

〔成長産業育成のための研究開発支援事業 応用ステージ研究〕

**マイクロプラスチックを代替する高性能多孔質アルミナ製化粧品用配合剤の開発**

阿知良 浩人, 平瀬 龍二, 石原 マリ

**1 目的**

化粧品配合剤として使われているマイクロプラスチックは、化粧を落とす際に排水とともに流れ、海洋汚染の原因の一つとなっている。持続可能な開発目標（SDGs）の一つである目標 14「海の豊かさを守ろう」において、マイクロプラスチックの削減が求められ、代替品の開発が進められている。代替品としてアルミナおよび球状多孔質シリカが挙げられ、アルミナ粒子は多孔質シリカよりもクレンジング性能・耐薬品性に優れているものの、コスト面および多孔質形成の面で課題がある。先行研究<sup>1)</sup>で、浅田化学工業株式会社と兵庫県立工業技術センターの共同で開発された塩基性乳酸アルミニウムを焼成することでアルミナが得られた。本研究では、化粧品配合剤のクレンジング性能に適した多孔質アルミナ（中空かつ粒子径 D50=約 10  $\mu\text{m}$ 、比表面積：約 100  $\text{m}^2/\text{g}$  をもつ）を合成し、構造・各種物性を様々な材料と比較した。

**2 実験方法****2.1 多孔質アルミナ粒子の構造・物性評価**

文献2)に従って合成した多孔質アルミナ粒子の各種分析・物性評価は表1にまとめた。

表1 アルミナ粒子の構造・物性評価方法

分析・測定方法	装置メーカー・装置名	分析・測定条件
ICP-OES	アジレント・テクノロジー(株) (5110)	塩素 (Cl) を ppm オーダーで測定
SEM FE-SEM	日本電子(株) (JCM-7000) …×15,000 倍以下 日本電子(株) (JSM-7001F) …×10,000 倍以上	加速電圧:15 kV、真空中、二次電子像
XRD	(株)リガク (SmartLab 9kW)	2 $\theta$ / $\theta$ 法、Cu-K $\alpha$ 測定範囲 : 10~70°
粒度分布測定	マルバーン(マスターサイザー 3000)	乾式ユニットを用いて測定
比表面積測定	(株)島津製作所 (ジェミニVII 2390)	BET法で窒素 (N <sub>2</sub> ) 吸着量を測定 (前処理は 150°Cで実施)

細孔径分布測定	マイクロトラックベル(株) (BELSORP MAX2)	滋賀県立工業技術総合センターにて、 窒素 (N <sub>2</sub> )、水蒸気の条件を依頼
摩耗性試験	(株)井元製作所 (ラビングテスター)	荷重 250 g、ストローク：60 mm、 50 往復/min、500 往復
疑似皮膚での 洗浄性評価	特になし	市販のアイブロウを疑似皮膚に塗り つけて、水あるいは分散体で洗浄
ヘーズ値測定	日本電色(株)(ヘーズメータ SH7000)	D65、10° 視野 ヘーズ値 (濁度) を測定
光学特性評価	サトテック(株) (TES3250)	CIE 2° 標準視野、L*,a*,b*
安全性試験	きれいテストラボ(株)による委託	詳細は表 5 に記載

### 3 結果と考察

#### 3.1 多孔質アルミナ粒子の構造および物性

図 1 a に本研究で合成したアルミナ粒子の XRD チャートを示す。720°Cから 900°Cの温度範囲でほとんど同じ XRD プロファイルを示し、文献 3)からこのアルミナ粒子は $\gamma$ 型 (スピネル型) の結晶構造をとることがわかった。図 1 b の SEM 画像では直径が約 10  $\mu\text{m}$  で約数  $\mu\text{m}$  の中空をもつ球状の構造を示すことがわかった。図 1 c に焼成温度と比表面積の関係を示す。焼成温度が高くなるにつれて比表面積が下がり、化粧品配合剤として利用するための比表面積 (100  $\text{m}^2/\text{g}$ ) に適した温度条件は 800 °C以下であることがわかった。図 3 に FE-SEM 画像を示す。対象のアルミナ粒子の表面 (図 2 a の水色の囲線) を 100,000 倍拡大すると、数 10 nm の細孔が多数確認された (図 2 b)。また、このアルミナ粒子と他社製の中実アルミナの結晶構造の違いによる物性の影響を表 2 にまとめた。本研究で合成したアルミナ粒子が $\gamma$ 型の結晶構造を示すのに対し、中実アルミナは $\alpha$ 型 (コランダム型) の結晶構造を示した。比表面積および吸油量を比較すると、開発品の方が他社品よりも高い数値を示した。開発品の細孔の存在が寄与することが示唆された。

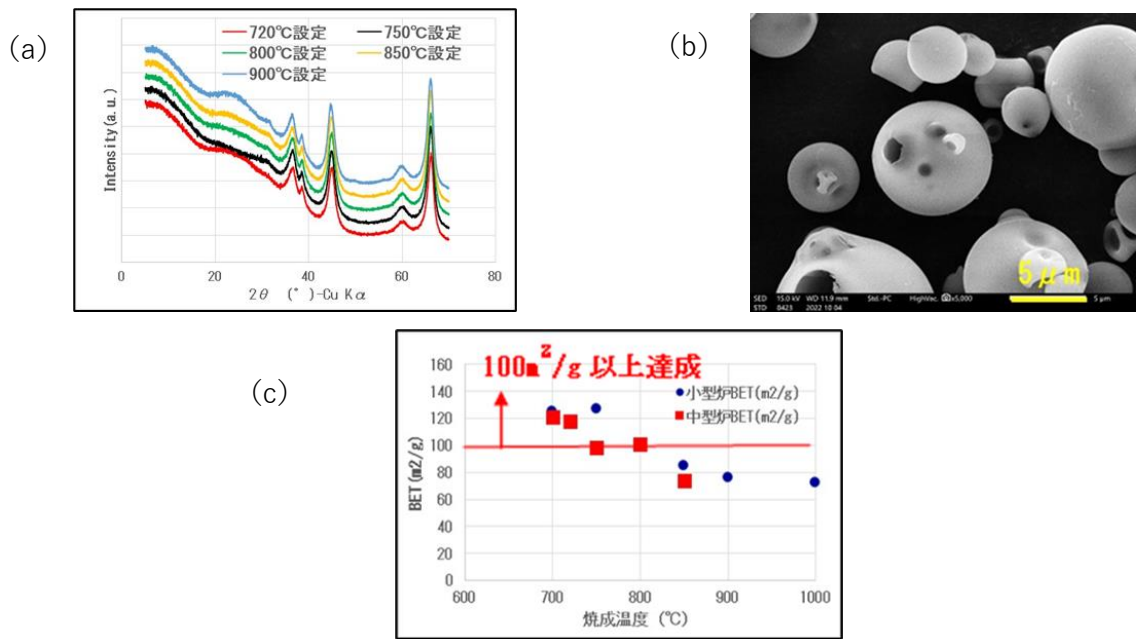


図1 (a) 多孔質アルミナ粒子の XRD チャートの温度依存性 (b) 720°Cの焼成条件での SEM 画像 (c) アルミナ粒子の比表面積に関する温度依存性

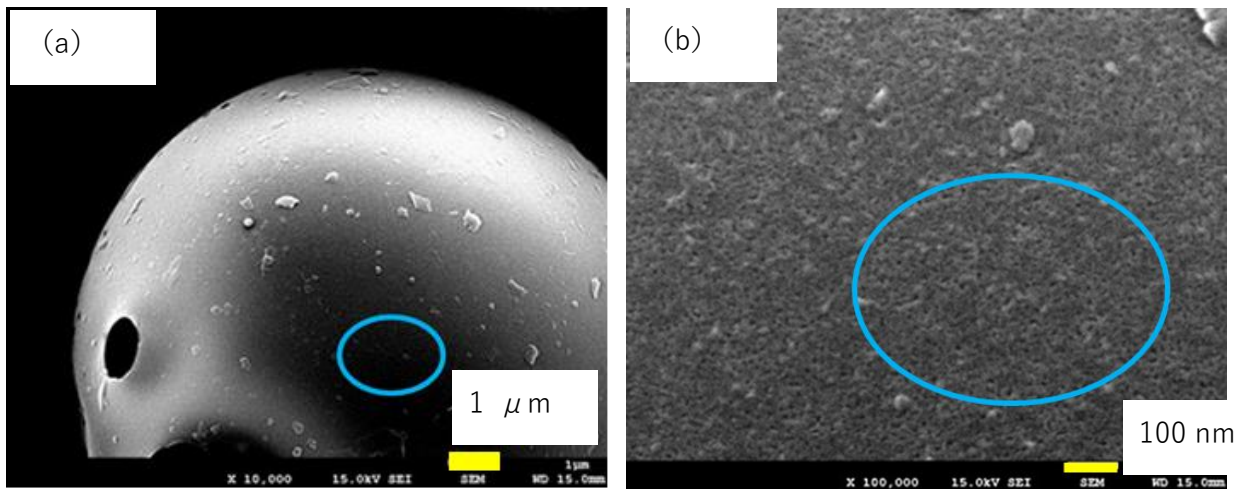


図2 (a) アルミナ粒子の FE-SEM 画像 (10,000 倍) (b) 拡大図 (100,000 倍)

表2 開発品と他社品の構造と物性の比較

	開発品	中実アルミナ
結晶形態	$\gamma$ 型 (スピネル型)	$\alpha$ 型 (コランダム型)
比表面積(m $^2$ /g)	117.8	7.0
吸油量(ml/100g)	90	21.7

### 3.2 多孔質アルミナの細孔径分布測定結果

図3で確認された細孔の性質を評価するために、多孔質アルミナへの窒素 ( $N_2$ ) および水蒸気の吸脱着挙動を測定し、他社製の中実アルミナと比較した (図3)。窒素において、開発品では吸着と脱着のヒステリシスを持つ挙動を示した (図3aの青囲線) のに対し、中実アルミナでは示さなかった (図3b)。吸着等温線の IUPAC 分類 (図3c)<sup>4)</sup> から類推すると、多孔質アルミナはIV型のパターンに相当し、メソポア (2~50 nmの細孔) があることが示唆され、図3bの画像から確認できた細孔の効果を裏付ける結果となった。水蒸気も同様に、開発品で吸着・脱着のヒステリシスを示し、中実アルミナでは示さなかった (図3d)。この結果の吸着等温線の IUPAC 分類でもIV型のパターンに相当することが示唆された。さらに、水蒸気脱着時に水蒸気を完全に脱離しない挙動が見られ、親水性が高い表面であることが裏付けられた。

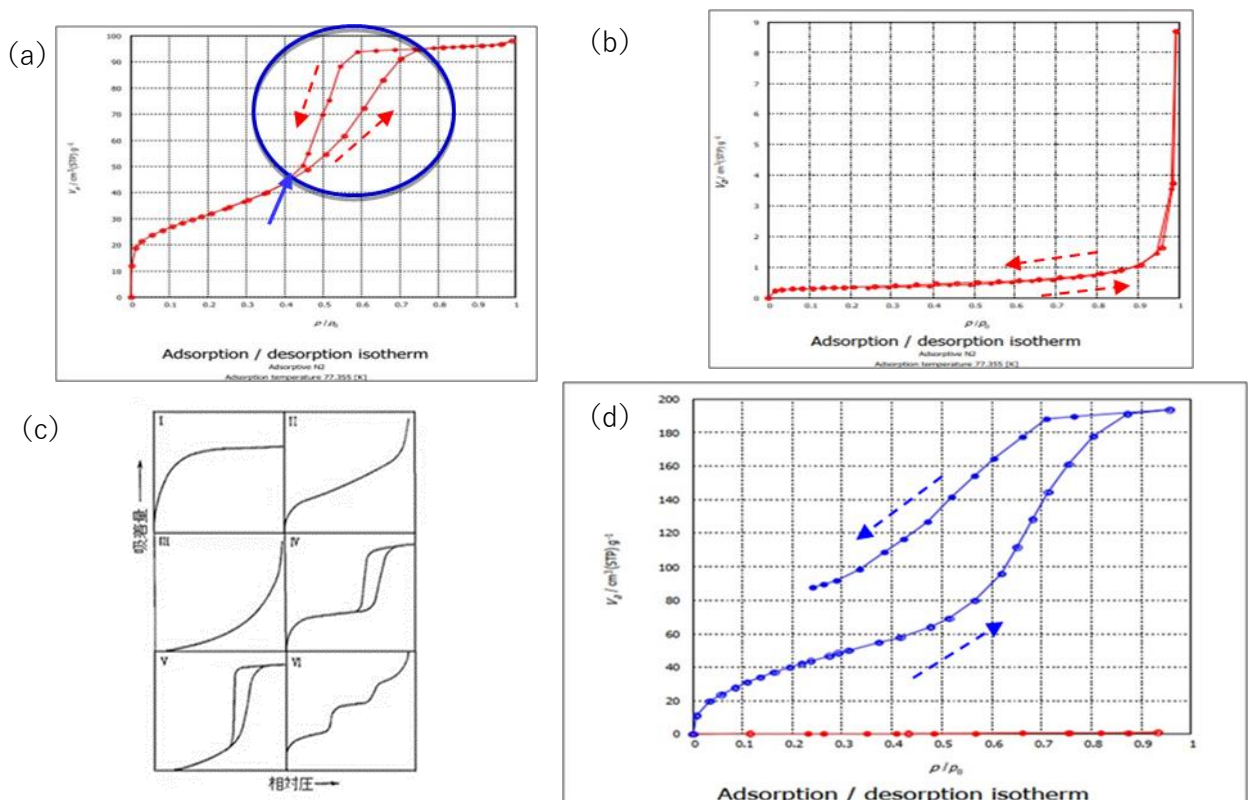


図3 (a) 開発品の細孔径分布- $N_2$  ガス吸着等温線 (b) 中実アルミナの細孔径分布- $N_2$  ガス吸着等温線 (c) 吸着等温線の IUPAC 分類 (d) 細孔径分布-水蒸気ガス吸着等温線 (青線：開発品 赤線：中実アルミナ)

### 3.3 多孔質アルミナの摩耗性試験

ポリプロピレン (PP) 製のクリアファイルに各種分散体 (①開発品・②多孔質シリカ・③アクリルビーズをそれぞれ 10wt% 流動パラフィンに分散したもの) を塗布し、塗布していないものを④レファレンスとして取り扱ったうえで試験を行った。図4に試験後の外観を示す。肉眼で確認すると開発品が最も削れており、その順番は開発品、多孔質シリカ、アクリルビーズ、レファレンスという結果であった。表3に摩耗試験後のクリアファイルのヘーズ値を示す。開発品を使用したものはヘーズ値が 76.7%を示し、他のものよりも大きな値であることから、光が散乱されている (評価面が荒れている) と考えられ、目視結果と同様の傾向が得られ、開発品が最も摩耗性が高いことが確認された。

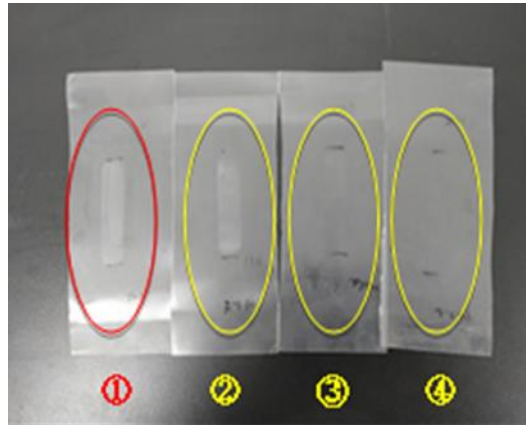


図4 摩耗試験後のクリアファイルの外観 ①開発品 ②多孔質シリカ  
③アクリルビーンズ ④レファレンス

表3 摩耗試験後のクリアファイルのヘーズ値

試料 No.	①	②	③	④
ヘーズ値(%)	76.7	70.7	45.2	37.7

### 3.4 疑似皮膚を用いた洗浄性評価

図5に疑似皮膚（バイオスキン）による洗浄効果の外観を示す。水だけで洗浄すると単にアイブロウが広がっただけの結果となり落ちていなかった（図5 a）。球状多孔質シリカを5%含む水分散体（図5 b）と開発品の水分散体（図5 c）を比較すると、球状多孔質シリカで洗浄したものにわずかに薄く残っているのに対し、開発品ではほとんど残っていなかった。この結果から、開発品の洗浄性は既存の球状多孔質シリカよりも優れていることがわかった。

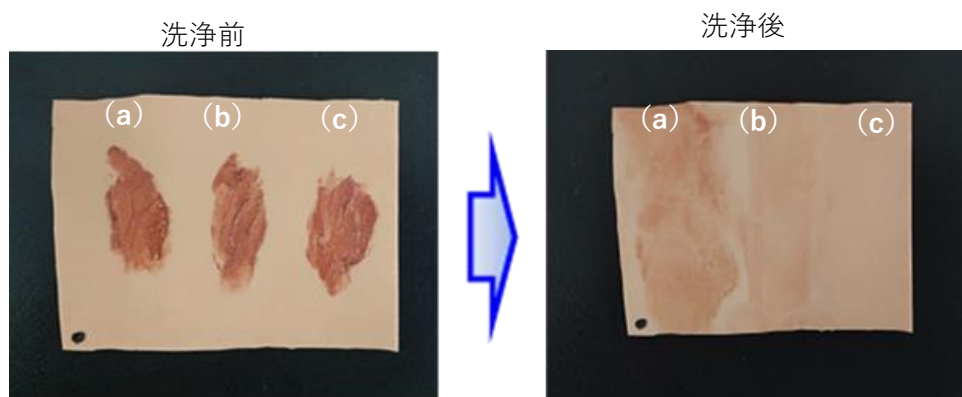


図5 バイオスキンの外観 (a) 水洗浄 (b) 球状多孔質シリカの水分散体による洗浄  
(c) 開発品の水分散体による洗浄

### 3.5 多孔質アルミナの光学特性評価

球状多孔質シリカは油に入れた際に球状多孔質シリカと媒質の屈折率が近くなるため、白色が消えることが課題の一つである。そこで、それぞれの試料を1gずつ10gの流動パラフィンに分散したも

のの外観と反射色を比較した。図6に試料の外観を示す。開発品は溶媒との屈折率差があるため、白さが残っていることが確認される。一方で球状多孔質シリカでは溶媒との屈折率差が小さい為、半透明になっており、白さが失われていることが確認できる。また表5にカラーメータで測定した反射色の結果をまとめた。両者の  $a^*$ 、 $b^*$  はほとんど差がなく、色がニュートラルであることが確認でき、開発品の  $L^*$  が多孔質シリカよりも高く、白さが強くでていることが確認できた。これは化粧品等で色を鮮明に見せる際に添加材が白さを持つことが重要になり、油を使用した化粧品等の材料構成において開発品と球状多孔質シリカとの差と考えられる。

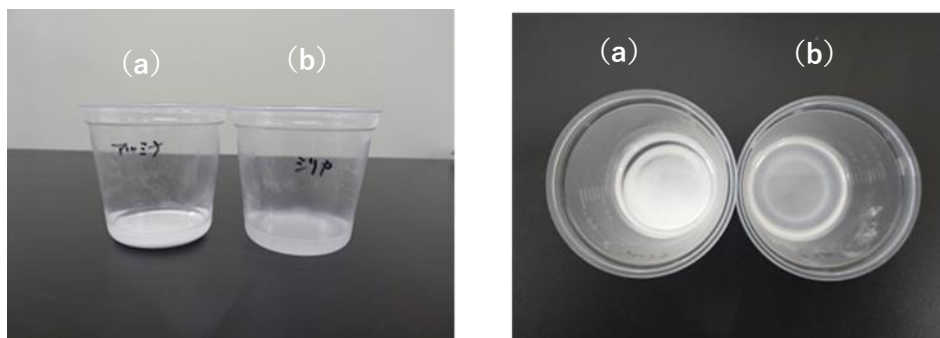


図6 光学特性評価の側面（左）および上面（右）の外観 (a) 開発品 (b) 多孔質シリカ

表4 反射色の測定結果

色座標	開発品	多孔質シリカ
$L^*$	4.61	3.24
$a^*$	0.93	1.58
$b^*$	1.07	0.85

### 3.6 多孔質アルミナの安全性評価

表5に開発品の安全性評価の結果を示す。総合的に判断して、全ての試験項目で安全性が確認できたので、開発品が化粧品配合剤として適用できることがわかった。

表5 安全性試験の結果

項目	結果
24時間閉塞パッチテスト	安全品
ステインギングテスト	非刺激性
三次元角膜上皮を用いた in_vitro 眼刺激性試験 <sup>*1</sup>	区分外
三次元培養表皮を用いた in_vitro 皮膚一次刺激性試験 <sup>*2</sup>	区分外

\*1 三次元角膜上皮を用いた in\_vitro 眼刺激性試験は眼刺激性 GHS 分類において、細胞生存率 $\leq 40\%$ を区分1又は区分2、細胞生存率 $>40\%$ を区分外とし、区分外のもの安全性が高いことを示す。

\*2 三次元培養表皮を用いた in\_vitro 皮膚一次刺激性試験は GHS 分類において、細胞生存率 $\leq 50\%$ を区分1又は区分2、細胞生存率 $>50\%$ を区分外とし、区分外のもの安全性が高いことを示す。

#### 4 結論

化粧品配合剤に適した粒径サイズ（約 10  $\mu\text{m}$ ）の多孔質アルミナの合成プロセスの適正な条件が確立された。 $\gamma$ 型の結晶構造を形成し、球状の表面には無数の数 10 nm の細孔が SEM 画像で確認された。比表面積および吸油量は市販の中実アルミナよりも高い数値を示し、窒素ガスおよび水蒸気の吸脱着も確認された。化粧品配合剤として応用するための摩耗性試験・洗浄試験・光学特性試験で従来の球状多孔質シリカおよびアクリルビーズよりも優れた結果を示し、安全性試験において化粧品配合剤としての安全性も確認できた。

#### 5 謝辞

本研究は令和4年度～5年度の「成長産業育成のための研究開発支援事業」の助成を受けて実施したものである。兵庫県に対し、心から感謝申し上げる。

#### 参考文献

- 1) 阿知良 浩人,平瀬 龍二,石原 マリ, 兵庫県立工業技術センター 研究報告書, 32 (2023)
- 2) 浅田化学工業株式会社：特許第 7144105 号
- 3) 坂本 憲一、窯業協会誌, 67, 40(1959)
- 4) <https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/powder/lecture/practice/p02/lesson04/index.html>

(問合せ先 阿知良 浩人)