

ポピュラーサイエンス

抗フケ剤超微粒子のシャンプーへの応用

高屋 進・広田 一*・渡辺 熙*

花王(株)情報科学研究所

〒321-34 栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽 2606

* 花王(株)東京研究所 〒131 東京都墨田区文花 2-1-3

(1988年4月15日受理)

Application of Ultra Fine Particle of Anti-dandruff Agent for Shampoo

Susumu TAKAYA, Hajime HIROTA* and Hiroshi WATANABE*

Recording and Imaging Science Lab.

2606 Akabane Ichikaimachi Haga Tochigi

* Tokyo Reserch Lab

1-3 Bunka 2 chome Sumida-ku Tokyo

(Received April 15, 1988)

Zinc pyrithione has been proved an effective anti-dandruff agent. Several types of medicated shampoos containing this compound are sold and have been at the top share in the market in Japan.

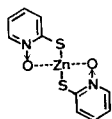
Ultra fine particles of zinc pyrithione were developed to prevent their sedimentation in the shampoo formula. A stable dispersion in concentrated detergent solutions was achieved by treating the powder surface with polymers.

As compared to the commercial zinc pyrithion, the ultra fine particles of zinc pyrition in the shampoo formula showed a larger amount of and a higher rate of adsorption onto the human hair and the mouse skin.

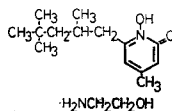
But it showed the same percutaneous absorption into the rat skin as commercial zinc pyrithion.

1. はじめに

我が国のシャンプー市場において、フケ取りシャンプー



Zinc pyrithione



Piroctone olamine

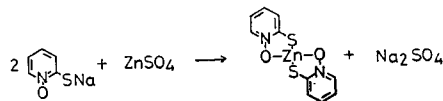
ーは、長年トップブランドとして重要な位置を占めている。フケ取りシャンプーの抗フケ剤として、現在、ジnkピリチオン、ピロクトンオーラミン等が使用されている^{1,2)}。

ジnkピリチオン(以下Zptと略す)は1956年頃に真菌類、酵母類に活性の高い抗菌性物質として発見された。その後1966年頃より抗フケ効果の高いこと、安全性の高いことからシャンプー用抗フケ剤として使用され始め、現在では日本を含め、世界各国でシャンプー、リンス(コンディショナー)等に使用されている^{3,4)}。

しかし、Zptは水及び一般的な有機溶剤に難溶であり、また比重が1.8と分散媒に比べ大きいことから、大きな粒子径(数ミクロン)のままシャンプー等の液状の製品に配合した場合、直ちに沈降する。従来、沈降防止法として採用されてきたのは、分散媒に架橋水溶性高分子あるいは膨潤粘土等を添加することにより、系をチキソトロピックに保ち、いわゆる静止時の粘度を使用する方法であった。シャンプーには各種の界面活性剤、添加物が配合されているが、上記の沈降防止法は、分散媒である界面活性剤水溶液の性質の影響を受け、使用可能な界面活性剤に限られてしまう。そこで粒子そのものに沈降し難い性質を付与するため、ブラウン運動により浮遊を続けるコロイド領域まで微粒子化を行った。

2. 微粒子 Zpt の製造

微粒子 Zpt は、下式に示す錯形成反応を適当な核成長防止剤、凝集防止剤の存在下で低温で行うコロイド科学的方法、あるいは特定の粒子径を有する剛体メディアを用い、適当な粉砕助剤の存在下でサンドグラインダーにて微粉砕することにより平均粒子径約 0.1 μm として得られる。



3. 微粒子 Zpt のシャンプーへの配合法

粉砕法により得られた微粒子 Zpt は分散剤であるアニオン性のイオン種の吸着による電気2重層の効果によって、水を分散媒とし安定に懸濁している。この微粒子 Zpt をそのままシャンプーベースである高濃度陰イオン性界面活性剤水溶液中に添加すれば、粒子表面に疎水吸着しているイオン種が界面活性剤の効果により脱着すること、および粒子表面の電気2重層が陰イオン性界面活性剤の電荷により圧縮されることによりただちに凝集を生じ、粒子径が大きくなり、その沈降しがたい特性を消

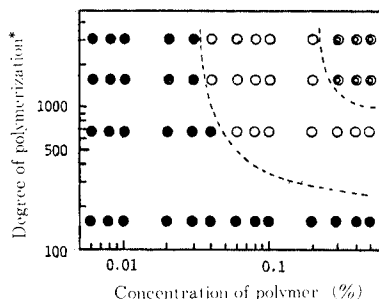


Fig. 1 Relationship between stability of dispersion and concentration, molecular weight of polymer. ● sedimentation, ◎ partial sedimentation, ◎ dispersion, * degree of polymerization = molecular weight / 254

失分離してしまう。そこで水溶性ポリマーにより Zpt 粒子表面に吸着層を形成し吸着層の立体的な反発効果により凝集防止を行うことが必要となる。いくつかの分子量のヒドロキシエチルセルロースにより微粒子 Zpt に吸着層を形成し、界面活性剤水溶液中に添加した時の懸濁安定性を **Fig. 1** に示す。

<モデルシャンプー組成>

微粒子 Zpt	1 wt%
ヒドロキシエチルセルロース	0.006~0.5 wt%
ポリオキシエチレンラウリン酸モノエタノールアミド	0.004~0.3 wt%
ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム	16 wt%
リン酸	適量 (pH 5.5)
イオン交換水	バランス量

Fig. 1 より明らかなように、比較的大きな分子量のヒドロキシエチルセルロースが高濃度界面活性剤水溶液中で微粒子 Zpt の凝集防止効果を示すことが分る。

4. 微粒子 Zpt の皮膚、毛髪への吸着性

シャンプーに配合されている Zpt は洗髪の際、すすぎによって大半が洗い流されてしまう。そこで、いかに効率的に頭皮あるいは毛髪上に残留させるかということが重要な問題となる。そこで ^{35}S ラベルの Zpt を合成し、粉碎することにより平均粒径 $0.11\ \mu\text{m}$ の微粒子 Zpt と市販品と同程度の $0.72\ \mu\text{m}$ の粒子径を有する Zpt を製造した。 ^{35}S -Zpt を用いて人の頭皮への吸着実験を行うことはできないため、体毛のない小動物であるヘアレスマウスの皮膚および人の毛髪を用いて人の頭皮への残留性を推定することにした。モデルシャンプーの組成を以下に示す。

<モデルシャンプー組成>

^{35}S -Zpt	0.5~2 wt%
ヒドロキシエチルセルロース	0.3 wt%
ポリオキシエチレンラウリン酸モノエタノールアミド	0.2 wt%
ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム	16 wt%
ラウリン酸ジエタノールアミド	6 wt%
リン酸	適量 (pH 5.5)
イオン交換水	バランス量

4.1 シャンプー処理時間とマウスの皮膚および人の毛髪へ Zpt の吸着性

吸着実験は文献に準じ生後4週令のヘアレスマウスおよび約 40 mg のバージンヘアを 40°C の ^{35}S -Zpt 配合シャンプー 10% 希釈液中に浸漬し、ついで同じく 40°C のイオン交換水で2回すすぐことにより処理した⁵⁾。

Fig. 2 にシャンプー処理時間と Zpt のマウスの皮膚、人毛に対する吸着量の関係を示す。皮膚においては粒子径 $0.11\ \mu\text{m}$ および $0.72\ \mu\text{m}$ の Zpt はいずれも1分で吸着が飽和するが、毛髪では3分でも吸着は飽和せず吸着量が増加する。これは、毛髪ではケラチン質の膨潤が実験と同じタイムスケールで起こるため、この際の毛髪表面の変化が Zpt 粒子の毛髪への付着力に何等かの影響を与えていると考えられる。皮膚および毛髪のいずれの場合も粒子径が小さい方が吸着速度は大きかった。通常我々が洗髪を行っている時間は1分程度と考えられることから、Zpt は微粒子化することにより、より効果的に頭皮に残留するようになると考えられる。

4.2 Zpt 配合量と皮膚および毛髪への吸着性

Fig. 3 に示す様に浸漬時間1分とし、Zpt の配合量を変えた場合、すすぎ後の皮膚および毛髪に残留する

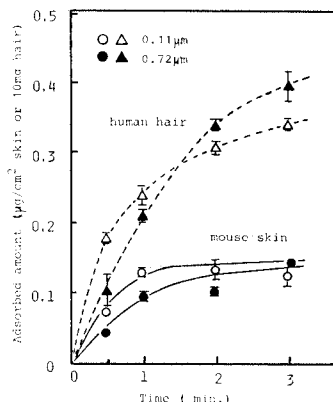


Fig. 2 Effect of time on adsorption of ^{35}S -Zpt onto human hair (Δ ▲) and mouse skin ($\circ$ ●). (Concentration of ^{35}S -Zpt: 1 wt%).

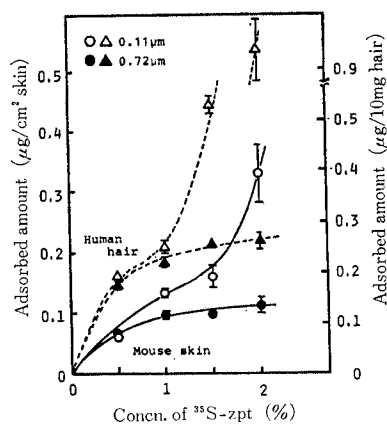


Fig. 3 Effect of concentration on adsorption of ^{35}S -Zpt onto human hair ($\triangle$ $\blacktriangle$) and mouse skin ($\circ$ $\bullet$). (time of immersion: 1 min)

Zpt の量の変化は、マウスの皮膚と人の毛髪で極めて良く似た挙動を示す。粒径が $0.72\ \mu\text{m}$ の Zpt の場合は配合量 1 % で皮膚および毛髪で吸着量はほぼ飽和に達するが、Zpt の粒径が $0.11\ \mu\text{m}$ の場合ではこの範囲内では吸着量は増加し続ける。これは Zpt 配合量あるいは粒子径が変わることにより、シャンプー系内に一定量配合された凝集防止ポリマーの Zpt 表面とバルクの水相への分配の変化に基づくものと考えられる。即ち、Zpt 粒子の表面積が増大すると粒子表面に分配されるポリマーの比率が大きくなり、すすぎの過程における界面活性剤濃度の急変に由来するポリマーの溶解挙動の変化が、皮膚および毛髪に対する粒子の付着力の差に反映し易くなるためである。この実験結果からも Zpt は微粒子化により効果的に頭皮に残留するようになると推定することができる。前述のように、マウスの皮膚を人の頭皮のモデルと仮定して実験を行ったが、この仮定のもとでは毛髪への Zpt の吸着挙動がマウスの皮膚への挙動と類似していることから、同一条件で実験を行えば毛髪を使用して頭皮への Zpt の吸着挙動を推定することが可能であると考えられる。

4.3 凝集防止ポリマーの種類と Zpt の皮膚および毛髪への吸着性

界面活性剤溶液中では、様々なポリマーが微粒子 Zpt の凝集防止剤として使用可能である。そこで 3 種類の凝集防止ポリマーを使用した際の、Zpt 配合量と毛髪への吸着量の関係を調べた。モデルシャンプーは次の組成とした。

<モデルシャンプー組成>

Zpt	0.25~2 wt%
凝集防止剤	0.3~2 wt%

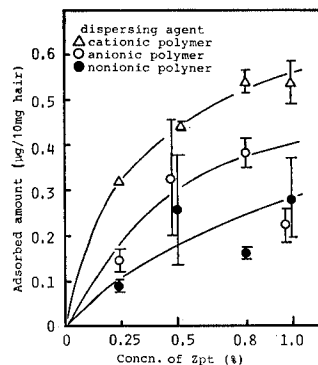


Fig. 4 Effect of dispersing agents on adsorption of Zpt onto human hair.

ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン塩

16 wt%

ラウリン酸ジエタノールアミド

3 wt%

リン酸

適量 (pH 7.0)

イオン交換水

バランス量

吸着実験は前記の条件で行い、吸着した Zpt の定量は高速液クロにて行った。凝集防止剤の種類が Zpt の毛髪への吸着量に反映している、すなわち Zpt 粒子の表面改質により、吸着特性をある程度コントロールすることができると言える。(Fig. 4)

4.4 微粒子 Zpt の経皮吸収

Zpt の経皮吸収は微量であり、その速度も小さいことが報告されている⁹⁾。微粒子化により経皮吸収が増大することは、安全性の上から好ましくない。そこで市販品と同等の $0.72\ \mu\text{m}$ の粒子径を有する Zpt と $0.11\ \mu\text{m}$ まで微粒子化した Zpt の浸透性をラットの皮膚を用いて比較した。実験は前述の文献に準じて、ラットの背中を ^{35}S -Zpt 配合のシャンプーで洗浄し 2 回すすぎを行い、1 時間後および 24 時間後にセロテープを用いて角層をテープストリッピングし、セロテープに剝離してきた角層中の Zpt 含量を定量することにより行った。

Fig. 5 に示す様に 24 時間後には 1 時間後に比較し、やや浸透する傾向があるが、7 枚めのセロテープからは検出されず $0.11\ \mu\text{m}$ では浸透性が大きく変化することはないと考えられる。

5. おわりに

我々は Zpt を微粒子化することにより、その沈降し難い性質を利用して、従来の構造粘性を示すことを目的としたシャンプー処方からシャンプー本来の洗浄性、感触などシャンプーとしての基本性能を向上することを目的とした処方を組むべく研究を行った。その中から、微

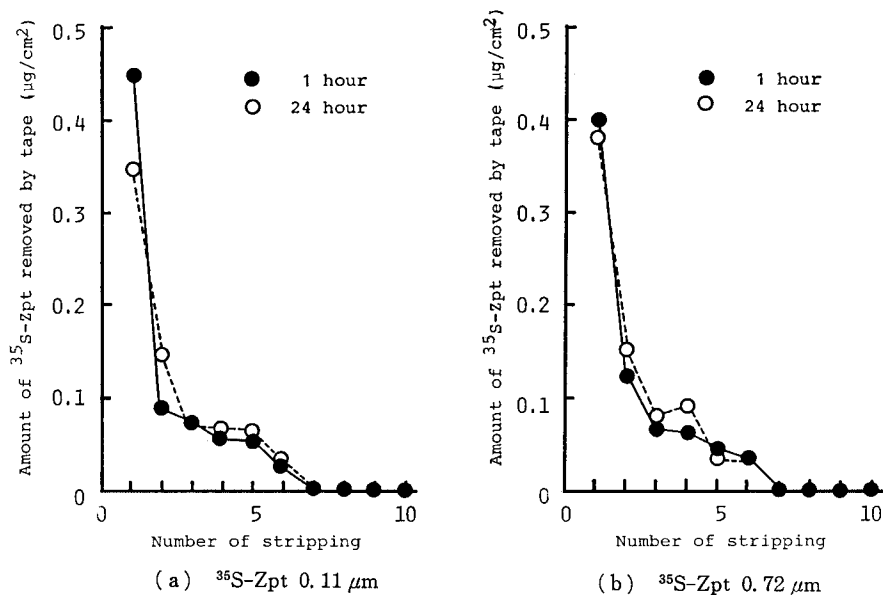


Fig. 5 Depth of penetration of $^{35}\text{S-Zpt}$ into rat skin.

粒子の挙動に関する部分を一部紹介させていただいた。
今後、微粒子の応用を検討している方々に何等かの参考
となれば幸いである。

文 献

- 1) 本間意富: C & T **1988-2**, 88 (1988).
- 2) 渡辺 熙: 化学 **42**, 388 (1987).
- 3) G. Imokawa, H. Shimizu and K. Okamoto:
J. Soc. Cosmet. Chem. **33**, 27 (1982).
- 4) A. D. Pearse, A. P. Walker and R. Marks:
Arch Dermatol Res. **277**, 118 (1985).
- 5) T. Okumura, S. Hayashi, F. Tokiwa and S. Horin:
Cosmetics and Perfumery **90**, 101 (1975).
- 6) 岡本暉公彦, 伊東知男, 長谷川明, 浦久保五郎:
衛生化学 **13**, 323 (1967).