総 説

化粧品における応用

光 井 武 夫

資生堂研究所 (横浜市港北区新羽町 1050)

Application of Surfactants in Cosmetic Industries

Takeo MITSUI

Shiseido Laboratory (Nippa-chō, Kōhoku-ku, Yokohama)

化粧品工業では界面活性剤の種々の機能が多方面にわたって利用されている。

たとえば、クリームや乳液のような乳化製品の場合は乳化剤として、透明な化粧水の場合は香料や薬剤や油分の可溶化剤として、粉末のはいった口紅やファンデーション類のようなメーキャップ製品の場合は分散剤として用いられる。その他洗浄剤、湿潤剤、結晶析出防止剤、染料助剤などとして利用される場合も多い。

戦後界面活性剤の発達により化粧品の品質も飛躍的に向上した。化粧品工業における界面活性剤の使用量も年々増加しているが、反面界面活性剤によってもたらされる問題点も少なくない。以下化粧品工業における界面活性剤の利用状況とその問題点について概説する。

1 乳化剤として

化粧品にはクリームや乳液をはじめとして多くのエマルションが用いられている。クリームや乳液は基礎化粧料として膚のよごれを落とし、膚を整え、しっとりとしたなめらかさを与え、またメーキャップの下地としての働きをする。

化粧品にエマルションを用いるのは、

1) 皮膚に必要な油性物質と水性物質を同時に、しかもそれぞれ単独の場合よりもはるかに効果的に供給し得て、皮膚の柔軟性と湿潤性を保たせうる。

2) 使用感がすぐれ、しかも油相、水相の種類、混合比、エマルションの型などを変えることによってかなり任意に使用感を変えうる。

3) 洗浄性にすぐれ、必要に応じ製品を使用後洗い落としやすい。

4) 製品の外観が美しい。

などであるが、このほか顔料がはいったメーキャップ製品の場合には基剤としてエマルションを用いると顔料が沈降しにくいといった利点もある。

しかし、エマルションは本質上油と水の混合系であり不安定系であるので、これを化粧品という商品に利用す

るには調製上種々の難点がある。第1に商品であるためには、使用性や外観が一定期間不変でなければならない。この一定期間は在庫期間、商店の陳列期間のほかに消費者の手に渡って消費され終るまでの期間を加算しなければならないので、商品の種類や販売経路によっても異なるが、少なくとも2~3年ぐらいの安定性の保証が必要である。しかもこの間、ショーウインドウの中や消費者の手もとで光や熱(高温や低温)にさらされることを考慮しなければならない。第2に化粧品は人間の皮膚に対し連日、しかも長期的にわたり使用されるものであり、しかも好品の性格もあるので使用できる原料や界面活性剤が限定され、皮膚に刺激を与えたり、不快なおいや濃い色調をもっているとはならない。第3に化粧品は使用効果や使用感が目的であるから、たとえエマルションの安定性に不利な香料や薬剤や防腐剤であっても必要ならば添加しなければならないなどである。化粧品にエマルションを用いた歴史は古く、コールドクリームは Galen によって、すでに2世紀に作られたとのことである。

戦後非イオン界面活性剤が発達するまでは、化粧品用エマルションの乳化剤としては陰イオン系のステアリン酸セッケンやミツロウとホウ砂から得られるセロチン酸セッケンなどがおもに用いられてきた。

セッケンを乳化剤として用いる場合は脂肪酸を油相に添加し、アルカリを水相に添加しておいて、油相と水相を混合する際に同時にセッケンを作り、そのセッケンによって乳化するといういわゆる“発生機法”がしばしば用いられる。発生機法による方があらかじめ調製されているセッケンを用いるよりも乳化力が強いという報告¹⁾もある。乳化剤としてセッケンを用いる長所は O/W エマルションの場合は乳化処理が容易であり、しかもかなり強力であって、大概の油を簡単に乳化できることと、こうして生成したエマルションは安定化するとともに製

品の構造粘性が増大するというのである。

非イオン界面活性剤の場合は、活性剤の選定がむずかしく、良く適合した乳化剤を使用しないとエマルションが安定化しないとともに、エマルションに構造粘性を与えるためには内相の比率を増加したり、外相の粘度を上げたりしなければならない。しかし、内相の比率を上げたりすると使用感が重くなりやすい。

非イオン界面活性剤が発達した現在でもバニシングクリームやバニシング系統の乳液に比較的セッケン乳化が多く用いられるのは、これらの製品がある程度の硬度を持ちながら、しかもさっぱりした感触を要求されるからである。しかし、セッケン乳化にもいくつかの問題がある。セッケンのみによる乳化では鉱物系の油を多く含んだ O/W エマルションや W/O エマルションを安定化するのはむずかしい。非イオン界面活性剤が導入される以前は W/O エマルションには金属セッケンや吸水性ラノリンなどが乳化剤として用いられてきたが、ほとんど安定なものが得られなかった。またセッケン乳化によるエマルションは硬度の温度依存性や経日変化が大きく、しかも製造条件（おもに冷却コウ配やかくはん条件）の差異による特性のばらつきも大きい。

このような理由から化粧品のエマルションにも多くの非イオン界面活性剤が使用されるようになってきた。非イオン界面活性剤を用いる利点は

- 1) 良く適合した非イオン乳化剤を選定すると長期にわたって安定なエマルションが得られる。
- 2) 中性または酸性のエマルションを作りうる。人間の皮膚は pH 5.3 くらいの酸性であるから、中性または酸性の製品を用いる場合が多い。
- 3) アルカリ性で使用できない薬剤や酸性物質を使用できる。

などである。

非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤を併用して両者の長所欠点を補い合う場合も多い。陽イオン界面活性剤は殺菌効果もあっておもしろいが、実際にはにおいが悪く皮膚に対して刺激性のあるものがあって乳化剤としては化粧品にあまり使用されていない。

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンのアルキルエーテル ($C_{12} \sim C_{18}$, $C_{18:1}$)、アルキルア릴エーテル（オクチルフェニルエーテルやノニルフェニルエーテルなど）、アルキルエステル、ソルビタンアルキルエステルを始め、多価アルコールと脂肪酸のエステル型、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの縮合型など多くのものが用いられている。非イオン界面活性剤の

選択に対する指針としては HLB 法があるが、使用する油と活性剤の化学構造上の親和性を考慮することも實際上重要である。

化粧品の主原料の一つである流動パラフィンを用い化学構造別に 106 種の非イオン界面活性剤を選び、そのおのに対して活性剤の使用量を 4, 8, 12%, 油相比を 30, 50, 70%, 油相と水相の混合順序を油相を水相に添加した場合、水相を油相に添加した場合、油相と水相を同時に添加した場合の 3 水準として $L_9(3^4)$ の実験計画法により実験した結果²⁾によると、ポリオキシエチレンのアルキルエーテル型、アルキルア릴エーテル型、アルキルエステル型活性剤などはエチレンオキシド数によって乳化力が異なり、安定なエマルション（分離度の平均値 $\bar{y}=0$, 実験誤差 $\sigma_e=0$ ）を得るためには最適エチレンオキシド数をもつ活性剤を選定することが重要であるが、ポリオキシエチレンのソルビタンアルキルエステル型活性剤の場合はエチレンオキシド数によってあまり乳化力が異ならなかった。実験結果の一例を 図-1 に示す。分離度は油相と水相に完全に分離したものを 20, 分離しないものを 0 として評点をつけた。

またポリオキシエチレンのオレイルエーテルとステアシルエーテルを比較すると同じ HLB でもオレイルエー

図-1 界面活性剤の EO 数とエマルションの分離度 (37°C, 24 hr 放置後)

表-1 POE オレイルエーテルとステアリルエーテルを用いた場合の W/O エマルジョンの出現数 (L₀の実験計画法によって調整した 9 種のエマルジョン中の W/O エマルジョンの数)

EO 数 HLB*	2	3	4	5	6
活性剤	4.9	6.6	7.9	9.0	9.9
POE オレイルエーテル	6	9	6	3	0
POE ステアリルエーテル	0	0	0	0	0

* 川上式により算出

テルの方がはるかに W/O エマルジョンを作りやすかった (表-1)。

乳化剤の使用量は油相と水相の種類によって異なるが普通 2~8% ぐらい用いられる。使用量が多いとエマルジョンが安定化して、少しぐらいの製造条件の変動では影響されなくなるが、反面あまり多いと皮膚障害を起したり、逆にエマルジョンを不安定にすることがある。しかし、ステアリン酸のモノグリセリドのような活性剤は乳化剤としてよりも基剤の固型成分の一つとして用いられる場合があり、そのような場合にはかなり多量に使用される。その他ヘアーリムーバーのように高度にアルカリ性の製品にはエステル型の乳化剤よりもエーテル型の乳化剤、すなわちポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの方が化学的に安定なので用いられる。

1・1 クリーム

化粧品クリームは使用目的によって多種類に分かれるが大別すると親水性クリーム、中性クリーム、親油性クリームの 3 種類になる。

親水性クリームはバニシングクリームやひげそり後に用いるアフターシェービングクリームなどである。このクリームの特徴は使用感がさっぱりしていることであり、バニシングクリームは皮膚に塗布して伸ばすとバニッシュ (vanish)、すなわち消失するようみえるのでこの名称がつけられたものといわれる。油相はステアリン酸のような脂肪酸を主体として少量の高級アルコール、油脂が添加され、水相にはグリセリン、プロピレングリコールなどが添加される。さっぱりとした使用感を目的とするので乳化はおもに発生機法のセッケン乳化による場合が多い。すなわち水相に水酸化カリウムや水酸化ナトリウムを添加し、油相との混合時、油相中のステアリン酸をケン化し、生成した酸性セッケンによって乳化を行なわせる。乳化は比較的容易に行なわれるが、水相と油相の混合速度があまり速いとセッケンのかたまりができてクリームが均一化しなかったり、冷却速度などがばらつくと製品特性が影響を受けやすいなどの欠点がある。これも親水性の非イオン乳化剤の導入や乳化機の発達によりかなり改良されてきた。非イオン乳化剤のみでも親水性クリームは作れるが、使用感が重くなりやすいの

で、セッケン乳化と併用される場合が多い。

この系統のクリームは O/W エマルジョンに分類されているが、油相がおもにステアリン酸のような固型成分からなるので厳密にはサスペンションの性格も含まれる。以前は親水性クリームがクリームの主軸であったが、戦後化粧品全般の流行が油性化粧となり多くのバニシングクリーム愛好者も中性クリームに移行した。しかし、特にさっぱりした感触を要求されるアフターシェービングクリームや男子用クリームには現在でもこの系統のクリームが多い。

処方例 1

ステアリン酸	17.0%
セチルアルコール	1.0
グリセリンモノステアレート	2.0
グリセリン	6.0
ポリオキシエチレン ソルビタンモノステアレート	1.0
カセイカリ	0.5
精製水	72.0
香料	0.5
酸化防止剤および防腐剤	適量

処方例 2

ステアリン酸	16.0
ソルビタンモノステアレート	2.0
ポリオキシエチレン ソルビタンモノステアレート	1.5
プロピレングリコール	10.0
精製水	70.0
香料	0.5
酸化防止剤および防腐剤	適量

中性クリームは親油性クリームと親水性クリームの中間的な使用感をもつクリームという意味である。油相が脂肪酸アルコール (ステアリルアルコールやセチルアルコール) を中心として作られている以外は親水性クリームと同じである。ただ使用感がバニシングクリームより油っぽく、コールドクリームよりさっぱりしているののでし好的に人気を呼び、販売量も増化しつつある。使用感がマイルドなのでベビークリームを始め、アストリンゼントクリームやエモリエントクリーム (emollient) など各種の薬用クリームのベースに用いられる。

処方例 3

ステアリルアルコール	8.0%
ステアリン酸	4.0
ミツロウ	3.0
ラノリン	3.0
グリセリンモノステアレート	2.0
プロピレングリコール	10.0
水酸化カリウム	0.2
精製水	69.3
香料	0.5
酸化防止剤および防腐剤	適量

親油性クリームはコールドクリームが代表的なもので、一般に油っぽい感じで皮膚に塗布すると透明感がある。皮膚に油分を供給し、なめらかにするのが目的であるから多量の油相を含み、油相としてはミツロウ、固形

パラフィン、ワセリン、ラノリン、流動パラフィンなどが多く用いられる。

皮膚のよごれや化粧を落とすクレンジングクリームや皮膚のマッサージの際用いるマッサージクリームや皮膚に栄養を与える栄養クリームなどがこのタイプに属する。O/W タイプと W/O タイプがあり、O/W タイプの乳化には油相にミツロウ、水相にホウ砂を添加して両相の混合時ミツロウ中のセロチン酸をホウ砂でケン化し、生じたセロチン酸ナトリウムで乳化するという発生機法が用いられてきた。この方法は非常に簡便であるが、この系統のクリームのように油相の多い（40～70% くらい）系の場合にはセッケンのみで安定なエマルションを作るのは困難であった。近年非イオン乳化剤の導入と乳化機の発達により安定なものが比較的容易に製造されるようになり、現在の油性化粧の流行に伴いクリーム界の花形として生産量も多い。W/O 型クリームは金属セッケン、粉末、ミツロウ、ホウ砂、吸水性ラノリンなどを用いて作られてきたが、O/W 型クリーム以上に乳化がむずかしいのでほとんど完全な製品はなかった。これもソルビタンセスキオレート（Arlacel C）を始め、多くの非イオン界面活性剤の導入により良い製品が数多くできるようになった。

W/O 型クリームも O/W 型の親油性クリーム同様クレンジングクリーム、マッサージクリーム、栄養クリームとして用いられるが、O/W 型クリームよりも油性の強い製品ができる。

処方例 4 (O/W)

ミツロウ	10.0%
固型パラフィン	5.0
ワセリン	6.0
流動パラフィン	50.0
グリセリンモノステアレート	2.0
ポリオキシエチレン ソルビタンモノオレート	2.0
精製水	24.3
ホウ砂	0.2
香料	0.5
酸化防止剤および防腐剤	適量

処方例 5 (W/O)

セレンシン	8.0%
固型パラフィン	5.0
流動パラフィン	40.0
オリブ油	10.0
ワセリン	12.0
脱水ラノリン	5.0
ソルビタンセスキオレート	4.0
精製水	15.5
香料	0.5
酸化防止剤および防腐剤	適量

1.2 乳 液

乳液はクリームの液状のものであるから、その原理、区分はクリームとまったく同様である。しかし、クリームに比較して粘度が低いので安定性が悪く、粒子の浮上

や沈降を起こしやすい。

O/W 型の乳液の場合には保護コロイド性のある水溶性の高分子物質を添加して安定化する場合もあるが、使用目的上から高分子物質を添加できない場合や、また添加しても効果のない W/O エマルションの場合にはよく適合した乳化剤を選び、粒子がある程度細かく界面膜の強いエマルションを作らなければならない。乳化剤が今日ほど発達するまでは油分の少ないパニング系統の乳液のみであったが、最近はかなり油相の多い O/W 型乳液やさらには W/O 型乳液まで作られるようになった。W/O 型乳液は安定化がきわめてむずかしい。

乳液はクリームに比較して使用しやすく膚に均一に広く薄く伸ばすことができて使用感が良いので最近需要量がかなり増加してきた。

処方例 6 (O/W)

ステアリン酸	8.0%
セチルアルコール	0.5
ラノリン	0.5
オレイルアルコール	2.0
ソルビタンセスキオレート	0.5
ポリオキシエチレン ソルビタンモノオレート	2.5
精製水	85.5
香料	0.5
酸化防止剤および防腐剤	適量

処方例 7 (W/O)

ワセリン	8.0%
流動パラフィン	52.7
ラノリン	3.0
ミツロウ	2.0
ステアリン酸亜鉛	0.5
ソルビタンセスキオレート	3.0
ポリオキシエチレン ソルビタンモノラウレート	0.3
精製水	30.0
香料	0.5
酸化防止剤および防腐剤	適量

2 可溶化剤として

界面活性剤による可溶化現象は化粧品工業の場合、おもに化粧水の製造に利用されている。化粧水は透明液状の化粧品で皮膚に対し柔軟性や湿潤性や収れん性を与えることを目的とする。酸性、アルカリ性、中性のものがあ、おもな成分は柔軟剤、湿潤剤、収れん剤、アルコール類、少量の油類、香料、薬剤などである。

乳液に比べ油類が少ないので使用感はさっぱりしていて、使用分野も広い。ほとんどの化粧水にはアルコールが含まれているが、20～30% 以下なので水に対して不溶性の香料や油類や薬剤を溶解できず、したがって可溶化剤としての界面活性剤が必要となる。以前は香料などをアルコールとともに添加し、白濁させたあとにタルクや炭酸マグネシウムを少量加え、かくはん冷却して不溶の香料を粉末に吸着させろ過して透明化していた。した

がって、工程的に時間がかかるのみならず、香料はかなりの量を添加しても実際に製品に溶解するのはきわめて少量でその大部分は口過して捨て去るというむだが行なわれていた。またこの方法では香料は飽和状態で溶解しているので、温度変化や長期の経日によって香料が再析出しやすい傾向があった。

界面活性剤による可溶化現象の利用により少量の香料で強く賦香できるようになったのみならず、油性物質や油性薬剤（油性性ビタミン類など）を添加することも可能になり製品の安定性も向上した。ただ可溶化剤を用いた場合の注意点は

- 1) 可溶化剤を用いない場合とにおいだちや薬剤の作用性が変わる可能性があるのでその点を注意しなければならない。
- 2) 化粧水の場合とはくに色やにおいが重要なので、可溶化剤が経日により染料や香料を変化させるものであってはならない。
- 3) 化粧水は不揮発性成分が少ないので可溶化剤が皮膚刺激の原因になりやすい。
- 4) 一般に化粧水はさっぱりした使用感を特徴とするので、可溶化剤を多く用いるとべたつきの原因になりやすい。

などであろう。

最近、可溶化現象は化粧水以外に男性用整髪料に応用されるようになった。以前は男性用整髪料としては植物性または鉱物性ポマードが主軸であった。植物性や鉱物性のポマードは単に植物性または鉱物性オイルをワックス類と混合し、賦香したものであったが、新整髪料は水中に多量のオイルやワックス類を透明に溶解したものである。頭髮はタンパク質の一種であるケラチンであり、ポリペプチドからできている。正常な状態では屈曲した α 型の配列をしているが、まっすぐに伸ばすと β 型の配列となる。 α 型から β 型に分子内転移を起こすためには、頭髮に湿気を含んでいることが必要であって、湿気がない場合には頭髮を伸ばすことも縮めることもできない。したがって頭髮をぬらしてからカールし、そのままの状態乾燥させたならば原型に復しがたくなり、これをウォーターウェーブという。以前のポマードは単にオイルとワックスの粘りで整髪するのみであったが、新整髪料の場合は水が含まれているのでウォーターウェーブの効果による整髪性が付与されている。使用感がさっぱりしているのが特徴であり、同時に洗髪性もはるかにすぐれている。

以上は水中に油を可溶化した例であるが、その他油中に水を可溶化した例もある。たとえば先に述べた従来のポマードやヘヤーオイルに少量の水を添加して整髪性や洗髪性を良くしたものや、口紅はオイルとワックスにレーキや染料を添加したものであるが、口紅に少量の水や

図-2 流動パラフィン-水-POE (7 mol) オレイルエーテル系の電導度と外観状態の温度変化 (界面活性剤量 20%, 流動パラフィン: 水=6:4)

湿潤剤を添加して唇に対する湿潤性を増したものなどがある。ただ W/O 型の可溶化は O/W 型に比較して安定性が悪い場合が多い。一般に可溶化系の場合、O/W から W/O への移行過程において中間に明りょうなゲル化相が現われる (図-2)。

化粧品では、これらの諸段階の可溶化現象が製品に利用され得るが、問題は温度変化や原料のロットのばらつきなどによって系の透明性を始め、諸性質が影響を受けやすい点であろう。

2.1 化粧水

化粧水の場合、おもに可溶化の対象となるのは香料である。香料は単品の天然香料や合成香料を調査したものであるが、単品香料のおもなものとしてはグラニオール、リナロール、シトロネロール、テルピネオール、フェニルエチルアルコール、シトロネロール、シトラール、オキシシトロネロール、ベンジルアセテート、ゲラニルアセテート、リナリルアセテート、ヨノン、オイゲノール、クマリン、ムスクetonなどがある。一般に極性基をもち、アルコールに溶けやすく (ムスクetonは溶けにくい) その使用量も 0.5% 以下の場合が多いので可溶化はそれほど難しくない。ただ透明な製品が多いので、市場において白濁したり、沈殿が生じたりすると問題になる。したがって、可溶化剤の使用量も必要最小量よりもいくらか多くしておかなければならない。ただあまり多いと先に述べたようににおいや使用感が悪くなったり皮膚刺激を起こしたりすることがある。

可溶化剤としてはポリオキシエチレンのアルキルエー

テル型 ($C_{12}\sim C_{18}$, $C_{18:1}$), アルキルエステル型, ソルビタンアルキルエステル型をはじめ, 多くの親水性界面活性剤が用いられる。

処方例 1 (アルカリ性化粧水)

プロピレングリコール	4.0%
エチルアルコール	20.0
トリエタノールアミン	0.2
香料	0.2
ポリオキシエチレン라우リルエーテル	1.0
精製水	74.6
染料	適量
酸化防止剤および防腐剤	適量

アルカリ性化粧水は皮膚に柔軟性を与えるとともに, 皮膚に付着したよごれや皮膚から分泌された脂肪分をとり除く目的に用いられる。アルカリが用いられているので可溶化剤はエーテルタイプのものが適している。

処方例 2 (収れん性化粧水)

スルホ石炭酸亜鉛	0.5%
メントール	0.1
香料	0.2
エチルアルコール	10.0
ポリオキシエチレン ソルビタンモノオレート	0.8
精製水	88.4
酸化防止剤および防腐剤	適量

いわゆる“アストリンゼントローション”と呼ばれるもので皮膚に対して収れん性を示す化粧水である。皮膚の毛孔をひきしめ過剰な油分をおさえることを目的とする。アストリンゼントローションはさっぱりした化粧水だからべたつかないように可溶化剤の量をできるだけ少なくする必要がある。

2.2 ゲル状透明整髪料

先に述べたように新男子用整髪料は油と水と界面活性剤の三成分系からなる透明ゲル状製品であって, 従来のポマードより使用感がさっぱりしていて洗髪性もすぐれている。おもに可溶化の対象となる油はオリブ油, ヒマシ油, 流動パラフィン, ラノリン誘導体などであり, それにいくつかのワックス類がはいる。この製品の場合は化粧水よりはるかに多量の油が透明に溶解しているので製造条件のばらつきや原料ロットのばらつきにより製品の安定性が変化しやすい。

処方例 3

流動パラフィン	26.0%
ワールワックスアルコール	2.0
ポリオキシエチレンオレイルエーテル	20.0
グリセリン	10.0
香料	0.3
精製水	41.7
酸化防止剤および防腐剤	適量

3 分散剤として

化粧品, とくにメーキャップ製品には各種の顔料を用いたものが多いので, その分散性や分散媒に対する“ぬ

れ”ということが重要な問題になる。化粧品に顔料を用いるおもな目的は

- 1) 皮膚の色を魅力的に変える。以前はおしろいによって白く装うのがおもであったが, 最近は自分の皮膚の色と同じか, やや濃いめに装うことが多くなった。
- 3) 皮膚が分泌物のために油ぎって光るのを防ぎなめらかなピロードのような感じを与える。
- 4) シミ, ソバカス, シワのような皮膚の欠陥をかくす。

などであるが, このほかサンスクリーンのような日焼け止めクリームの場合は紫外線しゃ断のために白色顔料を添加する場合もある。

これらの目的のために白色顔料としては酸化チタン, 酸化亜鉛, 硫酸バリウム, カオリン, 炭酸マグネシウム, 炭酸カルシウム, タルク, 水酸化アルミニウム, 金属セッケンなどが用いられ, 着色顔料としては酸化鉄, ウルトラマリン, カーボンブラックや各種の有機レーキが用いられる。最近はまたパール入りの化粧品(口紅, アイシャドウ, ネールエナメルなど)が愛好されるようになったが, これらのパール剤としては魚リンハクやオキシ塩化ビスマスなどが用いられる。

粉末は粉おしろいのように粉末単独で用いられる場合もあるが多くの場合, 水や油や有機溶媒などに分散されて用いられる。分散媒の差異によって粉末分散系の化粧品を分類すると 表-2 のようになる。

表-2 粉末分散系の化粧品

系	粉末量 (%)	分散媒	製品名
粉末～水系	10～20	グリセリン, 水など	水白粉
粉末-オイルワックス系	5～50	流動パラフィン, ヒマシ油, ラノリン, ミツロウなど	口紅, ほお紅, ファンデーションスチック, アイシャドウ
	80～95	同上	固形おしろい (コンパクトパウダー, プレスドパウダー)
粉末-有機溶媒系	1～2	アルコール, 酢酸エチル, トルエン, ニトロセルロースなど	ネールエナメル
粉末-エマルジョン系	5～40	流動パラフィン, ワセリン, 固型パラフィンなどの O/W および W/O エマルジョン	ファンデーションクリーム, ファンデーションローション, 日焼け止めクリーム

これら粉末分散系の化粧品では分散媒に対する粉末のぬれや分散性の良否が重要な問題になってくる。粉末を含む乳液やネールエナメルの場合, 分散が悪いと顔料が沈降したり色分かれを起こす。口紅やフェースチックの

場合, “ぬれ” や分散が悪いと色調が局部的に異なり, いわゆる “うき” を生じたり, “むらづき” を起したりする。また製品の安定性も劣化し, “発粉” (製品中の 1 部のオイルやワックスが分離し, 製品表面上に粉状に析出する現象) したり, 経日により硬化したりする。

粉末の分散を良くするためには一般に

- 1) 機械的方法によって粉末を微粉化する。
- 2) 粉末の沈降を防ぐような良い分散媒を用いる。
- 3) 粉末の表面に荷電を与える。
- 4) 粉末の表面を親媒性にする。

などの方法が考えられるが, これらのうち, 分散剤としての界面活性剤の機能に期待するのはおもに 3), 4) の効果である。すなわち, 界面活性剤は固-液界面に吸着して界面エネルギーを低下させ, 粉末の表面を親媒性にするほか, イオン性の界面活性剤は ζ 電位を増加させ, 静電的斥力の増大によって接着を阻止する。化粧品の場合, 表-2 に示したように分散系は大別すると粉末-水系と粉末-非水系になり, 粉末は親水性の無機顔料と親油性の有機顔料になる。粉末-水系の場合, 分散性に影響を及ぼす重要な因子は ζ 電位であり, 無機顔料を分散させる場合など ζ 電位を高めるために各種のイオン性活性剤をはじめ, アルミニウムイオンやリン酸イオン (ヘキサメタリン酸ナトリウム) などが用いられる。粉末-非水系でも ζ 電位は分散性にある程度の影響を及ぼすが²⁾, この場合は疎媒性の粉末表面をいかに親媒性にし, 分散媒にぬれやすくするかということが實際上最も重要な問題となる。界面活性剤により粉末表面を親媒化し, ぬれや分散性を向上するためには親油性粉末を水系に用いる場合には親水性の界面活性剤が, 親水性粉末を非水系に用いる場合には親油性の界面活性剤が用いられる。

界面活性剤としてはステアリン酸セッケンや各種の金属セッケン, アルキルアミン, ジアルキルスルホサクシネートラノリン誘導体, ポリオキシエチレンのアルキルエーテル, アルキルエステル, ソルビタンアルキルエステルなど多くの種類が用いられる。界面活性剤の選定は先に述べたように粉末表面と分散媒の極性, 非極性のバランス (HLB) からある程度の推測は立てられるが, 実際の場合に使用される分散媒はたとえオイルであってもある程度の極性をもったオイルが多く, 粉末表面も表面コーティングされていたり不純物を含んでいるので, 単純に割り切れない場合が多い。また分散性を考える場合には粉末表面に対する界面活性剤の化学構造的な親和性と吸着力も重要である。

表-3 は市販のルチル型の酸化チタンを硝酸アルミニウム水溶液 (0.005 mol/l) の中に分散させ, 粉末表面に Al^{3+} イオンを吸着させたのち, 各種の陰イオン界面活性剤を添加し, 粉末の表面を疎水化したものを, 比較的

表-3 活性剤処理酸化チタンの分散性

分散媒 (粘度 cP)	Nil	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀	C
エチルアセテート (<10)	1	0	3	0	6	0	0	4	3	6	6	0
流動パラフィン(11.2)	1	2	2	2	2	2	2	2	7	7	2	
スクワラン (20.5)	3	3	3	3	5	3	7	3	3	7	7	3
イソプロピルミリスレート (<10)	3	1	6	7	3	3	3	7	3	7	7	1
オレイルオレエート (17.2)	5	3	4	4	5	5	5	4	3	7	7	7
オリブ油 (47.4)	6	5	5	6	6	6	7	5	5	7	7	7
2-オクチルドデカノール (31.8)	6	3	3	3	7	3	6	7	6	7	7	6
オレイルアルコール (26.5)	6	6	7	7	7	6	7	7	6	7	7	7
ヘキサデシルアルコール (37.8)	3	3	5	3	7	5	6	7	6	7	7	1
メチルリノレート (19.7)	5	4	6	6	6	6	7	7	5	7	7	5
オレイン酸 (22.1)	7	7	7	7	7	6	7	7	7	7	7	7
カスター油 (461.8)	7	5	7	5	7	6	4	7	5	7	7	4
イソプロピルアルコール (<10)	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	0
テトラヒドロフルフリルアルコール (<10)	7	1	6	7	7	7	7	7	7	7	7	1
プロピレングリコール (25.2)	7	3	6	5	6	6	5	6	7	6	6	5

A₁ 硫酸化ヒマシ油

A₂ 第二アルコール硫酸ナトリウム塩(チポールタイプ)

A₃ ナトリウムモノグリセリルラウリルサルフェート

A₄ ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート

A₅ ナトリウムラウリルサルフェート

A₆ ナトリウムジラウリルホスフェート

A₇ スルホンアミド (イゲボンTタイプ)

A₈ ナトリウムオクチルフェノールエーテルサルフェート

A₉ ナトリウムジオクチルスルホサクシネート

A₁₀ ナトリウムジエチルヘキシルスルホサクシネート

C 第四アンモニウム塩

化粧品によく用いられる分散媒(有機溶媒とオイル)中に分散させ, その分散度を調べた結果である。

比較のために 1 種の陽イオン界面活性剤も用いた。この場合は酸化チタンをヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 (0.001 mol/l) で処理後陽イオン界面活性剤を添加した。表中の数字 (0~7) は分散度を示し, 数字が大きいくほど粉末の沈降が遅く, したがって分散性が良いことを示す⁴⁾。表-3 に示されるように分散性は粉末を処理する活性剤の種類と分散媒の種類によって影響される。分散剤としては, ナトリウムドデシルスルホサクシネート (A₉) やナトリウムジエチルヘキシルスルホサクシネート (A₁₀) が最も効果的である。これはスルホサクシネートタイプの基がこのような系の分散性にとくに有利であるという機能的特徴を持つことを推測させる。ただし, 化粧品の場合はいかに分散性を向上させる界面活性剤であっても, においが悪かったり刺激性があったら使用できないのは当然であり, また界面活性剤によっては

レーキをブリードさせたり、染料を変色させるものがあるので注意しなければならない。

以下に二、三の粉末系化粧品例をあげる。

(1) 固型おしろい (コンパクト・パウダー)

粉おしろいを携帯に便利にし、また使用時に粉が飛散しないように粉末を固めて容器に入れたいわゆるコンパクトと称するものである。原料は粉おしろいとほとんど変わらないが、少量の油性物質と結合剤と界面活性剤が添加されている。この製品の場合は界面活性剤は多量の粉末を少量の油性物質でぬらす目的で用いられる。

処方例

タルク	52.9%
カオリン	15.0
酸化チタン	7.0
ステアリン酸亜鉛	5.0
ソルビット	4.1
プロピレングリコール	2.4
ソルビタンセスキオレート	9.7
ラノリンまたは鉱物油	2.4
香料	1.5
色素	適量

(2) 練紅

練紅は比較的少量のレーキをオイルワックス中に分散させたものであるが、レーキのぬれや分散が悪いと成型の際、色じまができたり経日により発粉、発汗を起こすので界面活性剤を添加することがある。この場合界面活性剤がレーキの色調を変化させないことが重要である。

処方例

セレンシ	15.0%
ワセリン	40.0
イソプロピルミリスレート	5.0
レーキ	10.0
流動パラフィン	27.0
ソルビタンモノラウレート	2.0
香料	1.0

(3) ファンデーションクリーム

これは乳化性クリームに粉末着色料を配合したものである。乳化系と分散系の混合系であるから、製品の安定性やレオロジカルな性質が複雑な挙動を示すことがある。この場合も粉末の分散性が製品の外観や安定性に及ぼす影響は大きい。

処方例

流動パラフィン	26.5%
ラノリン	10.0
固形パラフィン	5.0
ソルビタンセスキオレート	4.5
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート	0.5
粉末着色料	35.8
精製水	18.0
香料	0.5
酸化防止剤および防腐剤	適量

4 そ の 他

その他界面活性剤は化粧品工業において洗浄剤、起毛剤、浸透剤、湿潤剤などとして広く用いられている。以下に実際の製品例を中心としてその使用状況を略述する。

4.1 ポマード、ヘアーオイル

ポマードやヘアーオイルにはヒマシ油や木ロウのような植物性の油やワックスを主成分としたものと、流動パラフィンやワセリンのような鉱物性の油やワックスを主成分としたものがある。鉱物性のポマードやヘアーオイルは植物性のものより原料臭が少なく、化学的に安定なので賦香が有利であり、良いにおいの製品が作られるが、反面洗浄性と整髪性が劣る。したがって、日本ではおもに植物性の製品が愛好されていたが、最近、界面活性剤を添加することによりかなり洗髪性のすぐれた鉱物性の製品が作られるようになった。

4.2 コールドウェーブローション

コールドウェーブローションはチオグリコール酸塩の作用により毛髪のケラチン分子間のイオウ橋を切断し、毛髪に好みのカールを与える製品である。第1剤はチオグリコール酸塩やアンモニアや少量の油、界面活性剤からなり毛髪のカ橋の切断を目的とし、第2剤は臭素酸カリウムや過ホウ酸ナトリウムのような酸化剤からなり、第1剤で処理後、チオグリコール酸の作用を停止させることを目的とする。この製品の場合、界面活性剤は第1剤中の油を乳化または可溶化することと、薬液の毛髪に対する浸透性を増加する目的で使用される。

4.3 染毛剤

染毛剤のうちで現在最も広く使用されているのは酸化染毛剤である。この染毛剤の染色機構は染料が単に毛髪表面を被覆するのではなく、染料中間体である酸化染料が毛髪の内部層に浸透し、酸化されて不溶性色素となり沈着するものである。したがって、染毛剤は酸化染料の含有された染毛基剤と適当な酸化剤とよりなる。染色後は未反応の基剤、および過剰の酸化剤を洗い落とすことが必要である。染毛基剤は酸化染料 (*o*-, *p*-ベンゼンジアミン, *o*-, *p*-アミノフェノールなど)、アルカリ剤、アルコール類、界面活性剤などよりなり、酸化剤には過酸化水素水などが使用される。この製品の場合、界面活性剤は酸化染料の均一な浸透を助長させる目的と染料溶液の増粘効果と染毛後の洗浄を促進する目的で使用される。

4.4 シェービングクリーム

シェービングクリームにはラザリングタイプのものでブラッシュレスタイプのものである。ラザリングタイプはアワ立ちの多いシェービングクリームであり、ブラッシュレスタイプはアワ立ちのほとんどないバニシング

タイプのシェービングクリームである。ラザリングクリームは 40~50% の脂肪酸セッケンを含むものが多いが、この製品の場合、起ホウ性の向上と基剤の安定化のために界面活性剤を併用することがある。

4・5 エモリエントクリーム (湿潤, 柔軟クリーム)

皮膚に湿潤柔軟性 (emollience) を与えることを目的としたクリームである。湿潤柔軟剤としてはグリセリンやプロピレングリコールのような水溶性のものと、ラノリンやレシチンのような油溶性のものがある。ポリオキシエチレンの脂肪酸エステル、脂肪アルコールエーテル、ラノリン誘導体などの界面活性剤も湿潤柔軟剤の 1 種として利用される。

そのほか皮膚の水分の吸収排出を調節すると考えられるホスファチドを参考として、脂肪アルコールおよび脂肪アルコールのポリオキシエチレン誘導体の末端をリン酸化したリン酸エステルが用いられることもある。

む す び

以上、界面活性剤が化粧品工業に利用されている概況につき、乳化剤、可溶化剤、分散剤としての役割を中心にして述べてきた。界面活性剤の発達により化粧品の品質も向上し、生産も能率化した。今後はますます多くの界面活性剤が多く目的で使用されることになるものと思うが、界面活性剤を用いることによる問題点も少なくない。界面活性剤が皮膚に及ぼす影響をはじめ、防腐剤の防腐効果に及ぼす影響や合成樹脂系容器に及ぼす影響なども無視できない。これらの問題についてはほかに詳細な報告もあるのでここでは省略した。

化粧品に界面活性剤を使用する立場から界面活性剤製造メーカーに望みたいことはさらに性能のすぐれた界面活性剤を開発することとともに

- 1) その性能が常に一定であってほしい。

界面活性剤は一般に分子量が大きく、重合による製品が多いためか、化学恒数はよく合っていない乳

化特性や可溶化特性や製品のレオロジカルな特性に及ぼす影響力などが異なり、しかもその差異が長期の経日によって初めて明確になる場合がある。最近品質管理の発達により、かなり品質は一定化してきたが、さらにロット間の差異や性能の経日変化などが少ない製品にしていきたい。

- 2) 刺激、毒性についての保証が完全であること。

また化粧品は日々連続して使用されるものであるから、皮膚に対する刺激が少しでもあってはならないし、誤飲誤食の危険性もあるので、口に用いる化粧品でなくても毒性の完全な保証が必要である。これらについては化粧品会社でも厳重な試験を行っているが、化粧品原料としての界面活性剤を製造される立場からも充分研究し、完全な保証に基づいて発売されたい。

- 3) においや色が少ないこと。

さらに化粧品はし好品の要素が強いので製品のにおいや色調は重要である。いかに高価な香料を用いても原料臭によってそこなわれては意味がない。同様に製品を目的とする色調に仕上げて、原料自体の色調が経日により変化するようでは無意味である。したがって、界面活性剤もそれ自体のにおいや色調ができるだけ少なく、また経日変化の少ないものでなければならない。

などである。

(昭和 44 年 5 月 22 日受理)

文 献

- 1) R. Dorey "Emulsion Technology", p. 119-26 (1946), Brooklyn, Chemical Publishing Co.
- 2) T. Mitsui, S. Tahara, Y. Machida, *Proc. Sci. Sec. Toilet Goods Assoc.*, **46**, 73-84 (1966), Dec.
- 3) J.L. van der Minne, P.H.J. Hermanie, *J. Colloid Sci.*, **8**, 38 (1953)
- 4) T. Mitsui, *Am. Perfumer & Cosmetics*, **80** (8), 23-8 (1965)