

外 96-30

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

化粧品素材開発とその評価に関する研究

申 請 者

小 林 禮 次 郎

Reijiro Kobayashi

1996年 10月

化粧品は薬事法によりさまざまな制約がさだめられている一方、最近の消費者ニーズや市場変化の多様化などにより化粧品の品質は高機能化、高効能効果、有用性が望まれており、これらの品質を具現化するために新たな素材や剤型の出現および適正な評価法の開発が強く求められている。

化粧品素材として界面活性剤、高分子化合物、油剤、粉体、紫外線防御剤、香料、保湿剤、薬剤などが必要であり、またこれらを配合した化粧品の種類として基礎化粧品(スキントリートメント)、仕上げ用化粧品(メイクアップ化粧品)、頭髪用化粧品(洗浄、育毛、整髪、染髪)、ボデー用化粧品、芳香化粧品などがある。

化粧品の開発過程は皮膚の基礎的な形態、生理作用等の研究や化粧品の素材化研究などの基礎研究から始まる。ついでこれらの応用化研究、さらには製品化研究を経て、設計企画との適合性や使用性の研究および最終的な品質保証評価の後、市販される。本論文は其中で最近、技術的に注目研究分野とされている素剤開発および素材評価に関する研究の視点からの成果をまとめたものである。

本論文は全10章から構成されている。

第1章では化粧品の素材とその評価に関して、本論文の内容となる事項の従来の研究動向について概説し本研究の意義と背景を明らかにした。

第2章では化粧品の新規素材開発として多糖類分解酵素の探索及びこの酵素を利用したネオアガロピオースの製造と化粧品への保湿剤および美白剤の応用研究に関してまとめたものである。ヒト皮膚の恒常性維持には水分が深くかかわっていることが従来から知られており、また老化や紫外線からの色素産生が増加することが知られている。したがって保湿機構や色素産生機構をモデルにして化粧品を考えることが望ましく、実感できる保湿作用や美白作用の有する素材開発が期待されている。

本章では天然物にその素材を求めるべく、微生物のもつ独特の反応性に着目し検索した。その結果、寒天を分解し、選択的にヘテロ二糖であるネオアガロピオースを生産する細菌酵素を単離、精製することができた。さらに、このネオアガロピオースの吸湿性試験および美白効果試験を行なった結果、現在汎用されている保湿剤としてのヒアルロン酸やグリセリンと比較し、極めて高い保湿性を持つこと、コウジ酸やアルブチンなどの有用な美白剤と同様な美白効果をもつ成分であることを明らかにした。

第3章ではスキントリートメント化粧料に、乳化剤や可溶化剤として汎用されるポリオキシエチレン硬化ひまし油系非イオン界面活性剤(以下HCO)の溶存状態について言及したものである。界面活性剤は化粧品分野では乳化、可溶化、浸透、濡れおよび洗浄などの作用の応用化が図られている。とくにスキントリートメント化粧料で、油溶性または水溶性成分を製剤中に均一にするための重要な素材である。このため界面活性剤の溶存状態を研究することは製剤設計上でも極めて重要である。その中でHCOは多鎖型の活性剤で、通常の単鎖型ポリオキシエチレンアルキルエーテル型界面活性剤と異なった挙動がある。すなわち、親油基はトリグリセリドと類似

構造を持つため、それらと混合会合体を形成する可能性があり、油剤の極性によって異なる可溶化現象を示すことが予測される。

本章ではHCOによるW/O型マイクロエマルジョン形成に及ぼす油剤の極性の違いを、通常用いられるポリオキシエチレンアルキルエーテル型界面活性剤と比較検討した。その結果、HCOは化粧品に多用されるトリグリセリドを用いた系で通常の界面活性剤とは全く逆に水の可溶化量が著しく増大し、W/O型マイクロエマルジョンの領域拡大が認められた。

第4章では仕上げ用化粧品にとって必要となる素材の特性を引き出す開発事例としてセリサイトの特性評価とその薄片化に及ぼすチタニアゾルの添加効果について詳細に検討し、素材改質についてまとめたものである。すなわち、層状結晶構造を有する雲母はケイ酸塩鉱物の一種で化粧品には絹雲母としてこのセリサイトが使用されている。これらは皮膚への付着性や展延性、優れた光沢性、透明性や白色度が高いことなどが特徴である。これらの素材の内部構造は薄片層を形成しており、この構造特性が皮膚上でのすべり易さをしめす要因となっており化粧品の皮膚上での感触特性の点から必須の素材となっている。

本章ではあらかじめ異方性形状を持つタルクについて最適剥離粉碎条件を確定し、この技術を利用し化粧品原料としてのセリサイトに応用したものである。その結果、湿式ボール粉碎によるセリサイトの薄片化では走査型電子顕微鏡による断面観察からチタニアゾル添加が有効であり、この薄片化に及ぼすチタニアゾルの作用はセリサイトへの吸着に起因していることを明らかにした。これら薄片化技術の確立により皮膚上での展延性や透明性をより促進する素材を得ることができた。

第5章では仕上げ用化粧品の素材、とくにゲル化剤としてのシリコーン低粘度架橋体に関する研究をまとめたものである。すなわち、平均分子量の異なる2種類のメチルヒドロジェンポリシロキサンと平均分子量の異なる2種類のジビニルポリシロキサンを組み合わせ、さらには溶媒量(低粘度性シリコーンによる分散)を調節してシリコーンの低密度架橋体を合成した場合と、分子量の異なる組み合わせによる架橋体を合成した場合についてゲル化剤としての効果を粘度、降伏値、粘弾性率などと架橋構造を関連させ検討した。その結果、反応溶媒量の増加にしたがって、また生成オリゴシロキサン分子量が高くなるほどこれらの数値が上昇し、大きな網目構造の架橋体が生成されることを明らかにした。さらに、要求を満足する特定の硬度と被膜形成能を具有するための網目構造の最適値を見出すことができた。

第6章では化粧品の退色、変質などに関与する一重項酸素の測定法およびこれにより退色する色素の構造との関連についての研究をまとめたものである。従来から最も信頼性の高かったにもかかわらず実用化されるに到らなかった一重項酸素に特異的な1268nmの発光を直接検出する装置を開発し、レーザー光による励起光増感色素からの一重項酸素量を測定した。その結果、各種染料の一重項酸素量はレーザー量およびその濃度に関連して増加した。すなわち、使用色素のうちローズベンガ

ル、エリスロシン、フロキシシンB、エオシンYSに認められたがウラニンには認められなかった。また、これらの色素とアゾ色素、例えば、オレンジIIが共存することによりアゾ色素の脱色がみられ、この原因は一重項酸素によるものであることを明らかにした。さらに、これらの色素中のハロゲン元素の置換効果をみるため各種染料の紫外線照射による一重項酸素量を測定した結果、ハロゲン無置換色素よりもハロゲン置換色素の方が一重項酸素を発生する結果であった。これらの知見より一重項酸素を発生する物質を含有することは退色、変質などの要因にもなり得ることから今後の化粧品品質、安定性を考える上で重要な知見となった。

第7章では粉体評価としてのガスクロマトグラフィーによる顔料の表面改質の評価についての研究成果をのべたものである。化粧品、塗料などの顔料分散系では高い分散性と長期にわたる分散安定性を得る必要から表面エネルギーに代表される顔料表面の評価は不可欠である。従来から実施されている接触角の測定とは異なり新たな方法としてインバースガスクロマトグラフィー(IGC)法による評価を提案した。本方法は化粧品に使用される顔料のような微粒子に対しての試料の表面特性の評価に優れていることを明らかにした。すなわち、化粧品に用いる無機顔料である二酸化チタンに対して、ドデシルトリメトキシシランなどシランカップリング剤による表面改質に伴う表面自由エネルギーの変化を測定した。その結果、本IGC法が顔料の表面エネルギーの分散力成分と酸塩基相互作用の評価に有効であることが判明し、顔料と各化粧品に用いられる分散媒との親和性を測定することが可能となった。これにより顔料を配合した仕上げ化粧品の分散性と安定性の設計が容易となった。

第8章ではリポソーム製剤用素材であるリン脂質中のフォスファチジルコリンの過酸化変質や変臭、着色を防止する素材である水素添加フォスファチジルコリンの定量性について検討した。すなわち、移動相が水系でも使用可能なシリカゲルカラムを用いた高速液体クロマトグラフィーによりレシチン中の水素添加フォスファチジルコリン含量について新規で迅速な簡易分析法を確立し、本物質の分離、定量が可能となった。

第9章では化粧品剤型の一つであるエマルションの微細構造解析の評価法についてまとめたものである。すなわち、エマルションの微細構造をクライオマイクロームによる試料作製とクライオユニットを装備した電界放射型走査電子顕微鏡・FESEM観察を組み合わせるにより可能となった。それは試料作製にクライオマイクロームを用いることにより再現性よく平滑な凍結断面を得ることができ、さらにはFESEMにより微小なエマルション粒子の内部構造についても直接にしかも明瞭に観察できる方法を確立した。

第10章では前章までの著者の研究成果を総括した。