

# 化粧品と熱分析

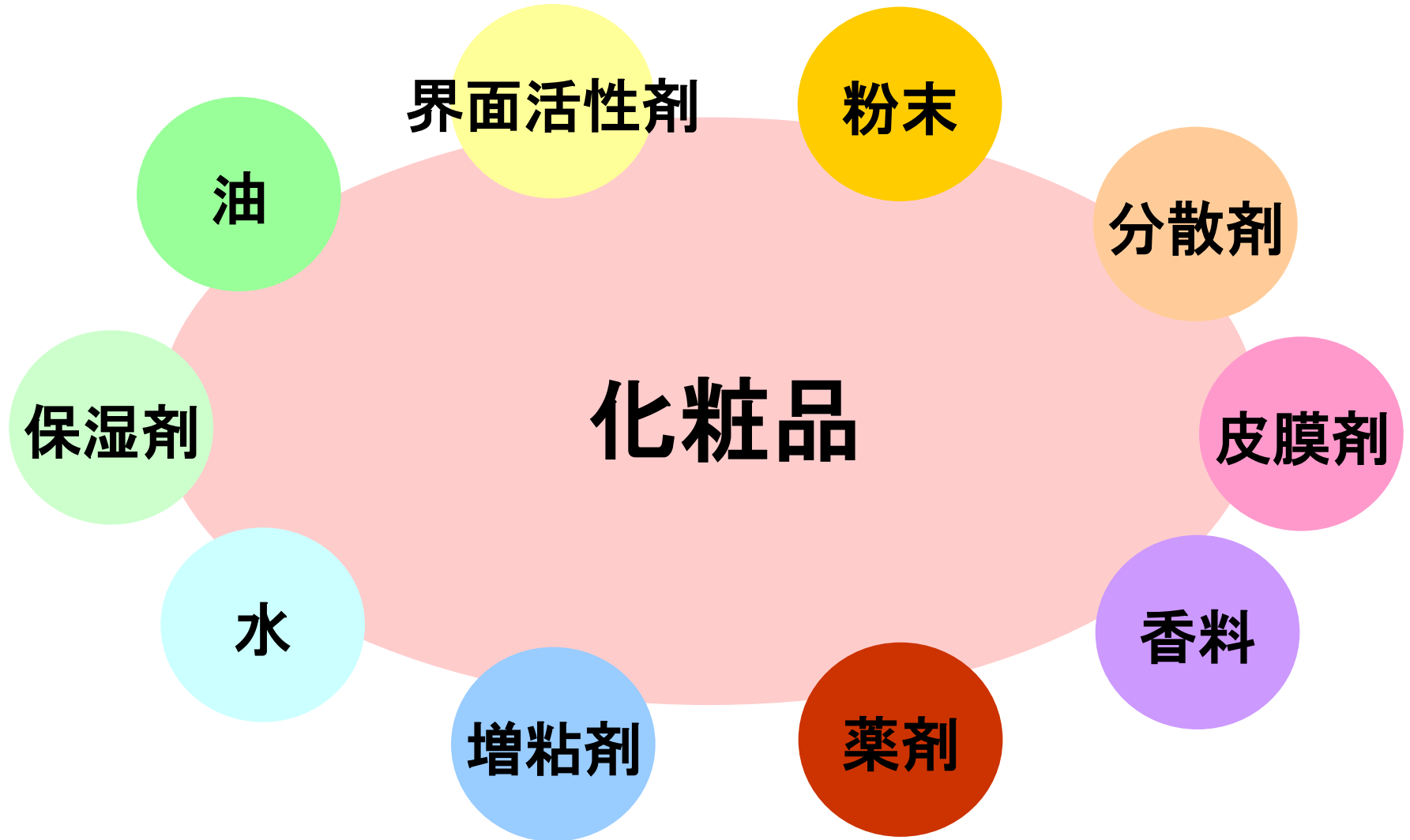
---

資生堂リサーチセンター  
岡本 亨

SPring-8 利用推進協議会 第8回ヘルスケア研究会  
2009年12月22日



# 化粧品の構成成分



# 化粧品の商品特性と製剤技術のポイント

- **さまざまな効果や機能**
  - 肌や毛髪に有効な成分
  - 美しく彩るための成分
  - 心地よい香り
- **使い心地や使い易さ**
  - 使い続けたい気持よさ、効果感
  - 塗布のしやすさ、扱いやすさ
- **安定性**
  - 3年以内に変質するもの・・・使用期限表示
- **安全性**
  - 化粧品は誰もが購入できる
  - 使用期間が長期にわたる

相溶しない  
多種多様な成分  
(油・水・粉末など)

均一に混合し  
心地よく使えるように  
製剤化

長期間にわたり  
安定に保つ

# 化粧品の製剤技術

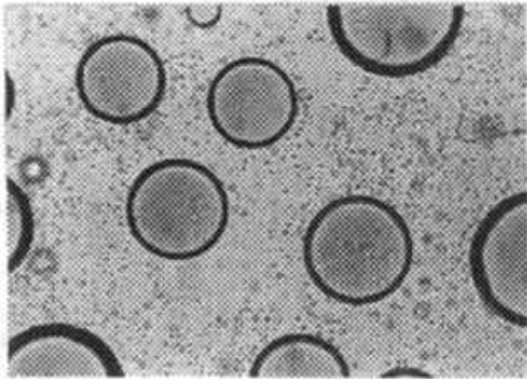
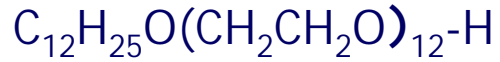
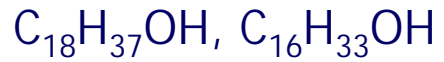
技術の分類	物理特性	応用されている商品
可溶化 (水に油を溶解)	ミセル形成	化粧水
乳化 (油と水の混合)	界面吸着膜の形成 界面張力の低下 界面のぬれ	クリーム・乳液 乳化型ファンデーション ヘアリンス
分散 (油または水に粉末を混合)		サンスクリーン メーキャップ化粧料
増粘・ゲル化 (粘性をコントロール)	水溶性高分子 オイルワックス複合体 分子集合体の形成 (ネットワーク構造)	クリーム・乳液 ヘアリンス メーキャップ化粧料

# 化粧品の品質保証

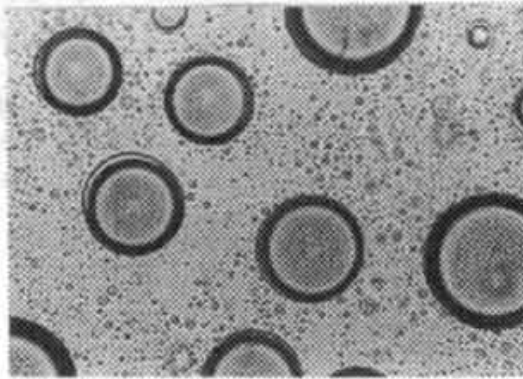
現象	乳化・分散安定性 (合一、凝集、 クリーミング)	分離・析出 (固/液、液/液相分離、 凝集)	分解・変質 (酸化、熱などによる分 解、加水分解、微生物)
	分離、凝集、濁度変化 (粘度・硬度変化)	異物感・不快感 粘度・硬度変化	変臭、変色、異物感
安定化の考え方		配合成分の溶液物性(溶解 度、他成分との相互作用)	酸化防止剤、キレート 剤
	界面活性剤の選択 (構造、HLB) 界面活性剤の会合体 生成 (界面強化、ゲル化) 連続相の増粘・ゲル化	<ul style="list-style-type: none"> <li>界面活性剤の溶液物性</li> <li>安定な会合体の選択</li> </ul>	加水分解の防止 (カプセル化、乳化処方 の最適化)
	微細分散・比重調整	<ul style="list-style-type: none"> <li>オイル/ワックス複合体の 物性</li> <li>高分子の溶液物性</li> </ul>	防腐剤

# O/Wクリーム生成プロセス

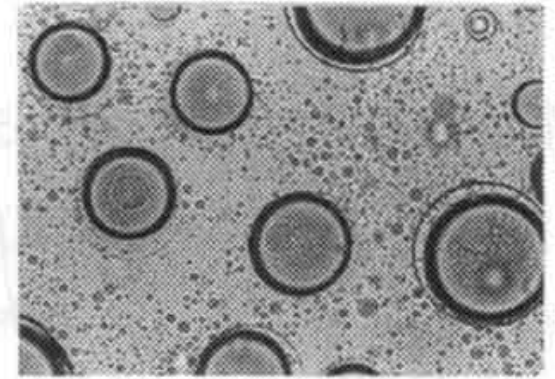
Hexaoctadecanol (3:2) /POE(12)ドデシルエーテル/水3成分系



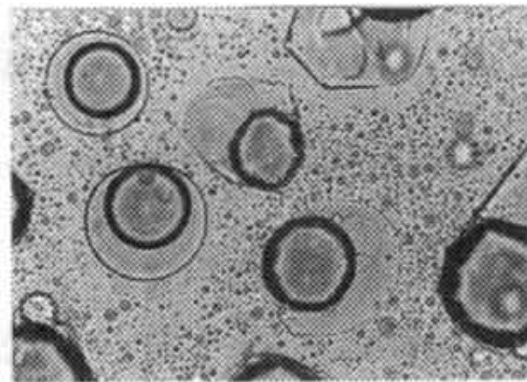
70°C



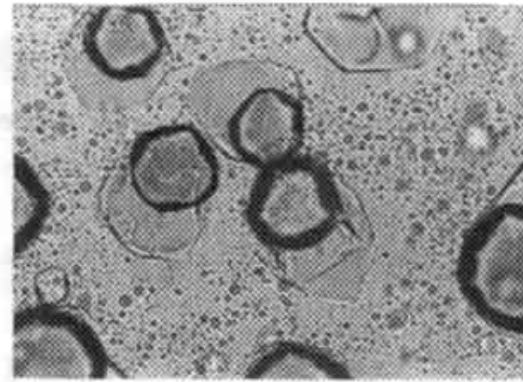
60°C



58°C



55°C

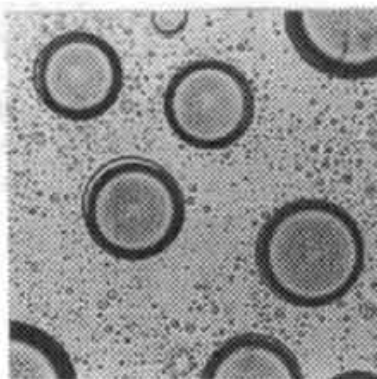
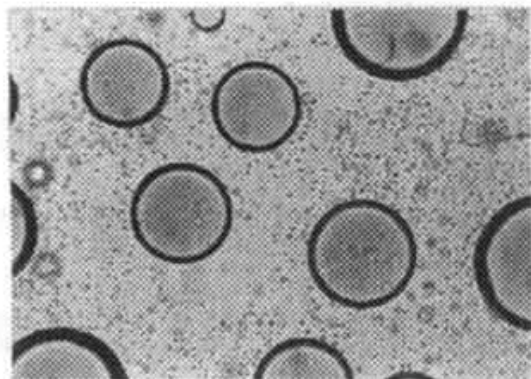
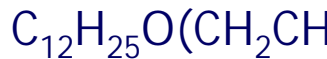
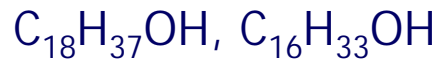


52°C

福島ら, 油化学, 29, 106-110(1980)

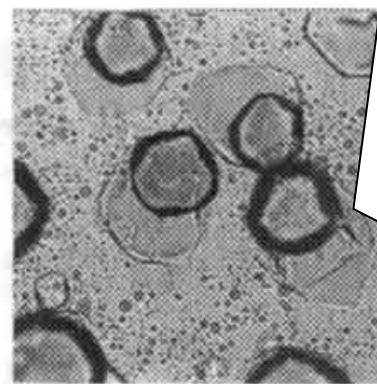
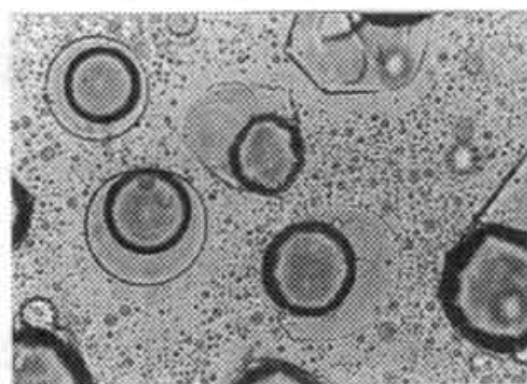
# O/Wクリーム生成プロセス

Hexaoctadecanol (3:2) /POE(12)ドデシルエーテル/水3成分系



70°C

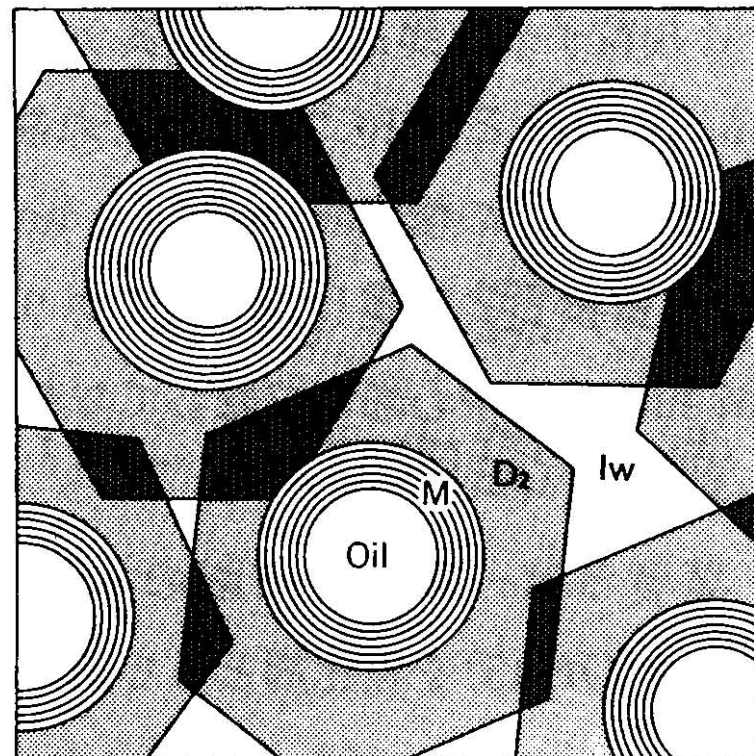
60°C



55°C

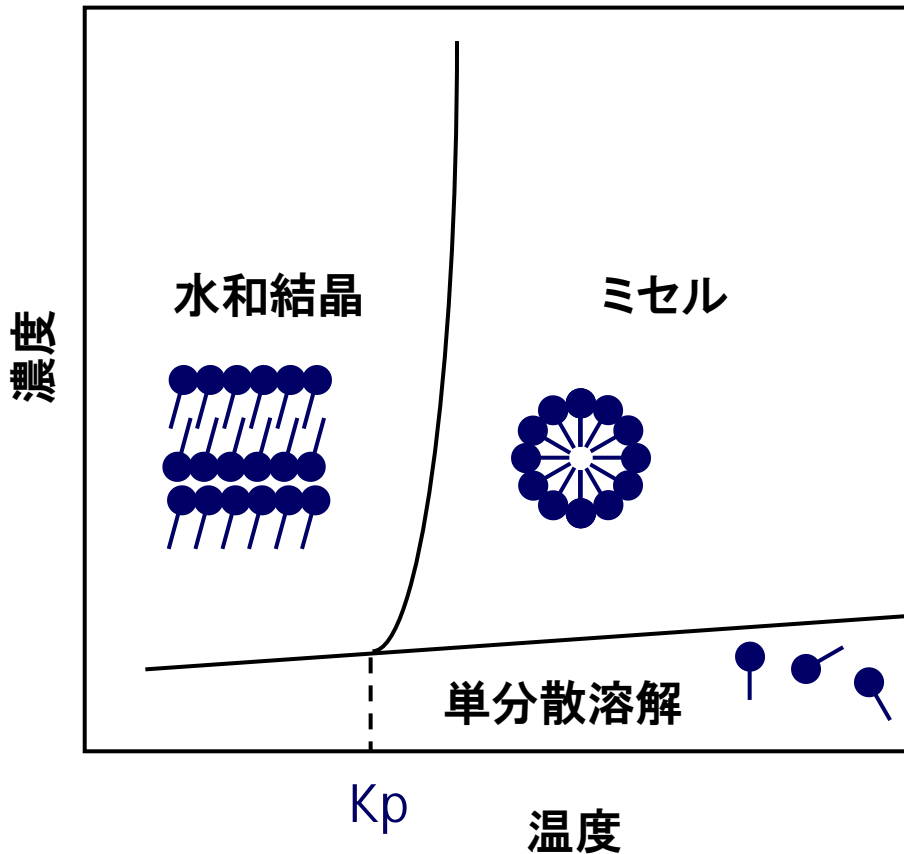
52°C

o/wクリームの内部構造

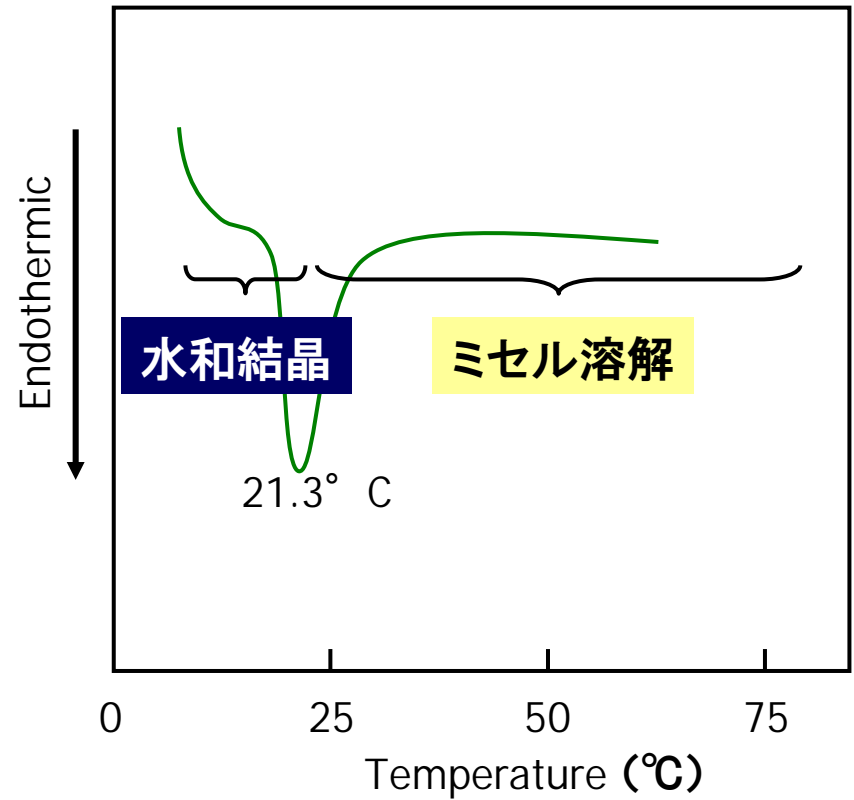


福島ら, 油化学, 29, 106-110(1980)

# 界面活性剤水溶液の熱分析



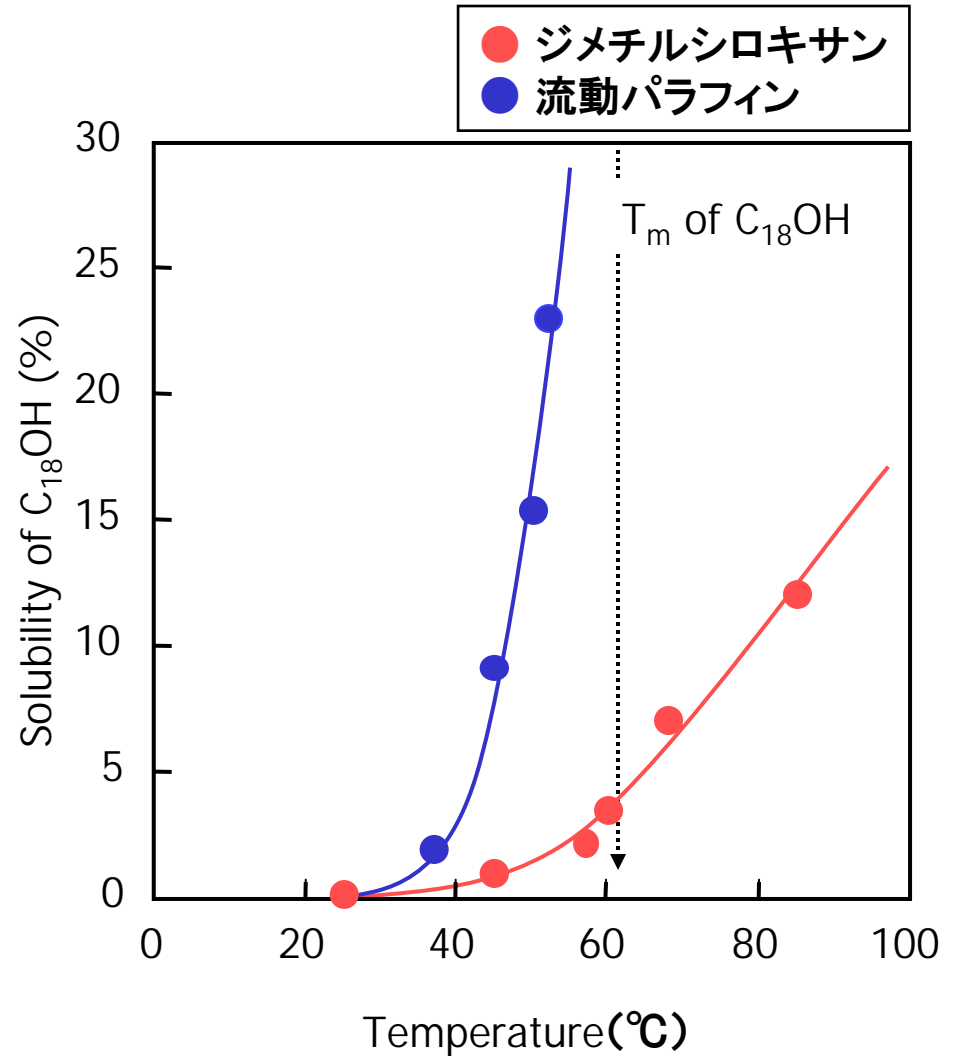
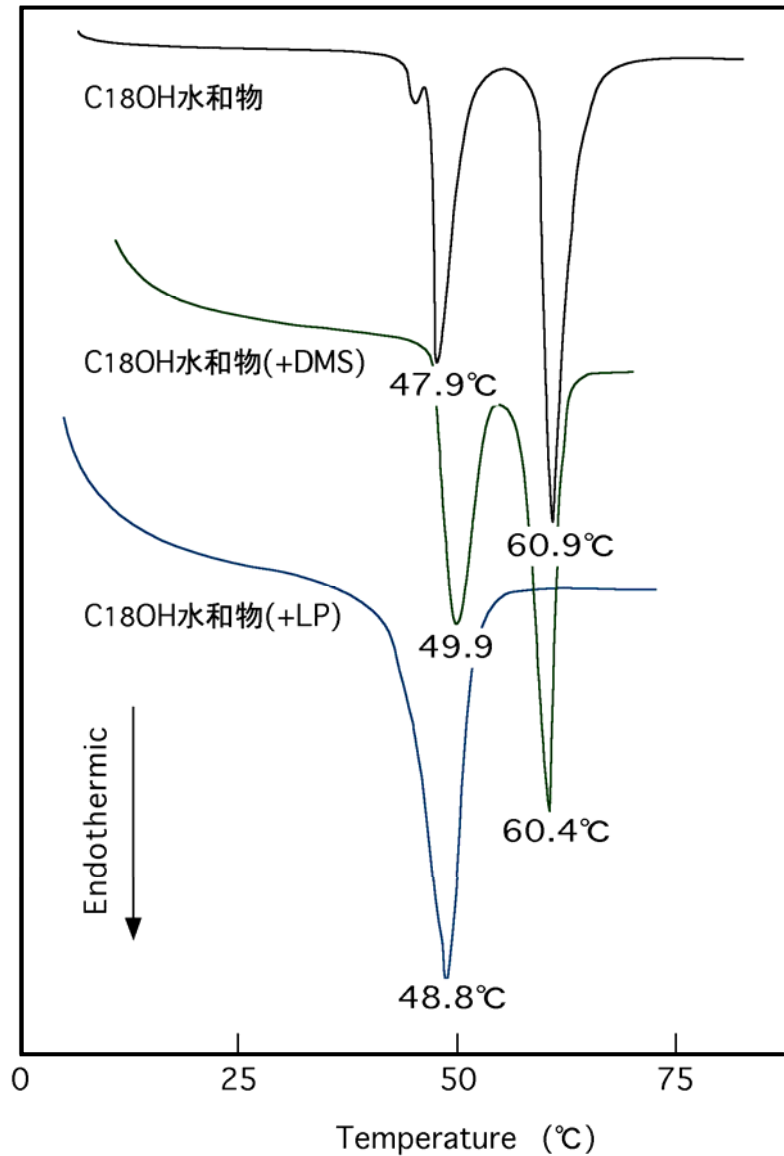
## STAC5%水溶液のDSCカーブ



K<sub>p</sub>:クラフト点=水和結晶の融点



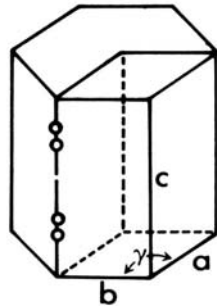
# 高級アルコールの熱分析



# 高級アルコールの物理的性質

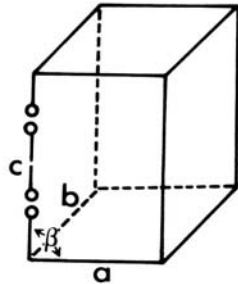
(A)  $\alpha$ -form

hexagonal  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ$   
 $\gamma = 120^\circ$



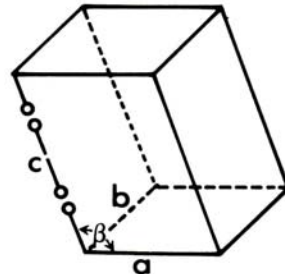
(B)  $\beta$ -form

monoclinic  
 $\cong$  orthorhombic  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$   
 $\beta \approx 91 \sim 92^\circ$

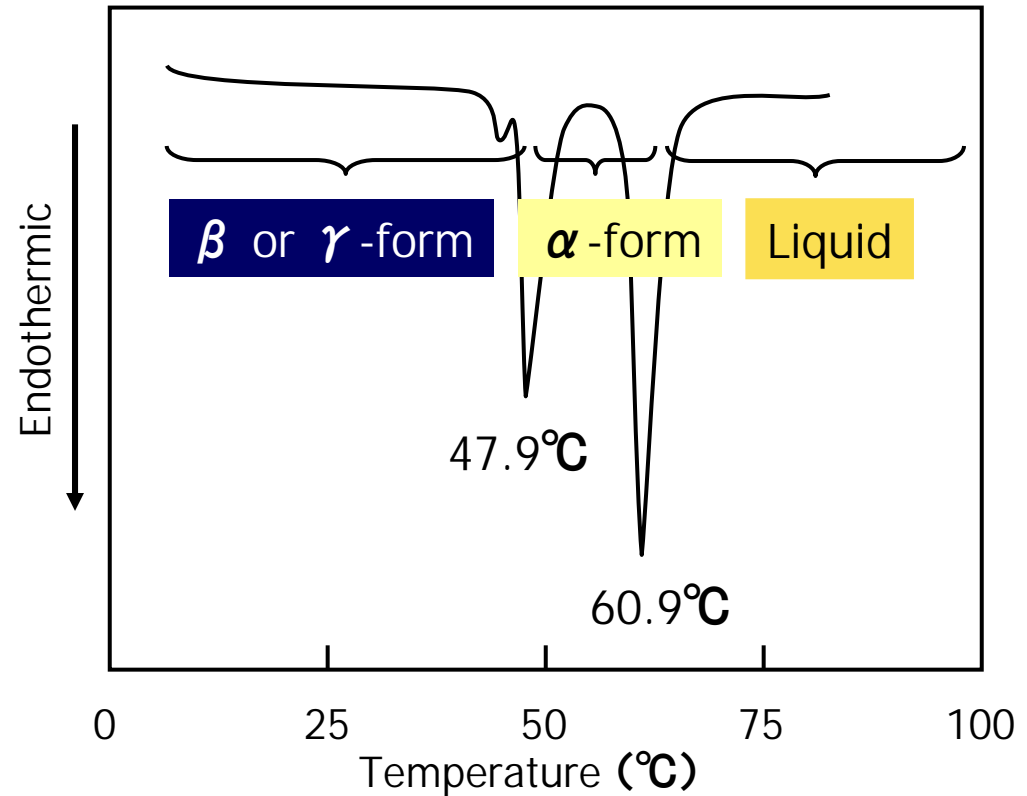


(C)  $\gamma$ -form

monoclinic  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$   
 $\beta \approx 122 \sim 123^\circ$



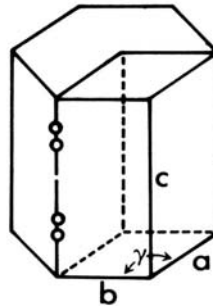
C18OH水和物のDSCカーブ



# 高級アルコールの物理的性質

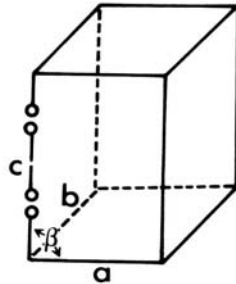
(A)  $\alpha$ -form

hexagonal  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ$   
 $\gamma = 120^\circ$



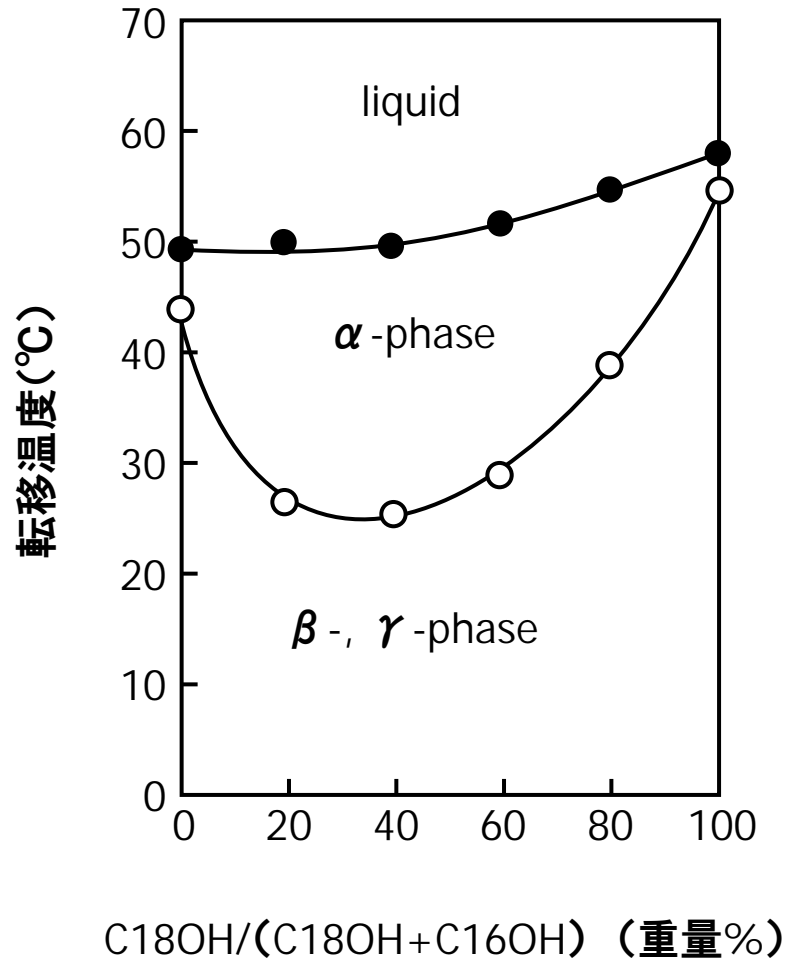
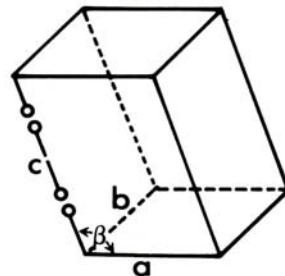
(B)  $\beta$ -form

monoclinic  
 $\cong$  orthorhombic  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$   
 $\beta \approx 91 \sim 92^\circ$



(C)  $\gamma$ -form

monoclinic  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$   
 $\beta \approx 122 \sim 123^\circ$

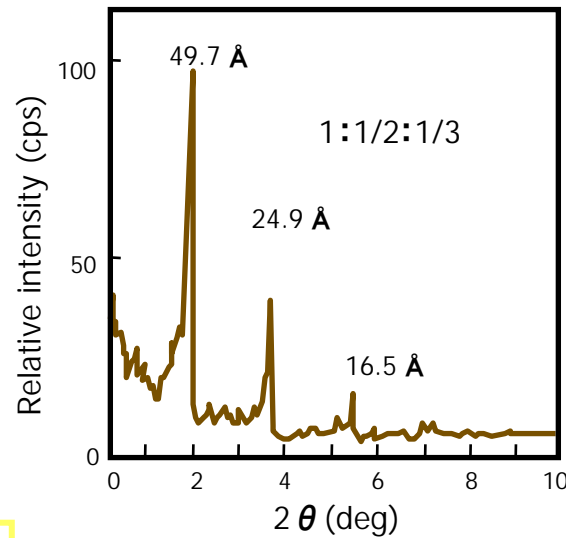
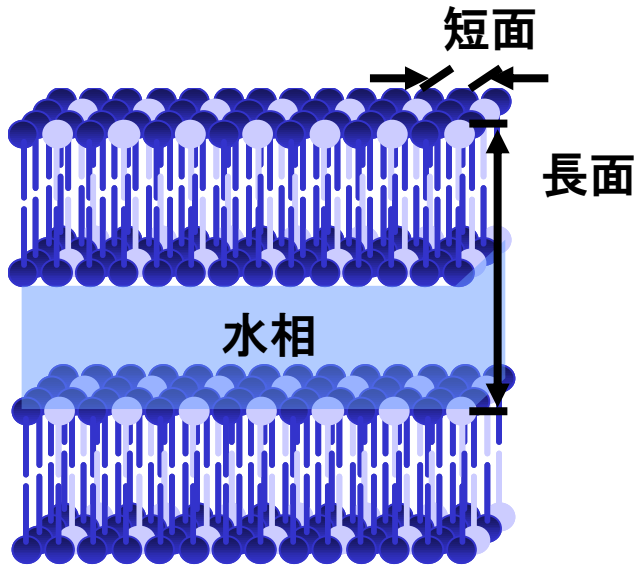


# $\alpha$ ゲルの物性 – ラメラ液晶と $\alpha$ ゲルの相違点–

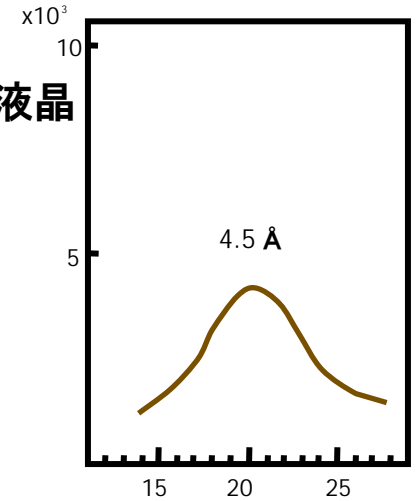
## 小角X線

(SAXS: Small Angle X-ray Scattering)

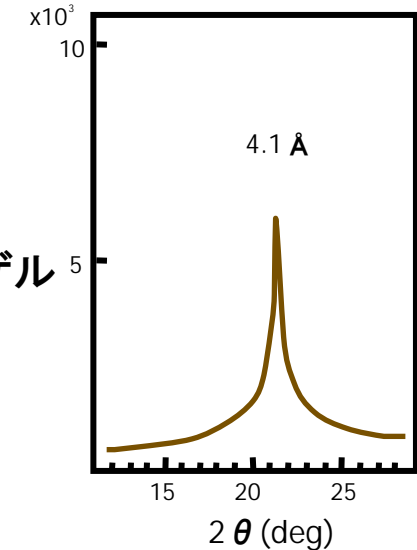
## 広角X線



ラメラ液晶



$\alpha$ ゲル



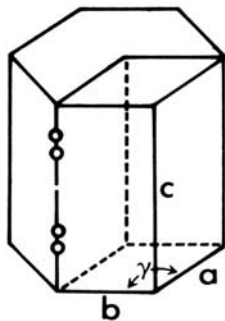
(A)  $\alpha$ -form

hexagonal

$$a = b \neq c$$

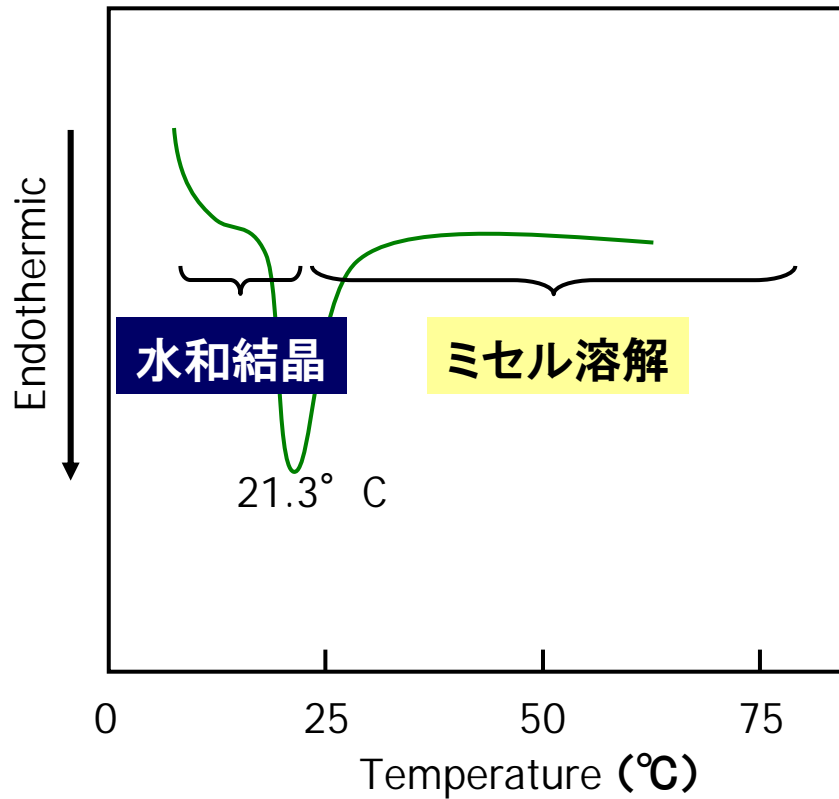
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

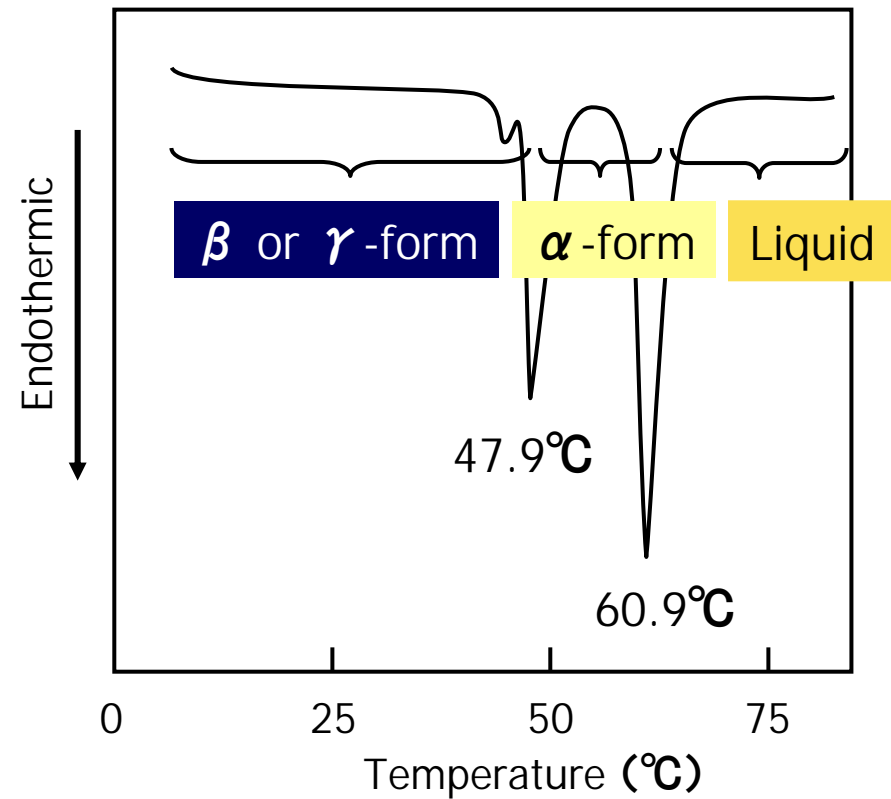


# $\alpha$ ゲル生成の意味

## STAC5%水溶液のDSCカーブ

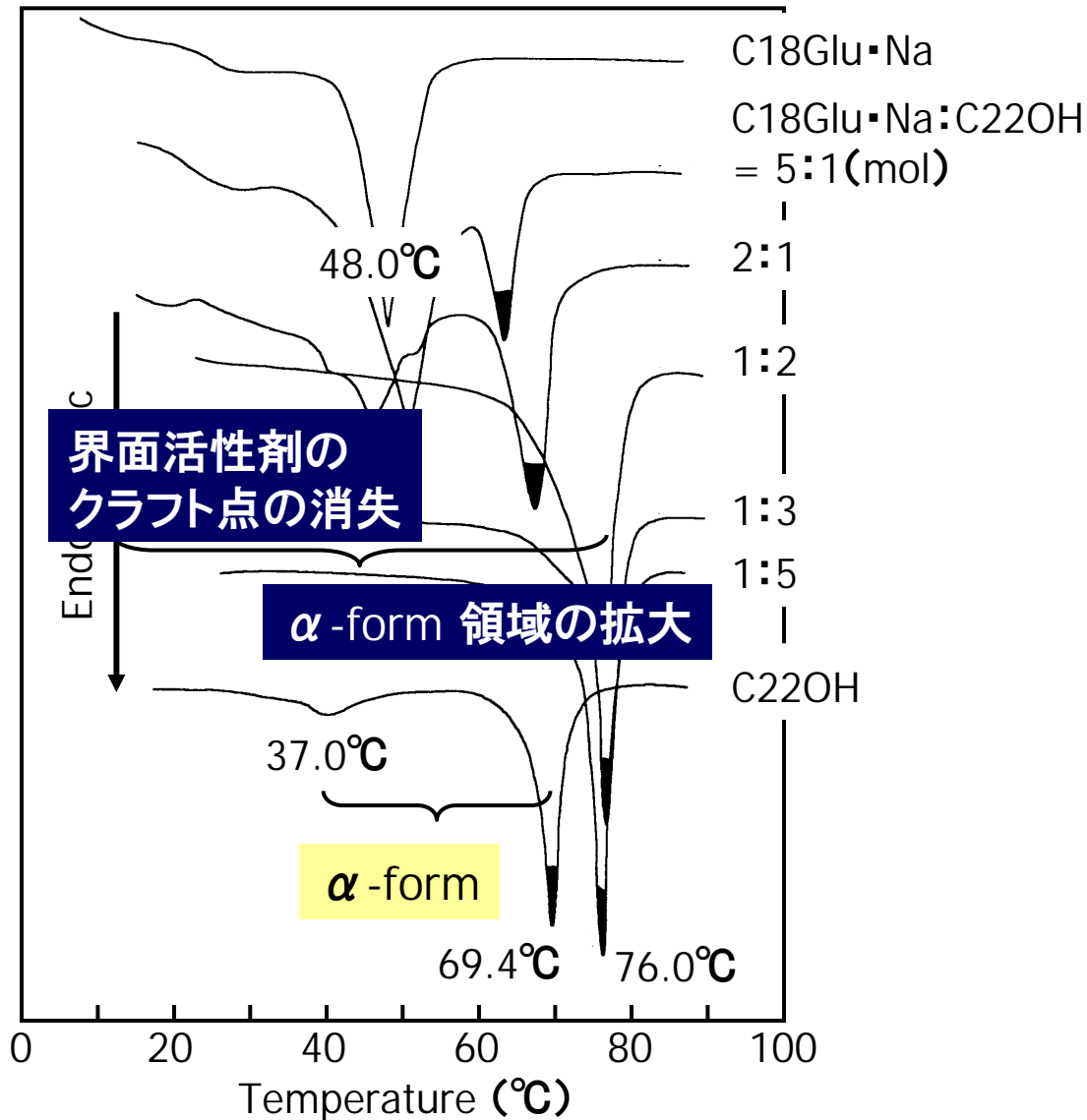


## C18OH水和物のDSCカーブ

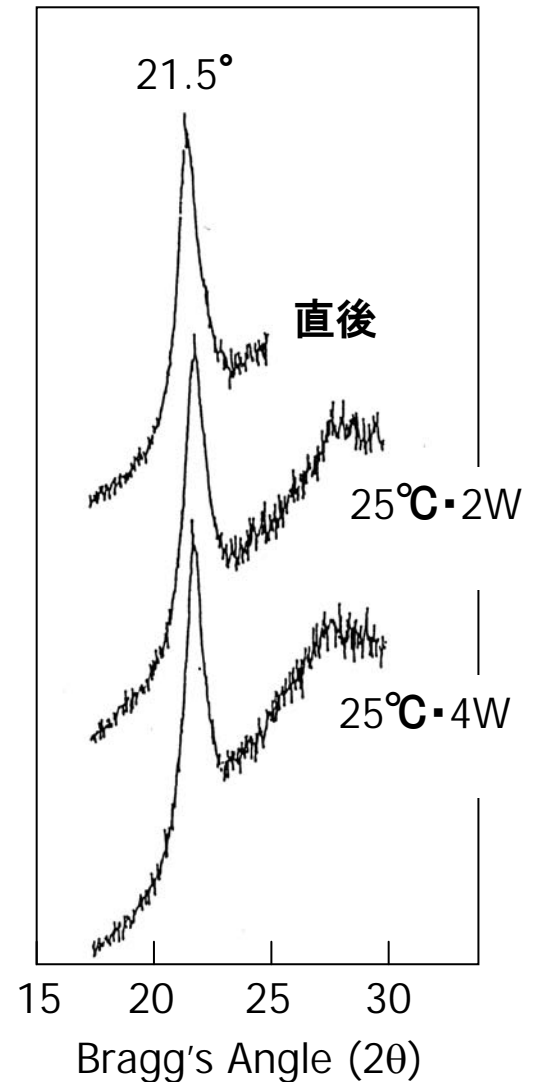


# $\alpha$ -ゲルの物性 (N-ステアロイル-L-グルタミン酸Na/ベヘニルアルコール/水系)

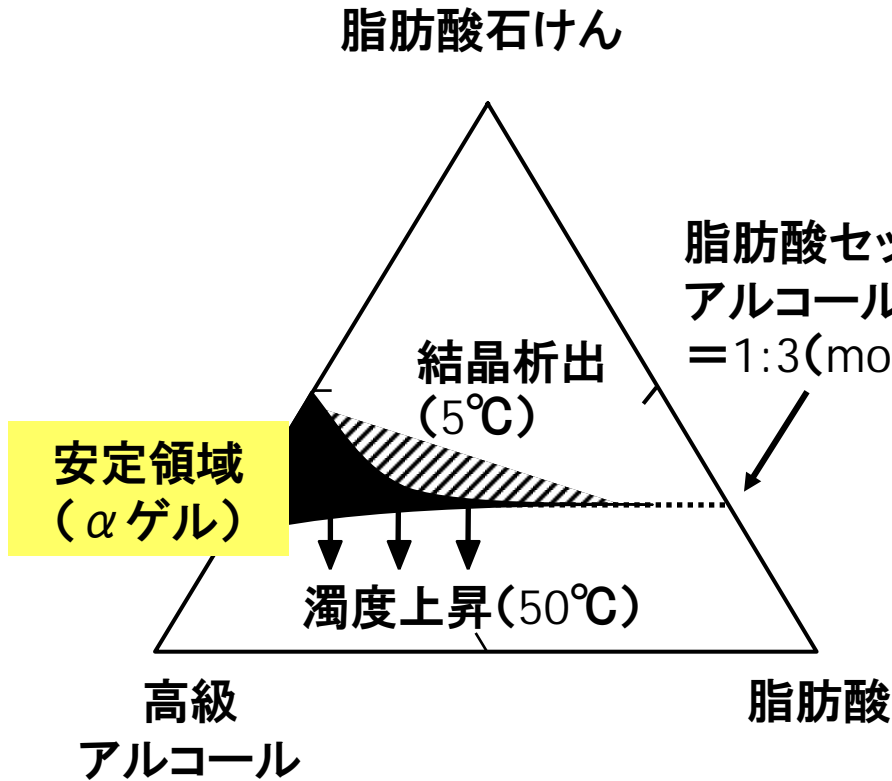
DSC測定(界面活性物質:10%)



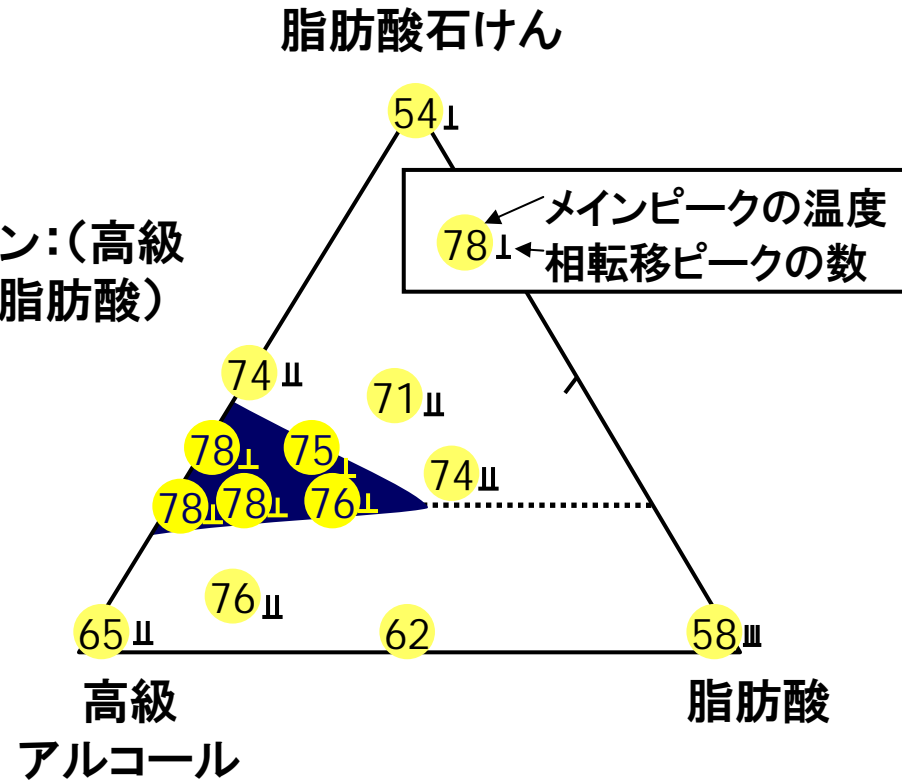
X線回折



# 脂肪酸石けん/脂肪酸/高級アルコール/水系の $\alpha$ ゲル

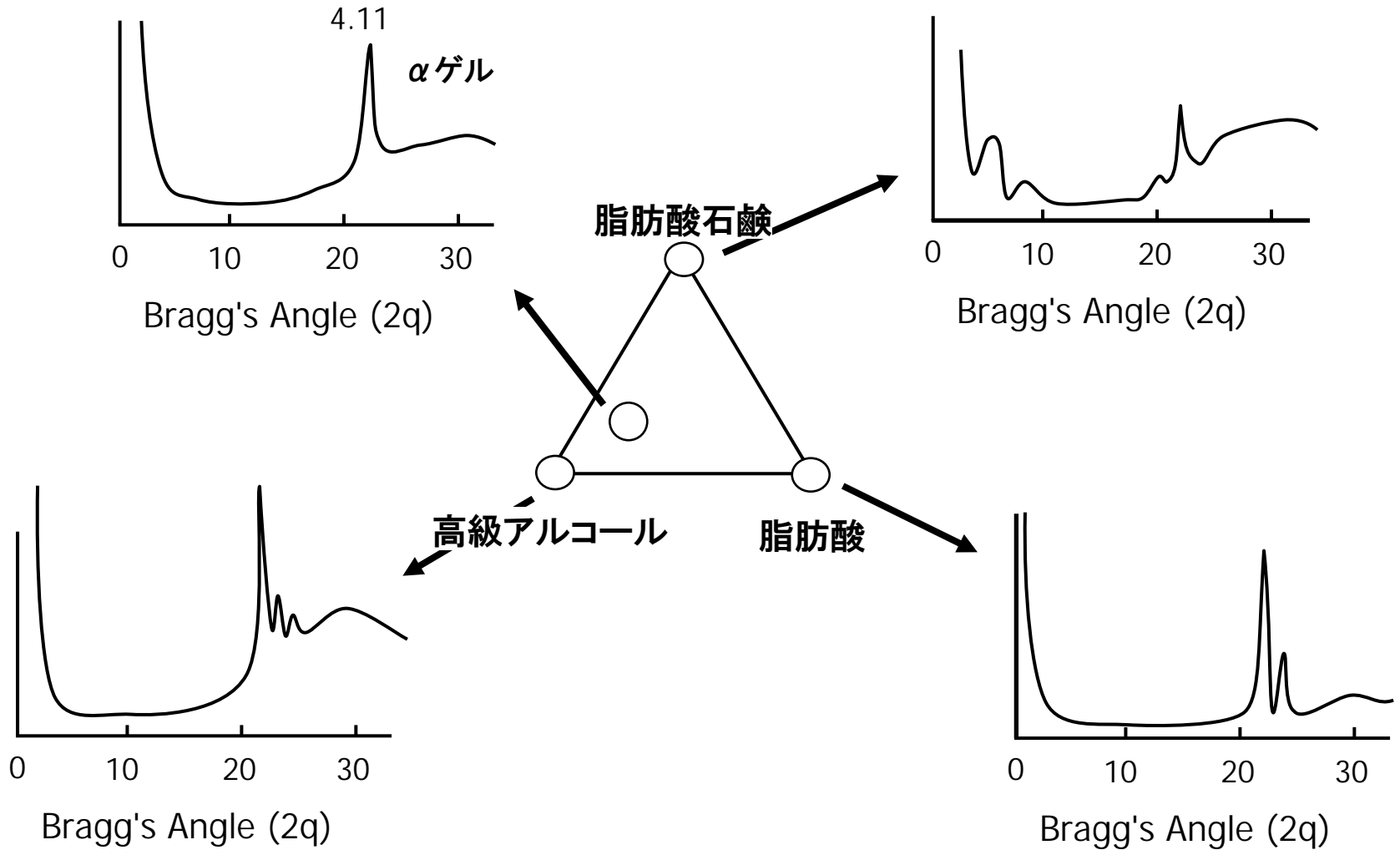


脂肪酸:  $C_{17}COOH$ 、 $C_{21}COOH$   
 高級アルコール:  $C_{18}OH$ 、 $C_{22}OH$



界面活性成分 5%  
 水 95%  
 (高圧ホモジナイザーで分散)

# 脂肪酸石鹼/脂肪酸/高級アルコール/水系のX線回折パターン





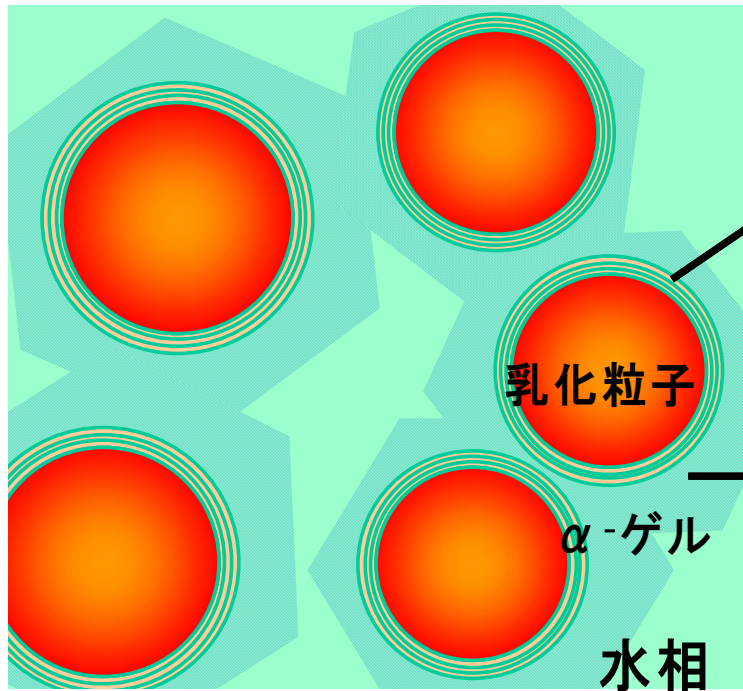


# $\alpha$ ゲルクリーム処方 の ナノエマルジョン

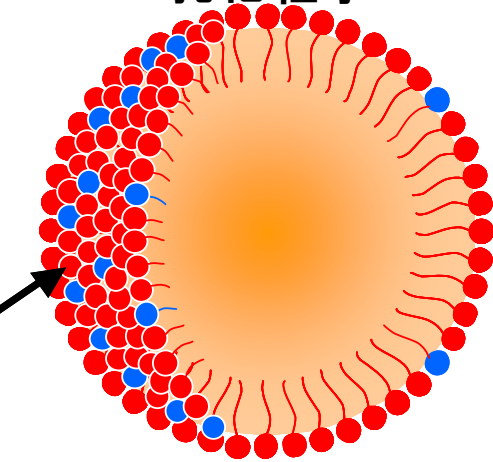
---

# O/Wクリーム

-  : 界面活性剤
-  : 高級アルコール

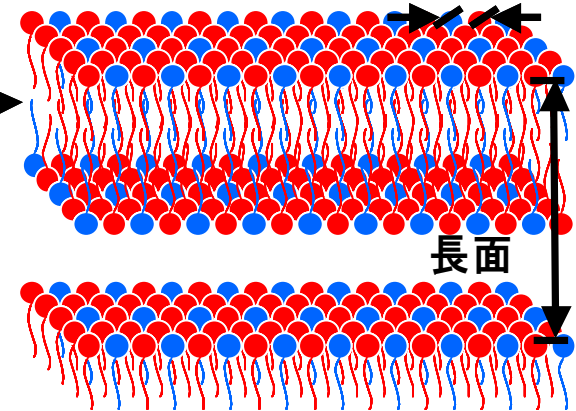


乳化粒子



$\alpha$ -ゲル

短面

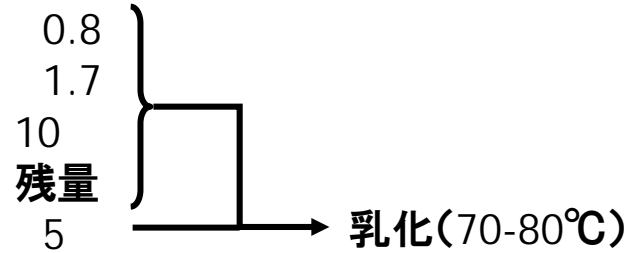


# αゲル クリーム処方によるナノエマルジョン

	a	b	c
乳化粒子径	1~10 μm	120nm	30nm
粘度	1020mPa·s クリーム状	18mPa·s 低粘度液状	10mPa·s 低粘度液状
調製条件	ホモミキサー	高圧ホモジナイザー	高圧ホモジナイザー (水溶性溶媒高濃度)

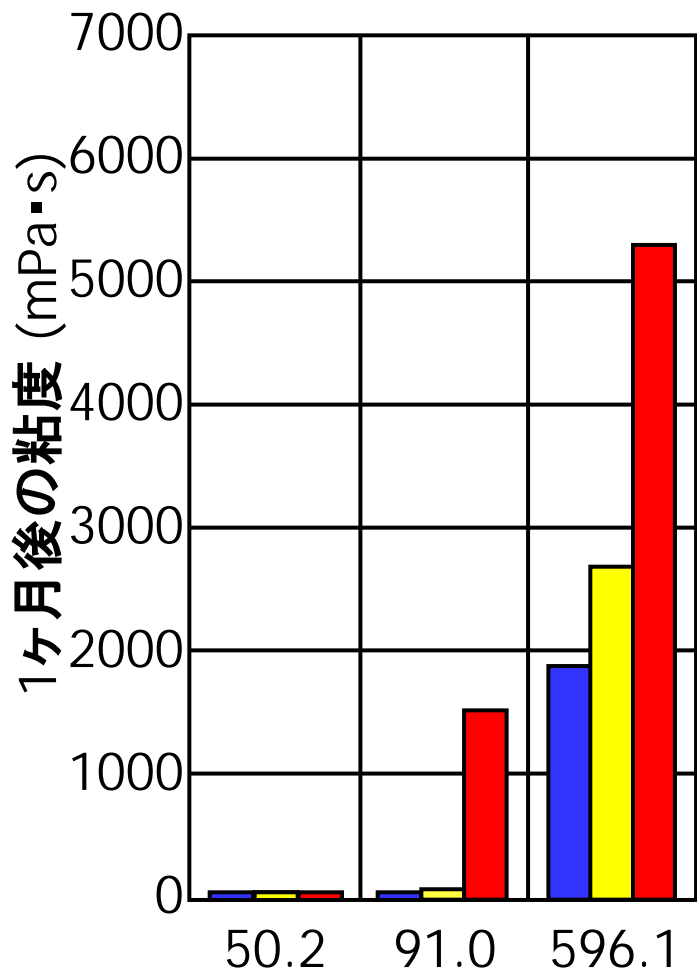


塩化ステアリルトリメチルアンモニウム  
ステアリルアルコール  
1,3-ブタンジオール  
イオン交換水  
ジメチルシリコン



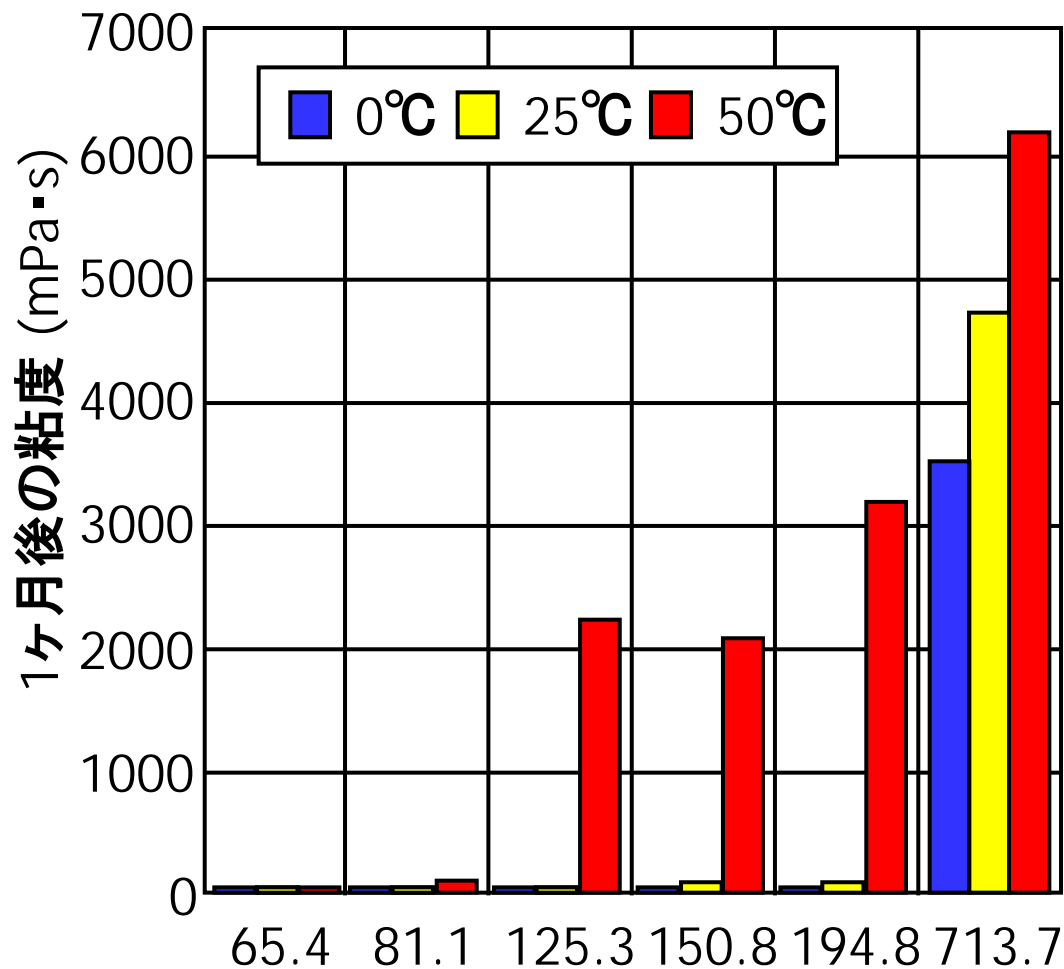
# 乳化粒子径と経時の粘度変化

## STAC-C18OH-DMS系



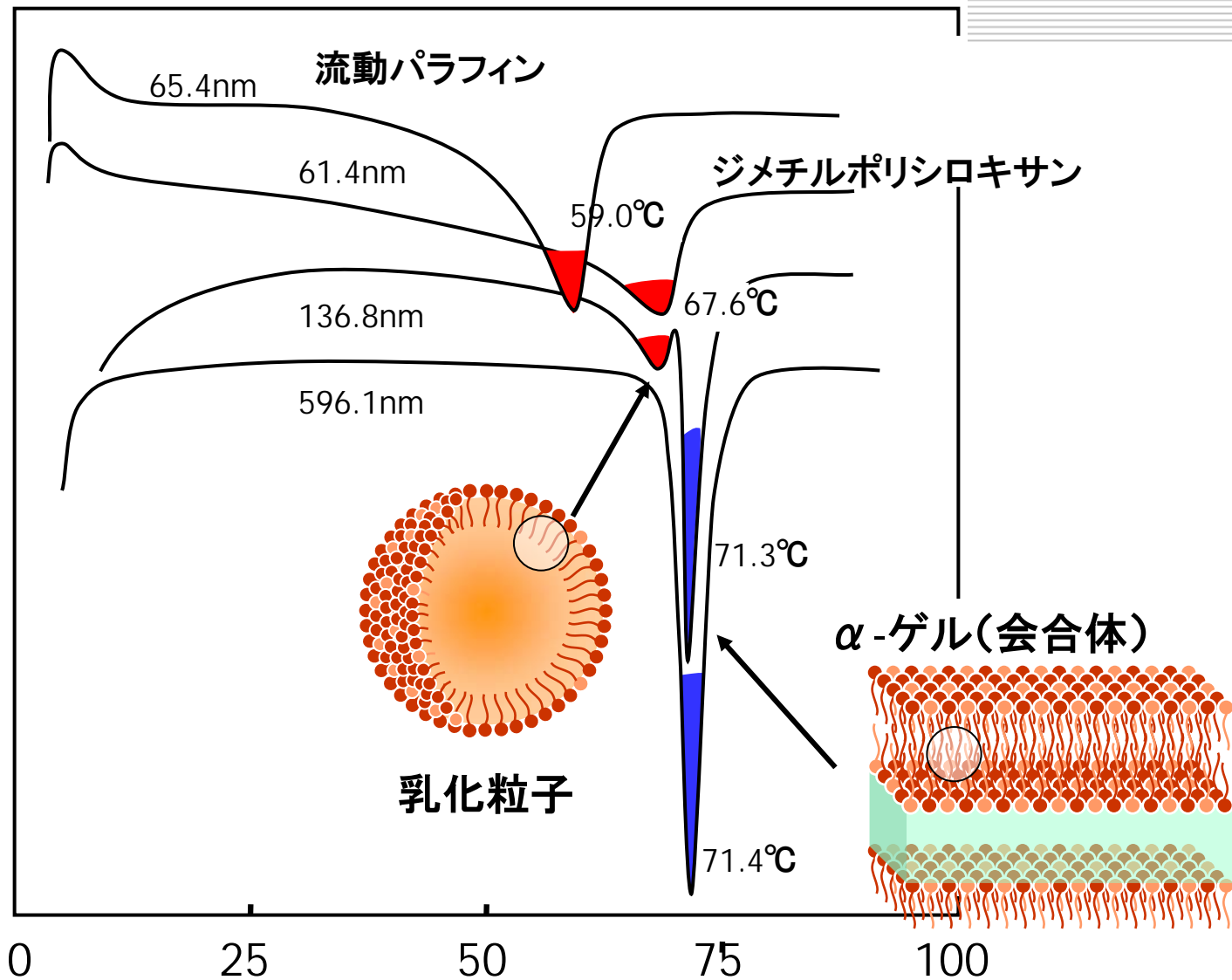
乳化粒子径 (nm)

## STAC-C18OH-LP系



乳化粒子径 (nm)

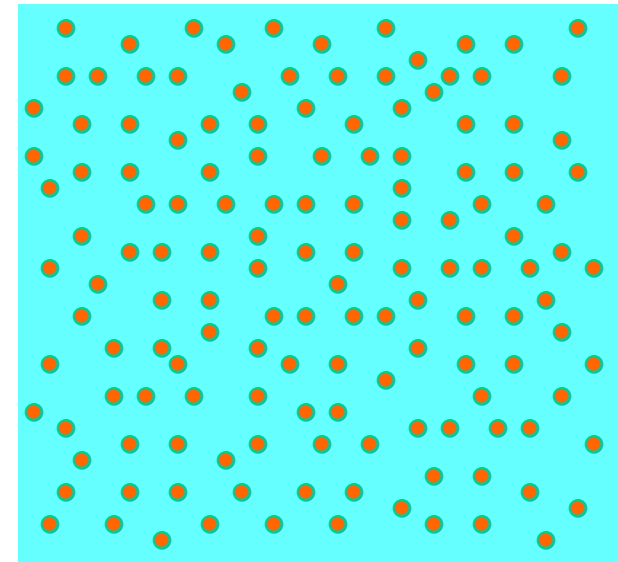
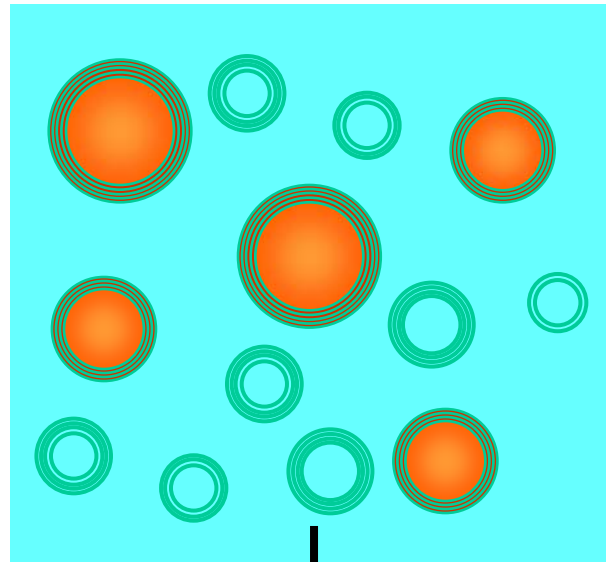
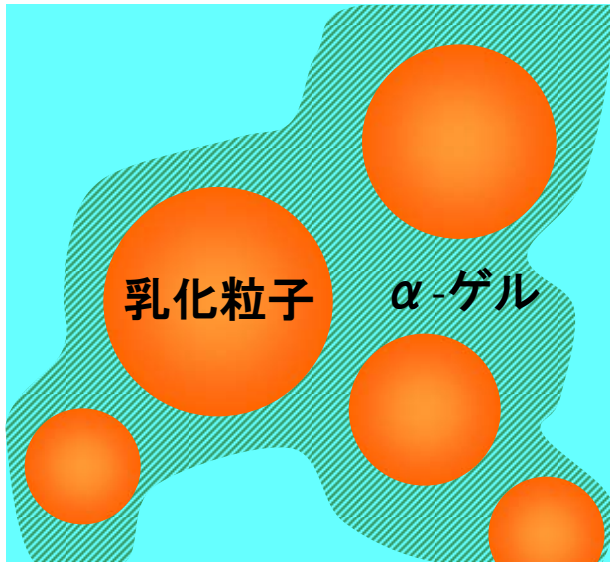
# 乳化粒子の微細化と相転移挙動



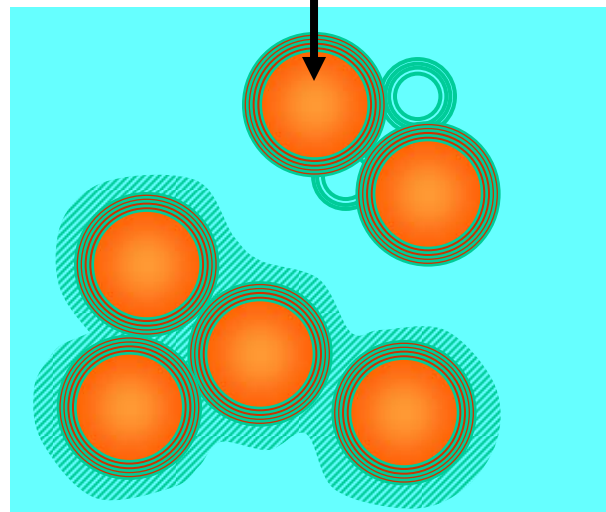
# 乳化粒子の微細化による基剤の安定化

従来基剤

超微細エマルション



再ネットワーク化  
(粘度上昇)



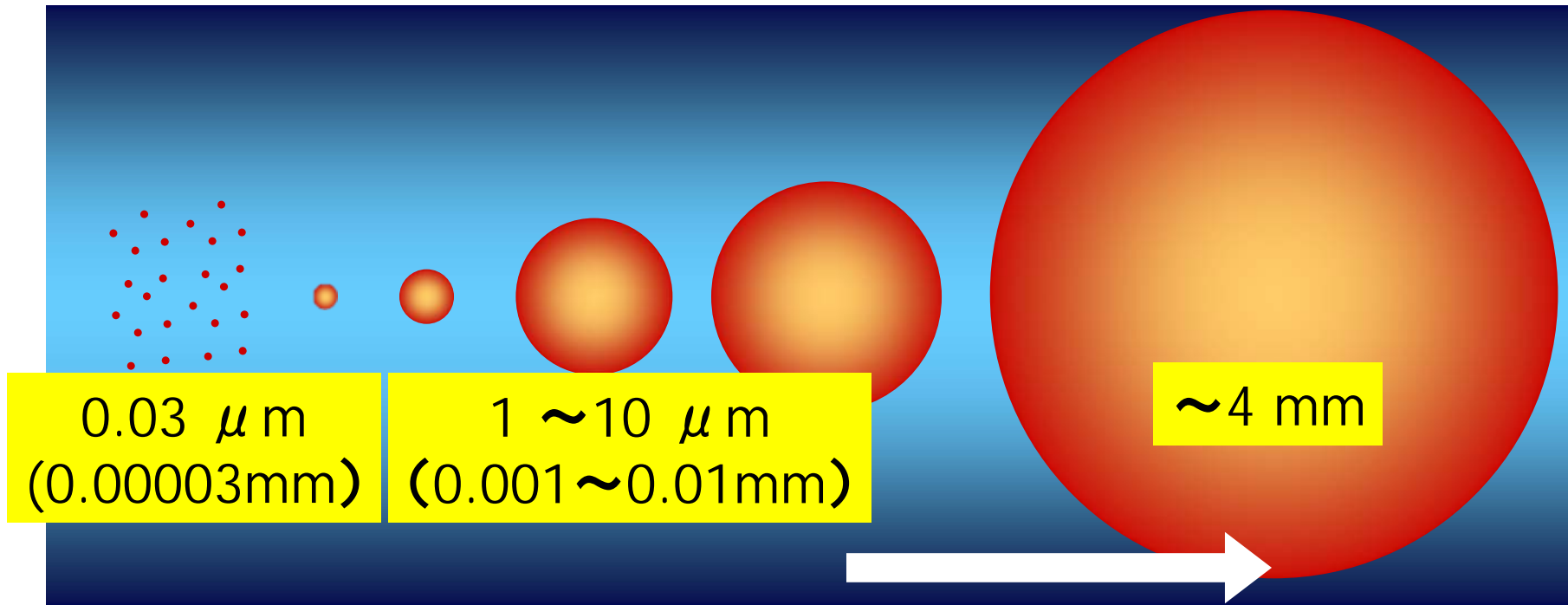
低粘度安定

$\alpha$ ゲルの分散物が残らないことが安定化の条件

# 高級アルコールの結晶化によって安定化した油性粒子

---

# エマルションの粒子サイズの制御



## 界面の堅牢性

界面吸着膜  $\longrightarrow$  液晶  $\longrightarrow$   $\alpha$ ゲル  $\longrightarrow$  結晶生成



# 固形油分による巨大粒子の調製

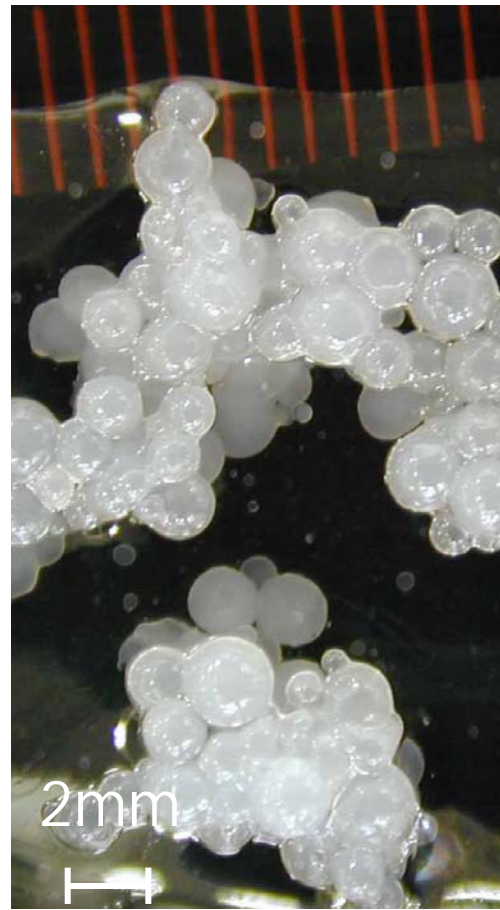
	粒子の性状		粒子サイズ	粒子の使用感
	融点以上	融点以下		
セレシン	○	異形・凝集	測定不可	油性感
マイクロ クリスタリンワックス	○	球状・凝集	2~4mm	油性感
ステアリン酸	○	異形・凝集	測定不可	油性感
バチルアルコール	○	○	50~100 $\mu$ m	粒子感なし
グリセリン モノステアレート	○	○	50~100 $\mu$ m	粒子感なし
べヘニルアルコール	○	○	1~3mm	良好(独特の 粒子感)

# 油分組成と粒子形成

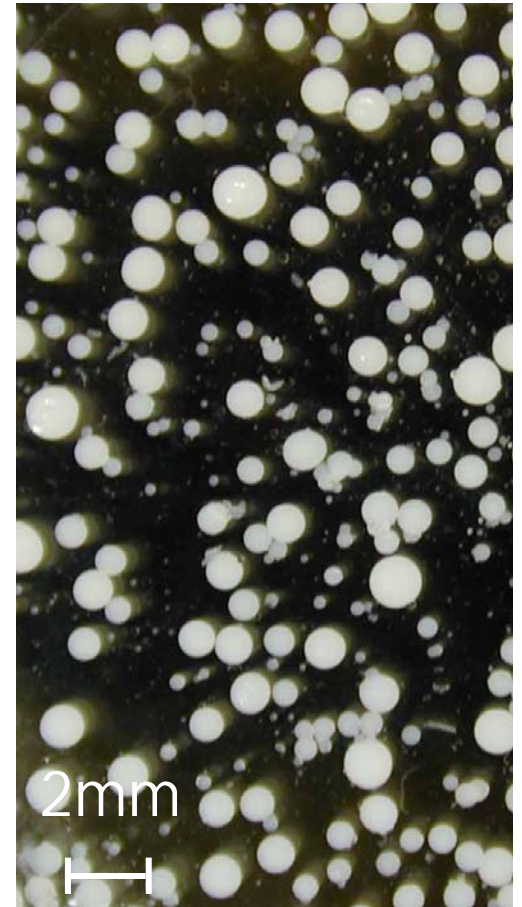
セレシン



マイクロクリスタリン  
ワックス



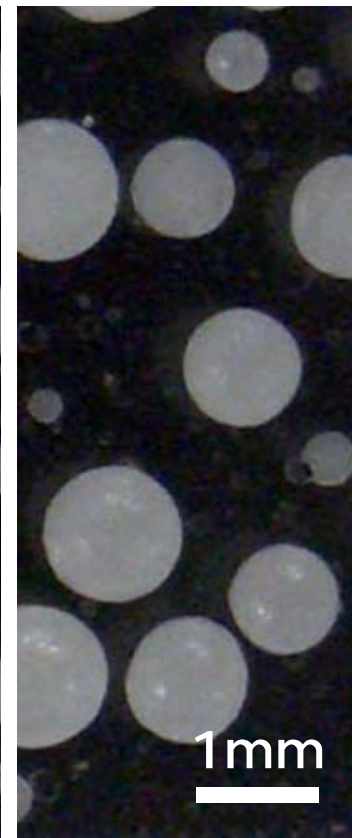
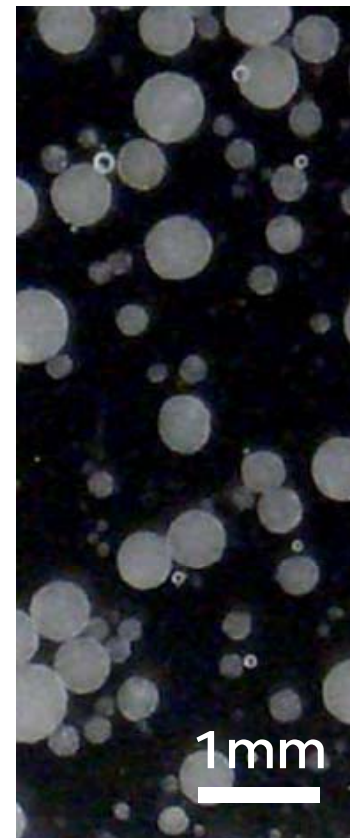
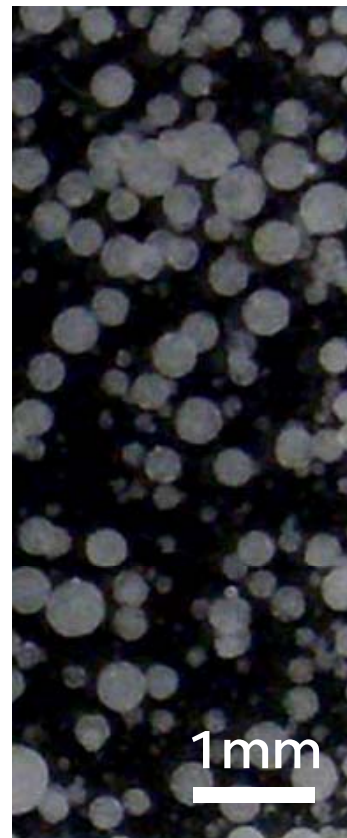
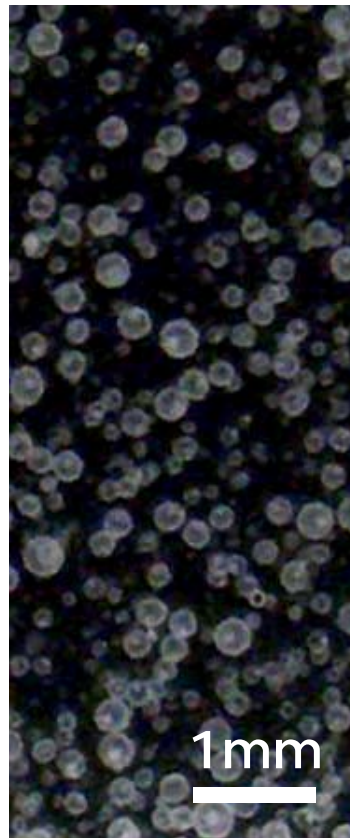
ベヘニルアルコール



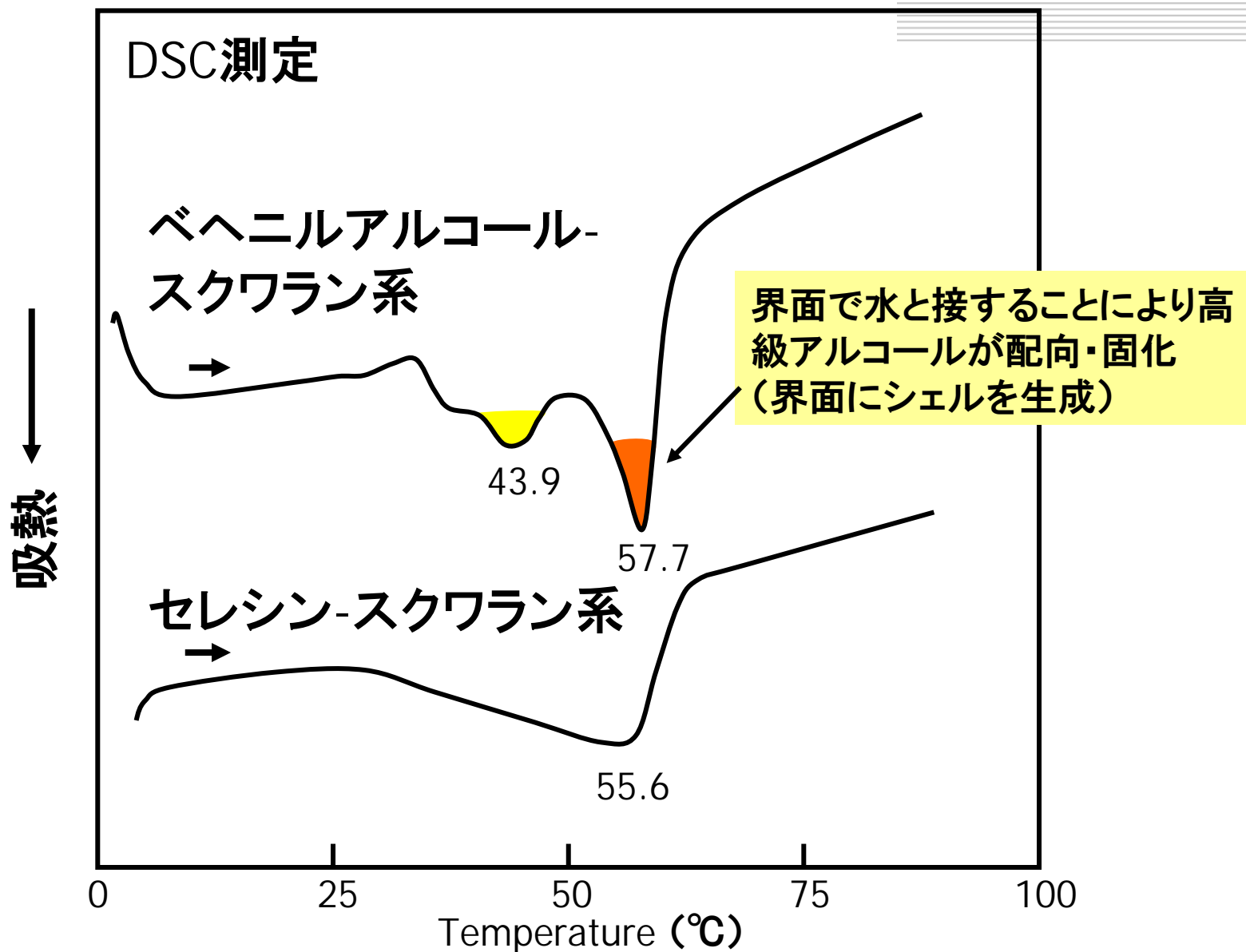
# 巨大エマルションの粒子サイズコントロール



バチルアルコール	2.0 (%)	1.0	0.5	-
ベヘニルアルコール	-	1.0	1.5	2.0

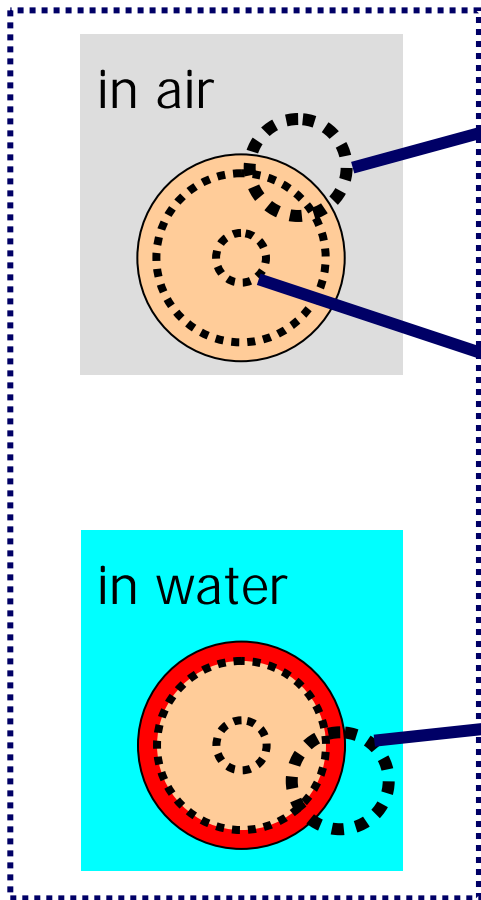


# 巨大粒子の熱特性

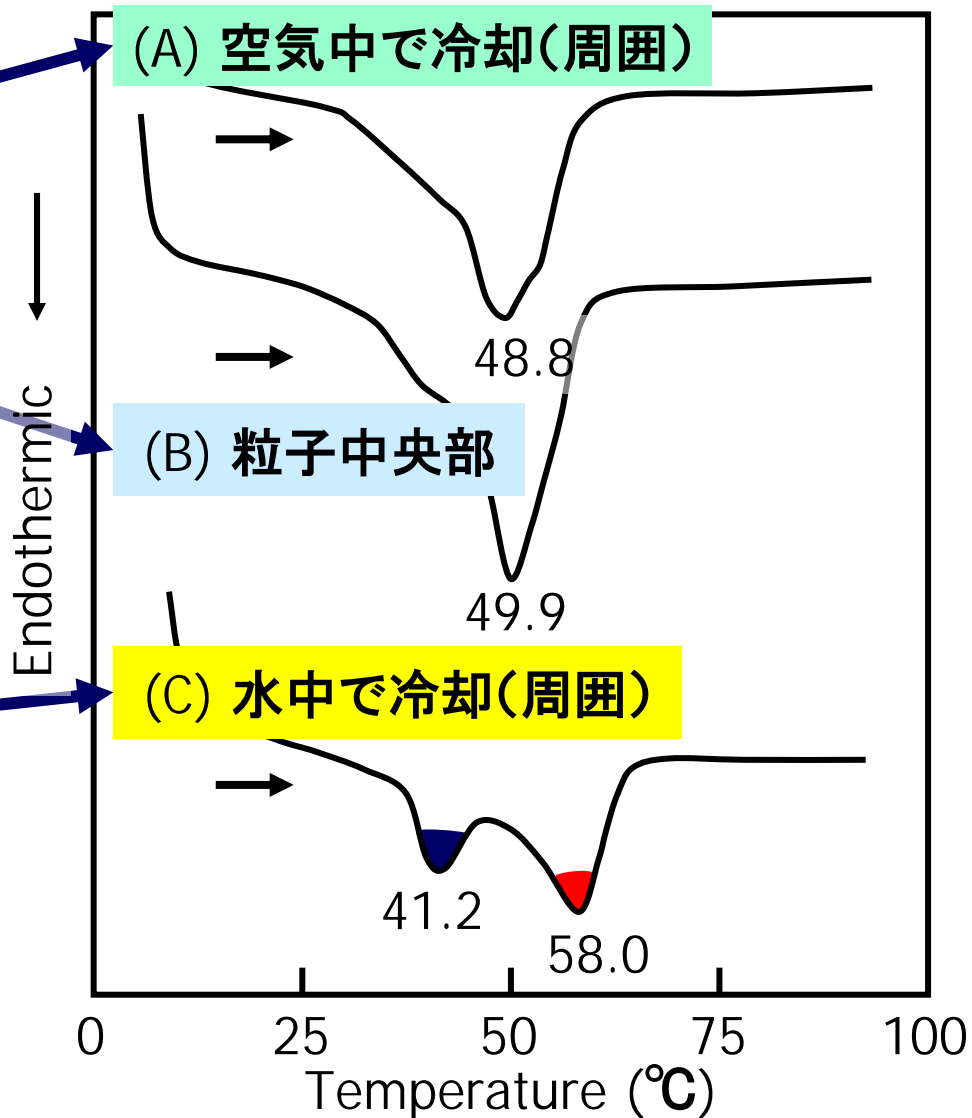


# 固化条件と熱特性

## 固化条件

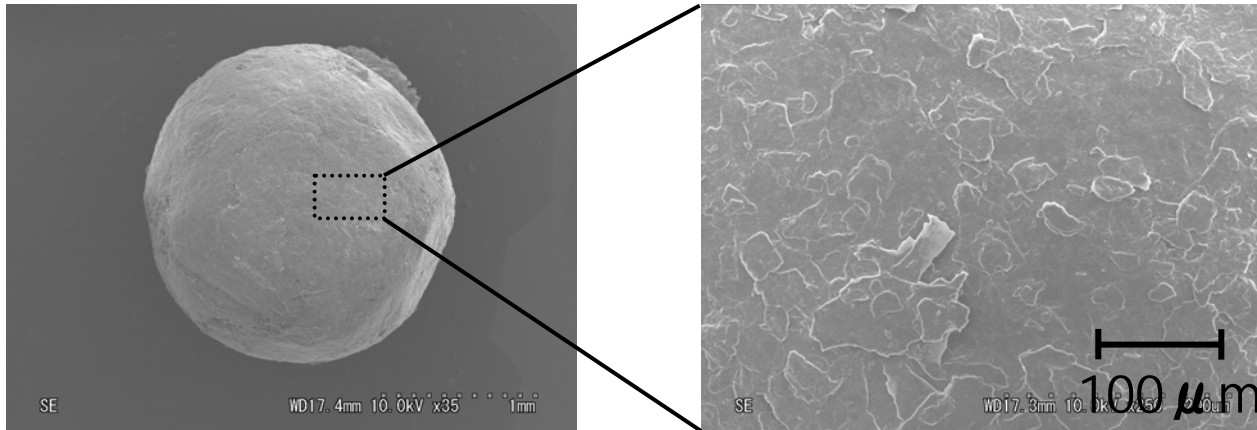


## DSC測定結果

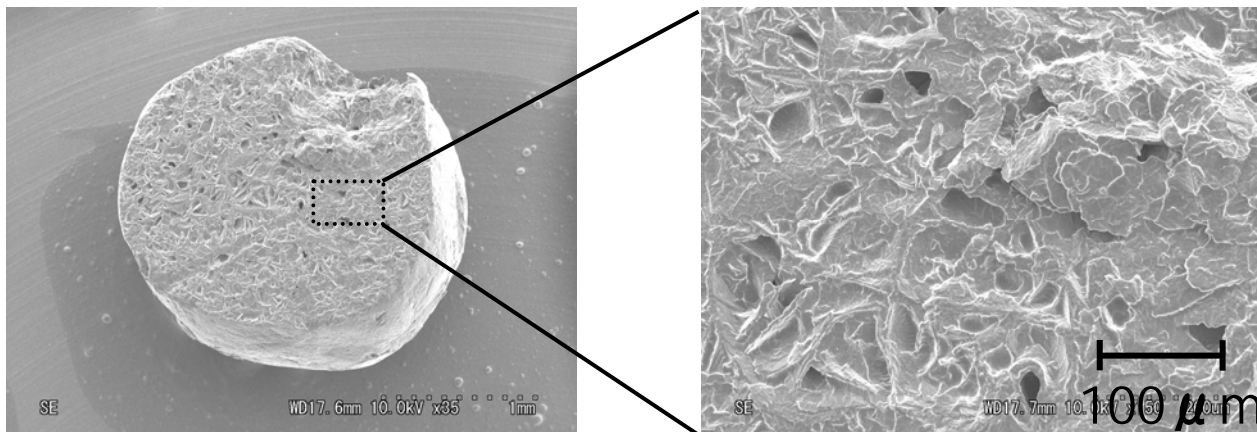


# 粒子の微細構造

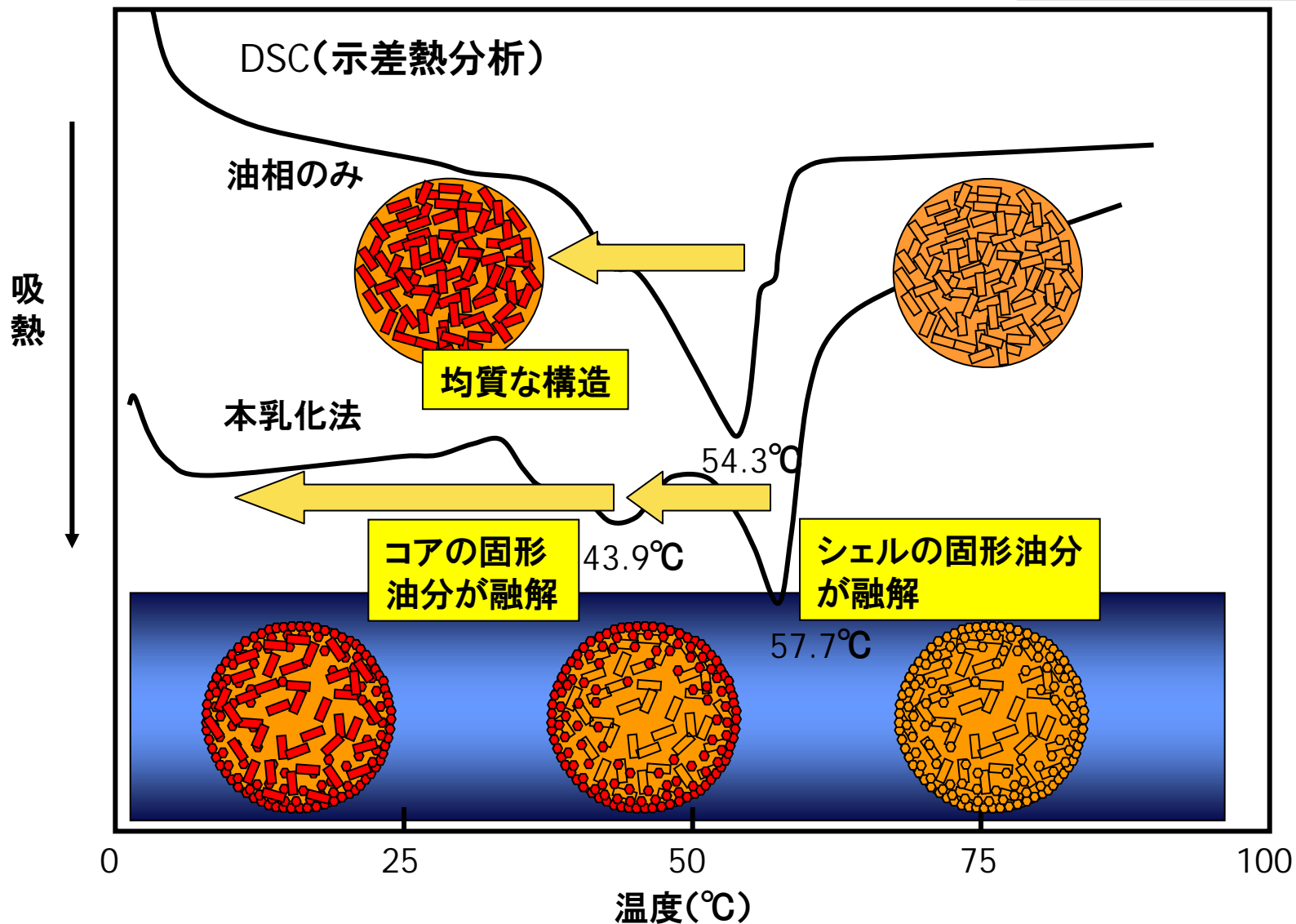
(a) Surface of particle



(b) Cross section of particle



# 冷却プロセスにおける状態変化



# 化粧品開発における熱分析の役割

- 結晶性成分の挙動を明らかにする
  - 分離・析出、相転移
  - $\alpha$ ゲルの生成と安定性
- 分子集合体の混和性
- 新規製剤開発への応用例
  - 会合体( $\alpha$ ゲル)の形態コントロール
  - 結晶を活用した粒子安定化