

化粧品原料としてのセルロースシングルナノファイバーの研究

セルロースは樹木などの植物の主要構成成分の1つであり、地球上で最も多量に生産・蓄積されているバイオマス資源である。その年間生産量は1,000億トン以上といわれている¹⁾。人類は古くからこのセルロースを利用している。例えば、先史の時代からは木材として、1万年前からは繊維として、2,000年前からは紙として利用している。そして現代では、セルロース誘導体が食品、医薬品、化粧品などに利用されており、さらにその用途は拡大している。このように、セルロースは人類にとって非常に身近な存在であるといえる。

1. セルロースの新たな利用方法

当社は1960年に日本ではじめて溶媒法によるカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) の製造販売を開始するなど、セルロースおよびその誘導体の開発に長年にわたり取り組んでいる。

近年、セルロースの新たな利用方法として、セルロースナノファイバー (CNF) という素材が注目されている。CNFは植物の細胞壁から取り出したセルロース繊維を微細化したもので、環境負荷が少なく、さらに軽くて丈夫であることから、「夢の新素材」ともいわれている。現在、世界中の大学、企業がCNFの研究開発を進めており、化粧品を含めてさまざまな用途への展開が期待されている。

このCNF研究の第一人者の1人が東京大学の磯貝明教授である。磯貝教授のグループは、セルロースをTEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル) 触媒酸化することにより、他の製造方法で調製したCNFよりも微細なセルロースシングルナノファイバー (CSNF) を高効率で調製する技術を開発した。磯貝教授らは本発明により、2015年9月に「森林・木材科学分野のノーベル賞」ともいわれるマルクス・ヴァーレンベリ賞 (森林・木材科学分野、関連生物学分野における独創的かつ卓越した研究成果を対象とした賞) を受賞された²⁾。

当社では、この磯貝教授らの研究成果と、CMCの製造を背景にしたセルロース応用技術を活用した研究開発を行い、CSNFの持つさまざまな特長を見いだした³⁾⁴⁾。本稿では、特に化粧品用途におけるユニークな機能をいくつか紹介する。

2. CSNFの構造と外観

通常の粉末セルロース (繊維幅約30 μ m) は水に懸濁しても、ほとんど粘度が上昇せずに白濁した外観となる。これに対して、微細化されたセルロース繊維であるCSNFは、同じセルロース系材料であるにもかかわらず、粘稠で外観は透明となる (図1)。



図1 CSNF水分散物 (固形分2wt%) の外観

3. CSNFの機能

3.1 保湿性、保水性

固形分0.2wt%に希釈したCSNF水分散物を前腕部に塗布し、2分間なじませた後、経過時間における水分蒸散量 [g/(m²・h)] を測定した。その結果、CSNF水分散物を塗布することで皮膚からの水分蒸発を抑制できることを明らかにした (図2)。天然系多糖類であるキサンタンガムでも同様の試験を実施したが、CSNFの方が高い保湿性を示した。これは、セルロース中に多く存在する水酸基と、セルロース繊維のネッ

トワーク形成作用によるものであると推察できる。前述の結果より、スキンケア用途に応用した場合にはCSNFを塗布することによる保湿効果が期待できる。

また、CSNF水分散物は乾燥すると、繊維のネットワーク構造を有する強固な皮膜を形成することができる。この皮膜も水分バリア性を持つことを確認しており、CSNFとブチレングリコール (BG) などのグリコール系溶媒を混合することで、ゲル状皮膜の形成が可能である (図3)。さらに、この皮膜はCSNF単独に比べてより水分バリア性が高いことを確認した。この高い保形性と保水性を生かすことでCSNF、もしくはグリコールとの混合物を用いた新規のパック原料などへの応用が期待できる。

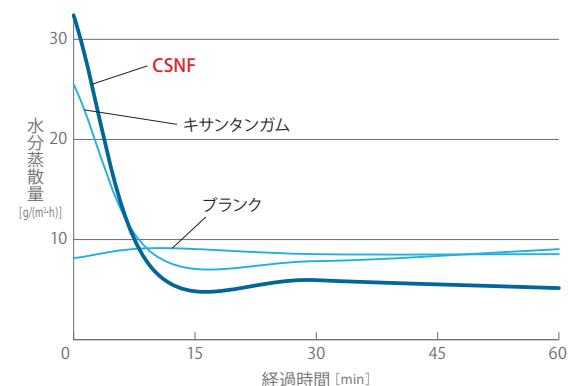


図2 各種添加剤の保湿性評価結果



図3 CSNF/BGゲル状皮膜

3.2 増粘性

図4に25℃におけるCSNF水分散物の濃度と粘度の関係を示す。CSNFは低濃度領域では流動性を示すが、固形分濃度0.4wt%以上では流動性がなくなりゲル状の外観を呈する。CSNFはセルロース誘導体であるCMC、メチルセルロース (MC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC) およびキサンタンガムと比較しても

高い粘度を示す。

濃度 - 粘度曲線のパターンが異なるので一概には比較できないが、合成系増粘剤であるカルボマーと同レベルの高い粘度を示す。つまり、CSNFは増粘効果が最も高い部類の増粘剤に属する。

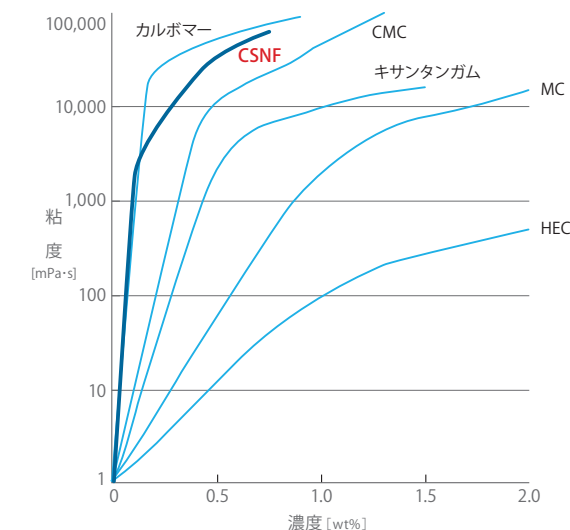


図4 各種添加剤の粘度と濃度の関係 (25℃の場合)

3.3 高いチクソ性

レオメーターを用いて、濃度が異なるCSNF水分散物のせん断速度と粘度の関係を調べたところ、CSNF水分散物はせん断速度の増加に伴い粘度が低下する典型的な擬塑性流動を示した。すなわち、CSNF水分散物は静置時には高い粘度を示すが、流動時には極端に粘度が低下する増粘剤である。

ほとんどの水溶性高分子は、程度の差こそあれ、擬塑性流動を示すことが知られており、CMCに代表される水溶性セルロース誘導体も擬塑性流動を示す⁵⁾。一方、CSNFの場合はその挙動変化が大きいことが特徴である。

この高い擬塑性流動性により0.4~0.8wt%濃度のCSNF水分散物は透明なゲル状でありながらスプレーノズル中でのせん断により粘度が低下し、その結果、スプレー噴霧が可能である (図5)。比較のため、擬塑性流動性が比較的高いCMCやキサンタンガムで同様の操作を試みたが、ゲルのスプレーは不可能であった。

ゲルがスプレーできる見かけ上の特徴に加え、スプレーした液のタレ防止や付着性向上といった効果が期待できる。また、スプレー容器を逆さまにしてもスプレーが可能である。



図5 CSNF (固形分0.5wt%) ゲルのスプレー噴霧

3.4 べたつきのない使用感

通常、天然多糖類由来の増粘剤の多くは曳糸性を示すべたつきがあるが、CSNFは曳糸性を示さない。さらに、皮膚に塗布した際には粘度があるにもかかわらず、べたつきがなくさっぱりとした感触が得られる。また少ない添加量で増粘効果を発現するため、皮膚への塗布時にカス状物が出にくいといった特徴もある。

3.5 乳化安定性

CSNFで増粘した水に20wt%となるように流動パラフィン、オリーブ油、またはシクロペンタシロキサンを加え、ホモミキサーで混合して1日間静置し、乳化状態を観察した(図6)。CSNFを固形分で0.2wt%添加することにより界面活性剤を使うことなく安定な乳化物が得られる。種々の検討の結果、CSNFの固形分濃度が0.1wt%以上であれば乳化安定効果が得られることを見出した。これは、固形分濃度0.1wt%以上でセルロース繊維のネットワーク構造が形成されるためであると推察する。ほかにも、スクワラン、ホホバ油、ジメチコン、トリオクタン酸グリセリルなど、さまざまな種類のオイルに対して、高い乳化安定性を示す。



図6 CSNFによる各種オイルの乳化安定効果

(被乳化油: 左から流動パラフィン、オリーブ油、シクロペンタシロキサン、左側のボトル: ブランク、右側: CSNF (固形分0.2wt%) 配合)

前述のとおり、特に界面活性剤を使わなくても安定したオイルの乳化物が得られるが、必要に応じて界面活性剤を少量併用することで、さらに安定した乳化物が得られる。

この乳化安定性と、前述のチクソ性、使用感を生かすことで、従来の増粘剤を用いている化粧品にはない、スプレー可能なジェル状乳液の処方設計が可能となる(表1)。特徴は次のとおりである。

- ・ゲル状でありながらスプレー可能、スプレー後はタレないので扱いが容易。
- ・界面活性剤添加量が少量でも安定。
- ・高分子材料由来のべたつきがない。

表1 CSNFを用いたスプレー可能なジェル状乳液の処方例

成分	濃度 (wt%)
CSNF	0.3
ステアリン酸スクロース	0.1
グリセリン	3.0
BG	2.0
防腐剤	適量
水	残余
スクワラン	15.0

3.6 固体の沈降防止

CSNFを用いることで、酸化チタンなどの顔料のほか、金箔のようなサイズ、密度ともに大きい固体であっても沈降を防止することが可能である(図7)。しかも、粘度150~300mPa・s程度の流動性があるような状態でも沈降防止が可能であることから、非常にユニークな処方ができる(表2)。ちなみに、ほかの一般的な増粘剤でも同様の検討を行ったが、CSNFと同等の粘度、透明度で金箔の安定化が可能な増粘剤は見いだせなかった。



図7 金箔入り化粧水

表2 CSNFを用いた金箔入り化粧水の処方例

成分	濃度 (wt%)
CSNF	0.2
グリセリン	3.0
BG	2.0
金箔	適量
防腐剤	適量
水	残余

3.7 顔料の凝集抑制

酸化チタン水分散物とCSNF、または比較用の増粘剤などを混合し、これを膜厚6μmのバーコーターを用いて石英板に塗布した。室温で1時間乾燥後、250~650nmにおける透過率および*in vitro* SPFを測定した。透過率測定の結果、CSNFを添加した系では、可視光領域の透過率はブランクと大きく変わらないのに対し、紫外線領域における透過率が低かった。すなわち、可視光はブランクと同様に透過するのに対し、紫外線のみを散乱させ、透過を抑制したと考えられる(図8)。さらに、ブランクおよび比較対象の*in vitro* SPFがSPF9~10であるのに対し、CSNFを添加した系ではSPF16と高い値が得られた(表3)。

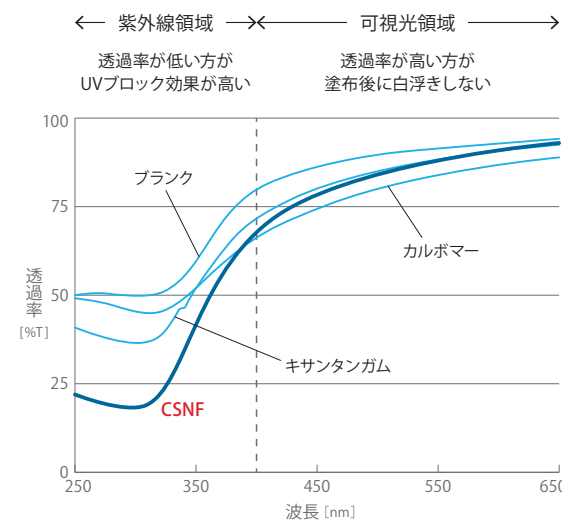


図8 酸化チタン/CSNF塗膜の各波長における透過率

この結果と、CSNF単独ではUV吸収能もしくは散乱能がないことから考察すると、CSNFを添加することで酸化チタンの乾燥時の凝集を抑制でき、UV遮蔽性と透明性を向上させることが可能となる。

すなわち、処方に酸化チタンとともにCSNFを配合

することで、白浮きしにくいにもかかわらず、高いUVブロック効果を持つようなサンスクリーンの設計が期待できる。

表3 酸化チタン/各種添加剤塗膜の*in vitro* SPF

添加剤	<i>in vitro</i> SPF
CSNF	16
カルボマー	9
キサンタンガム	9
ブランク	10

使用機器: SPF MASTER® (資生堂医理化学テクノロジー(株)製)
測定協力: 東京工科大学 正木教授

4. おわりに

CSNFは環境負荷が低く、再生産可能なセルロースから得られる。その特徴は、次のとおりである。

- ・保湿性、保水性
- ・高い増粘性
- ・ユニークなレオロジー特性 (スプレー可能なゲル)
- ・さっぱりとした使用感
- ・高い乳化・分散安定性
- ・顔料の乾燥時の凝集抑制

当社は、このようなユニークな機能を持つCSNFからなる新素材「レオクリスタC-2SP」を製造販売し、化粧品用の保湿、増粘、乳化、分散安定化などの機能を有する添加剤として開発を進めている。

《参考文献》

- 1) 磯貝 明 “セルロースの科学” (2003)
- 2) 東京大学大学院 農学生命科学研究科ホームページ
<http://www.a.u-tokyo.ac.jp/news/2015/20150330-1.html>
- 3) 神野和人 第一工業製薬株式会社 社報 拓人 No.565 p.10~13 (2013)
- 4) 三ヶ月哲也 第一工業製薬株式会社 社報 拓人 No.569 p.16 (2014)
- 5) 第一工業製薬株式会社 セロゲン パンフレット



後居 洋介 さいようすけ
レオクリスタ事業部
開発グループ
主任研究員