

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

品川化成株式会社
「化粧品用アロフェンパウダー」

Shinagawa Chemicals Co., Ltd.
“Cosmetic Allophane powder”

鈴木 宗
Hajime SUZUKI

安藤 光 和
Mitsukazu ANDOH

南 園 広 志
Hiroshi MINAMIZONO

品川技報

品川化成株式会社 「化粧品用アロフェンパウダー」

Shinagawa Chemicals Co., Ltd.
“Cosmetic Allophane powder”

鈴木 宗^{*1} 安藤 光 和^{*2} 南園 広 志^{*3}
Hajime SUZUKI Mitsukazu ANDOH Hiroshi MINAMIZONO

要 旨

天然のアロフェンは、火山灰土壤中に広く存在する特有の粘土鉱物で、アルミナとシリカから構成される $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が1～2の領域の非晶質粘土と定義されている。アロフェンは一般的に、3～5 Åの細孔を持った直径35～50 Åの中空球状態として存在する。アロフェンの性質についてはまだ明確になっていない所も多く、まだまだ可能性を秘めた物質である。アロフェンの最も著明な特性を大まかに述べると、水分子や有機酸、各種イオンなどの保持能力である。これらの特性は、アロフェン分子内の細孔径や分子間空隙、pHによる電荷変位が関係している。当社ではアロフェンを高純度で精製した粉末状アロフェン（製品名：SEKADO-P1, Allophosite）を製造しており従来用途では脱酸、脱色、脱水、抗生物質の発酵培地用添加剤など幅広く使われてきた。この度、新しい用途としてこの粉末状アロフェンが化粧品の下地クリームに採用されたので紹介する。

Abstract

Natural Allophane is a unique clay mineral existing in volcanic ash soil. It is defined as noncrystalline clay composed of alumina and silica a ratio of 1 to 2. Allophane is generally a hollow sphere of which the diameter is 35～50 Å with pores of 3～5 Å. The characteristics of Allophane have not yet been fully defined which means it still has enormous potential. Sketchily speaking, the significant characteristic of Allophane is the retention capability of water molecules, organic acid, and various ions. This characteristic is related to the pore size of the molecules, the void among the molecules, and the change in electronic charge according to the pH. We are producing powdery refined high purity Allophane (product name: SEKADO-P1, Allophosite). This product has been and continuous to be widely used for deoxidation, decolorization, desiccation, and as an additive agent for fermentation nutrient mediums of antibacterial agents. The Allophane we will introduce here is powdery Allophane which has been adopted for makeup base creams.

1. 諸言

アロフェンとは、火山灰土壤中に広く存在する特有の粘土鉱物で、化学的にはシリカとアルミ

1. Introduction

Allophane is a unique clay mineral widely existing in volcanic ash soil. It is a hydrate

*1 品川化成株式会社 真岡工場 技術室長 General Manager, Moka Works, Shinagawa Chemicals Co., Ltd.

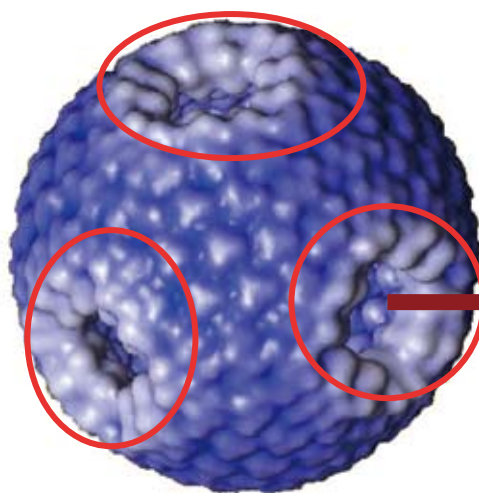
*2 品川化成株式会社 代表取締役社長 President, Shinagawa Chemicals Co., Ltd.

*3 品川化成株式会社 真岡工場 取締役 Director, Moka Works, Shinagawa Chemicals Co., Ltd.

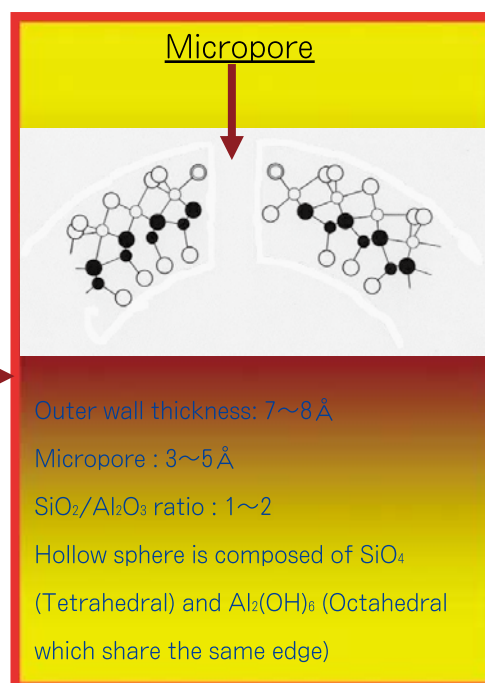
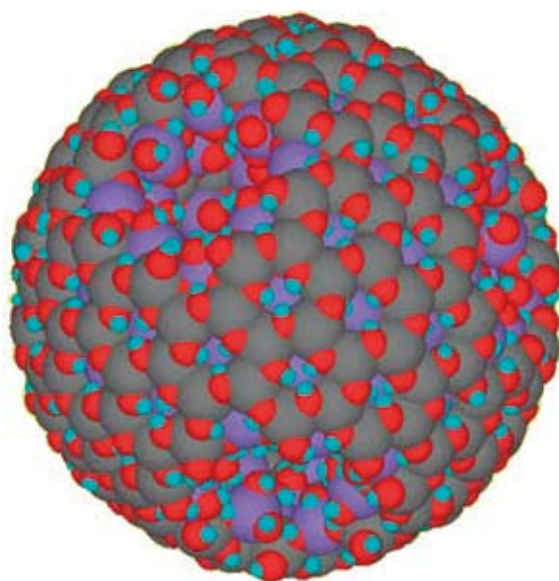
ナの比が1～2の範囲にある水和物 ($1\sim 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\sim 3\text{H}_2\text{O}$) を示す。アロフェンは、ながらく非晶質と考えられてきたが、ケイ素とアルミニウムが不完全ながら一定の結合をした準結晶質であることが近年わかってきた。単位粒子は外形 $35\sim 50\text{Å}$ 、壁厚 $7\sim 8\text{Å}$ の中空球状の立体構造をしており、多数の隙間（ホール径： $3\sim 5\text{Å}$ ）を有した構造をしている (Fig. 1)^{1),2)}。また、火山灰土壤に特有の性質である有機物の集積、リン酸保持能力、pHによる電荷の変化 (Fig. 2) を有する^{1)~3)}。

($1\sim 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\sim 3\text{H}_2\text{O}$) of which the alumina and silica ratio is in the range of from 1 to 2. However it was regarded as an amorphous substance for a long time, in recent years studies have shown that it is a constant bonding crystalline of imperfectly combined silica with alumina. The particles are a hollow spheroids with a diameter of from 35 to 50Å, wall thickness of from 7 to 8 Å, and a large number of holes with a diameter of from 3 to 5Å (Fig. 1)^{1),2)}.

Top : Micro structure



Bottom : Chemical structure



- **Chemical structure of Allophane**
 OH group of Silanol (Si-OH) in inner surface and OH group of Aluminor (Al-OH) in outer surface of the particles.
- **Color scheme**
 Hydrogen : Aqua blue Oxygen : Red
 Aluminum : Grey Silicon : Purple

Fig. 1 Micro and Chemical structure of Allophane.

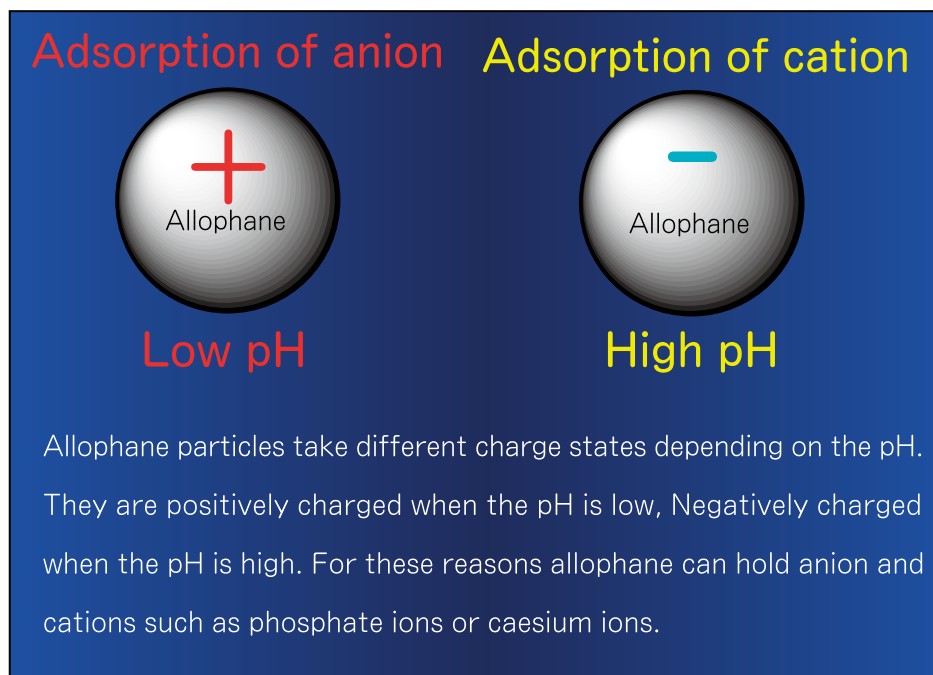


Fig. 2 Change of the electric charge according to pH.



Fig. 3 Kanuma soil (Allophane).

当社で採掘（Fig. 3）し製品化をしているアロフェンは、今から約3万年前に群馬県、赤城山で起きた大きな噴火によりもたらされたものを使用している。東京ドーム8千個分に相当する大量の火山灰が赤城山の東側に当たる栃木県（鹿沼、宇都宮、真岡）や茨城県に降り注ぎ堆積したものが、長い年月により風化し微細な空孔を持った構造を形成した。鹿沼地域では、アロフェンの特徴（通気性、保水性、抗菌性）を活かし、さつきやつつじなどの高山植物を育成する園芸用の土として使

Allophane has the distinctive characteristics of volcanic ash soil such as an accumulation of organic substances, ability of phosphorus acid maintenance, and change in electronic charge according to the pH. (Fig. 2)¹⁾⁻³⁾.

We mine and produce Allophane which was produced as a result of the big eruption of Mt. Akagi in Gunma about 30,000 years ago (Fig. 3). The amount of 8,000 Tokyo Dome baseball stadiums, of the volcanic ash showered down and piled up on Tochigi (Kanuma, Utsunomiya, Moka) and Ibaraki located on the east side of Mt. Akagi. The volcanic ash formed a structure having minute cavities from weathering. Because of the characteristics of Allophane; such as breathability, water retentivity, and antibiotic properties, Kanuma city is famous nationwide for its soil which has good qualities for growing alpine plants such as satsuki and azaleas. We have produced various desiccating agents and adsorption agents by making use of the characteristics of Allophane. The Allophane

用されており、全国的に鹿沼土ブランドとして有名である。当社は、このアロフェンの構造および性質を活かし、各種乾燥剤、吸着剤を製造販売してきた。今回紹介するアロフェンパウダーは、精製し造粒した物を粉碎し、スプレードライ方式で約200メッシュ以下の粒径にした粉状アロフェンである（製品名：セカードP-1、及びアロフォサイト（Figs. 4, 5²⁾）。この製品は、脱酸、脱色、脱水機能の他、各種化合物の出発原料、抗生物質の発酵培地用添加剤として広く利用されている。この度、新規用途として、粉状アロフェンを更に



Fig. 4 Cosmetic Allophane powder.

powder we will introduce here is a powdery Allophane having a particle size of less than 200 mesh with a Spray dry method using crushed, refined, and granulated Allophane [Product name: SEKADO-P1, Allophosite (Figs. 4 and 5²⁾). This product has been and continuous to be widely used for deoxidation, decoloration, dehydration, materials of various compounds, and as an additive agent for the fermentation of nutrient mediums for antibacterial agents. We introduce the effects of further refined Allophane powder used as a key component of cosmetics, which is a new application. (product name of cosmetic; Gaialog Kanuma Allophane. Saticine Medical Co., Ltd. Fig. 4)

2. Effects as a Cosmetic ^{4),5)}

Cosmetics require many functions including skin care, makeup, protection from UV, and deodorant. Allophane is a hollow sphere and has a microporous formation. Water can be run through it freely; therefore, it maintains

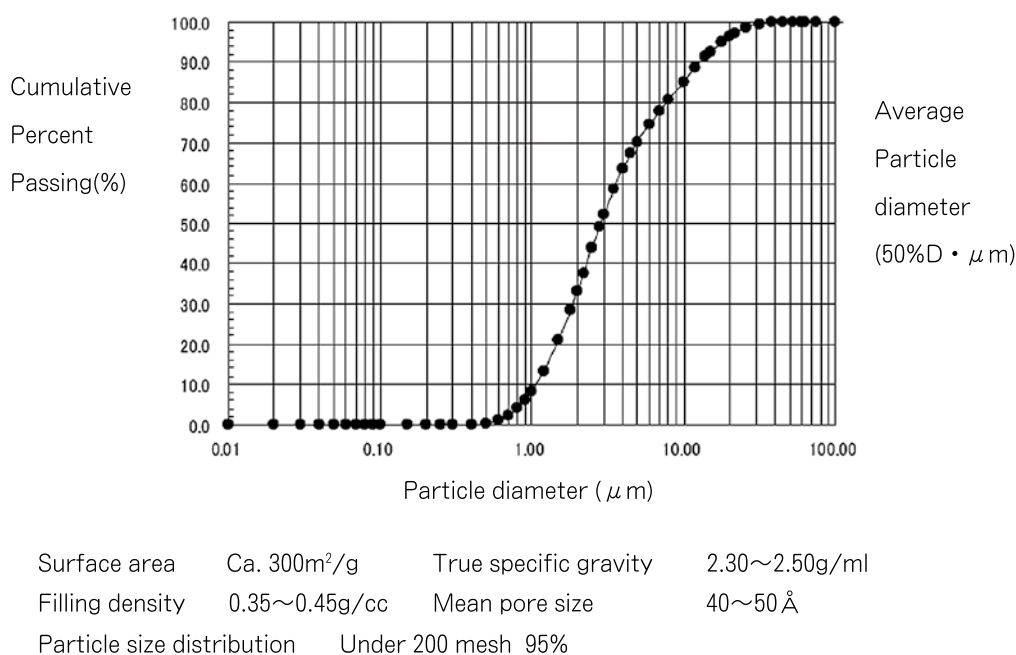


Fig. 5 Grain size distribution of Allophane powder (SEKADO-P1).

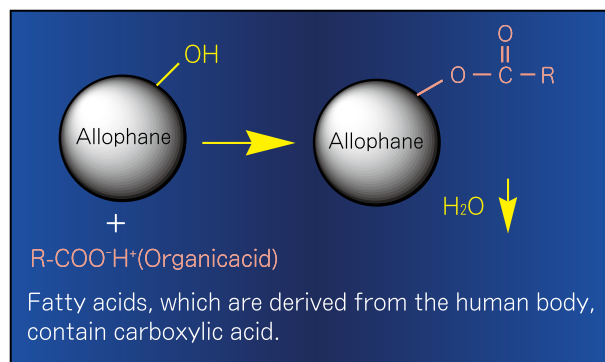


Fig. 6 Adsorption of the organic acids.

精製加工した製品が化粧品原料主要成分に採用されたので紹介する。(化粧品用製品名: ガイアログ 鹿沼アロフェン サティス製薬 Fig. 4)

2. 化粧品としての効果^{4),5)}

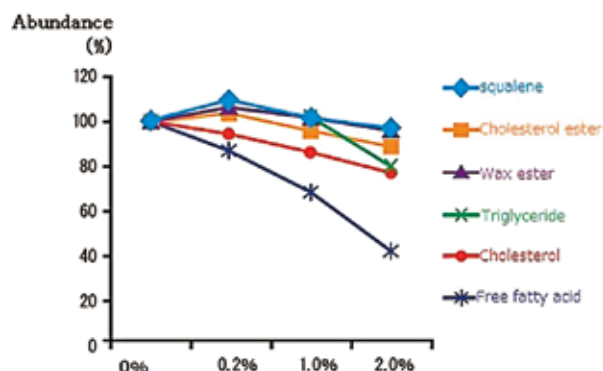
化粧品には、スキンケア効果、メイク効果、UVカット効果、消臭効果など多くの機能を必要とする。アロフェンは中空球状で微細孔を有している多孔質構造で、水は自由に出入りができ適度な親水性、調湿性を備えている。また、その特異的なアロフェンの構造や電荷状態が、遊離脂肪酸など特定の脂や臭いの原因になる物質を吸着する能力に起因している (Fig. 6)。更にアロフェンは、可視光は透過するが紫外線の多くを遮断する機能を持ち合わせていることもわかった。

2. 1 スキンケア効果 (皮脂吸着作用)^{4),5)}

毛穴の目立ちは、皮脂分泌量と関連しており、毛穴の目立つ人は皮脂中にオレイン酸が多いことが分かっている。アロフェンはオレイン酸を吸着する能力を持つ為、オレイン酸を閉じ込める事によりニキビや毛穴を改善する効果が期待できる (Fig. 7)。

2. 2 メイクフィット効果 (赤外線吸収作用)⁴⁾

アロフェンは波長領域3,700~3,000, 1,700~1,550, 1,200~800, 750~450cm⁻¹の赤外線を幅広く吸収する特徴がある (Fig. 8)。その為、赤外線吸収作用により皮脂温度の上昇を抑えることで発汗を抑制し、メイク崩れを防止する作用が期待できる。発汗によりpHが上昇することで、菌による汚染リスクが高まり化膿やアクネ菌の増殖による



Abundance of Free fatty acids decreases greatly with increase in quantity of Allophane.

Fig. 7 Sebum adsorption effect of the Allophane.

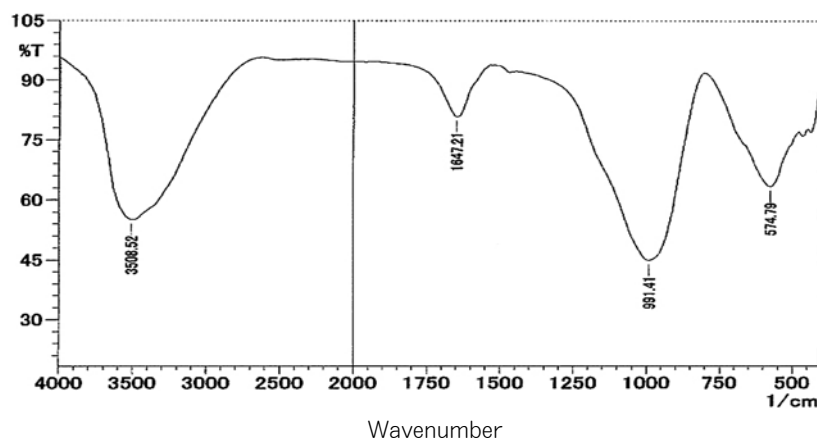
moderate hydrophilicity and moistening. The singular structure and charge state of Allophane provide abilities to adsorb specific fat such as free fatty acid and substances causing body odor (Fig. 6). In addition, it blocks most of the ultraviolet rays out in spite of transmitting visible light.

2. 1 Skin care effects (sebum adsorption)^{4),5)}

Porous skin is well correlated with the quantity of sebum containing oleic acid. Because Allophane has the characteristic of absorbing oleic acid, it is expected to eliminate pimples and improve porous skin problems. (Fig. 7).

2. 2 Fitting effects (Infrared absorption action)⁴⁾

Allophane absorbs a wide wavelength of infrared rays which are 3,700~3,000, 1,700~1,550, 1,200~800, 750~450cm⁻¹ (Fig. 8). The characteristic of Allophane to absorb infrared rays can decrease sweating by suppressing the rise in sebum temperature; therefore, it works to help prevent makeup from coming off. The rise in pH caused by sweating causes infection due to increased bacteria, pimples due to increased Acne and atopic dermatitis due to increased staph aureus. The rise in pH also makes skin alkalify and dissolves cuticles resulting in



IR spectrometer at a resolution of 4cm^{-1} , in the $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ range.
KBr pellets were prepared from 1 mg of sample and 150mg of KBr.

Fig. 8 FT-IR spectrum of Allophane.



Pores became inconspicuous after applying Allophane

Fig. 9 Makeup effect.

ニキビの原因や黄色ブドウ球菌が増殖することでのアトピーの悪化要因、また、発汗により皮膚がアルカリ性に傾向くことで角質が溶け炎症を引き起こすことが知られているが、アロフェンを用いることでこれらの抑制につながった。

2. 3 メイクアップ効果 (UVカット作用)⁴⁾

アロフェンの可視光透過率は90～99%であるため、可視光は角質層に届くことができる。角質層に届いた光は、角質内で乱反射しその光を再び外へ放出する。このことから、肌の内側からも可視光があたることで、肌の透明感を活かした光沢と明るさを持つメイクアップ効果が得られた (Fig. 9)。また、アロフェンは水分の透過能が高いため、角質を通じて揮発する水分を妨げないばかりか、肌環境を調える効果もあることから角質層の水分量が適度に増加する。特に角質層は水分量が多いほどより多くの光を反射するため、皮膚に

inflammation. Allophane can help prevent these symptoms.

2. 3 Makeup effects (UV cutoff action)⁴⁾

Allophane's visible light transmissivity is 90 to 99%; therefore, visible light reaches the stratum corneum. The light that reaches the stratum corneum reflects diffusely in the keratin and comes out again. Sending light out from the inside contributes to making the skin look lustered and transparent (Fig. 9). In addition, Allophane has high moisture transmission ability which means it doesn't prohibit insensible perspiration; therefore, the amount of moisture in the skin increases. The more moisture the stratum corneum contains, the more reflection occurs; so the becomes even more skin transparent.

Allophane can efficiently block ultraviolet rays due to having a tetrahedral $[\text{SiO}_4]$ and an octahedral $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ layered structure. The layered structure has a varied reflection index, particle size, and Allophane particles uniformly disperses into the base cream. Those are considered to be the reasons for blocking ultraviolet rays. Allophane can block a maximum of 40% of the ultraviolet rays with wavelengths of

透明感が生まれる。

紫外線の抑制効果については、アロフェンは SiO_4 四面体と $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ 八面体が積層した構造をしていることから異なる屈折率と微粉末という粒子の大きさ及びクリーム中へのアロフェン粒子の分散の均一化が紫外線を効率良く遮蔽する理由と考えられており、特に、紫外線領域の250～400nmでは、最大で40%の紫外線を遮蔽した。

2. 4 消臭効果⁴⁾

アロフェンと活性炭の脱臭効果比較試験のデータを紹介する。

アンモニア、トリメチルアミン、イソ吉草酸を脱臭する効果を比較するため、

アロフェン1gと、活性炭1gをそれぞれ袋に入れ10分経過後、ガス検知管法により臭い物質の測定を行った (Table. 1)。

上記試験からわかった事は、アロフェンの多孔質構造および細孔径は臭いの原因になる物質を吸収するのに適しており、ガス検知管法による臭い成分の測定をしたところアロフェンは活性炭よりも優れた消臭効果を示した。

3. 結言

当社では、製造技術において有機溶剤などの化学薬品を一切使用することなく、鬼怒川の天然水のみを使用したアロフェンの精製抽出、造粒、粉末化を行える独自の技術を確認している。この技術が今回、化粧品業界で採用頂けた最大の理由である。また、当社は粉末状製品 (セカードP-1, アロフォサイト) の他に、各種ガスの乾燥を行う為の乾燥材・吸着材 (セカードK3, K1 などの各種成

250-400nm.

2. 4 Deodorization effects⁴⁾

We will explain the results of the comparative test between the deodorization effects of Allophane and active carbon.

To compare the deodorization effects for Ammonia, Trimethylamine and Isovaleric acid, 1g of Allophane and 1g of active carbon were put in separate bags and left for 10 minutes. Then the odor substances in each bag was determined by gas detecting tubemethod (Table. 1).

According to the results of the experiment, it is clear that Allophane has more deodorization effects than active carbon. Allophane has a porous structure with fine pores which can absorb odor substances.

3. Conclusion

We have established our original techniques for refining, extracting, and powderizing Allophane using only the natural water of the Kinu River without using any chemicals such as organic solvents. That is the main reason the cosmetic industry adopted Allophane. We manufacture and sell powdery Allophane (SEKADOP-1, Allophosite) as well as materials for producing dry gas (SEKADO-Tablet; K3, K1, etc., granulated; OW, KW), ozone breaking agents (SEKADO-KR, SEKADO-MR4), sheet desiccating material (Allo-sheet, Zeo-sheet), a paste-shaped desiccating agent, and a cartridge

Table 1 Adsorption tests with Allophane

Sample name	Ammonia	Trimethylamine	Isovaleric acid
Allophane	< 10	< 1	< 1
Active carbon	300	9	< 1
Blank	500	70	15
Note	Initial gas concentration Ca.500ppm LOQ : less than 10ppm	Initial gas concentration Ca.500ppm LOQ : less than 1ppm	Initial gas concentration Ca.15ppm LOQ : less than 1ppm

形品, KW, OWなどの顆粒品), オゾン分解剤 (セカードKR, セカードMR4), 様々な大きさに加工できるシート状乾燥材 (アローシート, ゼオシート), ペースト状乾燥材, クリーニング用カートリッジフィルターなどを製造販売しており, 工業的な分野から糖尿病検査薬キットの乾燥材などの医療分野と幅広くご使用頂いている。今後は, 健康食品や医薬分野に今以上に拡販できるように, また, 新しい機能性分子の探求等⁶⁾, 研究開発に努めていきたいと考えている。

4. 化粧品用アロフェンパウダーの問い合わせ先

ガイアログ 鹿沼アロフェン:

株式会社サティス製薬

〒342-0015 埼玉県吉川市中井57-1

TEL 048-984-6433 FAX 048-984-6430

謝辞

技術試料を提供して頂いた, 株式会社サティス製薬, 森六ケミカルズ株式会社, 愛媛大学大学院連合農学研究科 逸見彰男 教授に感謝の意を表します。

filter for cleaning. These products have been used widely from the industrial field to the medical field.

For our next step, we would like to expand our sales to the fields of health foods and medications; moreover, we intend to research and develop new functionalized molecules⁶⁾.

4. Contact Information about Gaialog Kanuma Allophane (Allophane powder).

Manufacture : Saticine Medical Co., Ltd.

Address : 57-1 Nakai, Yoshikawa, Saitama

342-0015 JAPAN

TEL : +81-48-984-6433

FAX : +81-48-984-6430

Acknowledgement

Special thanks to Saticine Medical Co., Ltd., Morioku Chemicals Co., Ltd., and Prof. Teruo Hemmi : Department of bioresource, Faculty of Agriculture Ehime University.

References

- 1) Teruo Hemmi : Hemmi Laboratory, Faculty of Agriculture Ehime University.
- 2) Teruo Hemmi : SPCPG 56th Sep 1988, 47-50
- 3) Kouji Iimura : Ion exchange in clays, with a focus on allophane. Journal of Clay science, 4 (1), 25-27, 1964
- 4) Saticine Medical Co., Ltd : Gaialog Kanuma Allophane. Technical and Intelligence data
- 5) Morioku Chemicals Co., Ltd : Patent document (Tokukai 2011-037733)
- 6) Hajime Suzuki, Nobuo Tajima, Kazuyuki Tatsumi, Yasuhiro Yamamoto : Chem.Commun., 2000, 1801-1802