(色材, 54 [10] 623-636. 1981)

化粧品エマルジョンの分散系について

鈴木 一成*

1. はじめに

化粧品の多くはエマルジョンの形態をとっている。油相と水相を任意の割合で W/O または O/W エマルジョンをつくるのが可能となったので、化粧品の使用目的や消費者ニーズに合わせて色々な化粧品がつけられている。化粧品は直接皮膚に使われるものであるから、構成成分はすべて安全性の確保されたものでなければいけないし、また、毎日使うものであるから感覚的にも気持ちよく使えることや、皮膚に対してうるおいやしっとりさなどの化粧品の効果が要求される。品種によってはファッション感覚まで要求されるので、他の産業に応用されるエマルジョンと異なるところが多い。そこで本稿では化粧品エマルジョンの分散系についてレオロジー的性質を中心に概説する。

2. 化粧品の分類とエマルジョン

化粧品エマルジョンの研究開発において、まず目的に合った機能をもたせるため色々な成分を組み合わせて処方設計するのであるが、たとえば、マッサージクリームであれば皮膚の上ですべりが良くなければいけないし、エマルジョンにおしろい粉末を分散させたファンデーションであれば、皮膚上に均一に広がり、おしろいが長時間皮膚上にむらなく付着していなくてはならない。だから化粧品技術者は、たえず試作品を繰り返し皮膚上に用いてたしかめ、さらに消費者の好みも調査して完成させなければならない。化粧品の分類を構成成分および形状別に大別し、これに大ざっぱなレオロジー的性質を付記すると表-1 のようになる¹⁾。

化粧品の処方設計にあたり経験と勘にたよることな

く、今まで化粧品エマルジョンについて蓄積された技術情報を整理し、物理化学的に評価するならば、商品開発の期間も短縮されるわけで、レオロジー的方法による評価も重要である。エマルジョンは一つの液体が他の液体中に分散し、その界面が界面活性剤の単分子膜によって安定化された二相系として伝統的に取扱われてきた。そして、乳液やクリームなどのエマルジョンのレオロジー的性質に影響を与える因子を Sherman²⁾ は次のように分類している。1. 分散相(液滴): (1) 容積濃度(ϕ), (2) 粘度(η_i), (3) 液滴の大きさ(直径 D) および粒度分布, (4) 化学構造, 2. 連続相: (1) 粘度(η_o), (2) 化学的諸性質, 3. 乳化剤: (1) 化学的諸性質と濃度, (2) 分散相および連続相に対する溶解度, (3) 乳化剤層の性質, (4) 電気粘性効果, (5) その他の添加物。またエマルジョンのレオロジー的性質はこれらの諸性質が単独で働くのではなく、いくつかが複合している。実用的な化粧品エマルジョンは非常に複雑で、古典的なエマルジョンの考え方では説明できない。現在では、エマルジョンは液滴と液晶またはその一方が液体中に分散した三相エマルジョンであると定義されるようになった^{3,4)}。

3. 化粧品エマルジョンの構成成分

化粧品エマルジョンの構成成分は、油性原料として、動植物性油脂ロウ、炭化水素、脂肪酸、高級アルコールおよび合成ロウ、水性原料として保湿剤(多価アルコール)、水溶性高分子物質(粘液質)、アルコールおよび水、その他香料および微量添加剤が用いられる。クリームや乳液に用いられる主な原料を表-2 に示す⁵⁾。化粧品エマルジョンのクリームや乳液は皮脂成分の補いと皮膚にうるおいを保つために用いられることから、エマルジョンの構成成分的にも分枝構造を有する油脂や保湿性を有するものが加えられる。また界面活性剤には、W/O または O/W 型エマルジョンをつくるために適切な HLB を得るのに親水性と親油性の非イオン性界面活性剤の選択

昭和 56.5.26 受理
Dispers Systems of Cosmetic Emulsion
Kazushige Suzuki

* (株)ノエビア研究所
大阪府柏原市門明町 1000 の 77 (〒582)

表-1 化粧品の分類とレオロジー

分 類	形 状	製 品	レ オ ロ ジ ー 的 性 質
油 性 製 品	液 状	ヘアオイル, ベビーオイル, 日ヤケオイル, 化粧用オイル	ニュートン粘性
	半固形状～固形状	ポマード, チック, 無水油性クリーム, 軟膏ベース, リップクリーム	塑性体; 油脂結晶の網目構造
水 性 製 品	液 状	化粧水, オーデコロン, 香水, ヘアローション	ニュートン粘性
	半固形状～固形状	ゼリー状クリーム, フェイシャルパック*1	非ニュートン粘性, 塑性体 *1流動→接着→固化→はく離
粉 末 製 品	粉 末 状	粉おしろい, タルカンパウダー	ビンガム流動, ダイラタンシー; 粉体の流れ, 摩擦と付着
油性+水性製品 (エマルジョン)	液 状	乳液, ヘアクリーム, クリームリンス	非ニュートン粘性, 擬塑性, 塑性的性質 チキソトロピー性多い; 分散液滴および構成成分による構造形成と破壊
	半固形状～固形状	クリーム	
油性+粉末製品	液 状	ネイルエナメル (粉末+有機溶媒)	チキソトロピー性; 流動と構造回復, 塗りやすさ, 沈降防止
	半固形状～固形状	口紅, 練紅, フェイスチック, アイブローペンシル	塑性的性質; ゲル構造, 離漿油脂のすべり
水性+粉末製品	液 状	水おしろい, カラミンローション	ビンガム流動; 静置状態で沈降, 振盪で再分散 チキソトロピー性ゲル; 塑性大, *2擬塑性流動
	半固形状～固形状	フェイシャルパック, ねりはみがき*2	
油性+水性+粉末製品 *3水分はほとんど含まぬ	液 状	リキッドファンデーション	塑性的性質; 分散粒子の足場構造形成
	半固形状～固形状	ファンデーションクリーム	
	固 形*3	パクト(固形おしろい), ケーキ, アイシャドー	粉体流動

表-2 クリームの油性, 水性原料

油 性	動植物系	固 形 状	ミツロウ, 木ロウ, カルナバロウ, キャンデリラロウ, カカオ脂, セチルアルコール (1-ヘキサデカノール), ステアarylアルコール (1-オクタデカノール), ステアリン酸など
		半固形状	ラノリンなど
		液 状	オリーブ油, ツバキ油, 綿実油, ヒマシ油, オレイルアルコール (9-オクタデセン-1-オール), オレイン酸, スクワランなど
	鉱 物 系	固 形 状	固形パラフィン, セレシン, マイクロクリスタリン, ワックスなど
		半固形状	ワセリンなど
		液 状	流動パラフィン, シリコンオイルなど
合 成 系		合成エステル油, 合成ポリエーテル油など	
水 性	保 湿 剤	グリセリン, プロピレングリコール, ソルビット, ポリエチレングリコールなど	
	粘 液 質	クインスシードゴム, トラガントゴム, アルギン酸ナトリウム, ベクチン, カルボキシメチルセルロースナトリウム, ポリビニルアルコールなど	
	ア ル コ ー ル	エチルアルコール, イソプロパノールなど	
	水		

組合せ, または非イオン性とアニオン性界面活性剤あるいは非イオン性とカチオン性界面活性剤の組合せによって用いられる。

4. W/O 型エマルジョンについて

液状～半固型状の W/O 型エマルジョンが化粧品として商品化されており, 液状のヘアークリーム, 半固型状のマッサージクリーム, コールドクリーム, クレンジングクリームや栄養クリームがある。この種のエマルジョンは一般に油相分 50～85%, 水相分 15～50% であるが, 水相分 65～75% でも安定な W/O 型エマルジョンが油ぎらないエモリエントクリームとして商品化されている。油相分にはパラフィン, マイクロクリスタリンワックス, 鯨ロウなどの固型油, ワセリン, ラノリンなどの半固型油, スクワラン, 流動パラフィン, 脂肪酸エステルなどの液状油が用いられる。界面活性剤にはセスキオレイン酸ソルビタン, モノオレイン酸グリセリン, ジオレイン酸グリセリンなどの HLB の低い非イオン性界面活性剤が用いられ, 安定化にステアリン酸アルミニウムやステアリン酸マグネシウムのような金属石けんが用いられる。70～80°C で油相に水相を加えて高速カクハン機でかきまぜ乳化したのち, 脱気して 35～40°C まで冷却して均質なバルク製品がつくられる。連続相が液状油と固型状油の混合物の場合に, 冷却時のカクハン条件と冷却速度がエマルジョンの粘稠性に影響するので, 所定の製造条件を設定する事が通例である。

5. W/O 型エマルジョンの粘稠性因子

W/O 型エマルジョンの粘度は粒子径や分散相容積濃度のみならず, 連続相となる分散媒の種類に影響されることが知られている^{6,7)}。図-1 は分散媒にシクロヘキサンとベンゼンを用い, 20 mM のセスキオレイン酸ソルビタンで乳化した W/O 型エマルジョンの相対粘度 η_{rel} とずり速度の関係である。分散相容積濃度, すなわち水の増加で粘度が高くなるが, また, 分散媒の種類によって影響することが流動曲線から見られる。この分散媒の影響を調べるため分散相容積分率が 0.05～0.06 のうすい W/O 型エマルジョンを用い, 色々なずり速度における分散状態を直接顕微鏡で観察された^{8,9)}。W/O 型エマルジョンではつねに液滴の凝集体形成が観察されたが, 応力がかかることによって凝集体が個々の単一な液滴粒子に再分散する程度は連続相となる油の種類によって異なる。分散媒がシクロヘキサン, *n*-ヘキサンやケロシンなどの飽和炭化水素では応力により容易に液滴が再分散するが, ベンゼン, *o*-キシレンやトルエンなどの芳香族炭化水素では 3,000⁻¹ sec 付近の高いずり速度でも液滴の凝集体がみられる。これらの事実は, W/O 型エマルジョンの処方設計において無視できない。また連続相そのもののゲル構造形成も W/O 型エマルジョンの粘稠性にいちじるしい影響を与える。

マッサージクリームでは皮膚上でよくすべるように, クレンジングクリームでは油汚れが溶けるように流動パラフィンやスクワランが油相の主体になるが, 半固型状にするためパラフィン, マイクロクリスタリンワックス

図-1 Arlacel 83 で安定化したシクロヘキサンとベンゼン系両エマルジョンの相対粘度
○, シクロヘキサン ●, ベンゼン

表-3 試料組成

A	分散媒	10wt% ポリエチレン ^{a)} /流動パラフィン ^{b)} (油成分A)
	乳化剤	2wt% Arlacel 83 ^{c)}
	分散相	純水 0~60wt%
B	分散媒	30wt% 固型パラフィン ^{d)} /流動パラフィン (油成分B)
	乳化剤	2wt% Arlacel 83
	分散相	純水 0~60wt%

a) AC® ポリエチレン, $\bar{M}=2,000$, mp=106°C, Allied Chemical Co., U.S.A. 製品
b) 松村石油製品
c) ソルビタンセスキオレート, Atlas Powder Co. U.S.A. 製品
d) MULTI-WAX® (マイクロクリスタリンワックス), $M=400$, mp=74°C, L. Sonneborn Sons, Inc. U.S.A. 製品

図-2 試料AとBのずり応力-ずり速度における分散相濃度の影響 (32°C)

●: 油成分, ○: 分散相 0 wt%, ⊕: 10 wt%
●: 20 wt%, ⊖: 30 wt%, ⊙: 40 wt%,
⊗: 50 wt%, ⊛: 60 wt%

やミツロウなどの固型油脂ロウが混合される。

鈴木ら¹⁰⁾は表-3に示した組成の試料について、定常流粘度の測定を行ない、試料組成および温度の影響を比較検討した。図-2は試料AとBの流動曲線で、32°Cにおける分散相(水)濃度を変化させた場合の結果であ

図-3 分散相濃度 20 wt% のクリームAとBのずり応力-ずり速度における温度の影響

○: 38°C, ●: 32°C, ⊙: 26°C, ⊖: 20°C
⊗: 14°C

図-4 塑性粘度 η_p の温度変化

○: 試料A, ●: 試料B, ...: 油成分, —: クリーム (分散相濃度 20 wt%) 図中の数字は ΔH_a kcal/mol

る。流動は塑性流動となり、分散相濃度の増加とともに塑性粘度および降伏値が増加した。図-3は分散相濃度20重量%の場合の流動曲線の温度依存性を示している。油相がAの場合(ポリエチレンの流動パラフィン溶液)とBの場合(マイクロクリスタリンワックスの流動パラフィン溶液)とではAに比べてBの方が温度依存性が非

常に大きかった。塑性粘度の温度変化が Andrade の式で表わせるものとして、図-4 に示すように、塑性粘度の対数と絶対温度の逆数から流動のみかけの活性化エネルギー (ΔH kcal/mol) を求めた。その結果、油相系(水を含まない油成分)とクリーム系の活性化エネルギーは、油相が同じならば同程度の値を示した。この結果から鈴木らは、このクリームの粘稠性は、ポリエチレンまたはマイクロクリスタリンワックスの流動パラフィン中における分散状態に依存すると推定した。また、室温付近で固まった状態のクリームを偏光顕微鏡で観察すると、ポリエチレン混合系では暗視野になるのに、マイクロクリスタリンワックス混合系では微細な光学異方性部分が散在していた。小松ら¹¹⁾は流動パラフィン-マイクロクリスタリンワックスなどの W/O 型エマルジョンについてクリープ測定と動的粘弾性測定から、このクリームの粘弾性挙動は流動パラフィン中に結晶化しているマイクロクリスタリンワックス粒子間の相互作用に支配され、分散相である水粒子はその相互作用を修飾する役割をしていると推察した。

6. W/O 型エマルジョンの安定化

W/O 型エマルジョンは皮膚の保湿性を維持する効果が高いのに、油性感が強すぎるためきらわれる傾向にある。ニベアクリーム(西ドイツ・バイヤスドルフ社)が W/O 型エマルジョンであるのに肌あれを防ぐクリームとしてポピュラーになったのも、水相分が 75% 近くあり W/O 型らしくないからであろう。W/O 型クリームで分散相である水を 75% 近くまで増した濃厚エマルジョン

は、さっぱりとした感触をつくりやすいが、エマルジョンの持続性を保つのに構成成分的な制限を受けている。

W/O 型エマルジョンの安定化について最近の特許を見ると、コハク酸の部分エステルマグネシウム塩とプロポキシ化脂肪アルコールを組合せるとナイトクリーム、ウォータープルーフメイクアップ、ヘアークリーム、ファンデーションクリームに使える安定な W/O 型クリームやローションがつくれる¹²⁾。ポリヒドロキシオレート(>3)に、大豆ステロールなどの植物ステロール類を組合せると安定な W/O 型クリームができる¹³⁾。また界面活性剤にモノオレイン酸グリセリンとジオレイン酸グリセリン、水相にマルチトールのごとき糖アルコールを用いると、液滴の持続性のよい W/O 型エマルジョンをつくることできる¹⁴⁾などがある。

熊野ら^{15-17)*}はアミノ酸ゲル乳化方法により、色々な水分量でも安定で感触のよい W/O 型エマルジョンを開発した。親油性界面活性剤は、アミノ酸またはそれらの塩の水溶液を混合していくと水にとけないゲルを形成する。図-5 は、モノオレイン酸グリセリンと 10% グリシン水溶液の組合せによって得られたゲルのレオロジー的性質を示したものである。このゲルを 70°C で油相に分散させ、次いでこの中に水相を加えて乳化すると高範囲に水を含んだ安定な W/O 型エマルジョンが得られる。安定性をアミノ酸を用いたものと用いないもので比較されているが、明らかにアミノ酸ゲル乳化方法がすぐれて

* 第 8 回 IFSCC ポストン大会最優秀受賞論文 (1976)

図-5 モノオレイン酸グリセリンと 10% グリシン水溶液の組合せによって得られたゲルのレオロジー的性質

(*) 混合比, (**) カードメーターによる硬度, (***) フェランテ・シェアリー社粘度計による上昇粘度

いることを示した。まず、ゲル形成に適切な界面活性剤は、1分中子中に3コ以上のOH基を含む多価アルコールの脂肪酸部分エステル製の液状の界面活性剤で、それは、モノオレ酸グリセリン、ジイソステアリン酸グリセリンやジオレイン酸ジグリセリンなどである。アミノ酸は特に水との溶解性の強いグリシン、L-セリン、L-グルタミン酸ナトリウム、アルギニン塩酸塩などが適している。また油成分としては流動パラフィン、スクワラン、マイクロクリスタリンワックスなどの非極性油が適しているが、脂肪酸トリグリセライドやエステルのような極性油はアミノ酸の安定化の効果を低下させ好ましくない。熊野らは、このW/O型エマルジョンの安定化機構について、アミノ酸の強い水和作用によって界面活性剤の水相への溶解を妨げ、水粒子のまわりに界面活性剤が濃厚に配向するような層状構造作用が、水粒子の合一をさまたげることをX線分析や電子顕微鏡写真から推定した。なぜアミノ酸が安定化に寄与するかについて図-6に示した界面活性剤とゲルの構造モデルから理解されるであろう。このようなアミノ酸ゲル乳化方法はO/W型エマルジョンのみならず、スチック状化粧料、ファンデーション等の化粧品基剤の調製に有効に活用できる。

7. O/W型エマルジョンについて

化粧品エマルジョンのほとんどはO/W型であるが、油相には流動パラフィンやスクワランなどの液状炭化水素を主体にしたものから、脂肪酸、脂肪酸エステルを主

体にしたものまであり、また油相量の幅も広く、形態も液状～半固型状までその種類に限りがない。一般に乳液ローション類、バニシングクリーム、中性クリームおよびコールドクリームに大別されている。乳液なら瓶を横にすると中味が流れ出し、指先や手の平に取って使えなくてはならないし、クリームは指先ですくい取り皮膚上にスムーズにのびることが要求され、バニシングクリームでは自然にすべりがなくなり、肌にしみこむような感触が要求されるが、コールドクリームやマッサージクリームではすべりが持続しなくてはならない。基本的なバニシングクリームは油相側にステアリン酸のような固型脂肪酸を用い、水相側にグリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコール、ソルビトールやポリエチレングリコールなどの多価アルコールと共に水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンや塩基性アミノ酸などのアルカリ剤が配合される。80～90℃に加温溶解した油相を同温度の水相に加え、混合と同時にけん化反応が進行して脂肪酸石けんを生成する反応乳化法がとられている。反応熱により90～100℃に温度が上昇するが、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムをアルカリ剤として使ったときは、20分近く加温を続けけん化反応を完結させるため、古典的なバニシングクリームの製造にたずさわった人たちはクリームをたくという表現をしていた。コールドクリームにおいても、65～70℃の温度でミツロウ中のセロチン酸とアルカリの反応によって生成するセロチン酸ナトリ

図-6 界面活性剤とゲルの構造モデル

- (1) 界面活性剤自身の層状構造 (2) 界面活性剤と水でつくられたゲル構造
(3) 界面活性剤とアミノ酸水溶液とでつくられたゲル構造

ウムを乳化剤とした製造方法が基本になっているが、製造条件の幅が非常に狭い。このような伝統的な手法も、自然志向の化粧品エマルジョンづくりのために見なおされている。しかし、多くは乳化剤に脂肪酸塩と非イオン性界面活性剤、あるいは非イオン性界面活性剤のみの組合せを用いてエマルジョンがつけられている。

O/W 型エマルジョンの調製方法は、70~80°C に加熱した水相に同温度の油相を高速カクハンしながら加えて乳化する方法が一般的である。油相に水相を少しずつ、または少量を加えたのち、残量の水相を加えたときに可溶化相もしくは W/O 型エマルジョンから O/W 型に転相させる転相乳化法も強力なカクハンなしに細かいエマルジョンが得られるので実施されている。この場合に、界面活性剤は油相側に加え、アルカリ剤を用いるときは水相側に加えるのが一般的である。この転相乳化法で、なぜ細かい均質なエマルジョンがつけられるのかといった乳化機構についても明らかにされてきた^{18,19)}。

8. バニシングクリーム

鈴木ら^{20,21)}は、商品としてのバニシングクリームの処方、製造工程をふまえて、これらを単純化した脂肪酸-脂肪酸石けん分散系についてレオロジー的解明を試みた。これはステアリン酸をステアリン酸ナトリウム、またはステアリン酸カリウムを用いて水相中に分散させた系で表-4にステアリン酸-石けん分散系の処方を例示する。ステアリン酸-ステアリン酸石けん分散系の内部構造は、石けん量、多価アルコールや脂肪酸の混合比（ステアリン酸：パルミチン酸）によって、また時間の経過によって変化する。図-7で脂肪酸石けんの種類と量を比較すると、いずれもヒステリシスループや上昇カーブに

図-7 K-クリームと Na-クリークのずり応力、ずり速度の関係

突起部分のごとき複雑な流動を示すが、分散相量すなわち石けん量の減少で小さくなっている。なにがこのクリームの網目構造形成に影響しているのかをクリープ測定によって考察された。図-8にステアリン酸石けん分散系のクリープ曲線を示す。粘弾性挙動を示すクリープコンプライアンスの曲線を模型で示すと、図-9のようになぜとも Voigt の4要素模型で表現できる。また全クリープコンプライアンス $J(t)$ は次式で表わされる。

$$J(t) = J_0 + J_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + t/\eta_N$$

ただし、 $J_0(=1/E_0)$ 、 $J_1(=1/E_1)$ はそれぞれ瞬間弾

表-4 ステアリン酸-石けん系処方例

組 成	ステアリン酸カリウム型クリームの試料 No. (K-クリーム)					ステアリン酸ナトリウム型クリームの試料 No. (Na-クリーム)				
	1	2	3	7	9	4	5	6	8	10
ステアリン酸*1	14.0	14.0	14.0	9.33	4.67	14.0	14.0	14.0	9.33	wt%
Atmul 84*2	1.0	1.0	1.0	0.67	0.33	1.0	1.0	1.0	0.67	4.67
グリセリン	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
10% KOH aq.	5.52	8.27	11.02	5.51	2.76	—	—	—	—	—
10% NaOH aq.	—	—	—	—	—	3.94	5.91	7.88	3.94	1.97
精 製 水	44.48	41.73	38.98	49.49	57.24	46.06	44.09	42.12	51.06	58.03
け ん 化 率	20	30	40	30	30	20	30	40	30	30
ϕ^3	0.15	0.15	0.15	0.1	0.05	0.15	0.15	0.15	0.1	0.15

*1 日本油脂(株) C₁₈=97%

*2 花王石鹸(株) 親油型モノステアリン酸グリセリン

*3 クリーム調製に用いたステアリン酸 (Atmul 84 を含む) の重量分率

図-8 ステアリン酸-石けん系のクリープ曲線
(a) 分散相重量分率 ϕ の異なる K-クリームと Na-クリーム (けん化率 30%) および市販バニシングクリーム
(b) 試料 No. 2 および No. 5 の経時変化

図-9 クリープ挙動に対する4要素模型

性および遅延弾性によるコンプライアンスで、 $\tau_1 (=J_1 \eta_1)$ は遅延時間、 $\eta_1 \eta_N$ はそれぞれ遅延弾性変形およびニュートン流動の粘性率である。クリープ挙動からみたエマルジョンの定常構造の研究 (シャーマン編, エマルジョンの科学²⁾) にクリープの解析法が詳述されているので参照されるとよい。図-8 の曲線から上式によって求めた各パラメタの値を表-5 に示す。測定した全コンプライアンスは系の処方構成や熟成時間によっていちじるしく変るが、各試料を通じて Voigt 単位の遅延時間 τ_1 の値にほとんど相違が見られなかった。Barry^{22,23)}の界面活性剤-高級アルコール-水系のゲルについての解釈によれば、 E_0 は網目構造の全体としての瞬間的な伸びに関係するものであり、Voigt 単位は、網目構造の結び目を構成している二次的な結合の破壊と再成に関係し、 η_N は Voigt 単位ののびたのちの分散系としての流動性に関係している。このことから、このクリームの網目構造の形成は、系中で二次結合の結び目を形成している脂肪酸石けんの結晶の数の違いによると推定された。これらのレオロジー的性質は、水中に脂肪酸の一部を可溶化した石けんミセルの網目構造の存在によると考えられるが、O/W 型エマルジョンの構造形成において分散相液滴よりも、このような液晶の存在が大きく影響する。

9. O/W 型エマルジョンにおける高級アルコールの役割

化粧品 O/W 型エマルジョンの処方構成で、0.5~2%程度のセタノールあるいはセトステアリアルアルコールを加えると粘稠性が増し、経時の安定性も向上することから繁用されている。表-6 に示す O/W 型クリームで流

表-5 ステアリン酸-石けん系の粘弾性パラメータ

Sample No.	ϕ	Ageing time (hr)	$E_0 \times 10^{-5}$ (dyne/cm ²)	$E_1 \times 10^{-5}$ (dyne/cm ²)	$\eta_1 \times 10^{-7}$ (poise)	τ_1 (sec)	$\eta_N \times 10^{-10}$ (poise)
2	0.15	1	2.50	0.935	5.64	603	3.00
2	0.15	24	2.50	0.746	3.25	436	3.65
2	0.15	168	1.67	0.560	2.28	407	2.21
2	0.15	720	0.67	0.330	1.00	303	1.08
5	0.15	1	4.17	1.780	5.86	329	3.42
5	0.15	24	3.58	1.900	7.94	418	7.79
5	0.15	168	4.17	1.410	6.53	463	6.55
5	0.15	720	5.00	1.000	5.65	565	10.38
7	0.10	168	1.43	0.402	2.49	620	2.14
8	0.10	168	1.25	0.570	2.35	412	5.95
9	0.05	168	0.0571	0.0297	0.560	1,890	0.439
10	0.05	168	0.714	0.297	1.34	451	0.663
Vanishing Cream		168	0.625	0.215	1.29	600	0.878

表-6 O/W 型 クリームの 組成

成 分	試 料 No.					
	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3
流動パラフィン ^a	10.0	9.0	8.0	29.0	28.0	27.0
マイクロクリスタリンワックス ^b	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0
Atmul 84 ^c	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Tween 60 ^d	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
セタノール	2.0	3.0	4.0	1.0	2.0	3.0
プロピレングコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
純 水	70.0	70.0	70.0	50.0	50.0	50.0

a Matsumura Oil Co., Ltd. Japan.

b Multi-Wax ®, $M=400$, $mp=74^{\circ}C$, L. Sonneborn Sons, Inc. U.S.A.

c Glyceryl monostearate, Kao-Atlas Co., Ltd. Japan.

d Polyoxyethylene sorbitan monostearate, Kao-Atlas Co., Ltd.

図-10 親水性クリーム (O/W 型クリーム) に対するせん断応力とせん断速度の関係 (32°C)
 — 下降曲線 - - - 上昇曲線

図-11 O/W 型エマルジョンに対する混合乳化剤濃度の影響

動曲線を比較すると、図-10 のように粘稠性が分散相である油の量の多少よりも少量のセタノールの増減によっていちじるしく影響されている²⁸⁾。

図-12 O/W 型エマルジョンのクリープにおける混合乳化剤濃度の影響

Barry ら^{22~25)}は高級アルコールを含む O/W 型エマルジョンが、なぜ半固形の粘稠性を示すかを調べた。図-11 は油相に流動パラフィンを用いた O/W 型エマルジョンで、ドデシル硫酸ナトリウムとセタノール (1:9) 混合乳化剤の濃度を変えたときの粘稠度変化を示したものである。濃度の増加とともに粘稠度は増加する。また、図-12 はクリープ測定から得られた Voigt 模型の二つの粘弾性パラメータの変化を示している。この場合は混合乳化剤濃度の増加でコンプライアンスは減少し、粘度は増加するが、ある濃度で急激な変化を示した。Barry らはこのアニオン界面活性剤のみならず、カチオン、非イオン性界面活性剤と高級アルコールとの複合体について O/W 型クリームの内部構造を考えた。すなわち、高級アルコール—界面活性剤—水からなる液晶が三次元的に

表-7 エマルジョン組成

	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9
セトステアリルアルコール	75	—	—	—	—	—	—	—	—
セタノール(COH)	—	75	67.5	52.5	45	37.5	22.5	7.5	—
ステアリルアルコール(SOH)	—	—	7.5	22.5	30	37.5	52.5	67.5	75
ワセリン	15	15	15	15	15	15	15	15	15
流動パラフィン	60	60	60	60	60	60	60	60	60
界面活性剤	25	25	25	25	25	25	25	25	25
精製水	350	350	350	350	350	350	350	350	350

発達し、液状油粒子がその三次元の網目構造の中に保たれている (self bodying action) と推定した。さらに福島ら^{27,28)}、山口ら²⁹⁾*は O/W 型クリーム of セタノールによる安定化機構について明らかにした。表-7 に示した組成の O/W 型クリームの経時による粘度変化は、セタノールとステアリルアルコールの混合比によって異なることを見出した。図-13 は 1 カ月後の試料の定常流粘度測定で得た粘度と降伏値の結果である。混合比が約 0.3~0.7 で粘度、降伏値とも高い値を示した。図-14 はセタノール-界面活性剤-水の 3 成分系エマルジョンにおいて、セタノールとステアリルアルコールの混合比を変えたときの融点と転移点の変化を示す。X 線回折の測定により、各領域は上の方から液体相、 α 相 (六方晶系)、 β または γ 相 (単斜晶系) と同定した。その結果、室温以下でもラメラ構造をとる α 相を形成すると安定で粘度低

図-13 脂肪アルコール混合比とエマルジョンの粘度および降伏値の関係 (経時 1 カ月, 25°C)

下が起こらない。それは純セタノールと純ステアリルアルコールより、セタノール約 60~70% とステアリルアルコール約 20~30% の混合物で実現されるが、抹香鯨から採った天然セタノールに相等することが判明した。

10. 三相エマルジョンと液晶

Friberg⁴⁾ はエマルジョン中の液晶について研究を続け、その重要性を論じている。市販されている化粧品エマルジョンの多くは、二相系でなく三相系であることを X 線回折や電子顕微鏡の観察により明らかにした。第三相である液晶はラメラ構造をとり、三相エマルジョンが油相、水相、界面活性剤分子の会合構造によって安定化されている。光学顕微鏡と X 線回折によって決定した液晶の構造を図-15 に示す。ラメラ構造の膜間距離は 1:1/2:1/4、ヘキサゴナル構造は 1:1/√2:1/√4、立方体構造は 1:1/√3/4:1/√3/8 を与えた。第三相にある界面活性剤の量はほんのわずかにすぎない。液状トリグ

図-14 エマルジョン中のセタノールとステアリルアルコール混合比の影響

FP: 凝固点, TP: 転移点

* 第 1 回 SCCJ 優秀論文賞受賞論文 (1981)

図-15 小角X線回折 (中) と偏光顕微鏡による光学パターン (右) はエマルジョンの中の液晶相の同定に有効である

A : ラメラ構造, B : 立方体構造, C : ヘキサゴナル構造

リセライド-卵黄レシチン-水の系では, 0.1% 程度のごく少量の乳化剤で液晶ができる。つまり液晶相の量は, 乳化剤の量に比例しない。液晶を得るのに必ずしも高濃度の界面活性剤を必要としないが, 界面活性剤の違いによって液晶のでき方に大きな開きがある。たとえば, ドデシル硫酸ナトリウムとドデシルアルコールを併用した場合, 4% の液晶を得るには 50% もの界面活性剤を必要とするが, 2% のレシチンでは 20% 液晶相を含むエマルジョンをつくるのが可能である。液滴のまわりを液晶相がとりまくことによって, 合一に関するファンデルワール力も低下することがわかっている³⁰⁾。液晶相は非常に粘性が高く油や水に対する界面張力も小さいが, 液滴を取りまく液晶相の層は液滴の合一に対する障壁として働き, さらに, 液晶相が連続相の中に半固体の網目構造をつくってエマルジョンの安定性に寄与していると推定した。この三相エマルジョンを応用すると油と水の比を自由に覚えて望ましい固さの乳液やクリームをつくるのが可能である。三相エマルジョンの概念が明らかになり, エマルジョンのレオロジー的性質と安定性の機構に深い理解が得られるようになった。

鈴木ら³⁰⁾はエマルジョン中に形成される液晶によるクリームの稠度がどのようなエマルジョンの組成と HLB 範囲で変化するかを調べた。界面活性剤としてモノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (20EO) (TWEEN 60) とモノオレイン酸グリセリン (ATMOS 300) で HLB を変化させ, セトステアリアルアルコール, 流動パ

図-16 O/W 型エマルジョン中の二次粒子形成条件

ラフィンと水からなる O/W 型エマルジョンについて検討された。図-16 に示すように一定の成分組成の範囲で乳化粒子の凝集体, すなわち二次粒子を形成することが, 粒子径分布や偏光顕微鏡により明らかにされた。二次粒子は図-17 に示すようにラメラ型液晶によって乳化粒子を閉じこめたモデルが考えられる。鈴木らはエマルジョン中の高級アルコールについて次のように推定した。①油相中に溶解, ②界面活性剤と共に油-水界面に配列, ③界面活性剤, 水と共に液晶形成, ④ β , γ 型の結晶として析出。

11. O/W 型エマルジョンの製造技術の動向

化粧品エマルジョンには通常 2~10% 程度の界面活性剤が使われているが, これはエマルジョンの液滴をとりまいて安定化するために使われる界面活性剤の理論量をはるかに越えたものである。この界面活性剤が皮膚刺激の間接的な原因になることを考えると, 安易に多用することはさけるべきではないか。Lin^{32,33)}* は, 界面活性剤油の組合せをうまく選べば, 界面活性剤を少なくしても安定な細かいエマルジョンのできることを可溶化技術の応用から見いだした。図-18 は 20% 流動パラフィン, 5% 界面活性剤, 75% 水からなるエマルジョンにおいて, 二種類の界面活性剤混合物の重量比を変えたときの可溶化量とエマルジョン液滴径の関係を示したものである。親油性界面活性剤にモノラウリン酸ソルビタン, 親水性界面活性剤にモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (20EO) を種々の比率で混合した油相に水を加えていくと, 親水性界面活性剤の重量比 0.45 で水の最大

* 第 10 回 IFSCC シドニー大会名誉賞受賞論文 (1981)

図-17 二次粒子のモデル

図-18 親水性、親油性界面活性剤混合比の影響

表-8 4つの異なった方法で調製した O/W 型エマルジョンの平均粒子径

調 製 方 法	平均粒子径 μ
油中にポリソルベート20, 油相←水相	12
水中にポリソルベート20, 油相←水相	60
油中にポリソルベート20, 水相←油相	100
水中にポリソルベート20, 水相←油相	400

可溶化点を示したが、それはエマルジョンの最良の粒子径と一致した。この傾向は他の油や界面活性剤の組合せでも同じような結果が得られている。最適な乳化方法についても種々検討されたが、表-8 にモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (20EO) (ポリソルベート 20) とモノラウリン酸ソルビタンの比を 1:1 とし、4つの異なった方法で調製された O/W 型エマルジョンの平均粒子径を示す。なお、油相は流動パラフィン 20% とし、全界面活性剤 5% のうち、親油性界面活性剤のみ油相に加えた。ポリソルベート 20 は油相もしくは水相に加え、油相あるいは水相は 40 ml/min の速度で添加された結果である。はじめに親油性界面活性剤と親水性界面活性剤を油相の方に加えておき、水相を油相に加える方法がもっとも細かいエマルジョンの粒子が得ら

図-19 親水性界面活性剤ポリソルベート量の影響

表-9 事前可溶性による乳化の影響

エマルジョン	最初に分散した水の量 (ml/100 g エマルジョン)	平均粒子径 μ
A	0	7.5
B	2	0.5~1
C	3	0.5~1
D	6	200

れている。図-19 はモノラウリン酸ソルビタンの量を 2.5% と一定にして、ポリソルベート 20 の量を 1.0~3.5% の範囲で変化させた場合の可溶性限界と粒子径である。ポリソルベートが 1.5% 以下では W/O に転相し、エマルジョンは不安定であった。ポリソルベート 1.75~2.5% の範囲のエマルジョンの粒子径は約 2 μ で比較的安定であったが、2.5% 以上になると急激に不安定になった。ここで水相の添加速度は 40 ml/min 一定とし、添加方法を変えて調製された。①A点から水を続けて加え乳化。②B点まで水を加えて可溶化し、残りの水を加える。③C点まで水を加えて可溶化し、残りの水を加える。④C点の2倍量D点まで水をあらかじめ加えて油-水を分散させたのち、残りの水を加えて調製した4つのエマルジョンの平均粒子径を比較すると表-9に示すようになる。注目すべきことは、BとCが非常に細かいことで、この可溶性法乳化のすぐれていることが理解されよう。このように、エマルジョンの調製方法によって生成するエマルジョンの粒子径に差異が生じる。Lin は低濃度界面活性剤によるエマルジョンの処方化の秘訣は最も効果的な界面活性剤の組合せを見つけることと、最も有利な条件下で乳化することであり、可溶性技術の有効性を主張している。

O/W 型エマルジョンをつくるのに水相を油相に少量添加し、更に水相を加えて連続相を油から水に反転させる方法が細かいエマルジョンづくりの経験的ノウハウとして以前から行なわれてきたが、この生成機構についても検討されている。鷺谷、竹ノ内^{34,35)}は一定のつくり方をすれば、誰がつくっても均質な細かいエマルジョンができるようにするため非イオン性界面活性剤で乳化した O/W 型エマルジョンの生成機構について明らかにした。そのために、非イオン性界面活性剤-流動パラフィン-水系の相平衡図から最適乳化法が検討された。図-20 は、モノステアリン酸ソルビタンとモノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (20EO) の混合界面活性剤 20% を含んだ流動パラフィン中に、水を添加していったときの溶解状態の変化である。O は油連続-相領域、LC は青色透明な液晶-相領域である。White gel 領域で液晶が白濁した等方性ゲル状になるが、このゲルに水を添加す

図-20 モノステアリン酸ソルビタとモノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (20EO) の混合界面活性剤 20% を含んだ流動パラフィン中に水を添加したときの溶解状態の変化
O: 油連続相 L.C.: 液晶相

ると O/W 型エマルジョンへ希釈されていく。液晶およびゲル構造は電子顕微鏡と X 線小角散乱によって決定されたが、ラメラ液晶では界面活性剤が並列に並んだ状態で、すべての油と水は界面活性剤連続相中に溶けている。さらに水が添加されて界面活性剤中油の O/D エマルジョンになると、油滴は界面活性剤から分離するが、そのとき吸着した界面活性剤を伴いエマルジョンは非常に細かいものとなる。O/D エマルジョン領域を通過させることにより液滴粒子を細くすることが可能となる。均質で細かい O/W 型エマルジョンをつくる方法として可溶性→ラメラ液晶→O/D エマルジョン→O/W 型エマルジョンのステップを踏むことが有効なことを示した。鷺谷らは、今まで作る人ごとに異なっていたエマルジョンの状態も、このような機構を理解することによりエマルジョンづくりに個人差のなくなることを示唆した。

O/W 型エマルジョンで乳液、ボディーローション、クリームリンスなどは内相となる油成分量が外相に比べてはるかに少ない。しかし、油成分が一般に液状油、半固型油および固型油の混合物によって構成されているから、乳化時にあらかじめ加温溶解しなくてはならない。混合油成分の融点や乳化条件による 60~80°C の範囲で加温し、同程度の水相と合わせて乳化するが、加温と冷却におけるエネルギーと時間損失は大きく、また大きな乳化設備を必要とする。そこであらかじめでき

表-10 非イオン性界面活性剤で乳化した W/O 型
エマルジョン

	wt%
流動パラフィン	10.0
ステアリルアルコール	3.6
セタノール	1.0
ポリオキシエチレンオレイルエーテル(5.5EO)	2.4
ポリオキシエチレンセチルエーテル(20EO)	3.0
精製水	80.0
	100.0

るだけ濃厚な O/W 型エマルジョンをつくり、あとで室温の水またはカルボキシビニルポリマーなどの高分子水溶液でうすめて製品化することが従来から各社のノウハウとして経験的に実施されていた。

Lin^{35,37)} は低エネルギー乳化技術として O/W 型エマルジョンをつくるのに内相に対して連続相となる外相を α 相と β 相に分割した。最初にできるだけ少量の β 相で乳化して濃いエマルジョンをつくり、これに種々の量の連続相となる α 相を加えるか、または逆の方法で添加してうすめると、ある条件で通常より細かいエマルジョンがつくれ、低エネルギー化をはかることのできることを明らかにした。また、エマルジョンの粒子径は β 相に対する α 相の重量比やうすめるときの温度も生成する粒子径の大きさに影響するが、非イオン性、アニオン性およびカチオン性界面活性剤を用いて 50~80°C の温度で検討された。表-10 に示した処方エマルジョンの低エネルギー乳化において、室温の α 相を 50~80°C の濃厚エマルジョンに加えてうすめるときは、 β 相に対する α 相の重量分率が 0.8 で、合わせる温度 80°C がもっとも細かいエマルジョンを生成したが、逆に、濃厚エマルジョンに α 相を加えてうすめるときは α 相の重量分率が 0.7 で 65~70°C がもっとも細かいエマルジョンを生成した。Lin は、ほとんどの化粧品エマルジョンは複雑な混合物であるからパイロットプラントで実験を繰返し、量産に移す前に最適な α 相量とうすめるときの濃厚エマルジョンの温度を決定すべきであると注意している。

おわりに

古くから化粧品分野におけるエマルジョンの研究が進められて来たが、化粧品エマルジョンの分散系が非常に複雑なため、理論的にも十分整理されてないところが多い。Friberg の液晶形成の概念以来、エマルジョンの内部構造が解明しやすくなってきた。化粧品エマルジョンは、安全性や品質安定性の他に化粧品の使用目的に合った機能性や官能性が必ず要求される。かたさ、のび、ね

ばさ、つきなど消費者から支持される官能を無視するとんでもない失敗商品になりかねない。本稿では限られた範囲の内容になったが、化粧品エマルジョンの分散系について実用面から最近の業績を含め概説した。化粧品エマルジョンに興味を持たれる方の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 最新化粧品科学, p.464, 化粧品科学研究会編 (1980)
- 2) P. Sherman, Ed.: "Emulsion Science" Academic Press: New York (1968) (邦訳) シャーマン編, 佐々木他訳: エマルジョンの科学 (1971) 朝倉書店
- 3) International Union of Pure and Applied Chemistry "Manual on Colloid and Science" Butterworth (1972) 4) S. Friberg: *J. Soc. Cosmetic Chem.*, 30, 309 (1979)
- 5) 最新化粧品科学, p.39, 化粧品科学研究会編 (1980) 6) 松本: 日化誌, 86, 324 (1965)
- 7) K. Suzuki et al.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2773 (1969)
- 8) K. Suzuki et al.: *Proc. 5th Intern. Congr. Rheology*, Vol.2, 339 (1970)
- 9) K. Suzuki et al.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 2037 (1971)
- 10) 鈴木, 松本, 渡辺, 小野: 工化誌, 72, 2454 (1969)
- 11) 小松, 福島: 日本レオロジー学会誌, 5, 101 (1976)
- 12) U. S. P., 3, 594, 409
- 13) U. S. P., 3, 926, 840
- 14) 特公開 53-148545
- 15) Y. Kumano et al.: *J. Soc. Cosmetic Chem.*, 28, 285 (1977)
- 16) 熊野, 中村, 田原, 太田: 粧技誌, 11, 43 (1977)
- 17) 特公開 49-120554
- 18) T. J. Lin et al.: 9th IFSCC Congress (1976)
- 19) 鷺谷, 竹ノ内: 油化学, 30, 38 (1981)
- 20) 鈴木, 左近, 渡辺: 材料, 22, 236 (1973)
- 21) 鈴木, 渡辺: 日本レオロジー学会誌, 2, 70 (1974)
- 22) B. W. Barry: *J. Colloid Sci.*, 38, 616 (1972)
- 23) B. W. Barry: *ibid.*, 38, 626 (1972)
- 24) B. W. Barry: *ibid.*, 28, 82 (1968)
- 25) B. W. Barry: *J. Colloid Interface Sci.*, 32, 551 (1970) 26) K. Suzuki and T. Watanabe: *J. Texture Studies*, 2, 431 (1971)
- 27) S. Fukushima et al.: *J. Colloid Interface Sci.*, 57, 201 (1976)
- 28) S. Fukushima et al.: *ibid.*, 59, 159 (1977)
- 29) 山口, 高橋, 春沢, 福島: 粧技誌, 12, 16 (1978)
- 30) S. Friberg: *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 614 (1976) 31) 鈴木, 塘, 河野, 石田: 第9回 SCCJ 研究討論会 (1980)
- 32) T. J. Lin, 栗原, 太田: 粧技誌, 11, 32 (1977)
- 33) T. J. Lin: フレグランスジャーナル, 36, 58 (1979)
- 34) 鷺谷, 竹ノ内: 油化学, 39, 20 (1981)
- 35) H. Sagitani and M. Takenouchi: 11th IFSCC Congress (1980)
- 36) T. J. Lin: *Cosmetics & Toiletries*, 95, 51 (1980)
- 37) T. J. Lin, et al.: 11th IFSCC Congress (1980)