藤戸 武*・永峯稔夫*・村田哲也*・中村真敏*

The Effect of Pigments on the Stability of Emulsions

TAKESHI FUJITO*, TOSHIO NAGAMINE*, TETSUYA MURATA* and MASATOSHI NAKAMURA*

It was shown through experiments that pigments addition in emulsions can be related to emulsion stability.

The stability evaluation was conducted by preparing emulsions containing nonionic emulsifiers, adding thereto pigments (oxide red of iron, ochre, clay and carbon black from 0.1 to 10% for the quantity of emulsions) and keeping such mixtures at the temperatures ranging from 50° to 80° for an hour.

Emulsion stability is affected considerably by pigments addition and in most cases is broken. However, it was recognized that the degrees of the affection vary according to the kind and concentration of emulsifiers, the kind of oils, etc., which compose the emulsions. Some differences in the effect are caused by the kind of the pigments added. The pH value also has some effect on the breaking state of emulsions.

It is generally noted that the higher temperature is retained, the more outstanding this phenomenon of emulsion breakage becomes.

1 緒 言

エマルジョンの安定性に関する報告は数多いが、その多くは電解質の添加¹⁾²⁾、乳化剤の組合せ³⁾⁴⁾、ビタミン、ホルモン等特殊成分の添加⁵⁾、温度の変化⁶⁾等の影響について論じたものであって、顔料がエマルジョン中に加えられた場合の変化についての研究は非常に少ない。

一方、化粧品界においては、エマルジョンに顔料を加えた型の商品がファンデーションをはじめとして大きな比重を占めており、エマルジョンと顔料との相互関係は重要な問題の一つである。

我々は以前から顔料の添加がエマルジョンの安定性にどのような影響を与えるかについて研究を続けてきたが、得られた二・三の知見をここに報告する。

2 実 験

2-1 エマルジョンの調製

顔料添加の影響をより明確に把握するために、エマルジョンは簡単な組成のものを用いた。単一の油10%、蒸溜水90%、これに乳化剤を油に対して10%乃至30%使用し、常法により乳化した後、ホモジナイザーで処理し

た。

乳化剤としては次のものを用いた。

- 1) ポリオキシエチレンオレイルアルコールエーテル
——エチレンオキサイド平均7モル附加物
(以下B-7と略称)
- 2) ポリオキシエチレンソルビトールモノラウレート
——エチレンオキサイド平均6モル附加物と
ポリオキシエチレンソルビトール キサステアレート——エチレンオキサイド平均6モル附加物との混合物 (以下それぞれ G-1, G-6 と略称, 混合比 2:3)
- 3) ポリオキシエチレンセチルアルコールエーテル
エチレンオキサイド平均2モル附加物と同じく平均20モル附加物との混合物 (以下それぞれ C-2, C-20 と略称, 混合比11:9)

これらの乳化剤はいずれも HLB 値は約8であり、調製したエマルジョンはそれ自身、以下に述べる実験条件のもとで十分に安定である。

このようにして調製したエマルジョンに、顔料を重量で0.1乃至10%加え、ライカイ機で5分間練合した後、試験管にとり実験に供した。

2-2 使用した顔料

顔料は化粧品用ベンガラ、エローオーカー、クレー、

* 株式会社ビース (大阪市大淀区豊崎西通1-18)

* PIAS CO., LTD.

カーボンブラックの四種を用いた。これら顔料の特性値を Table-1 に示す。

Table-1 Characteristics of pigments

Kinds of pigment	Characteristics			
	Mean particle diameter (μ)	Specific gravity	pH	Oil adsoption (ml/100)
Oxide red of iron	1.2	5.1	6.5	45
Ochre	1.0	3.0	6.1	50
Clay	1.5	2.7	3.5	47
Carbon black*	0.03	2.1	4.6	123

* Channel type

顔料は塩等の影響をさけるために、熱水で1時間処理し、室温で乾燥して用いた。

2-3 顔料の影響の評価

この実験では、加温状態での現象を観察することにより、エマルジョンがどの程度顔料に影響されるかをとらえることとした。即ち、顔料を加えたエマルジョンを、50°, 60°, 70°, 80°に保ち、1時間後の状態により顔料の影響の程度を評価した。

3 結果および考察

3-1 顔料の種類と温度

エマルジョンとして、流動パラフィン10%, 蒸溜水90%, これに乳化剤として B-7 を流動パラフィンに対して20%使用したものをを用いて、各温度における顔料のエマルジョンへの影響を調べた。結果を Table-2 に示す。顔料の種類により差はあるが、50°, 60°を除き、いずれもエマルジョンの破壊が起こり、温度の上昇に伴って破壊状態の大きくなることが認められる。

3-2 乳化剤の種類と濃度

乳化剤の種類と濃度を変化させた場合の、顔料添加の影響を 80° において調べた。流動パラフィン10%, 蒸溜水90%の系において、乳化剤濃度をそれぞれ流動パラフィン量に対して10%, 20%, 30%と変化させた場合の結果を Table-3, また破壊状態の代表例を Fig-1~6 に示す。

乳化剤の種類によって破壊の様相がかなり異なり、一般に B-7 の系では乳化剤濃度が増すにつれて破壊は小さくなり、G-1/G-6 の場合には、これとは逆に乳化剤濃度が増すにつれて破壊の大きくなっていることがみられる。なお C-2/C-20 ではいずれの場合にも破壊を認めなかったもので、表に記載することを省略した。

Table-2 Effects of temperature and several pigments on emulsion stability

Kinds of pigment	Temp. (°C)	Amount of pigments (%)									
		0.1	0.5	1	2	3	4	5	6	8	10
Oxide red of iron	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—*
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	70	—	—	—	+	++	++	++	++	++	++
	80	—	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Ochre	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	70	—	—	—	—	+	++	++	++	++	++
	80	—	+	++	++	++	++	++	++	++*	++*
Clay	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	70	—	+	+	++	++	++	++	++	++	++
	80	—	++	++	++	++	*	*	*	*	*
Carbon black	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	70	—	++	++*	++*	++*	++*	++*	++*	*	*
	80	—	—	++*	++*	++*	++*	++*	++*	*	**

* Each symbol shows the breaking phenomenon of emulsions as Fig-7, but the sedimentation layer of pigments was excepted.

Table-3 Effects of the emulsifier concentration on emulsion stability

Kinds of pigment	Amount of emulsifier	Kinds of emulsifier	Amount of pigments (%)									
			0.1	0.5	1	2	3	4	5	6	8	10
Oxide red of iron	10	B-7 G-1/G-6	—	++*	++*	++*	++*	++*	++*	++*	++*	++*
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	20	B-7 G-1/G-6	—	++	++	++	++	++	++	++	++	++
			—	—	—	—	—	*	*	*	*	*
	30	B-7 G-1/G-6	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
			—	—	++*	++*	*	*	*	*	*	*
Ochre	10	B-7 G-1/G-6	—	—	—	+	++*	++*	++*	++*	++*	++*
			—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
	20	B-7 G-1/G-6	—	+	++	++	++	++	++	++	++*	++*
			—	—	—	—	—	+	+	++	++*	++*
	30	B-7 G-1/G-6	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
			—	—	—	—	++*	++*	*	*	*	*
Clay	10	B-7 G-1/G-6	—	++*	++*	++*	*	*	*	*	*	*
			—	—	—	—	—	++*	++*	++*	++*	++*
	20	B-7 G-1/G-6	—	++	++	++	++	*	*	*	*	*
			—	—	—	—	—	++*	++*	++*	*	*
	30	B-7 G-1/G-6	—	+	+	++	++	++	++	++	++	++
			—	—	—	—	++*	++*	++*	*	*	*
Carbon black	10	B-7 G-1/G-6	—	—	—	++*	++*	++*	++*	*	**	**
			—	—	—	—	—	—	—	—	**	**
	20	B-7 G-1/G-6	—	—	++*	++*	++*	++*	++*	++*	*	**
			—	—	—	—	++*	++*	++*	++*	*	**
	30	B-7 G-1/G-6	—	—	—	+	++	++*	++*	++*	*	*
			—	—	—	—	++*	++*	++*	++*	**	**

Representative breaking state of emulsion

Fig-1 B-7 10%

Fig-2 B-7 20%

Fig-3 B-7 30%

Fig-4 G-1/G-6 10%

Fig-5 G-1/G-6 20%

Fig-6 G-1/G-6 30%

Fig-7

3-3 油

化粧品にしばしば用いられる油の中から、イソプロピルミリステートとオレイルアルコールを選び、同様の実験を行なった結果を **Table-4** に示す。油の量は10%，乳化剤はB-7を油に対して20%，温度は80°である。

Table-4 Effects of oils on emulsion stability

Kinds of oil	Kinds of pigment	Amount of pigments (%)									
		0.1	0.5	1	2	3	4	5	6	8	10
Isopropyl myristate	Oxide red of iron	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
	Ochre	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Clay	—	—	—	—	—	—	—	—	++ *	++ *
	Carbon black	—	—	—	—	—	—	—	*	**	**
Oleyl alcohol	Oxide red of iron	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ochre	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+
	Clay	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+
	Carbon black	—	—	—	—	—	—	—	++	**	**

Table-5 Effect of pH on emulsion stability

Kinds of emulsifier	Kinds of pigment	pH		
		5	7	8
B-7	Oxide red of iron	++	++	++
	Ochre	++	++	++
	Clay	*	*	*
	Carbon black	++ *	++ *	++ *
C-2/C-20	Oxide red of iron	—	—	—
	Ochre	—	—	—
	Clay	—	—	—
	Carbon black	—	—	—
G-1/G-6	Oxide red of iron	*	—	—
	Ochre	+	—	—
	Clay	++ *	—	—
	Carbon black	++ *	—	—

4 総 括

以上の結果から、設定した条件下で、エマルジョン自身十分に安定であるにも拘らず、顔料を添加することによってかなりの影響を受けることが判明した。

油相の変化は明らかにエマルジョンの安定性に影響を及ぼし、流動パラフィンの場合に比較して破壊の程度が小さくなる。オレイルアルコールでは更に破壊を受け難くなり、特にベンガラ系では全く破壊がみられない。

3-4 pH

流動パラフィン10%，乳化剤は油に対して20%，顔料は全量に対して5%を添加し、80°においてpHを変化させた場合の結果を **Table-5**に示す。B-7およびC-2/C-20の場合にはpHの変化の影響は認められないが、G-1/G-6の場合には中性乃至弱アルカリ性においてエマルジョンの破壊の起こらないことが認められる。

そして、エマルジョンを構成する乳化剤の種類および濃度によって、あるいは油の種類によって、受ける影響の程度に相当な差違のあることを認めた。また、添加した顔料の種類によっても影響に程度の差を認めた。pHの変化もまた、これらの現象に影響を与え、一般に、温度が高いほど、現象の現われ方が激しくなることをも認めた。

しかし、これらの現象に理論的説明を与えるためには次のようなポイントをより詳細に検討する必要があると考えられる。即ち、考え得る可能性としてまず、顔料による乳化剤の吸着によってエマルジョンの破壊が起こるのではないかと、またその吸着に選択性があるのではないかと、次に添加した顔料がエマルジョンの転相に影響し^{7,8)}不安定な系を導くのではないかとということなどであり、これらの点については、今後検討を加えていく予定である。

なお、本発表を許可された株式会社ピアス阪本社長に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Becher, P. "Emulsion technology and practice"

- p.159 (1957), New York, Reinhold Publishing Corp.
- 2) Shick, M.J. "Nonionic surfactants" p.500(1967) New York, Marcel Dekker Inc.
 - 3) Becher, P. "Emulsion technology and practice" p.96(1957), New York, Reinhold Publishing Corp.
 - 4) Benerito, R.R., Singleton, W.S., J. Am. Oil Chem. Soc., **33**, 364(1956)
 - 5) Fr. P. 1,351,454(Feb., 7, 1964)
 - 6) Richardson, E. G., J. Colloid Sci., **5**, 404(1950)
 - 7) Hildebrand, J.H. J. Amer. Chem. Soc. p.2736 (1923)
 - 8) Schulman, J.H., Trans. Faraday Soc., **3**, 290(1948)