化粧品の機能，使用感を高めるエマルション膜設計

Design of Emulsion Film for Cosmetics with High Function and Good Feeling

酒井裕二

ポーラ化成工業株式会社 スキンケア開発部
〒221-0833 横浜市神奈川区高島台 27-1

Yuji SAKAI

Skin Care Products R&D Department
POLA Chemical Industries, Inc.

論文要旨：エマルション化粧品を皮膚上に投与すると，エマルション膜が形成される。この状態がエマルション化粧品の保水性，閉塞性，使用感等に大きく影響を与えることから，エマルション膜の状態の解明を試みた。ポリオキシエチレン系界面活性剤を用いたエマルションのエマルション膜は，エマルション滴が消滅していた。一方，ポリグリセリン脂肪酸エステルの方は，エマルション滴が維持されていた。保水性，閉塞性は共に良好な結果を示した。これを連用することで，角層状態も改善した。またアルギン酸プロピレングリコールエステルを用いたエマルション膜は，上層に水和ゲル膜を作成した。そのため，油相量を多くしても，べたつき感がなく，良好な使用感を得ることができた。

Abstract: An emulsion film is formed when I apply emulsion cosmetics on skin. I tried to investigate the state of emulsion film, because this state affected the moisturizing and occlusive functions, feelings of emulsion cosmetics significantly. For emulsions used polyoxyethylene-type surfactant, droplets disappear after the film is formed, whereas used polyglycerin-type surfactants, the droplets shape is retained even. The moisturizing and occlusive functions show good results together. The stratum corneum is improved significantly after continuous use. Hydration gel film is formed in the upper side in the case of using alginic acid propylene glycol ester. Therefore I am able to get good feeling, no sticky even if oil content in emulsion is increased.

Key words: エマルション，エマルション膜，保水性，閉塞性，ポリグリセリン脂肪酸エステル，アルギン酸

1 はじめに

スキンケア化粧品は，皮膚を健やかに保ち，美しく綺麗にするために用いる。そのためスキンケア化粧品は皮膚に作用させるが，そのほとんどのものが，皮膚上で薄膜の状態になる。この薄膜になったもののいわゆる化粧膜が，皮膚に対して機能，効果を発現する。しかし，化粧品の機能を議論する際，評価しにくいあるいは可視化しにくいとの理由で，この化粧膜について焦点を当てることがほとんどできなかった。しかし最近，測定機器が進

歩したことに伴い，この化粧膜，とりわけエマルションの薄膜であるエマルション膜の評価，可視化が可能となった¹⁻³⁾。以下に，エマルション膜の状態と機能の関係について言及する。

2 保水効果と閉塞効果の両立

2.1 保水効果と閉塞効果を高めるエマルション膜設計

乾燥，肌荒れしている肌は，うるおいが少なく，皮膚からの水分蒸散量が多い。これを防ぐため，スキンケア化粧品，とりわけエマルション状の化粧品が広く用いられている。これらエマルション化粧品は，概して水やポリオールからなる親水領域と油やワックス等からなる親

油領域からなっている。親水領域は文字通り水分を多く含むため、皮膚へ水分を継続的に供給することができる。この現象は一般的に保水効果と呼ばれている⁴⁾。また親油領域は、皮膚からの水分蒸発を防ぐことができる。この現象は一般的に閉塞効果と呼ばれている^{4,5)}。そのため、エマルション化粧品は、保水効果、閉塞効果の両機能を合わせ持つことができる。たとえば、エマルション中のグリセリンの配合率を高めると、親水領域が広がることで保水効果が高められる。一方、油の配合率を高めると、親油領域が広がることで閉塞効果が高められる。

しかし当然のことながら、エマルションの親水領域が広がると親油領域が狭まり、逆に親油領域が広がると親水領域は狭まる。すなわち、保水効果と閉塞効果は拮抗し、両機能は同時に高めにくい関係にあるといえる。また極性を有する油や抱水性油剤、他のポリオールを単に配合しても、保水効果と閉塞効果を同時に高められないこと（拮抗関係）が報告されている⁴⁾。この点がエマルション化粧品の機能限界の所以と考えられる。そのためたとえば、閉塞効果の高いエマルションを使用した場合は、保水効果の高いローション等も同時に用いることが求められる。

この課題を解決するため、われわれはエマルション膜の構造、状態に焦点を当てた。エマルション膜は、皮膚に接していること、前記機能を発現しているのはエマルションではなくエマルション膜であることから、この部分に着目することが課題解決に重要と考えた。そして、もしエマルション膜が健康な角層に似せることができたのなら（Fig. 1）、エマルションの保水効果と閉塞効果を同時に高められるのではないかと仮説を立てた。なぜなら健康な角層は、角層細胞の中に保湿成分が多くあるため水分をしっかり保持でき、すなわち保水効果が高く、また細胞間脂質が強固な構造を形成しているため皮膚内部の水分が蒸散しにくい、すなわち閉塞効果が高いためである。そして角層の構造を鑑みて、角層細胞をエ

エマルション膜

Fig. 1 高い保水効果と閉塞効果を有するエマルション膜と健康な角層

マルション膜の親油領域、細胞間脂質をエマルション膜の親水領域とみなし、角層細胞に水分が多くあるように、親油領域に水を多く分散させること、細胞間脂質が強固であるように、親水領域を強固にすることが、保水効果と閉塞効果の両立に効果的であると考えた。

2.2 親油領域への水の分散

エマルションの保水効果を高めるため、エマルション膜の親油領域に水を分散させる方法を考えた。ただし、エマルション膜を直接測定するのは困難であるため、エマルション滴中へ水を分散させる方法で検討した。まず汎用されているポリオキシエチレン系界面活性剤を試した結果、親油性界面活性剤および親水性の高いポリオキシエチレン-25-ステアレート（25ES, HLB15）でも、水を容易に油（スクワラン）へ分散することができた（Fig. 2）。ポリオキシエチレン系界面活性剤は、油に多くモノマー分散できるため、水の通過できる道（水道）を作ってしまうと考えられる⁶⁾。そのため、油にモノマー分散しにくいポリグリセリン系界面活性剤で、水を油に分散させる方法を改めて検討した。その結果、親水性の高いデカグリセリンモノステアレート（10GMS, HLB14.5）は、単独では油中で水和結晶の状態になってしまったが、セタノールを効果的に混合することで、水を容易に分散することができた。この系での油の閉塞効果を確認した結果、閉塞効果が低下していないことも分かった。セタノール自身は水を分散させられないことから、水道ができなかったと考えられる。

2.3 親水領域の構造強化

次にエマルションの閉塞効果を高めるため、エマルション膜の親水領域の構造を強化させる方法を検討した。ただし、エマルション膜の親水領域の性質を直接測定することは困難であるため、エマルションの親水部分すなわち連続相の構造に焦点を当てた。まず処方は同じであるが、乳化法を変えた2種類のエマルションを作成した。一方は機械力を用いてエマルションを作成したため、親水領域の構造性が弱く、エマルションは流動した。もう一方はD相乳化法⁷⁾によりエマルションを作成

Fig. 2 各分散剤によるスクワラン中への水の分散状態（水 1.5 wt%）(a) 1 wt% 25ES, (b) 1 wt% 10GMS, (c) 1 wt% 10GMS, 2 wt% セタノール, (d) 2 wt% セタノール

Fig. 3 カップ法

したため、親水領域の構造的性が強く、エマルションは流動しなかった。

次に、この両エマルションの閉塞効果を測定した。エマルション膜の閉塞効果は、カップ法により測定した (Fig. 3)。カップ法とは、一定量の水を注いだアクリルカップの上部をろ紙で封をして、この部分にサンプルを塗布し、30℃、湿度 30% 下に放置後、水分蒸散量を測定して、その抑制効果を評価する方法である。経過時間と水分蒸散量は直線関係にあるため、この傾きを水分蒸散抑制指数 (WLI) と定義した (Fig. 4)。結果は、構造的性の高いエマルションの方が常に低く、閉塞効果が高いことが分かった (Fig. 5)。界面活性剤単独の場合、微視的粘性すなわち流動性が高いと水分蒸散しやすいとの報告があり⁸⁾、本実験を支持するものである。

そこで前検討から選択されたポリグリセリン系界面活性剤を用いて、エマルションの連続相の構造化を試み

Fig. 4 カップからの水分蒸散の経時変化

Fig. 5 異なる乳化法により調製したエマルションの水分蒸散量 (25ES で調製)

Table 1 エマルションの連続相に及ぼす親水性界面活性剤の効果 (1)流動しない, (2)流動する

Hydrophilic surfactant	10GMS	(25ES)
Without hydrophilic surfactant	2	1
Sucrose stearate	2	1
PEG-45 stearate	2	1
PEG-100 hydrogenated castol oil	2	1
PEG-150 distearate	2	2
PEG-150 stearate	2	1
PPS	1	1

0.5 wt% Hydrophilic surfactant, 1.6 wt% 10GMS,

2 wt% GMS, 3 wt% butylene glycol, 3 wt% cetyl alcohol,

14 wt% squalane, 8 wt% trioctanoin, water (the residue).

Fig. 6 流動しない (親水領域が強固) エマルションの領域 (1.6 wt% 10GMS)

た。しかしポリグリセリン系界面活性剤は、連続相に液晶等の構造を作りにくいことが分かった。化粧品処方において、O/W 型エマルションの連続相を構造化させる方法としては、界面活性剤や油、固型油、高級アルコール、増粘剤等を増量する方法がある。しかし、これらはエマルション化粧品としての品質、皮膚安全性、使用性に問題がでてくる可能性がある。そこで、HLB 値が非常に高い親水性界面活性剤が連続相の構造化に大きく寄与すると考え、10GMS とグリセロールモノステアレート (GMS) をベースに、親水性界面活性剤の探索を行った。その結果、ポリグリセロール (13) ポリオキシブチレン (14) ステアリルエーテル (PPS) を活用することで、エマルションの流動性を抑えることができた (Table 1)。またその領域は、Fig. 6 に示すとおりであった。

この要因を探るため、X 線小角散乱法により、エマルションの構造を調べた。その結果、PPS 配合系のみ 62 Å の散乱ピークが確認された (Fig. 7)。PPS の分子鎖長は、130~180 Å であることから、このピークは PPS ではなく、GMS の由来と考えられた。つまり PPS は GMS の液晶構造を保護したと思われる。

2.4 保水効果と閉塞効果の評価

そこで、Table 2 に示すような 2 種のエマルション、すなわち本検討により開発されたエマルション A と、これに類似しているが本研究の結果を反映させていない従来のエマルション B を調製して、エマルション膜の保

Fig. 7 エマルションの小角 X 線パターン (1.6 wt% 10GMS, 2.5 wt% GMS, 1.5 wt% PPS)

Table 2 新エマルションと従来のエマルションの組成 (a)新エマルション A, D 相乳化で調整, (b)従来のエマルション B, ホモミキサー使用

Ingredient	a	b (wt%)
GMS	1.5	2.0
25ES	0.0	2.0
10GMS	2.0	0.0
PPS	0.5	0.0
butylene glycol	3.0	3.0
cetyl alcohol	3.0	0.0
squalane	14.0	17.0
trioctanoin	8.0	8.0
glycerin	5.0	5.0
water	63.0	63.0

水効果と閉塞効果を測定した。閉塞効果においては、前記した WLI はエマルションの塗布量により値が異なるため、新たに固有膜閉塞指数 (IFO) を以下のように定義した。

$$\text{IFO} = (x/y)1/z \quad (1)$$

x: エマルションを塗布していない時の WLI (g/cm²・h)

y: エマルションを塗布した時の WLI (g/cm²・h)

z: 塗布したエマルションの重量 (g/cm²)

またエマルション膜の保水効果は、すりガラス表面にサンプルを塗布して、30℃、湿度 30% 下に放置後、その重量を測定し含水率を算出することで評価した。しかし、この方法は、含水率が時間に依存すること、エマルション膜の特性以外の要因が反映されてしまう点が課題であった。そこでエマルション膜の含水率を長時間にわたり測定し、0 時間に外挿することでこの課題を解決した。これを固有膜保水指数 (IFM) と以下のように定義した (Fig. 8)。

Fig. 8 エマルション膜に含まれる水分量の変化

$$\text{IFM} = W \cdot \exp(aT) \quad (2)$$

W: エマルション膜中の水分含有比

T: エマルション塗布経過時間 (分)

a: 常数

その結果 (Fig. 9), 従来エマルション B のエマルション膜の IFM が 14.4, 新エマルション A のエマルション膜は 17.5 であり、約 22% 向上していた。一方従来エマルション B 膜の IFO は 1.11, 新エマルション A 膜は 1.46 であり、約 32% 向上していた。つまり保水効果と閉塞効果を同時に高めることに成功した。ただし、従来のエマルションと同様に、油の配合割合を高めると閉塞効果が高くなり保水効果は低下する、またグリセリンの配合割合を高めると保水効果が高くなり閉塞効果が低くなる点については、同様の傾向であった。

2.5 エマルション膜の状態観察

この結果を化粧膜状態から考察するため、新エマルション A と従来エマルション B の膜状態をレーザー顕微鏡により観察した。その結果、新エマルション A 膜は、エマルション滴らしきものが、キメ細かく残存している状態が観察された (Fig. 10)。一方、従来エマルション B 膜は、エマルション滴らしきものはまったく観察されなかった。この状態を 3 次元解析した結果 (Fig. 11), 従来エマルション B 膜と比較して新エマルション A 膜は、起伏が高く、起伏幅が狭かった (Table 3)。ま

Fig. 9 新エマルションと従来エマルションの IFM および IFO (スクワランおよびグリセリン量を変化させている)

Fig. 10 各エマルション膜のレーザー顕微鏡像と断面起伏図 (塗布 30 分後) (a) 新エマルション A, (b) 従来エマルション B

Fig. 11 各エマルション膜の3D 像 (塗布 30 分後) (a) 新エマルション A, (b) 従来エマルション B

Table 3 各エマルション膜の3D 解析値 (a) 新エマルション A, (b) 従来のエマルション B

	a	b
Area (mm ²)	1.51	1.51
Surface area (mm ²)	7.85	3.03
Surface area / area	5.21	2.01
Average height of undulation (μm)	4.08	2.83
Average space of undulation (μm)	14.2	19.5

た表面積は非常に広いことも分かった。これは、両エマルション膜の構造、状態が大きく異なっていることを如実に示している。

2.6 連用評価

最後に、新エマルションの皮膚（角層）への効果を確認した。試作品の連用評価では、女性パネラー 44 名が、新エマルションを約 1 か月間、全顔に使用した。その使用前後において、左右頬部の角層をテープストリッピングした。これを顕微鏡観察下で、肌のうるおいの指標となる重層剥離レベル、バリアー機能の指標となる角層細胞の並び方を、目視により評価した⁹⁾。

その結果、重層剥離レベルの平均評点が 2.75 から 2.32 へと有意に低下（改善）した（Fig. 12, 13）。また角層細胞の並び方の平均評点も 2.93 から 2.68 へと有意に低下（改善）した（Fig. 14, 15）。新エマルションを使用していない同時期の両項目の変化は、0.09 と 0.02 の低下であったことから、新エマルションは、角層に対して非常に有益であると考えられる。

Fig. 12 連用評価前後の角層の重層剥離状態の変化

Fig. 13 連用評価前後の角層の重層剥離レベルの平均変化

Fig. 14 連用評価前後の角層細胞の並び方の変化

Fig. 15 連用評価前後の角層細胞の並び方の平均変化

3 使用感の向上

3.1 閉塞効果と使用感を高めるエマルション膜設計

概してエマルションは、油の配合量を多くすることで閉塞効果が高まる。しかしその反面、「べたつく」、「なめらかでない」といった使用感に課題がある。これは、油の使用感がそのまま反映された結果である。そこで、本課題を解決すべく、ここでもエマルション膜に焦点をあてた。すなわち上層にベタツキ感を抑える膜たとえば水和ゲル膜、下層に閉塞性が高い油膜を有する 3 次元的な膜構造、すなわち 2 重構造膜（Fig. 16）を実現できれば、閉塞性と使用感を両立できると考えた¹⁰⁾。

3.2 乳化剤の検討

エマルション膜の構造に大きく影響する因子として、

Fig. 16 エマルション膜設計 (2重構造膜)

前記内容と同じく乳化剤が挙げられる。そこで乳化剤のスクリーニングを行った。ポリオキシエチレン系界面活性剤, ポリグリセリン脂肪酸エステル, acrylates/c 10-30 alkyl acrylate crosspolymer を用いたエマルションのエマルション膜は, 全体が均一でゲル状の外観を呈し, 水和ゲル膜と油膜を有する2重構造膜は形成しなかった。これは, 乳化剤の親油基が大きいこと, エマルション膜の水と油の分離が起きなかったこと (油水界面も強固) が原因と考えられる。また乳化剤が低分子あるいは水酸基が少ないため, 水和ゲル膜が形成しにくかったとも推測される。そこで, 乳化剤の親油基を小さくしつつも乳化が可能であり, 水酸基を多く有し水和ゲル膜を形成できる素材を探索した。その結果, アルギン酸プロピレングリコールエステル (アルギン酸 PGA, Fig. 17, 18) が見出された。またアルギン酸 PGA は, 乳化しにくい極性油やシリコン油, フッ素系油も乳化が可能であった。

3.3 アルギン酸 PGA を活用したエマルションの安定化

ただし, このアルギン酸 PGA は親油基が小さいことから, 乳化させた油滴の表面の膜 (界面膜) を強固にすることが困難なため, 高温下や経時変化による油滴同士の凝集・合一を防ぐことができなかった。エマルションの安定性を高める場合, カルボマーや多糖類を用いて粘度を高くすることでエマルション滴の凝集・合一を防ぐ方法が知られている。しかし本ケースにおいては, この方法ではエマルション滴の合一を抑制することはできなかった。そこでわれわれは, 従来の粘度アップによる安定化とは異なり, エマルション滴同士を架橋させることで, 物理的に合一しにくくさせる新たな方法で安定化を

試みた。架橋剤としては, エマルション滴に吸着できる高分子およびこの高分子同士を架橋できるものが必要である。スクリーニングの結果, アルギン酸ナトリウムと塩化カルシウムが架橋構造形成には好ましく, エマルション安定化に効果的であった。すなわち, アルギン酸 PGA で乳化した油滴の表面にアルギン酸を吸着させ, 塩化カルシウムで他の油滴表面にあるアルギン酸とつなぎ合わせる。この結果, 油滴の運動性が抑制され, 凝集・合一を防ぐことが可能になったと考えられる (Fig. 19)。また架橋構造の結果, エマルション滴の分散状態は, 従来の安定なエマルションでは見られない不均一な状態であった (Fig. 20)。

3.4 エマルション膜の状態と使用性評価

このアルギン酸系エマルションの塗布した状態をマイ

POE系エマルション

アルギン酸系エマルション

Fig. 18 アルギン酸系エマルションのエマルション膜状態

Fig. 19 アルギン酸系エマルションの安定化メカニズム

Fig. 17 アルギン酸 PGA の化学構造式

Fig. 20 アルギン酸系エマルシンの顕微鏡像

Fig. 21 各エマルジョン膜の透過型マイクロスコップ像

Fig. 22 各エマルジョン膜のレーザー顕微鏡像

クロスコープで観察した結果、エマルジョン滴が観察されないことが分かった (Fig. 21)。これは薄膜化に伴い架橋構造が崩れ、エマルジョン滴が完全に崩壊したことを示している。また従来の POE 系乳化剤を用いたエマルジョンは、エマルジョン膜状態でもエマルジョン粒子が確認された。これは、エマルジョン滴の界面の界面活性剤の配向性が高く、すなわち界面膜が強く、薄膜化しても完全にはエマルジョンが崩壊できなかったためと考えられる。一方、レーザー顕微鏡で観察した結果、従来のエマルジョン膜に比べ非常になめらかな表面状態を形成していることが分かった (Fig. 22)。これはエマルジョン膜の上層に水和ゲル膜が形成されたためである。また官能評価を実施した結果、「べたつきがない」、「なめらかさを感じる」との項目で、非常に良好であった (Fig. 23, 24)。これはエマルジョン膜の上層に形成した水和ゲル膜が、油の使用感の悪さをカバーできたためで

Fig. 23 エマルジョンの使用性評価 (べたつきのなさ)

Fig. 24 エマルジョンの使用性評価 (なめらかさ)

ある。とりわけ、油の量を増加させたエマルジョンでも、この2項目については高い評価であり、特筆すべき点である。

4 おわりに

エマルジョン化粧品を設計、処方化するにあたり、従来は皮膚に塗布されているエマルジョンの状態、すなわちエマルジョン膜に対して、あまり焦点を当てていなかった。しかし本研究により、エマルジョン膜の構造を意識しながら、エマルジョンを処方化することで、エマルジョンの機能性向上、あるいは課題点を解決させることが可能となった。本研究が、今後のエマルジョン研究あるいは化粧品開発に寄与できれば幸いである。

文 献

- 1) Y. Sakai & M. Suzuki, *IFSCC Magazine*, 9, 23-8 (2006).
- 2) Y. Sakai & M. Suzuki, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 40, 95-104 (2006).
- 3) Y. Sakai & M. Suzuki, *Fragrance J.*, 10, 25-31 (2005).
- 4) S. Nishiyama, H. Komatsu & M. Tanaka, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 16, 136-43 (1983).
- 5) A.M. Kligman, *Cosmetics Toiletries*, 93, 27-35 (1979).
- 6) M. Fukuda & K. Shinoda, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 48, 587-94 (1999).
- 7) H. Sagitani, Y. Ikeda & Y. Ogo, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 33, 156-61 (1984).
- 8) Y. Aoki & Y. Sumida, *22nd IFSCC Congress*, Edinburgh, Podium, p.38 (2002).
- 9) N. Kashibuchi & Y. Muramatsu, *J. Soc. Cosmet. Chem.*

Jpn., 23, 55-7 (1989).

- 10) M. Suzuki & Y. Sakai, *24nd IFSCC Congress Osaka Jpn.*, Poster 202 (2006).