Fig.-8 MPF values calculated by Optometrics SPF-290 Analyzer.

4. 考 察

PS の開孔状態を電子顕微鏡及び光学顕微鏡により観察した。

澱粉の酵素分解反応による開孔過程は、はじめに酵素が粒子の表面の一部に孔を開け、澱粉粒子の成長リングと呼ばれる層の一層を横方向に円形の孔を拡げるように分解し、ある程度孔が大きくなったところで、次の層の表面に孔を開けて進行するものと考えられている⁹⁾。著者らの顕微鏡観察においても、PS では NPS に観察されない小

孔を多数有することが観察された。また、その小孔は単層の円形の孔が各層で連続し、シリンダー状に開孔されたもので、多くは互いに独立しているが、粒子内部で小孔同志が結合し粒子を貫通した状態にあるものも観察された。

PS の諸物性を測定し、NPS の多孔質化による影響および汎用の粉体との違いを評価した。

安息角の測定においては、PS と NPS の値は等しく、比較的大きな安息角を示した。この結果から澱粉は汎用の粉体に比べて凝集し易いものと考えられる。また、多孔質化による粉体の凝集性へ

の影響（PSの表面に存在する多数の小孔によるインターロック等の粒子間相互作用）は無いものと考えられる。

吸油量の測定では、PSはマイカに比べてやや低い値となったものの、他の汎用の粉体に比べて値は高く、NPSの約2倍の吸油量を示した。この結果からは、多孔質化による影響が示唆される。

空気透過性の測定においては、PSは比較的空気透過性の良い結晶セルロースに比べて高い値を示したものの、NPSの約1/3と多孔質化により透過性は減少する結果となった。光学顕微鏡による観察から明らかな様に、PSでは粒子内部で結合し粒子を貫通する小孔が若干有るものの、その多くは互いに独立して存在している。連続しない細孔を有する粉体では、その細孔内を気体が通過する場合、その粘性によって抵抗が生じるため、多孔質化が通気性のアップにはあまり寄与しないと言われているが⁵⁾、この結果についても同様に考えることができる。

複合粉体の調製においては、固形状微細粒子の埋設状態を走査型電子顕微鏡によって観察した。ここでは、まず乾式による単純混合や衝撃混合、また単純な浸漬による湿式法により埋設法を検討した。しかしながら、乾式法では母粒子と子粒子間で摩擦や激しい衝突が起こるため、接触帯電によってPS表面が被覆された状態となったり、比較的軟らかい澱粉粒子表面に子粒子が打ち込まれる等、小孔内に子粒子を殆ど埋設することができなかった。また、単純な浸漬法では、PS小孔内に幾らかの子粒子が埋設されるものの、小孔内と母粒子表面での子粒子の存在確率に顕著な違いが認められなかった。この湿漬法では、互いの粒子は溶媒によって分散されているため、乾式法の様に粒子間の激しい衝突がなく、さらに、分散媒中で対流するうちに、幾らかの子粒子がPS小孔内に取り込まれてゆくものと考えられる。しかしながら、この方法では、粉体の溶媒分散時や乾燥段階において、小孔内から流出する子粒子の自由流動を制御することができない。そこで、分散液を攪拌させながら分散媒を乾燥させる先述の湿式法

によって複合化を行った。その結果、Fig.-4の複合粉体の電子顕微鏡写真に示される様に、PS小孔内に選択的に固形状微細粒子を埋入することが可能となった。これは、複合化の過程において、分散溶媒であるエタノールが留去されるにしたがい、分散液の粘度が増加し、一旦小孔内にトラップされた子粒子の自由流動性が制限されることや、さらに、大部分のエタノールが留去されてからの粉体の乾燥段階においては、PS表面に比べ湿潤子粒子が埋設された小孔内の方が乾燥しにくいために、小孔内の湿潤により表面を流動する子粒子が小孔内に引き込まれるためと考えられる。

水分保持能の評価試験においては、保湿性を付与させるためグリセリンを担持させた。グリセリンは吸湿性が強いが、その水分保持能力は周囲の相対湿度の変動に伴い変化が大きいことが知られている¹⁰⁾。すなわち、相対湿度が高い環境において水分を吸収したグリセリンは、低湿度の環境下で多量の水分を放出する、PS/グリセリン複合粉体は、NPSを用いたものに比べて約2倍の水分保持力を示す結果となったが、これは、PS/グリセリン複合粉体では、幾らかのグリセリンが小孔内に担持されており、そのため複合粉体をコーゲンシートに塗布した際、NPSを用いた場合に比べグリセリンの比表面積の増加が少なく、高湿度の環境下で吸湿したグリセリンの水分放出速度が制御されたものと考えられる。

ビタミンAパルミテートの溶出試験においては、担体にPSとNPSを用いることによって、その挙動に差異が見られた。これは、NPSを用いた場合、ビタミンAパルミテートがその粒子表面にのみ存在しているため、IPA-Water混液中に容易に溶解・拡散されるのに対して、PS複合粉体では、幾らかのビタミンAパルミテートが小孔内に担持されており、その小孔内に存在するビタミンAパルミテートが分散媒に拡散し難いため溶出速度が制御されたものと考えられる。

紫外線防御効果の評価においては、得られた結果から、紫外線吸収剤の小孔内への選択的(Fig.-4 PS/Benzophenone-6複合粉体)、あるいは部分的(Octyl methoxycinnamateは液状物質で

あるため小孔内へ選択的に担持されず、その幾らかが小孔内に保持される)な埋設による有意性を見出すことができなかった。しかしながら、PSとNPSを担体に用いた場合において、その効果に差異が認められなかった事は、逆にPSの小孔内に紫外線吸収剤を埋設(紫外線吸収剤の微視的な凝集状態の形成)させることに起因する効果の低下の懸念を取り除く結果になったと言える。さらに、紫外線吸収剤のような刺激物質をPS小孔内に選択的、あるいは部分的に埋設することにより、その埋設の度合いに比例しそれらの皮膚への直接接​​触を回避させることができ、皮膚への負担が低減できるものと考えられる。

5. 総 括

NPSの多孔質化によって得られたPSは吸油量が著しく増大した。また、空気透過性はNPSに比べ減少したが、汎用の粉体に比べてもなお高いことが明らかになった。

吸油量や空気透過性の測定は吸皮脂性能や皮膚呼吸の通気性能を評価する指標といえるが、粉体の諸物性の測定結果から、PSは有用性の高い新規粉体であることが示唆された。

PS—固型状微細粒子のエタノール分散液を攪拌させながら分散媒を留去する湿式法により、種々の固型状微細粒子をPS小孔内へ選択的に埋設することが可能になった。また、同様の方法により、PSにグリセリン、ビタミンAパルミテート、Octyl methoxycinnamate等の液状の機能性物質を担持させ、得られたPS複合粉体の特性を評価した。PS/グリセリン複合粉体は、NPSを用いた場合に比べて優れた水分保持能を示した。さ

らに、PS/ビタミンAパルミテート複合粉体は、ビタミンAパルミテートの溶出速度が制御された。また、PS/紫外線吸収剤複合粉体においては、NPSを用いた場合に比べて紫外線防御効果に差異が認められなかったが、紫外線吸収剤等、刺激が懸念される有効成分をPS小孔内へ選択的に、あるいは部分的に埋設することによって、その効果を低下させることなく、皮膚への負担を低減できるものと考えられる。

引 用 文 献

- 1) M. Monma, Y. Yamamoto and K. Kainuma, Denpun Kagaku, 37(1), 13 (1990)
- 2) 本田宏隆, 小石眞純, 本田二葉, 松野昂士, 第9回製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集, p. 93 (1992)
- 3) 勝呂公明, 石井孝典, 林 貢, 本田宏隆, 本田二葉, 小石眞純, 第9回製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集, p. 118 (1992)
- 4) 粉体工学会, 日本粉体工業技術協会編, “粉体物性図説” p. 140 (1985) 日経技術図書
- 5) 永井昌義, 堀野政章, 高須賀豊, 井柳宏一, 坂本宗寛, 藤野 弘, 新沼喜久夫, 吉田好一, 田中耕嗣, J. Soc. Cosmet. Chem. Japan, 22 (2), 80 (1988)
- 6) E. S. Abrutyn and S. J. Saxena, Cosmetics & Toiletries, 107 (8), 65 (1992)
- 7) 日本化学会編, “化学便覧” p. 557 (1958) 丸善
- 8) R. L. Sellers and F. G. Carpenter, Cosmetics & Toiletries, 107(10), 119 (1992)
- 9) M. Monma, Denpun Kagaku, 38(1), 45 (1991)
- 10) 清水 圭, 高橋元次, フレグランスジャーナル, No. 56, 19, (1982)

(1995年1月20日受理)