総 説

化粧品における界面活性剤、油脂とその応用

光 井 武 夫

資生堂研究所（横浜市港北区新羽町 1050）

Application of Surface Active Agents, Fats and Oils
in Cosmetics

Takeo MITSUI

Shiseido Laboratories (1050, Nippa-chō, Kōhoku-ku, Yokohama)

1 はじめに

化粧品工業は広範な科学の進歩に支えられて発達してきた。そして現在では化粧品の種類もますます多く消費量もきわめて大となり、化粧品の社会的にはたす役割、意義は大きい。

化粧品は日常生活に織り込まれて、毎日、長期にわたって連用されるものである。短期間の使用では人体にあまり影響を及ぼさない成分でも、長期間連用すれば何らかの悪影響を及ぼす場合もあり得る。

したがって化粧品に使用される原料は原料の段階で、原料が組み合わされた製品は製品の段階で安全性の厳しいチェックをうけなければならない。

このような確固とした安全性の保証の上にたって、化粧品はその本来の目的である人を美化し、清潔にするという機能をはたすことが要求される。

今回は原料の中の界面活性剤、油脂に焦点をあわせ過去約 10 年の傾向及び今後の展望についてトピック的に筆者なりの観点から解説を試みた。なお、界面活性剤、油脂以外の原料については紙面の都合上省略した。

2 界面活性剤

化粧品は外観上多様な形態を有し、その多くは何らかの形で界面活性剤の機能を応用してつくられている。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、薬剤、油分などの可溶化剤として、メーキャップ製品の場合には分散剤として用いられる。その他、浸透、ぬれ、洗浄、保湿、殺菌、潤滑、帯電防止、柔軟、消泡などの機能が利用されている。具体的には、乳化剤などとしてアルキル=ポリオキシエチレン=エーテル、ポリオキシエチレンと脂肪酸とのエステル、多価アルコールと脂肪酸とのエステル（たとえば、グリセリンと脂肪酸とのエステル、ポリグリセリンと脂肪酸とのエステル、ソルビタンと脂肪酸とのエステル）、ポリオキシエチレン多価アルコールと脂肪酸とのエステルなどの非イオン界面活性剤、洗浄剤と

してセッケン、高級アルコールと硫酸とのエステル塩などのアニオン界面活性剤、リンス剤としての第四級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤、シャンプーなどに利用されている両性界面活性剤がある。詳細については多くの成書があるので参照していただきたい^{1)~6)}。

このように種々の界面活性剤が種々の目的に応じて使用されている。

良好な化粧品用界面活性剤とは安全性が良好であること、機能が優秀であること、使用感が良好であることなどの条件を満足するものである。特に安全性は重要である。このような観点にたち大別すると次の 2 つの方向になる。

- i) 安全性、機能、使用感の良好な新界面活性剤の開発。
- ii) 既存の界面活性剤の有効利用。

おのおのについて代表的な例をあげて説明する。

2.1 新界面活性剤について

従来のものに比して全く新規な界面活性剤の開発は少なく、むしろ改良を加えたものが多い。改良は安全性指向で行われている。安全性指向として分子量を増大する傾向がみられる。これは分子量を増大化することにより経皮吸収が少なくなり皮膚に対する刺激性が低減するという考え方である^{7)~8)}。いくつかの分子量増大化の傾向について述べる。

従来は親油部として牛脂あるいはやし油から得られるアルコール、酸、すなわち C_{18} あたりまでが中心であったが、直鎖状、側鎖状を含めて C_{20} 、 C_{22} 、 C_{24} のような比較的炭素数の大きいものがみられるようになった。

塘はオリゴマー型界面活性剤の一つとしてポリオキシエチレンソルビトールと不飽和脂肪酸とのエステルについて報告している^{9)~11)}。本品はオリーブ油のような植物油、ミリスチン酸イソプロピルのような極性の高い油に対しての乳化作用が優れている。しかも比較的分子量が大きいので皮膚に対する刺激性も良好であると考えられる。また髪にリンス効果を与え、洗浄後の髪を柔らかく滑らかな感触に保ち、くし通りをよくする目的でポリ

マーカチオン界面活性剤が登場し注目されている。種々の構造式のものがあるがシャンプーなどに利用可能なものは 20 種をこえている。上記の性質の外にフィルム形成能、帯電防止能などの性質をもつものもあり、アニオン界面活性剤との相溶性、安定性がよく髪質の改善とともに髪のコンドィションング効果が期待できる。たとえばジアリルジメチルアンモニウム=クロリドとアクリルアミドの共重合体、ポリマーやヒドロキシエチルセルロースとグリシジルトリメチルアンモニウム=クロリドとを結合させたポリマー、あるいは、ポリビニルピロリドンを用いた第四級化したポリマー、カチオン化セルロースなどがみられる^{12)~16)}。このように高分子化することにより安全性向上の外、リンス効果などの機能も優秀であることは注目される。

2.2 既存界面活性剤の有効利用について

一般に界面活性剤は油脂などの油性原料に比して皮膚に対する刺激性が強いので、有効利用を行い製品への配合量をできるだけ少なくし製品の安全性向上をはかろうとするものである。たとえば乳化製品の場合には新しい乳化技術の開発により配合量を減じた例、洗浄剤の場合には既存の界面活性剤を組み合わせることで安全性向上をはかった例がみられる。代表的なものについて説明する。

まず乳化技術の開発例について述べる。一般に化粧品エマルジョンを調製するには油相、水相を約 70°C に加温した後混合し、ホモジナイザーなどの乳化機を用いて乳化後、熱交換器により適温まで冷却するのが普通である。最近では新しい乳化技術の開発により、従来法に比して、より微細で安定性の良好なエマルジョンが得られるようになった。

W/O エマルジョンは O/W エマルジョンに比して皮膚上ではかなりの利点をもっている。たとえば皮膚表面に付着した油相の薄膜が水分の体外への過度の蒸散や不必要な外部からの多量の水の接触から皮膚深層を守り、また化学物質及び風などの自然界から受ける攻撃から皮膚を防御する^{17), 18)}。しかしながら、W/O エマルジョンは O/W エマルジョンに比し使用感の悪さ、安定性の維持の難しさがあり応用例は比較的少なかった。熊野らはこのような W/O エマルジョンの欠点をなくした新しい乳化技術を開発した。すなわち、アミノ酸またはそれらの塩の水溶液を化学構造上一定の条件を有する親油性界面活性剤中に混合していくと、外相に界面活性剤相を内相にアミノ酸水溶液を内包した一種のゲルができる。このゲルを更に油相に分散させ、次にこの中に水相を加えて乳化すると広範囲にわたって水を含む安定な W/O エマルジョンを得ることを見いだした^{19), 20)}。この W/O エマルジョンの特色は膚へのなじみもよく、皮膚に滑らかでしっとりとした感触を与えることである。用いたアミノ酸は L-アラニン、L-グルタミン酸ナトリウム、L-

セリン等で、界面活性剤はモノオレイルグリセリン、モノイソステアロイルグリセリン、ジオレイルジグリセリン、ジイソステアロイルペンタエリトリールなどであった。

その他、鷺谷²¹⁾、Lin^{22), 23)}らは安定なゲル相を調製し更に水で希釈することによって(可溶化→安定なゲル→O/W エマルジョン)微細で安定なエマルジョンを得ることができると報告している。なお、Lin はこれらの工程が従来法より低温で行えることにより低エネルギー乳化法と称している。

次に既存界面活性剤の組み合わせによって安定性向上をはかった例について述べる。

洗浄剤では、一般に洗浄力と皮膚刺激性とは二律背反であって、従来技術では高洗浄力と低皮膚刺激性を両立させることはほとんど不可能であった。大部らは洗浄力に優れ、しかも皮膚刺激性が低い液体洗剤の研究を行った結果、硫酸(アルコキシポリオキシアルキレン)塩と、特定な第四級アンモニウム型カチオン界面活性剤とを特定なモル比でかつ特定量配合すれば、得られる組成物は皮膚に対する作用が温和で、しかも洗浄力、可溶性能及び液性などに優れていることを見いだした²⁴⁾。たとえばアルキル基の炭素数が 12~13 で、エチレンオキシドの付加数が 2 である硫酸(アルコキシポリオキシエチレン)ナトリウム 26.5% (wt), C₁₂ アルキルトリメチルアンモニウム=クロリド 3.5%, エタノール 5% を配合した液体洗剤組成物は液性、洗浄力、皮膚刺激性とも良好であった。

その他、アニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤とを組み合わせた例としては、透明液体シャンプー、洗浄剤組成物がみられる^{25)~29)}。

次に界面活性剤の今後の展望について述べてみる。前述したように安全性の高い界面活性剤の開発、及び既存の界面活性剤の有効利用を検討すべきであろう。

新規界面活性剤の開発は安全性の保証に要する労力、費用などの点からも厳しいことが予想されるが、現状に甘んじることなく進めていかねばならない。

同時に既存界面活性剤の有効利用をさらに研究していくべきである。乳化などの調製技術の開発や、既存界面活性剤の混合効果をさらに検討し、より安全性の高い化粧品をつくることである。その他、既存の原料の有効利用を図ること、たとえば今までの界面活性剤の概念にははいるにくかった物質(たとえばタンパク質)を有効利用することも重要である。タンパク質は既存の界面活性剤に比して乳化力などの界面活性が低いと考えられ、ほとんど有効利用されていなかった。最近になりタンパク質を利用した例³⁰⁾がみられるようになった。このように安全性が良好と予想される物質の有効利用は重要な方向だと考える。

3 油 脂

油脂とは脂肪酸とグリセリンのトリエステル（トリアシルグリセリン、トリグリセリド）と定義されているが、本稿ではトリグリセリドを含め化粧品に利用される油性原料一般について、最近 10 年間の動向と、今後の展望について述べる。

3.1 液体トリグリセリド

天然トリグリセリドはその資源により独特の脂肪酸分布をもっているばかりでなく、微量の副成分として、ステロール類、テルペンアルコール類、トコフェロール類、リン脂質、炭化水素類などを含有する。

これらの成分はたとえ精製されたとしても、一部精製油中に残存し、脂肪酸分布の異なりと相まって天然トリグリセリドを一層複雑なものとし、化粧品原料として利用するには、きわめて難しい油性原料の 1 つとなる。特に微量の副成分は天然トリグリセリドの熱安定性や色、においに大いに影響し、ただ単に精製を行えば天然トリグリセリドが使用できるというわけではない。さらに、グリセリンの α 位（1 位、3 位）及び β 位（2 位）のヒドロキシル基に結合する脂肪酸の組み合わせが、各種天然トリグリセリドにより異なる³¹⁾。一般には飽和脂肪酸や、長鎖脂肪酸が α 位に、不飽和脂肪酸が β 位に分布するが、動物油脂の場合逆の組み合わせになるものも存在する。このように天然トリグリセリドはグリセリン結合構造や微量副成分の組み合わせが異なることが一般的であり、これがおのおのの持ち味となっている。以上の理由から天然グリセリドは、たとえどんなに使用感が、また、皮膚安全性が良好であっても、実用面では敬遠されてきたことは事実である。不飽和脂肪酸のトリグリセリドが主成分であるオリブ油、つばき油、サフラワー油、オレックサフラワー油などはいずれも使用感が良好で、基礎化粧品にもメーキャップ化粧品にも多用したい原料である。また、皮膚安全性の面からも人体表面脂質中のトリグリセリド³²⁾に類似する精製オリブ油などは、この上ない原料である。しかし、いずれも天然物資源であるため、ロット間のバラツキや熱安定性、経日酸化安定性などの容易に制御できかねる物性を有し、いまだに充分なる実用化ができていないのである。天然トリグリセリドの欠点を改善しようという努力は今日までに数多く試みられている。たとえば単一不飽和脂肪酸による合成トリグリセリドなどが一例であるが、いずれもコスト高となるため実用化されなかった。ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸及びラウリン酸などの混合中鎖飽和トリグリセリド³³⁾などは、使用感を損なうことなく経日酸化安定性を向上させるが、わずかな加水分解反応（化学的なものも微生物によるものも共に）においても、においの発現があり実用化できなかった。そんな中であって、

側鎖をもつ飽和脂肪酸の合成トリグリセリドが天然トリグリセリドの欠点のある程度改善し、実用化された。実用化された側鎖をもつ飽和脂肪酸は 2-エチルヘキサン酸、2-ヘプチルウンデカン酸及び 9-メチルヘプタデカン酸³⁴⁾などである。これらの合成トリグリセリドはいずれも無色透明無臭の油分で、側鎖構造ゆえに加水分解安定性も良好で、水分透過性、通気性^{35),36)}などの新しい効果も期待でき、皮膚安全性面からも天然トリグリセリドに代替できた³⁷⁾。しかし、その使用感はいずれも合成トリグリセリド特有のもので、天然トリグリセリドと全く同じものではなかった。

今後も種々の側鎖をもつ飽和合成脂肪酸が開発され、それらを利用した合成トリグリセリドが天然トリグリセリドに少しずつ置き換わっていくであろうが、天然トリグリセリドの使用感にも勝るものが出現することを化粧品技術者の一人として期待している。

新合成トリグリセリドの開発に並行し、経日安定性などがより改良された天然トリグリセリドの新精製法や新資源が発見されることに期待したい。

3.2 液体ろう

天然液体ろうでホホバ油以外では、近年実用に供されたものは極めて少ない。ホホバ油は天然トリグリセリドよりも構成脂肪酸や高級アルコール組成が単純であり³⁸⁾その精製法も比較的容易なことから、今後も重要な化粧品油性原料であろう。

ホホバ油出現以前は側鎖をもつ飽和合成脂肪酸とアルドール縮合法かガーベット縮合法により供給された側鎖をもつ飽和合成アルコールとのエステル³⁹⁾側鎖率の大きい飽和合成脂肪酸と直鎖飽和アルコールとのエステル、または側鎖率の大きい飽和合成アルコールと直鎖飽和脂肪酸とのエステル⁴⁰⁾が合成液体ろうとして用いられていた。特に側鎖-直鎖の合成液体ろうは今日でも多用されている。その代表的なものは 2-エチルヘキサン酸ヘキサデシルとミリスチン酸 2-オクチルドデシルである。これらは共に合成トリグリセリドと同様、経日安定性が良好で、その上に水分透過性や通気性などの効果も期待でき、皮膚安全性面からも安心して利用できた。しかし合成ろう特有のギラツキ感があり、ホホバ油に比較すると使用感触的には多少見劣りするが、比較的低コストで供給が可能なのでまだまだ化粧品油性原料の中心的存在である。

ホホバ油は現在、野生もののしかなく供給量が限定されているのでコスト高であるが、近い将来にはプランテーション計画も進みかならず安定供給されるであろう。

深海魚油中にもホホバ油と同様の天然液体ろうが発見されているので⁴¹⁾、精製方法さえ確立されれば今後有望な化粧品油性原料となるであろう。

3.3 液体炭化水素

天然液体炭化水素にはスクアレンとプリスタンがある。スクアレンは人体表面脂質中³²⁾や深海魚肝油中に存在するが、高度不飽和炭化水素であるためにそのままでは経日安定性が悪く化粧品油性原料として利用できない。側鎖をもつ飽和炭化水素であるプリスタンはスクアレンと同様、深海魚肝油中に微量存在するが、低分子量のため皮膚刺激性を呈する。故に古くから上記代替物として流動パラフィンが使用されている。流動パラフィンは安価で安定供給可能な油分として多用されている。また、皮膚安全性も長年の使用実績より裏付けられている。しかし、流動パラフィンは混合物であるために、特に低粘度物中には総炭素数 14~19 という低分子量炭化水素を微量含有している。これらは皮膚にとって無害、無刺激であるとはいいがたい⁴²⁾。そのため、深海魚肝油中のスクアレンを完全水素添加し、経日酸化安定性を特に向上させたスクアラン (イソプレンから全合成されたスクアランも実用化している⁴³⁾) を皮膚安全性の良好な単品炭化水素として多用している。しかしスクアランの使用感触は合成トリグリセリドや合成ろうと同様多少のギラツキ感があり、実用上は使用感触の改善のため天然トリグリセリドや天然液体ろうが併用される。液体炭化水素としてのスクアランは使用感触が多少ギラツキからといってその代替品を求めることは、皮膚安全性面から考えて極めて困難でありまた、その必要性も少ないのではないだろうか。そのような意味からも、使用性改質油分としての経日安定性の優れた天然トリグリセリドや天然液体ろうの出現が重要なのではないだろうか。

4 あとがき

界面活性剤、油性成分の傾向及び展望について概説した。前述したように化粧品原料は天然物及び合成物より成り立っている。ゆえにすべての原料を天然物のみで供給することは困難であり、また合成物のみで供給することも困難である。

最近、天然物指向が強まり、天然物が安全であり合成物は危険であるという考えが一部にみられる。確かに天然物の成分については多くの化学的研究が行われ貴重な情報が得られているが、天然物にはいまだ把握できない部分もあり、安全性、安定性に全幅の信頼をおきにくい場合がある。天然物、合成物にかかわらずそのものが安全であるかどうかが重要である⁴⁴⁾。安全性は地道な科学的根拠に基づくものでなければならない。

このような観点到ち、天然物、合成物の特色を充分に生かした、消費者に真に喜ばれる化粧品を供給していかなければならないと考える。

(昭和 57 年 5 月 10 日受理)

文 献

- 1) 池田鉄作編, “化粧品学” 南山堂改訂版 (1978) p. 158

- 2) 化粧品科学研究会編, “化粧品科学”, 薬事日報社 (1980), p. 228
- 3) 田村健夫, “化粧品科学”, 日本毛髪科学協会, (1976), p. 128
- 4) M.S. Balsam, E. Sagarin ed., “Cosmetics, Science and Technology”, 2nd. ed. Vol. 3, Wiley-Interscience, (1972) p. 586
- 5) K.J. Lissant, “Emulsion and Emulsion Technology Part II. (Surfactant Science Series Vol. 6)”, Marcel Dekker, (1974), p. 740
- 6) 広田 博, “化粧品のための油脂, 界面活性剤”, 幸書房 p. 144
- 7) B. Idsun, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **22**, 615 (1971)
- 8) 森川藤鳳, 中嶋啓介, 杉山千代美, 佐藤悦久, 藤井誠史郎, 日本皮膚科学会雑誌, **84**, 644 (1974)
- 9) 塘 久夫, 日本化粧品技術者会会誌, **11**, 29 (1977)
- 10) 塘 久夫, 河野純一, 木下郁也, 中山弘一, 浮穴俊直, 特許公告, 昭 53-9597
- 11) H. Tsutsumi, H. Nakayama, K. Shinoda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 363 (1978)
- 12) F.W. Stone, J.M. Rutherford JR., *US Pat.* 3,472, 840 (1969)
- 13) アール・レロイ・リチャードソン, 公開特許, 昭 50-18,641
- 14) ジョン・ジョセフ・パラン・ジュニア, 特許公告, 昭 47-20,635
- 15) M.F. Hoover, R.J. Schaper, J.E. Boothe, *US Pat.* 3,412,019 (1968)
- 16) T. Gerstein, *Cosmetics and Perfumery*, **90** (3), 35 (1975)
- 17) D.H. Powers, *Drug & Cosmetic Ind.*, **82**, 233 (1958)
- 18) Czetch-Lindenwald. H and Helmi A.F. Manchroos., *Pharm. Zentralhalle.*, **98**, 362 (1959)
- 19) 熊野可丸, 中村 新, 田原定明, 太田三郎, 日本化粧品技術者会会誌, **11** (2), 43 (1977)
- 20) 熊野可丸, 特許公告, 昭 53-21,393
- 21) 鷺谷広道, 竹ノ内正紀; 日本化粧品技術者会会誌, **15**, 164 (1981)
- 22) T.J. Lin., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **28**, 457 (1977)
- 23) T.J. Lin., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **29**, 117 (1978)
- 24) 大部一夫, 常名伸夫, 柏 一郎, 公開特許, 昭 54-159,416
- 25) 飯島永二, 渡辺 熙, 林 静男, 公開特許, 昭 52-35,203
- 26) 阪谷武信, 渡辺義行, 公開特許, 昭 55-52,395
- 27) 村田守康, 鈴木 哲, 公開特許, 昭 56-5,895
- 28) 村田守康, 鈴木 哲, 公開特許, 昭 56-5,896
- 29) 宮島信幸, 常名伸夫, 水島直樹, 大部一夫, 公開特許, 昭 56-55,497
- 30) 白川洋一, 谷口忠士, 小山恵司, 公開特許, 昭 57-59,627
- 31) H. Brockerhoff, *J. Lipid Res.*, **7**, 62 (1966)
- 32) 佐藤悦久, 喜多誠一, 中嶋啓介, 森川藤鳳, 見矢洋一, *Journal J.C.C.A. Special Issue*, **1968**, 111
- 33) F. Veumald, A. Winklee, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **16**, 679 (1965)
- 34) C.G. Goebel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 600 (1959)
- 35) G. Weitzel, *Fette, Seifen, Anstrichim.*, **63**, 171 (1961)
- 36) G. Weitzel, *Fette, Seifen, Anstrichim.*, **67**, 228 (1965)
- 37) 柳 光男, 小林敏明, 富田健一, 特許公告, 昭 49-28,982
- 38) 三輪トーマス完二, 油化学, **27**, 650 (1978)
- 39) 光井武夫, 尾沢達也, 小林敏明, 富田健一, 特許公告, 昭 45-22,435
- 40) 杉木 進, 特許公告, 昭 53-18,526
- 41) K. Hayashi, T. Takagi, *Bull. Jpn. Soc. Scientific Fisheries.*, **46**, 459 (1980)
- 42) W.G. Hoekstra, *J. Inves. Derm.*, **40**, 79 (1963)
- 43) K. Tomita, T. Shibuya, S. Koshiha, K. Itoi, *US Pat.* 4,032,588 (1977)
- 44) 百武 忍, 油化学, **27**, 731 (1978)