鈴木敏幸 中村真美 住田 光 繁田 明

Liquid Crystal Make-up Remover

—Conditions of Formation and its Cleansing Mechanisms—

Toshiyuki Suzuki, Mami Nakamura,
Hikaru Sumida and Akira Shigeta

A lamellar liquid crystalline system containing a large amount of oil was formed by combination of a branched nonionic surfactant and a polyol. As it is bicontinuous to both oil and water phases, the oil-based make-up cosmetics are easily dissolved and dispersed in it. Furthermore, the phase transition induced by water evaporation during the rubbing enhances the efficiency of the dissolution of oily dirt because of the abolishment of the liquid crystal structure.

In the rinsing-off process, the fine emulsion droplets are formed by passing through the liquid crystalline phase, and the oil component of the liquid crystal make-up remover dissolving the impurities can be easily removed from the skin.

It is concluded that the LC remover has a strong cleansing ability, yet it is mild on the skin without providing it a significant damage.

1. 緒 言

役目を終えたメイクアップ化粧品や古くなった皮脂は汚れとみなすことができる。特に汗で化粧くずれしないウォータープルーフタイプのファンデーション、アイシャドウおよび口紅などは強固な油性汚れであるため、石鹸やクレンジングフォームなどの界面活性剤型の洗浄剤では十分に除去することは困難であり、通常、クレンジングクリームなどの溶剤型のクレンジング料を用いてそれを除去する。しかしながら、従来の溶剤型のクレンジング料では、汚れを溶解・分散したクレンジング料自身を皮膚から取り除くことに対しては、あまり積極的な考慮がなされて来なかった。通常、拭き取りによってクレンジング料を取り除くが、皮膚から完全に除去することが困難であったり、拭き取りという操作が肌に物理的な負担をかけるという懸念があった。

こうした状況の下、われわれは、非イオン界面活性剤と多価アルコールを用いた液晶系が多量の油を含み、これをクレンジング料として用いたとき、この液晶系は油性の汚れをすばやく溶解することおよび水による洗い流しだけで汚れを溶解・分散したクレンジング料が容易に皮膚から除去されることを見いだした。液晶系の形成条件、クレンジング機構およびメイクアップ除去剤としての利点について検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

非イオン界面活性剤はポリ（オキシエチレン）(20)オクチルドデシルエーテル（以下 EOD-20）を主に用いたが、比較としてエチレンオキッド付加モル数の異なる一連のポリ（オキシエチレン）オクチルドデシルエーテル（以下 EOD-n）、ポリ（オキシエチレン）(20)オレイルエーテル（以下 EOE-20）、ポリ（オキシエチレン）(20)ソルピタンモノステアレート（以下 ESMS-20）、およびポリ（オキシエチレン）(60)硬化ヒマシ油（以下 EHCO-

花王㈱研究所：〒131 東京都墨田区文花2-1-3
KAO Corporation Laboratory: 2-1-3 Bunka, Sumida-ku, Tokyo 131, Japan

60) (いずれも花王㈱製)を用いた。

油成分としては2-エチルヘキサン酸トリグリセリド (以下 TGO) (エキセパール TGO 花王㈱製)を用いた。また、クレンジング料の残留量を定量するためのマーカーとして、波長 290nm に最大吸収値を有する油溶性の 2-Ethyl-p-methoxycinnamate (Parsol MCX Givaudan 社製)を使用した。グリセリンは和光純薬㈱製を用いた。水はイオン交換水を使用した。

2.2 実験方法

(皮膚状態および汚れの付着状態)

皮膚表面の状態や汚れの残存状態は花王㈱、スカラー㈱が共同開発したファイバー式光源付き TV カメラ (ダイレクトスキナナライザー^R (以下 DSA)¹⁾を用いて、50~200 倍に拡大して観察を行った。また、スンプ法によるレプリカの光学顕微鏡観察も併用した。

皮膚表面の角質細胞の状態は、テープストリップ法により角質細胞を剝離し、カラービデオ顕微鏡システム (Model CVM7000 Wilson Co.) に取り付けた画像解析装置 (Model SIA-3 日本電子㈱)を用いて、細胞面積、有核細胞数の割合を比較することにより行った。尚、被験者数は9人 (19歳~34歳) 男性で、それぞれ40~50の細胞を測定した。

(クレンジング料の皮膚残留量)

界面活性剤/油 (TGO)+Parsol MCX/70wt% グリセリン (25/48+2/25wt%) からなる混合物 (350mg/32 cm²) を前腕内側部の皮膚に塗布し、25秒間擦り込んだ後、水で洗い流した。残留した油性分を溶剤 (アセトン/エーテル (1/1)) を含ませた脱脂綿で3回拭き取った後、残留油を溶剤 (クロロホルム/メタノール (3/1)) で抽出し、紫外線分光光度計 (Model DU-7 Beckman) ($\lambda=309.2\text{nm}$) で吸光度を測定し定量を行った。

(クレンジング力)

一定量のモデル汚れ (20mg/16cm²) を塗布した人の前腕内側部にクレンジング料 (400mg) を適用し、25秒間マッサージを行なった後、軽くマッサージをしながら水で洗い流した。乾燥した空気 (20°C 40%RH の部屋で約30秒ドライヤーの空気をあて) で乾かした後、皮膚の状態を DSA で50倍に拡大し、画像解析装置で単位面積当たりに残留したよごれの量を概算した。数値化は、残留汚れの面積と、色強度 (濃さ) の積を算出し、クレンジング処理前の値と対比させることにより行なった。このとき、毛穴や皮溝など皮膚の深さ方向に対する汚れの分布は無視した。

なお、モデル汚れの組成はセレンシン 5wt%, カルナウ

バロウ 5wt%, マイクロクリスタリンワックス 10wt%, リンゴ酸ジイソステアリル 70wt%, 赤色202号 8wt% および酸化チタン 2wt% (いずれも化粧品グレード)を用いた。

(相平衡図)

所定の試料をテフロンシール付きネジロサンプル管に入れ、よく振とうしたのち、25°C の恒温槽に放置して7~10日後に肉眼により状態を観察した。必要な場合は、光学顕微鏡を用いて観察を行なった。なお、高粘度となるようなものは、一度高温にしてよく混合したのちに、所定の温度に放置した。

(液晶状態の観察)

直交ニコル下の偏光顕微鏡組織像 (Texture) により液晶の形態や構造をある程度分類することができるので^{2),3)}、偏光顕微鏡観察により液晶構造の推定を行なった。このとき、温度可変式顕微鏡ホットステージ (Thermosystem FP-800 Mettler Co.) と光学顕微鏡 (XF-2 Nikon) を使用した。

液晶の状態と構造を決定するには、X線回折法 (広角および小角) が最も確実な方法であり^{4),5)}、最終的な確認は、X線小角散乱装置 (Geigerflex RAD-rB 理学電気㈱) と X線小角散乱カメラ理学電気㈱) および X線回折装置 (XD-7A ㈱島津製作所) を用いて行なった。X線は Gu-K α 線 ($\lambda=1.54\text{\AA}$) を用いた。

(レオロジー特性の測定)

二重円筒型回転粘度計 (Rotovisco RV-2, Haake Co., LTD) および B 型粘度計を用いた。

(乳化粒子径の測定)

Coulter サブミクロンアナライザー N 4 型 (Coulter Electronics, Inc.) および Coulter Counter Model TA-II (Coulter Electronics, Inc.) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 メイクアップ化粧料の残留性と従来の溶剤型クレンジング料の問題点

ウォーターブルータイプファンデーションやアイシャドウなど強固な油性汚れは、クレンジング操作を行なった後でも完全に除去されていないことがある。このような汚れの残存状態を DSA を用いて観察すると、汚れは皮膚の皮溝部や毛穴に残留しやすいことがわかる (Fig-1)。

『油性の汚れは油性の基剤中に溶解・分散させる』というのが溶剤型クレンジング料の考え方で、クレンジング料を皮膚に直接適用し、マッサージをして汚れを溶解

Fig.-1 メイクアップ化粧料の残存状態

・分散した後、それを除去する。Fig.-2 に代表的な溶剤型クレンジング料であるクレンジングクリームの汚れ除去過程のモデル図を示した。Water-in-oil (W/O) 型のクレンジングクリームは、外相が油であるため油性の汚れをすぐに溶かし出すが、水で洗い流すことは全くでない。通常、拭き取りにより除去されるのに対して Oil-in-water (O/W) 型のクレンジングクリームは外相が水であるため、W/O クリームに比較して汚れを素早く溶かし出すことはできない。しかしながら、マッサージにより油滴が合一したり水が蒸発すると転相 (phase inversion)⁶⁾ が生じ、W/O 型へと変化し、汚れはクリー

ム中へ溶け出す。この場合、一旦 W/O 型へ変化しても、親水性の乳化剤が用いられているため、このクリームは水と接すると再転相により O/W エマルションとなり、水へ分散する。したがって O/W 型クレンジングクリームは拭き取り、あるいは洗い流しのどちらかで、それを皮膚上から除去できるが、洗い流しの効果についてはあまり積極的に考慮されていない。

従来の溶剤型クレンジング料では“拭き取り”という物理的操作が汚れ除去にとって大きく寄与しているが、この拭き取り操作が肌にどのように影響するかを調べてみた。

Fig.-3 は一定量のクレンジングクリームおよびクレンジングジェルを前腕皮膚に塗布 (0.075mg/5.0cm²) してマッサージ (25秒) した後、ティッシュペーパーで拭き取った場合と拭き取りを行わず水で洗い流すという操作を1ヵ月間続けた皮膚角質層表面の細胞の大きさを比較したものである。拭き取り操作を続けた皮膚の角質細胞は、コントロール部および洗い流しを行なった部位の角質細胞に比較して明らかに細胞面積が低下している。すなわち、拭き取りという物理的刺激により皮膚のターンオーバー速度が速まり、未成熟の角質細胞が皮膚表面に存在していることが示唆される。また皮膚の表面状態を比較すると Fig.-4 のように洗い流し処理部の皮膚レリーフの方が拭き取りを続けた皮膚のレリーフに比較し

Fig.-2 クレンジングクリームの汚れ除去模式図

Fig.-3 洗い流しおよび拭き取り操作を3週間続けた皮膚表面から剥離した角質細胞の面積
 A : クレンジンジェル
 B : クレンジングクリーム

て明瞭で、きめ細かいことがわかった。

3.2 新しいメイク落としの設計と液晶型メイク落としの形成条件

し形成条件

肌に負担をかけずに油性の汚れを効果的に除去するメイク落としを考えたとき、以下のような性能が要求される。

- (1) 肌への適用が容易→油を多量に保持した構造体
- (2) 汚れを素早く溶出する→油性または油との界面張力が低い
- (3) マッサージしやすい→擬塑性流動を示す
- (4) 水で完全に除去できる→親水性または自己乳化性

このうち一見相反する(2)と(4)の条件を同時に満たすために、界面活性剤、水および油からなる液晶系に着目した。液晶は両親媒性分子が形成する高次会合体あり、ラメラ型液晶の場合、親水部の間に水、親油部の間に油を多量に保持できる。また、乳化の過程で液晶を形成させると油/水界面張力が著しく低くなり、微細な乳化粒子が容易に生成される^{7)~11)}。この性質を利用すれば、汚れを溶解した油相を容易に水に分散させることができると考えた。

この場合、界面活性剤の性質としては、高次会合構造を形成しやすく、かつ洗い流した後、皮膚に残留しにくい

Rinsing-off treatment

Wiping-off-treatment

Fig.-4 洗い流しおよび拭き取り操作を3週間続けた皮膚表面の状態

ことが重要である。一般に、親油部が多鎖型の界面活性剤の方が直鎖型の界面活性剤に比較して液晶のような分子の高次会合体を形成しやすいことが知られている¹²⁾。また、**Fig.-5-a** に示したようなに、種々の非イオン界面活性剤と油の混合物を皮膚に塗布して水で洗い流した後の残留量の比較から、親油部がY字状に分岐したポリオキシエチレンアルキルエーテルが界面活性剤としてこの目的に適していることが示唆された。

非イオン界面活性剤の場合、EO 鎖長により親水性疎水性のバランス (HLB) が変えられるが、高次会合体形成という観点からは、比較的親油性が強い方が有利である^{13), 14)}。他方、残留性や水への分散性という観点からは、親水性が強い方が有利である (**Fig-5-b**)。すなわち、はじめは親油性であり、水洗時に親水性へ変化することが望ましい。そこで、EO 型非イオン界面活性剤に対する多価アルコールの作用を利用することを考えた。

グリセリンやソルビトールのような3価以上の多価アルコールの添加により界面活性剤の曇点が低下するが^{15), 16)}、これは親油性の増強を意味する。**Fig.-6** は界面活性剤、油および水からなる系の溶存状態におよぼすグリセリンの添加効果を示したものである。水の一部を

グリセリンで置換してゆくと、油/水相互溶解度曲線が左側へ移動し、界面活性剤がより低濃度で一相領域が形成されてくる。このとき、一相領域を構成している液晶構造の割合も変化し、グリセリン濃度が70wt%ではほとんどがラメラ型液晶相となっており、一相領域は油頂点へ向かって突き出ている。これはグリセリンが界面活性剤を徐々に疎水性とし、70wt%付近でH/Lバランスが丁度釣り合った結果、油を多量に保持した液晶が形成されているものと考えられる。グリセリン濃度がさらに高くなると、界面活性剤相が分離して一相領域はなくなる。

Fig.-6-c 中★印で示した系の組成は、**Table-1** に示したが、多量の油を保持した液晶で、透明ゲル状の外観を呈している (**Fig.-7**)。その組成を用いたX線小角散

Table-1 液晶系の組成

非イオン界面活性剤 (EODE-20)	16.0wt%
油 (TGO)	60.0
グリセリン	16.8
水	7.2

(a)

(b)

Fig.-5 モデルメイク落としの皮膚残留量

(a) 界面活性剤の種類が異なる系 (b) EO 鎖長が異なる系

Fig.-6 EOD-20/TGO/水系の溶存状態におよぼすグリセリンの影響

Fig.-7 液晶系の外観

乱では、ピークが一つしか得られなかったが、油頂点と★印の点を結ぶ直線上の組成で、油濃度が 30wt% までの組成物の X 線散乱曲線には、2 次以上のピークがあった (Fig.-8)。ピークから得られた Bragg 間隔の比率が 1 : 1/2 : 1/3... であること、1 次ピークを (I-C)/C に対してプロットすると直線上にあることから★印の組成は、ラメラ液晶で有ることが証明された (Fig.-9)。これをクレンジング料として評価すると、この液晶系は汚れをすばやく溶かし出すと同時に、粘性が著しく低下しマッサージ性が向上するという特性を有することがわかった。そして水による洗い流し時には、汚れを溶解した油を乳化分散して皮膚から容易に除去できることが明らかとなった。

Fig.-8 ゲル状相のX線小角散乱パターン

Fig.-9 油含量の変化にともなうゲル状相の Bragg 間隔の変化

3.3 液晶型メイク落としのクレンジング機構と特性

Fig.-10 にいくつかの異なる条件の界面活性剤を用いた系のクレンジング力と洗い流し過程で生成する乳化粒子の粒子径を比較した。クレンジング力は、洗い流し時に生成する乳化粒子の粒子径に依存しており、液晶型ク

レンジング料だけがサブミクロンオーダーの微細な粒子を生成させ、汚れをほぼ完全に除去した。Fig.-11 にモデル汚れに対する液晶型クレンジング料と通常の O/W 型クレンジングクリームのクレンジング過程を写真で比較した。マークを付けた方が液晶型クレンジング料を適用した部位である。どちらも十分に汚れを溶解、分散しているが、液晶型クレンジング料はシャワーの水だけで洗い流した場合でもほぼ完全に汚れを除去できている。

液晶型クレンジング料のクレンジング機構を Fig.-12 の相平衡図を用いて“溶存状態の変化”という観点から

Fig.-10 洗い流し時に生成するエマルジョンの粒子径とクレンジング効果

Fig.-11 クレンジング過程の状態

左：液晶型メイク落とし 右：O/W クレンジングクリーム

考察した。マッサージ中およびウォッシュオフ過程における状態変化を示すために、相図中の一つの頂点を水とし

ている。Table-1 のクレンジング料の組成は★印の点であり、ラメラ液晶相 (D_2 相) 中に位置する。実際、皮膚

Fig.-12 クレンジング過程における溶存状態の変化

に適用した場合、メイクアップ化粧料の油が存在するため、組成は若干油頂点方向へ移行する。たとえば、ファンデーションの場合、顔に通常 0.1~0.4 g 適用されるが、そのすべてが油成分であると仮定しても、クレンジング料を 1g 適用すれば組成は相平衡図中の液晶領域の中に存在する。

皮膚に適用後のマッサージ中に水分の蒸発にともない、組成は点線に沿って右方向へ変化する。液晶は、油、水に対して両連続性であるため²¹⁾油性の汚れに対する溶解性は良好であるが、水分蒸発により相転移が生じると構造性がなくなり、系の粘度が著しく低下して油の溶解効率は一層に高まる。液晶型クレンジング料の流動曲線は Fig.-13 に示すように、降伏値を持つ擬塑性流動性を持っていることがわかった。また、相転移が生じた後は、降伏値は消失して低粘度液体の挙動を示した。

Fig.-13 相転移によるレオロジー物性の変化

一方、ウォッシュオフ過程では、組成は点線沿って水頂点方向へ変化して行き、再び D_2 相となる。この領域では界面活性剤分子が並列上に並び、無限会合体を形成している。ちょうど親水性疎水性のバランスが釣り合った状態といえる¹⁸⁾。さらに水が加わるとグリセリンの影響（非イオン界面活性剤を疎水性にする）が弱まり、系は O/D_2 エマルジョンを経た後、 O/W エマルジョンとなる（Fig.-12-b）。この過程において界面活性剤分子は油／水界面に効率よく配列していること、油とD相間の界面張力は著しく小さいことから^{19),20)}、外部からわずかなエネルギーが供給されるだけで微細な乳化粒子が形成される。微細な乳化粒子は、ブラウン運動により拡散し、容易に水で洗い流される。一方、洗い流し時に液晶領域を経由しない系は比較的大きな液滴を生成させるため、合一をおこしやすく、洗い流すときに汚れを溶解・分散した油基剤が乳化しても、すぐに油膜となって皮膚にある

程度付着してしまうものと考えられる。

Fig.-14 は、液晶型クレンジング料にモデル汚れ中の油成分を加え、水で希釈したときに生成するエマルジョンの粒子径を示したものである。加えた油分量が多い系では液晶で無くなり生成するエマルジョンの粒径が急激に大きくなっていることがわかる。この結果と Fig.-10 の結果から、液晶型クレンジング料は油性の汚れに対して一定量以上の適用が必要であることがわかるが、前述のように顔全体で約 1g 適用すれば充分な性能を示す。

Fig.-14 洗い流し時に生成するエマルジョンの油添加による粒子径変化

液晶型クレンジング料を1ヶ月間使い続けた後、角質層表面の細胞を測定すると Fig.-3 のクレンジングクリームの洗い流し時と全く同様の結果を示し、皮膚に対する物理的なダメージが少ないことが明らかとなった。

4. 総括

分岐型非イオン界面活性剤と多価アルコールとのコンビネーションにより、多量の油を保持するラメラ型液晶系が形成される。これをクレンジング料として用いると汚れが素早く溶解、分散する。さらに水分蒸発により相転移が生じると系の構造性が消失してマッサージ性が向上する。

水による洗い流し過程では、ラメラ液晶相を経由して効率の良い乳化が行われるため、汚れを溶解した油が微細な乳化粒子となって皮膚上から容易に除去される。この液晶型クレンジング料を用いると、拭き取りによる物

理的負担を回避できるため、皮膚に対して極めてやさしいことが明らかとなった。

終わりに、本研究の機会を与えて下さり、発表を許可していただきました花王株式会社、中川弘美副社長に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 谷田泰男, 田上八郎, 小山内宰, 河合通雄, 皮膚科紀要, **84**, 647 (1989).
- 2) F.B. Rosevear, J. Am. Oil Chem. Soc., **31**, 628 (1954).
- 3) A. Saupe, A., J. Colloid Interface Sci., **58**, (1977).
- 4) V. Luzzati, "Biological Membranes", (D. Chapman, Ed.), p.71 (1968) Academic Press, London and New York.
- 5) K. Fontell, "Liquid Crystals and Plastic Crystals (Vol.2)" (G.W. Gray and P.A. Winsor, Eds.), p.80 (1974). Ellis Horwood.
- 6) K. Shinoda H. Arai, J. Phys. Chem., **68**, 3485 (1964).
- 7) K. Shinoda, S. Friberg, "Emulsion and Solubilization", p.12-53 (1986), John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 8) S. Friberg, Progr. Colloid Polymer Sci., **68**, 41 (1983).
- 9) H. Sagitani, J. Am. Oil Chem. Soc., **58**, 738 (1981).
- 10) 鈴木敏幸, 甲斐正信, 石田篤郎, 油化学, **34**, 938 (1985).
- 11) T. Suzuki, H. Takei, S. Yamazaki, J. Colloid Interface Sci., **129**, 491 (1989).
- 12) H. Tsutsumi, H. Nakayama, K. Shinoda, J. Am. Oil Chem. Soc., **55**, p.363 (1978).
- 13) K. Kenjo, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 685 (1966).
- 14) 塘 久夫, 日化, 1691 (1981).
- 15) L. Marszall and J. W. Van Valkenburg., J. Am. Oil Chem. Soc., **59**, 84 (1982).
- 16) 鷺谷広道, 池田由美子, 大郷保治, 油化学, **33**, 156 (1984).
- 17) K. Shinoda, B. Lindman, Langmuir, **3**, 135 (1987).
- 18) K. Shinoda, Progr. Colloid Polymer Sci., **68**, 1 (1983).
- 19) K. Shinoda, H. Saito, J. Colloid Interface Sci., **26**, 70 (1968).
- 20) H. Saito, K. Shinoda, J. Colloid Interface Sci., **32**, 647 (1970).

(第16回 IFSCC NY 大会発表論文)
(1991年7月17日受理)