

## 疎水化セルロース増粘剤の特性とヘアケア製品への応用

北村 孝普\*<sup>1</sup> 安 鋼\*<sup>2</sup> 清水 良訓\*<sup>3</sup> 島本 敏夫\*<sup>4</sup>

**Abstract** : Hydrophobically-modified hydroxypropyl methylcellulose (HM-HPMC) is a thickener which has hydrophobic long chain alkyl group in molecular side chain. Because of the interaction of hydrophobic group in water, HM-HPMC has a good viscosity increase and thixotropic characteristics in comparing with hydroxypropylcellulose (HPC) and hydroxyethylcellulose (HEC). By formulating HM-HPMC in hair care product, it was possible to develop the product which is excellent in the growth to hair, pliability, slide property, and freshness. This paper describes the result of basic physical properties of HM-HPMC for hair care product and one of applying HM-HPMC to hair treatment, and manufacturing notes.

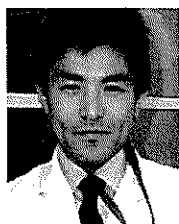
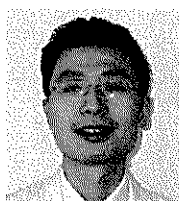
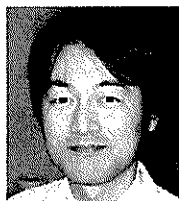
**Key words** : hydrophobically-modified hydroxypropyl methylcellulose, HM-HPMC, thickener, hair care, hair treatment

### 1. はじめに

セルロース誘導体はその特性に応じて、粘性調整、増粘、ゲル化、分散安定、保水、乳化安定、接着、フィルム形成と化粧品の様々な分野に応用されている。特に粘性調整、増粘、ゲル化という分野においては、代表的な増粘剤であるカルボマーが使用出来ない系（カチオン性成分との配合など）で、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）やヒドロキシエチルセルロース（HEC）が好んで

使用されてきた。しかし、これらのセルロース誘導体では分子量の関係から増粘効果に制限があり、希望の粘度を得るためにかなりの量を添加する必要がある。またカルボマーに比べ調製した溶液のチキソトロピック性に劣り、化粧品の使用感という点に関しては満足のいくものではなかった。

これに対し、既存のセルロース誘導体にC12～18などの疎水基を導入し、増粘性と使用感を改善する試みがなされている。例えばHECにC12～16までの疎水基を導入し（以下HM-HECと表



“Characteristic of hydrophobically-modified hydroxypropyl methylcellulose, and application of hair cosmetics.”

\*<sup>1</sup>Takayuki Kitamura, \*<sup>2</sup>An Gang, \*<sup>3</sup>Yoshinori Shimizu (COTA CO., LTD. Research Development Dept., コタ株式会社研究部—613-0036 京都府久世郡久御山町田井新荒見77)

\*<sup>4</sup>Toshio Shimamoto (Daido Chemical Corporation Chemical Division, 大同化成工業株式会社化成成品事業部—555-0011 大阪府大阪市西淀川区竹島4-4-28)

\*<sup>1</sup>（写真左上）1994年滋賀大学教育学部情報科学課程卒業，同年コタ株式会社入社，現在コタ株式会社研究部主任研究員

\*<sup>2</sup>（写真右上）2000年京都工芸繊維大学大学院工学科学研究科修了，2002年コタ株式会社入社，現在，同社研究部研究員

\*<sup>3</sup>（写真左下）2002年京都大学大学院農学研究科博士後期課程修了。東京薬科大学客員研究員，日本学術振興会特別研究員を経て2006年4月コタ株式会社入社。現在，同社研究部研究員。農学博士

\*<sup>4</sup>（写真右下）1994年群馬大学工学部応用化学科卒業，同年大同化成工業株式会社入社，現在大同化成工業株式会社化成成品事業部所属

記する), それをシャンプーに使用することが報告されている<sup>1)</sup>。このHM-HECは, 変性前の原料として低分子量のHECを使用していることと比較的疎水基の置換度を高く設計していることより, 増粘剤というよりはむしろ界面活性剤として評価されている。

また, 高分子量のセルロース誘導体に疎水基を導入し医薬用のゲル化剤として活用する研究も報告されている<sup>2)</sup>。ここではセルロース誘導体として高分子量のHPMC (ヒドロキシプロピルメチルセルロース) を用い, それにC18の疎水基を導入し疎水化HPMC (以下HM-HPMCと表記する) を合成し評価している。HM-HPMCとその原料であるHPMCの水溶液の極限粘度とみかけ粘度をそれぞれ測定し比較したところ, 純粋な高分子の大きさを示す極限粘度には差がみられなかったのに対し, 測定する系での高分子の広がりや高分子同士の相互作用に影響するみかけ粘度ではHM-HPMCの方が顕著に高い値を示した。このことよりHM-HPMCの増粘効果は, 疎水基同士が水中で会合し分子間でネットワークを形成しているためと論じている。またこのようなネットワークを持つことにより, カルボマーと同様のチキソトロピックな流動性を示すことも報告されている。

HM-HPMCは化粧品表示名称『ステアロキシヒドロキシプロピルメチルセルロース』として市販されており, スキンケア, ヘアケアを始め様々な化粧品分野に活用され始めている。

## 2. HM-HPMCの粘度特性

HM-HPMCとその原料であるHPMC水溶液の添加量と粘度の関係を示す (図1)。HM-HPMCとHPMCは高分子主鎖の長さに大きな差はないにもかかわらず, 増粘効果においてHM-HPMCにかなりの優位性がみられる。また同様に, この2種の水溶液のずり速度と粘度の関係を測定した (図2)。HPMCに比べHM-HPMCは, ずり速度の増加と共にみかけ粘度の低下が大きく, よりチキソトロピックな水溶液を作ることがわかる。以上のことより, HM-HPMCを化粧品に増粘剤として用いた場合, より少量の添加量で使用感の良い製剤を調製することが可能になると考えられる。

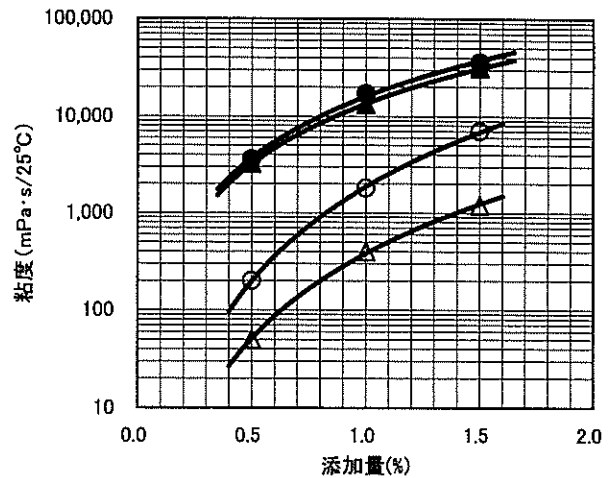


図1 セルロース誘導体添加量と粘度

B型粘度計 6 rpm (25°C)

○ HPMC (粘度グレード100,000)

△ HPMC (粘度グレード10,000)

● HM-HPMC (粘度グレード100,000使用)

▲ HM-HPMC (粘度グレード10,000使用)

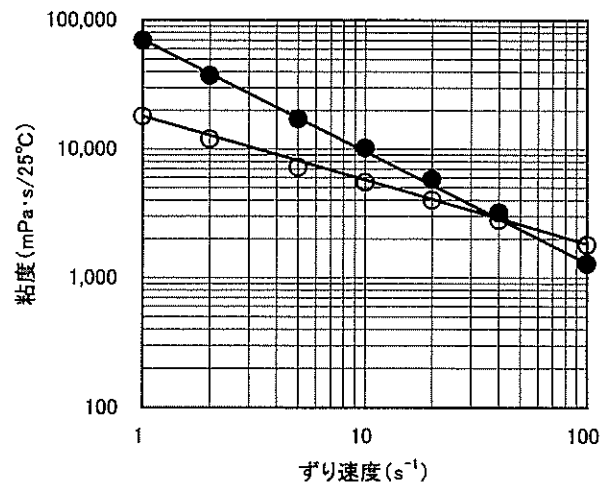


図2 セルロース誘導体ずり速度と粘度

E型粘度計 (25°C) セルロース誘導体添加量 1.0%

○ HPMC (粘度グレード100,000)

● HM-HPMC (粘度グレード100,000使用)

## 3. HM-HPMCをヘアケア製品に導入した場合の期待される機能

ヘアケア製品に配合される高分子系増粘剤の多くは毛髪に過剰に吸着した場合, 洗髪時において毛髪同士の絡み合いや束感によるキシミや指通りの悪さ, 乾燥時にはゴワツキ・ザラツキなどの負の感触を伴う。消費者の多くは本来の毛髪

がもつ自然な質感（なめらかさやまとまり感）を求めるといふ傾向がある。低濃度で非常に高い増粘効果を示すHM-HPMCは、自然な毛髪を維持したまま粘度を容易に調整することができヘアケア製品への配合は有用であると考えられる。

またHM-HPMCは単なる増粘剤としての機能だけでなく、毛髪を保護し良好な感触を付与する効果も期待される。毛髪表面を覆うキューティクルの最表面にはF層と呼ばれる脂質層が存在し毛髪表面を疎水化すると共に、この中に含まれる18-メチルエイコサン酸が毛髪表面のなめらかな感触を付与する機能を有している。カラーやパーマなど化学処理を繰り返した毛髪は、表面に存在していた疎水性膜のF層の一部もしくは全体が欠失してしまい親水化される。このように毛髪表面が親水化されることにより洗髪時にキシミが生じたり乾燥時に毛先の絡まりを生じさせたりする。HM-HPMCは、その親水性部分がF層の親水化されたダメージ部分に親和し、一方の疎水性の長鎖アルキル基により毛髪部分が疎水化されることによって摩擦抵抗が低減し、指の通りを良くすると共に毛髪表面がなめらかになるなどの効果が期待される。さらに、HP-HPMCは両親媒性の性質を有するため乳化バルク中では油と水の界面付近に存在し界面膜を強固にする。油性粒子の安定性を高め乳化助剤としての機能が期待できる。

#### 4. HM-HPMCの毛髪に対する特性

HM-HPMCを毛髪に対して使用したときの特性を調べた。

##### 4-1. HM-HPMC水溶液の性状および使用感

1%水溶液の外観は淡黄色透明なジェル状。ジェルの性状は弾力感を持ちながら硬くならず、手の平での伸びが良好である。

##### 4-2. 感触

評価方法：1% HM-HPMC水溶液およびその他増粘剤水溶液を作製し、20代から50代のミドルダメージの被験者10名に全頭40gを塗布し室温で5分間放置した後水洗し、ドライヤーで仕上げ。湿時および乾燥時における官能評価を5段階評価（表1）で実施した。

評価結果：湿時、乾燥時共にHM-HPMCは良好な伸びを示し、独特なジェル特性により優れた使用感が得られた。さらに、疎水基が毛髪表面を疎水化することにより、毛髪に対し高い柔軟性および自然なすべり性を付与する効果があることが認められた（表2、表3）。

##### 4-3. ダメージ毛への塗布時の観察

以下の通り処理した中国人毛を走査型電子顕微鏡（日本電子TSM-6701F）で観察した。

ダメージ毛の処理方法：10%過酸化水素水と10%アンモニア水（1：1）を50分間ブリーチ処理し、その後水洗し、ドライヤーで乾燥した（図3）。

HP-HPMC処理：上記ダメージ毛に対し適量の1% HM-HPMC水溶液を均一に塗布し、その後水洗し、ドライヤーにて乾燥した（図4）。

官能試験の結果と相応するように、HM-HPMCで処理をした毛髪は表面状態の改善が観察できた。

##### 4-4. 安定性

製品の安定性向上などの目的で複数の増粘剤を併用する可能性があるが、HM-HPMCと他の増粘剤とを併用する場合には、水への溶解性に影響を受けることがあるため注意して処方設計を行う必要がある。特にグアーガム、HECなどと併用する場合には、経時的に分離する事例が見られたので製品の安定性試験は慎重に行うことが望ましい。また高級アルコール、グリセリンなどの多価

表1 官能評価の評価基準

	毛髪上での伸び	毛髪の柔軟性	毛髪のすべり性	毛髪のみずみずしさ
5点	良い	柔らかい	良い	良い
4点	やや良い	やや柔らかい	やや良い	やや良い
3点	普通	普通	普通	普通
2点	やや悪い	やや硬い	やや悪い	やや悪い
1点	悪い	硬い	悪い	悪い

表2 湿時の使用感及び毛髪感触評価の結果

	伸び	柔軟性	すべり性
1% HM-HPMC	4.3	4.6	4.3
1% HEC	2.4	2.4	2.9
1% 高重合度PEG	4.0	1.4	1.4
1% グァーガム	2.4	2.6	3.0
1% カラギーナン	3.0	2.6	3.0
1% こんにやくマンナン	3.1	3.0	3.0

表3 乾燥時の毛髪感触評価の結果

	柔軟性	すべり性	みずみずしさ
1% HM-HPMC	4.6	4.6	3.6
1% HEC	1.4	2.9	1.4
1% 高重合度PEG	1.4	1.4	1.4
1% グァーガム	3.0	3.0	2.7
1% カラギーナン	3.1	3.0	2.7
1% こんにやくマンナン	3.0	3.0	2.6

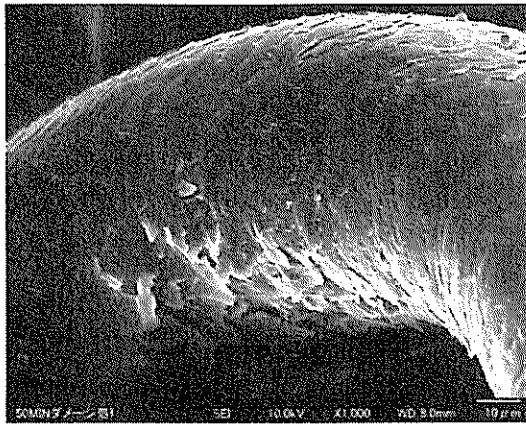


図3 ダメージ毛の電子顕微鏡写真

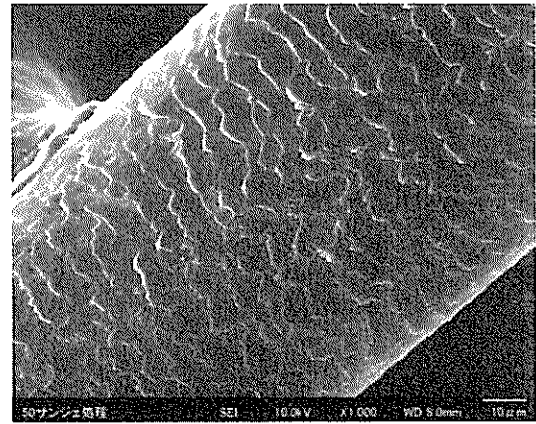


図4 HM-HPMC処理したダメージ毛の電子顕微鏡写真

アルコール成分や特定の防腐剤と併用する場合には、分離したり粘度が低下したりするケースがあり十分に注意して配合を決定する必要がある。

#### 4-5. 頭皮への刺激性

HM-HPMCの頭皮への刺激性を確認するために、パッチテストを実施した。

テスト方法：上腕部内側にフィンチャンバーで24時間の閉塞パッチテストを実施。

試験検体：

- ①1.2% HM-HPMC水溶液
- ②精製水（ネガティブコントロール）
- ③0.5% ラウリル硫酸ナトリウム（ポジティブコントロール）

判定方法：肉眼判定で、2時間後、24時間後の反応を見る。

計算方法：以下の数式で、2時間後と24時間後の皮膚反応のうち大きい数値の総和を被験者数にて除した値を皮膚刺激指数（P.I.I.）で算出した。

$$\text{皮膚刺激指数} = \frac{\sum (\text{2hrと24hrの皮膚反応の内大きい数値})}{\text{症例数}}$$

評価基準：表刺激性の評価を安全性評価区分として点数化した（表4）。

評価結果：HM-HPMCの安全性評価区分は無刺激物であり、頭皮への刺激性は問題ないと判断した（表5）。

表4 刺激性指数と安全性評価区分

刺激性指数 (P.I.I.)	安全性区分
0~0.5	無刺激
0.5~2.0	軽度の刺激
2.0~5.0	同等度の刺激
5.0~6.0	強度の刺激
6.0~8.0	腐食性

### 5. HP-HPMCのトリートメントへの応用

このような機能や性能が期待されるHP-HPMCをトリートメントへ応用した際の操作性・感触・問題点などについて他の高分子増粘剤との比較を含め報告する。

アニオン性ポリマーとカチオン性活性剤のイオンコンプレックスによる不溶性生成物を形成する2剤式トリートメントの処方系で検討を行った(表6)。1剤にはアニオンポリマーとしてポリグルタミン酸を配合した。また増粘剤として高分子ポリマーを使用し、毛髪に塗布しやすい粘度になるように調整した。2剤には1剤と混合することによりイオンコンプレックスを形成させる目的でカチオン活性剤主体のクリームを調整した。

これらの試作品を用いて、増粘剤の違いによる感触面への影響を官能試験により評価した(表7)。HM-HPMCは少量の添加で他の2種の増粘

表6 トリートメント1剤, 2剤 評価処方 <1剤>

	1-A	1-B	1-C
HM-HPMC	0.50	—	—
HPC	—	1.10	—
HEC	—	—	1.00
ポリグルタミン酸	0.55	0.55	0.55
パラベン	0.22	0.22	0.22
精製水	残量	残量	残量
粘度 (mPa·s)	16,700	17,200	16,300

粘度: B型粘度計, 12rpm, 25℃

<2剤>

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	2.00
セチルアルコール	5.00
ミスチリン酸イソプロピル	4.50
精製水	残量

表5 刺激性の評価結果

判定時間	1.2% HM-HPMC	精製水	0.5% ラウリル硫酸Na
2時間後	0.0	0.0	0.6
12時間後	0.1	0.0	0.8

剤と同等な粘度にすることが可能であった。また感触では他の2種の増粘剤と比較して、湿時においてはすべり性が高く毛髪が硬くなりにくい点が優れており、乾燥時においては、すべり性が高く柔軟性・保湿性に優れた質感が付与できることがわかった。ただし、トリートメントという製品の性質上(ハケ塗り)、このままではゲル強度が高過ぎて毛髪に展延する際の作業性および塗布時の伸びに問題が残ったが、乳化物を併用することによりゲル強度を下げるのが可能になり改善することが出来た。また、乳化物の併用によりその特徴であるエモリエント性を付与することも可能となった。一例を表8に、その官能評価結果を表9に示す。このエモリエント性の付与については他の2種の増粘剤では安定性の面から実現が困難であったので、HM-HPMCの大きな特徴の一つであると言える。

実生産を想定するにあたり、HM-HPMCを配合する場合の注意点を述べる。

HECやHPCは常温で溶解可能な物が流通しているが、HM-HPMCでは常温で水に添加するとままこを形成しやすく溶解が困難である。一度溶解しない温度(75~80℃)に水を加熱してから添加・分散させ、更に完全溶解させるには25℃

表7 トリートメントの官能評価結果

<湿時>

	伸び(作業性)	柔軟性	すべり性
1-A	1.3	3.5	3.8
1-B	3.0	2.7	2.5
1-C	3.6	2.5	2.1

<乾燥時>

	柔軟性	すべり性	みずみずしさ
1-A	3.5	4.2	3.8
1-B	2.3	2.7	2.1
1-C	2.0	2.5	1.9

表8 乳化系との併用処方例

HM-HPMC	0.40
ポリグルタミン酸	0.05
セチルアルコール	2.00
ベヘニルアルコール	1.00
オクチルドデカノール	2.00
エチルヘキサン酸セチル	5.00
トリステアリン酸デカグリセリル	0.80
ポリオキシエチレンセチルエーテル (30EO)	1.20
精製水	残量

表9 乳化系を配合したトリートメントの官能評価結果

<湿時>			
	伸び(作業性)	柔軟性	すべり性
1-A'	3.7	3.5	4.2
<乾燥時>			
	柔軟性	すべり性	みずみずしさ
1-A'	3.5	4.2	3.8

表10 表8に示した処方例の製造工程による仕上がりの違い。

A相：HM-HPMC，精製水（配合量の50%） B相：セチルアルコール，ベヘニルアルコール，オクチルドデカノール，エチルヘキサン酸セチル トリステアリン酸デカグリセリル，ポリオキシエチレンセチルエーテル（30E.O.） C相：ポリグルタミン酸
<製造方法1> ①A相の調整：80℃に加熱した精製水を攪拌しながら，HM-HPMCを投入し分散させる→25℃まで冷却し，HM-HPMCを溶解させる。 ②別タンクにて80℃に加熱したB相をホモミキサーで攪拌し，乳化後ホモミキサーを停止，パドルミキサーで攪拌しながら，A相で使用した残りの精製水を80℃に加熱したものを徐々に加える。 ③ホモミキサーを停止し，調製したA相をこれに加えて十分混合し，25℃まで冷却する。 ④冷却後C相を加え，評価用クリームを得た。
<製造方法2> ①上記「製造方法1」でのA相の調整方法を変更。HM-HPMCを80℃分散後の25℃冷却工程を省略。（80℃のまま，工程③で添加） ②，③，④は「製造方法1」に同じ。
<結果> 「製造方法1」で調製したものはややゲル強度のあるクリームとなった。一方，「製造方法2」で調製したものは，HM-HPMCが未溶解のまま沈殿した。

まで冷却する必要があるため，生産工程に当該作業時間を加算しなければならない。溶解する際，HM-HPMCを添加する前に他の水溶性の高い成分が存在すると完全溶解しなくなることもあるため，今回の実施例のように乳化工程を加える場合は，増粘剤溶解工程のための過熱冷却を実施するのは別に乳化調整のための加熱冷却工程が加わり作業が煩雑になることも考慮する必要がある。工程の違いによる仕上がりの違いを表10に示す。

以上，考慮すべき点はいくつかあるが，トリートメントへ応用した際，ユニークな物性や感触面での特徴を兼ね備えた製品を設計することが可能である。

## 6. おわりに

これまで化粧品の増粘剤としてはカルボマーが

主流であった。また，カルボマーの使えない系では，各種セルロース誘導体や天然高分子が使用されてきたが，その増粘性だけでなく使用感にも満足出来るものは少なかった。

今回ヘアケア製品へ検討したHM-HPMCは，単なる増粘性が良いというだけでなく，その構造から様々な機能が付与されることがわかった。今後もさらに応用が期待される原料であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 特公平1-28042
- 2) 齋藤 泉 他，薬剤学，52(4)，272-279 (1992)