ポリシロキサン三次元架橋体の開発と化粧品への応用

Development and Cosmetic Application of Cross-linked Polysiloxane

栗林さつき

株式会社コーセー 研究本部 開発研
究所 開発研究グループ
〒174-0051
東京都板橋区小豆沢 1-18-4

Satsuki KURIBAYASHI
Development Section Product Develop-
ment Laboratory KOSÉ Corporation
Research & Development Division
1-18-4 Azusawa, Itabashi-ku, Tokyo
174-0051

Abstract: Various kinds of oil which can keep our skin emollient are widely used in cosmetic formulations. It is technically important to make oil into a gelling state in order to improve stability of cosmetic products. Dimethylpolysiloxane has become popular recently, because it has unique properties, such as smooth and non-greasy touch and water repellency. However, oil gelling agents, particularly a gelling agent of dimethylpolysiloxane are less found in cosmetic ingredients.

Thus, the cross-linked polysiloxane which can swell in dimethylpolysiloxane forming a soft gel has newly been developed. Then modifying the above cross-linked polysiloxane made it possible to make oil, such as paraffins, esters, glycerides into a stable gel, and W/O type gel emulsions can also be obtained. In this paper, the structure and characteristics of the cross-linked polysiloxane are introduced together with some examples of cosmetic applications.

Key words: gelling agent, polysiloxane, cross-linking, oil, W/O type

1 はじめに

化粧品には、化粧水や乳液、クリーム、ファンデーション、口紅、マスカラ、マニキュア等、様々な形態の製品が存在する。これらの化粧品の製剤化技術とコロイド分散系とは切っても切り離せない。例えば、油を水に可溶化させるミセル形成、粉体や顔料を水や油中に分散させるサスペンション、水と油を安定化するエマルション、ヘアスタイリングムースに応用されるエアゾール等が基本的なコロイド分散系として挙げられる。

このようなコロイド分散系の安定化を図るためには、レオロジーの観点からも、分散媒に構造粘性を付与し、ゲル構造にすることが重要な技術の一つとなる。また、水や液体油などをゲル化することは、化粧品において安定性の向上のみならず、手にとるときの流動性や塗布時のび広がり調整など、使用性、使用感の向上という点からも、化粧品には重要な技術である。

現在、水系のゲル化剤としては、植物由来の多糖類などの天然系水溶性高分子を始め、澱粉誘導体やセルロー

ス誘導体に代表される半合成系高分子、ビニル系ポリマーやアクリル系ポリマーなどの合成高分子、モンモリロナイトやヘクトライトなどの粘土鉱物等が、目的に応じて使い分けられている。それに対して、油のゲル化剤としては、固形ワックスやデキストリン脂肪酸誘導体、有機変性粘土鉱物などがあるが、水系のゲル化剤に比べてその種類は少ない。従って、乳液やクリームの乳化製剤も、分散媒が油系の油中水型エマルション（以下、W/O エマルションと略する）は、分散媒が水系の水中油型エマルション（以下、O/W エマルションと略する）に比べ多用されていない原因の一つであった。

ところで、化粧品には様々な油剤が使用されている。例えば、炭化水素油は乳化しやすく、皮膚に対して疎水性の皮膜をつくるため、皮膚からの水分蒸散を防ぐなどの特徴があり、またエステル油やグリセライド油は、その構造より、低極性から高極性まで幅広い極性を持つため皮膚に対して親和性があり、柔軟性、エモリエント感を付与し、他の化粧品原料の極性成分と無極性成分の相互親和成分として働くなど、目的とする感触や剤型にあわせて選択され使用されている。

また近年、油剤として直鎖および環状のジメチルポリ

連絡者：栗林さつき
E-mail: skuribayashi@kose.co.jp.

シロキサンが汎用化されている。ジメチルポリシロキサンは、べたつきのないさっぱりした使用感、軽いび広がり、そして高い撥水性などの特長を有するが、その反面、他の一般油剤との相溶性が乏しい。さらに、ジメチルポリシロキサンをゲル化する技術は、これまで開発されてなかったため、化粧品への配合量が制限されるなど、製剤化技術の制約となっていた。

そこで、我々は先ず、ポリシロキサン鎖を三次元的に架橋することで、ジメチルポリシロキサンに構造粘性を付与するゲル化剤の開発を行った。次に、この三次元架橋体をベースに親水性を付与する検討を行い、さらにアルキル基の導入によりジメチルポリシロキサン以外の油剤もゲル化できるよう、展開を図った。

本稿では、これらのゲル化剤開発の検討経過について順を追って説明すると共に、実際の化粧品への応用例についても紹介する。

2 ポリシロキサン構造をもつゲル化剤について

2.1 ポリシロキサンの性質

ポリシロキサン鎖を主体とするゲル化剤の開発にあたり、まず骨格となるシロキサン結合の特徴をおさえておく必要がある。

まず、ケイ素と炭素は周期律表で同じ14族に属しており、両者とも4本の結合手を持っているが、ポリシロキサン鎖の骨格をなすシロキサン結合は、炭素-炭素結合と比較して次のような相違点がある。

①シロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) の結合エネルギー ($4.44 \times 10^5 \text{ J/mol}$) は、炭素結合 ($-\text{C}-\text{C}-$) ($3.56 \times 10^5 \text{ J/mol}$) や、エーテル結合 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) ($3.39 \times 10^5 \text{ J/mol}$) よりも大きく安定である。

②炭素結合は100%共有結合であるのに対し、シロキサン結合は50%のイオン結合性を有し、有機と無機の中間の性質を有する。

③シロキサン結合は炭素結合に比べ、結合間距離が長く、相対電子密度が低いことから、結合の回転が容易である。

従って、シロキサン結合を持つポリシロキサン鎖の性質は、炭素結合に比べ屈曲性に富んでいて柔軟で、無機材料の耐熱性と、有機材料の反応性、溶解性等を兼ね備えた材料であると言える。そのため、種々の有機基の導入が可能で、その有機基の変性率、骨格の構造、分子量を変えることにより、様々な変性ポリシロキサン化合物(オルガノポリシロキサン)の合成が可能である。¹⁾

2.2 ゲル化剤について

従来使用されている、ワックスなどの油剤のゲル化剤は、その構造的性質、化学的性質より固体状のゲル(ハード

ゲル)を形成し、化粧品にとって好ましいソフトな感触のゲルをつくるには適さない。そこで、柔軟性のあるポリシロキサンを主鎖として、ポリシロキサン鎖間を橋かけして三次元の網目構造を形成させれば、従来にはない機能と官能を持つゲル化剤の設計が可能であると考えた。

実際に、ポリシロキサン鎖を橋かけする架橋剤の種類、あるいは側鎖の官能基を検討することで、ジメチルポリシロキサンのみならず、他の油剤(炭化水素油、エステル油、グリセライド油)と親和性を持ち、安定で、柔軟性に優れたソフトゲルを形成するポリシロキサン三次元架橋体(以下、ポリシロキサン架橋体と省略する)が得られた。

以下に、これらポリシロキサン架橋体について詳しく触れていくことにする。

3 ポリシロキサン架橋体の開発

3.1 ポリシロキサン架橋体の合成とその特性

ポリシロキサン架橋体の主鎖には、Fig. 1に示すメチルハイドロジェンポリシロキサンを用いた。このポリシロキサンは分子中に反応性のSi-Hを有するため、水酸基を有する有機化合物との脱水素縮合反応や、アルケニル基を有する有機化合物との付加反応が可能である。

この反応性を利用し、4タイプのポリシロキサン架橋体(サンプル1~4)を得た。

3.1.1 合成

サンプル1の架橋体は、メチルハイドロジェンポリシロキサンをアルカリ触媒下で縮合反応を行い合成した。

サンプル2及び3の架橋体は、メチルハイドロジェンポリシロキサンに、架橋剤として両末端ビニル変性ジメチルポリシロキサンを加え、白金触媒下で付加反応を行い合成した。

サンプル4の架橋体は、メチルハイドロジェンポリシロキサンに、架橋剤として両末端ビニル変性メチルフェニルポリシロキサンを加え、白金触媒下で付加反応を行い合成した。

3.1.2 ポリシロキサン架橋体の特性

Table 1には、それぞれのポリシロキサン架橋体の構造および特性についてまとめて示す。

サンプル1は、主鎖同士がもっとも短い単位シロキサ

Fig. 1 Structure of Methylhydrogenpolysiloxane.

Table 1 Structure and Characteristics of Several Cross-linked Polysiloxanes.

	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3	サンプル 4
反応タイプ	縮合反応	付加反応	付加反応	付加反応
架橋構造	シロキサン結合	ジメチルポリシロキサン	ジメチルポリシロキサン	メチルフェニルポリシロキサン
架橋部分の平均分子量	—	1000	10000	6000
ゲル化可能な油剤	・ジメチルポリシロキサン	・ジメチルポリシロキサン	・ジメチルポリシロキサン	・ジメチルポリシロキサン ・メチルフェニルポリシロキサン ・エステル油

ン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) で架橋され、三次元架橋構造が形成される。この架橋体は、主鎖のポリシロキサン鎖と親和性が高い、ジメチルポリシロキサンをゲル化することができる。

サンプル 2 及びサンプル 3 は、ポリシロキサン主鎖で、架橋部分がジメチルポリシロキサン構造のものである。

ただし、サンプル 2 に比べサンプル 3 の方が架橋のジメチルポリシロキサンの平均分子量が大きい (架橋部分が長い)。これらの架橋体も、サンプル 1 と同様、ジメチルポリシロキサンをゲル化することができる。

Fig. 2 には、ジメチルポリシロキサンをサンプル 1～3 でゲル化したゲル組成物を示す。いずれも、ゲル組成物の粘度が $3.0 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に成るように調製したサンプルである。サンプル 1 の架橋体の配合量は 25%，サンプル 2 は 18%，サンプル 3 は 5% である。

架橋部分のシロキサン結合が長鎖化するにつれ、ゲルの透明性が高くなっていることが分かる。これは、溶媒のジメチルポリシロキサンが、主鎖のポリシロキサンとの親和性に加え、架橋部分のジメチルポリシロキサンとの親和性が高まり、架橋体の膨潤性が向上しているため

Fig. 2 Dimethylpolysiloxane Gel Prepared by the Various Cross-linked Polysiloxanes. (sample 1 ~ 3)

と考えられる。従って、架橋体量が少ない濃度で、効果的にゲル化できることが分かった。また、この架橋体は、屈曲性に富み柔軟性のあるポリシロキサンが主体となっているため、この架橋体が膨潤したジメチルポリシロキサンはソフトゲルを形成する。

サンプル 4 は、ポリシロキサン主鎖で、架橋部分がメチルフェニルポリシロキサン構造のものである。メチルフェニルポリシロキサンは極性のあるフェニルを有するため、エステル油との相溶性も高い。従って、ジメチルポリシロキサンの他に、メチルフェニルポリシロキサンやエステル油をゲル化することが可能である。

サンプル 1～4 のように、架橋構造の種類や架橋部分のシロキサン結合の長さを変えることにより、ジメチルポリシロキサンやエステル油のゲル化剤を開発することが可能になった。これらのポリシロキサン架橋体の外観は、Fig. 3 に示すようにスポンジ状の弾力性のある固体の形状をしている。これを親和性のある油剤で希釈してロールミルで混練すると、Fig. 4 に示すようなソフトゲルが得られる。

以上のゲル化剤の開発により、ジメチルポリシロキサンやエステル油のソフトゲル化が可能になり、化粧品剤型の幅がひろがり新たな機能を持った製品開発に結びつけることができた²⁾。その一例としてメッシュスルータ

Fig. 3 Appearance of the Cross-linked Polysiloxane.

Fig. 4 Oil Gel Prepared by the Cross-linked Polysiloxane.

イブの油性ファンデーションを紹介する。

3・2 メッシュスルーコンパクトファンデーションの開発

油性ファンデーションは、油剤のなかに顔料や粉体を分散し、ワックスで固めたタイプのファンデーションである。この剤型は、油剤量が多いため耐水性に優れ、エモリエント効果が高く、また肌の欠点（しみ、ソバカス）を隠すカバー力のある仕上がりが特徴であるが、反面、油っぽさやべたつき、のび広がり悪さ、また化粧もちに関しても、塗布後、時間がたつと皮脂と馴染んでムラや油光りする（テカリ）など、化粧もちが悪いという欠点があった。そこで、ジメチルポリシロキサンを配合してのびを軽くし、油っぽさの少ない仕上がりにする検討を試みていたが、ジメチルポリシロキサンは他の油剤との相溶性が悪く、また適当なゲル化剤がなかったため、製品化が困難であった。

しかし、ポリシロキサン架橋体が開発され、ジメチルポリシロキサンやエステル油のゲル化が可能になったため、製品へ安定に配合できるようになった。また、本架橋体は固体であり、肌上にファンデーションを塗った時の化粧膜が、油剤の膜の中に三次元架橋体が分散された形となって光を拡散し、油光り（テカリ）を防止する効果もみられた。

ソフトゲルを形成する本架橋体で構造性をもたせた油性ファンデーションは、ワックスゲルで固形化したものとは比べ、ソフトで滑らかである。また、このゲルは力を加えたとき構造が一時的に破壊して流動性を持ち、放置すると構造が復帰するチキソトロピー性を持つことが確認されている。この性質を応用して、ファンデーションの表面にメッシュを配し、スポンジでファンデーションをとる際、ソフトゲル状のファンデーションがメッシュの隙間を通過することで構造が壊れ、液状ファンデーションに変化するという、メッシュスルータイプのコンパクトファンデーションの開発に至った。

更に、これらのゲル化剤は、クレンジング、クリーム、サンケア化粧料など様々な剤型に広く応用されている。

4 部分親水化ポリシロキサン架橋体の開発

4・1 含水性を有する部分親水化ポリシロキサン架橋体の合成とその特性

次に、油ゲル化剤としての機能に加え、含水能を付与する目的で、親水基のポリオキシエチレン鎖を導入し、ポリシロキサン鎖とポリオキシエチレン鎖からなる三次元架橋体の合成を行った。その結果、ジメチルポリシロキサンをゲル化すると共に、ゲル化剤自身が水との親和

Fig. 5 Oil Type Foundation Containing the Cross-linked Polysiloxane.

性を持ち、容易に W/O タイプの安定な油性ゲルを形成するという、ユニークな特徴が観察された。

そこで、ゲル組成物の流動特性とそのゲル化機構の考察を行い、次にポリオキシエチレン鎖を導入したことにより新たな機能として付与された、乳化特性について検討を行った。

4・1・1 合成

部分親水化ポリシロキサン架橋体は、主鎖のメチルハイドロジェンポリシロキサンに架橋剤としてポリオキシエチレンジアリルエーテルを加え、白金触媒下で付加反応を行い合成した。

4・1・2 流動特性

部分親水化ポリシロキサン架橋体は、前述の架橋体と同様、ロールミルを用い、高せん断力下でジメチルポリシロキサンと混練することにより、ゲル組成物を形成する。この架橋体の濃度が異なるゲル組成物を調製し、各濃度で測定したレオロジーの結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 Shear Rate Dependence of Shear Stress for Each Gel Containing Different Concentrations of the Partially Hydrophilic Cross-linked Polysiloxane.

以上の結果より、この部分親水化ポリシロキサン架橋体は、濃度が20%以上では降伏値を持つゲルを形成していることが分かる。濃度15%以下では、その流動特性はニュートン流動を示し、さらに希釈した低濃度領域では、微粒子状固体の沈降が観察された。ここで、高濃度では均一なゲルを形成するが、低濃度で、低粘度領域において微粒子が沈降していることから、本架橋体は微粒子であることが予測された。

これらの現象よりゲル化の機構としては、部分親水化ポリシロキサン架橋体がジメチルポリシロキサンをゲル化するとき、まず、架橋体粒子が溶媒のジメチルポリシロキサンとの相互作用により膨潤する。そして、架橋体粒子が高濃度に存在して分散している場合、互いの膨潤した粒子が近接することで粒子の表面ポリシロキサン鎖どうしが絡み合い、ネットワーク構造を形成し、安定なゲル構造をつくると考えられる。また、希釈されて、架橋粒子が希薄濃度となったとき、この架橋体粒子同士の粒子間距離が長くなり、ポリシロキサン鎖同士の絡み合いがなくなるため、ネットワーク構造を作ることができず、ゲルを形成できない。従って、架橋体粒子が沈降したと考えられる。

そこで、この架橋体粒子の確認を実施した。まず、合成して得られた架橋体をアセトンで希釈し、不溶部分として沈降した架橋体粒子を取り出し、粒度分布の測定を行った。その結果を Fig. 7 に示す。

以上の結果から、部分親水化ポリシロキサン架橋体は、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 程度の微粒子であることが分かった。また、そのゲル化機構は、架橋体とジメチルポリシロキサン、そして架橋体同士の相互作用による絡み合いであることが示唆された。

4.1.3 乳化特性

部分親水化ポリシロキサン架橋体は、ジメチルポリシロキサンと混練して調製したゲルに水を攪拌しながら添

Fig. 7 Particle Size Distribution of Insoluble Part of the Partially Hydrophilic Cross-linked Polysiloxane.

加した場合、水を内相、ジメチルポリシロキサンを外相とする W/O エマルションが得られる。本架橋体、ジメチルポリシロキサン、そして水の三成分からなる乳化領域を示した状態図を Fig. 8 に示す。

Fig. 8 の右端に、部分親水化ポリシロキサン架橋体とジメチルポリシロキサンが少量の水を含水して透明 I 相になる領域が、わずかに存在することが観察された。その他の広範囲の領域では、W/O エマルションが得られることが分かった。また、この領域の W/O エマルションは各温度 (5, 15, 30 及び 40°C) においていずれも安定で、エマルションの凝集や合一、そして排液や分離も見られなかった。

Fig. 9 は、三成分系状態図の A 点 (架橋体 2%, ジメチルポリシロキサン 3%, 水 95%) の組成からなる W/O エマルションの顕微鏡写真である。このように、本架橋体を用いた W/O エマルションは、その乳化滴 (水

Fig. 8 Phase Diagram for the Three-component System: the partially hydrophilic cross-linked polysiloxane-water-dimethylpolysiloxane.

Fig. 9 Microphotograph of the W/O Emulsion Prepared Using the Partially Hydrophilic Cross-linked Polysiloxane.

相)が不均一で、歪んだいびつな形状のものも見られ、その粒径は5~20 μm と大きいことが分かった。

次に、水とジメチルポリシロキサンとの間の界面張力について測定した。ジメチルポリシロキサンと部分親水化ポリシロキサン架橋体を濃度を変えて混練し、水との界面張力をペンダントドロップ法により測定した。結果をFig.10に示す。

比較のため、ポリシロキサン系の W/O 乳化剤として化粧品に多く使用されている、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体の界面張力も併せて測定を行った。その結果、部分親水化ポリシロキサン架橋体はポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体と比べ、界面張力低下効果が低いことが判明した。

W/O エマルションは、水が油中に分散した系であり、熱力学的には不安定な系である。W/O エマルションの凝集や合一を防ぎ、安定性を確保するには、界面張力低下効果の高い活性剤を選択し、界面に効率よく配向させて界面自由エネルギーを低下させ、均一で微細なエマルション(数 μm 程度の大きさ)にする必要があった。これに対し、本架橋体は微粒子であり、界面張力低下効果も低いことから、界面自由エネルギーがポリシロキサン系の W/O 乳化剤と比べて大きく、従って粒径の大きいエマルションができると考えられる。

また、本架橋体はジメチルポリシロキサン中で膨潤し、膨潤した粒子同士がネットワーク構造を形成してゲル化する。そして柔軟で温度依存性の小さいシロキサン結合の為、高温領域でも、粒径の大きいエマルションが凝集や合一、クリーミングをおこすことなく安定に保つことができると考えられた³⁾。

4.2 高含水型 W/O クリームの開発

前述したように、水のゲル化剤に比べ油ゲル化剤は種類が少ないため、化粧品において W/O エマルションの乳化剤は数少ないのが現状であった。そこで、今回開

発した、部分親水化ポリシロキサン架橋体を応用した W/O 型クリームの検討を行ったところ、今までに無い新しい感触、使用感が得られることが分かった。

従来の W/O 乳化剤を使用した W/O 型クリームは、均一で微細なエマルションを持つために、肌にのばすと、まず外相の油剤が連続相となつてのび、さらに手でなじませていくとエマルションの構造が破壊し内相の水が出てくる。この時、油膜の中に小さな水滴が分散した形で構造物をもったままのばしていくため、使用感としても油っぽさ、重さを感じ、且つエマルションが壊れても、みずみずしさが感じられなかった。

しかし、部分親水化ポリシロキサン架橋体を応用した W/O 型クリームは、含水量が高く、内水相が粒径の大きいエマルションで存在し、肌にのばすときの力で水がはじきだされ水滴となる。

以上の技術を応用した高含水型 W/O クリームは、肌に塗布する力を加えたときダイナミックな構造の変化を起こし、軽いのび、みずみずしさを感じるものとなった。また、ジメチルポリシロキサンの持つべたつきのな

Fig. 11 High-internal-phase-ratio W/O Type Cream.

Fig.10 Interfacial Tension between Water and Dimethyl-polysiloxane Containing (a) : the partially hydrophilic cross-linked polysiloxane (b) : polysiloxane type W/O emulsifier.

Fig. 12 The State of the High-internal-phase-ratio W/O Type Cream Applied to the Skin.

いさっぱりした使用感、軽いのび広がり、そして高い撥水性など、新しい感触と機能を持ち合わせた化粧料の開発に至った。

また、部分親水化ポリシロキサン架橋体は、この特異な性質を生かして、水を配合したリップスティックやファンデーション、O/W/O エマルションなど、新たな技術として応用されている。

5 アルキル変性部分親水化ポリシロキサン架橋体の開発

5.1 アルキル変性部分親水化ポリシロキサン架橋体の合成とその特性

今まで述べてきた、ポリシロキサン架橋体、及び部分親水化ポリシロキサン架橋体はポリシロキサン鎖が主鎖であったため、ゲル化の可能な油剤としてはジメチルポリシロキサンが中心であった。化粧品には、ジメチルポリシロキサン以外にも、のびの良さ、エモリエント等の肌効果を付与するため、炭化水素油、エステル油、グリセライド油など多く油剤が配合されている。そこで、ジメチルポリシロキサン以外のこれらの油剤をゲル化できる三次元架橋体の検討を行った。

具体的には、部分親水化ポリシロキサン架橋体の主鎖の部分に、炭化水素と親和性を持たせるためにアルキル基を導入したものを合成し、炭化水素油、エステル油、グリセライド油で化粧品に汎用されている流動パラフィン、イソオクタン酸セチル、トリイソオクタン酸グリセリル（以下、LP, IOC, TIOG と略する）を選択し、これらの油剤に対するゲル化について検討した。

5.1.1 合成

アルキル変性部分親水化ポリシロキサン架橋体は、側鎖にアルキル基を有するメチルヒドロジェンポリシロキサンを主鎖にして、架橋剤としてポリオキシエチレンジアリルエーテルを加え、白金触媒下で付加反応を行い合成した。

5.1.2 アルキル鎖長によるゲル化能の検討

ここで、側鎖に導入するアルキル基の炭素鎖長の違いによる各油剤のゲル化能を、架橋体 20% のときの粘度を測定することで、比較検討を行った。その結果を Fig.13 に示す。

以上の結果より、アルキル鎖長が長くなるにつれて、同じ架橋体濃度の時の粘度は高くなり、ゲル化能は増していることが分かった。アルキル基が長くなるにつれて、油剤との親和性が増し、膨潤性が向上するためと推察される。ここで、炭素数 12 のラウリル基を変曲点に、特に無極性の LP においてその増粘性が頭打ちになっていることが分かる。

Fig. 13 Effect of Alkyl Chain Length of the Partially Hydrophilic Cross-linked Alkyl Polysiloxane on the Gel Viscosity.

また、IOC, TIOG と極性が高い油剤ほどゲル強度が高い。これは、油剤の極性が高くなるにつれ架橋体との親和性が増し、膨潤性が良くなったためと考えられる。

そこで、導入するアルキル鎖長を炭素数 12 のラウリル基に固定し、架橋するポリオキシエチレン鎖の導入量（親水性－親油性バランス）の検討を行った。

5.1.3 ポリオキシエチレン鎖の導入量の検討

架橋剤のポリオキシエチレンジアリルエーテルの導入量を変えて、アルキル変性部分親水化ポリシロキサン架橋体の HLB（計算値 HLB = ポリオキシエチレン量 / 分子量 × 20）が 2～3 になるようにコントロールしたサンプルを合成し、その含水能の検討を行った。その結果を Fig.14 に示す。

このグラフは、架橋体 1 g を含む油剤（LP）10 g に対し、安定に配合できる水系量のデータである。以上の結果より、HLB が高くなるにつれ、水との親和性が増し、HLB が 3 のとき、油系に対して 10 倍以上の水を安定に配合することができた。

また、このアルキル変性部分親水化ポリシロキサン架橋体と水と LP の三成分状態においても、部分親水化ポリシロキサン架橋体同様、幅広い W/O 乳化領域を示した。

Fig. 14 Effect of HLB Value of the Partially Hydrophilic Cross-linked Alkyl Polysiloxane on Aqueous Phase Weight.

6 おわりに

シロキサン結合をもつポリシロキサンを主鎖とし、それを架橋することでソフトゲルを形成するゲル化剤の開発を行った。また、架橋の長さ、架橋剤の種類、そして、側鎖への有機基を導入することで、炭化水素やエステル的一般油剤から、ジメチルポリシロキサンまで幅広い極性を持つ油剤をゲル化し、安定性を保つことが可能となった。さらに、親水基であるポリオキシエチレン鎖で架橋することで、新たな特性をもった含水ゲル化剤を開発することができた。これらは、ポリシロキサンの持つ屈曲性に富んでいて柔軟で、化学的に安定で、有機材料としての反応性、溶解性等を兼ね備えたという性質を充分生かした素材であると言える。

この他にも、アクリル樹脂にポリシロキサン鎖を導入した皮膜形成剤や、ポリシロキサン樹脂粉体など、シロキサン結合のもつ特性を生かして、新たな機能を付与した素材の開発も行っている。また、今回の開発したソフトゲル化剤のみならず、化粧品に高機能、高付加価値を

与えるような新素材を開発していくうえで、今後もさらにポリシロキサンが化粧品原料の骨格として展開されていくことが考えられる。

更に、最近ではジメチルポリシロキサンの他に化粧崩れ防止効果の高い素材として、撥水性のみならず撥油性の高いフッ素系油剤等も化粧品に配合されるようになり、これらフッ素系の原料開発もますます盛んになってくることが予想される。

今後も、新しい機能、特性、そして新しい形態の化粧料に結びついていくような化粧品原料の探索を、積極的に進めていきたいと考えている。

文 献

- 1) 伊藤邦雄編, (1990) シリコンハンドブック, p.7, 日刊工業新聞社.
- 2) 中林治郎, 横大路清美, (1994) フレグランスジャーナル, 22, p.22.
- 3) 野村利夫, 横大路清美, 作田晃司, (1999) *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 33, p.134.

総合論文**ポリシロキサン三次元架橋体の開発と化粧品への応用**

栗林 さつき

株式会社コーセー 研究本部 開発研究所 開発研究グループ (〒174-0051 東京都板橋区小豆沢 1-18-4)

化粧品には、皮膚に柔軟性を与える等の目的で、様々な液体油が広く応用されている。これらの液体油をゲル化し、構造粘性を付与することは、化粧品製剤の安定化のためにも非常に重要な技術である。また近年は、油剤としてジメチルポリシロキサンが汎用されている。このジメチルポリシロキサンは、油っぽさやべたつきがなく、且つ軽いのに、高い撥水性などの特長を有する油剤である。しかしながら、これら液体油のゲル化剤、特にジメチルポリシロキサンのゲル化剤は数が少なく、化粧品に安定に配合することは困難であった。

そこで、我々は新たに、ジメチルポリシロキサン中で膨潤してソフトゲルを形成する、ポリシロキサン三次元架橋体を開発した。また、これらの架橋体に化学的修飾を行うことで、ジメチルポリシロキサン以外の油剤、例えば炭水素油、エステル油、グリセライド油に対してのゲル化剤や、W/O型ゲルエマルションをつくることができた。

本稿では、これらいくつかのポリシロキサン三次元架橋体の構造とその特性、そして化粧品への応用例を紹介する。

(連絡者：栗林さつき) Vol.1, No.3, 247 (2001)

総合論文**化粧品におけるスキンケア製剤の役割**

岩井 秀隆

花王株式会社 スキンケア研究所

化粧品における製剤の役割は皮膚の保湿にあり、適切な感触に調整される。W/O型、O/W型が一般的であり、使用感で使い分けされてきたが、近年は様々な乳化製剤が開発され、その使い分けはあいまいになってきた。皮膚の保湿は単に水の供給によるのではなく、天然保湿因子成分、皮脂、セラミドをバランスよく角層に供給しなければならない。従って、これらを含有したスキンケア化粧料が必要となる。最近では皮膚科学研究の発展が著しく、肌の悩みとされるしみやしわを予防したり改善する基剤が発見されてきている。重要なことは、これらの成分が皮膚内の適切な個所に供給されなければならない。またそれらの基剤には大気中で不安定な場合もある。乳化製剤はそれらのキャリアーとしての役割を求められてきた。界面化学物性の利用や新規な機械を用いて多層エマルションやマイクロエマルションが調製され、基剤の浸透性を向上させる期待が持たれている。

(連絡者：岩井秀隆) Vol.1, No.3, 255 (2001)