D相乳化法による微細 O/W エマルションの 調製法開発と工業化

鷺谷 広道・鍋田 一男・永井 昌義
ポーラ横浜研究所 (〒 221 横浜市神奈川区高島台 27-1)

A New Preparing Method for Fine O/W Emulsions by D Phase Emulsification and Their Application to Cosmetic Industry

Hiromichi SAGITANI, Kazuo NABETA, and Masayoshi NAGAI
POLA Yokohama Research Laboratories
(27-1, Takashimadai, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, 〒 221)

A new emulsification technique for producing fine O/W emulsions, D phase emulsification, has been developed and elucidated the emulsification mechanism by using phase diagrams. The process of D phase emulsification begins with the formation of isotropic surfactant solution, followed by formation of an oil-in-surfactant (O/D) gel emulsion by dispersion of oil in the surfactant solution, and finally formation of an O/W emulsion by the addition of an aqueous phase to the gel emulsion. The characteristics of D phase emulsification are as follows: (1) it is easy to produce submicron O/W emulsion in many types of oils and surfactants, (2) strict HLB adjustment is not necessary, (3) it is possible to reduce the emulsifier content. This emulsification method has been applied to develop new types of cosmetics.

1 はじめに

エマルションと化粧品との係わりは深く、製品の3〜4割はエマルションを利用した剤型であると思われる。それ故かエマルションの作製法についての化粧品関連企業による研究は比較的多く行われている。今回日本油化学協会賞工業技術賞の対象となったD相乳化法もその1つということになる。我々は製品開発の一環として安定エマルションを作製する方法の開発を行ってきた。同時に一研究者としてどのような乳化メカニズムで微細かつ安定なエマルションが形成されるのかに興味をもち検討してきた。本稿ではD相乳化法の開発の経緯と研究内容を要約して紹介させていただく。エマルションの作製方法を大きく分けると界面化学的手法と機械的手法に分類できる。界面化学的手法を用いて微細で安定なエマルション粒子を作るには乳化剤の親水性・親油性バランス(HLB)の調整、乳化温度、各成分の添加方法等に工夫がなくては不可能である。機械力を利用する場合でも高せん(剪)断力型や高圧型の乳化機が必要となってくる。界面活性剤の力を上手に引き出すことによって乳化物を

作製する方法として転相温度乳化法^{1)~2)}、転相乳化法(反転乳化法)³⁾、ゲル乳化法⁴⁾、非水乳化法⁵⁾、液晶乳化法⁶⁾が開発されてきた。このように複数の方法や装置が利用されている事実は1つの乳化方法ですべてのエマルション剤型をカバーすることができないことを物語っている。機械力を使って乳化をする場合、エマルション粒子のサブミクロン化には高圧乳化機⁷⁾の利用が必要である。高圧乳化機は少品種大量生産には適しているが、多品種小量生産が必要な業種には使いにくい。またクリーム剤型や高粘度乳化系への適用には向かない。界面化学的手法はタイプの異なるエマルション剤型への適用が容易であり、高価な装置を必要とせず、エネルギー消費量が少ないという点では優れている。しかし手間の点では機械による方法にかなわない。故に個々の方法における技術的發展が今後必要であると思われる。我々はこれまで乳化が難しいとされていた油や乳化剤系において、微細 O/W エマルションの新しい界面化学的作製法を開発し、その乳化メカニズムを明らかにした。すなわちD相乳化法である。その概要を2章以下で述べていきたい。

2 D相乳化法の手順

乳化物の基本構成成分は界面活性剤・油・水であるが、D相乳化では第4の成分として多価アルコールを用い、微細 O/W エマルションを形成させる。D相乳化法のプロセスは水と多価アルコールを含んだ界面活性剤等方性溶液から出発し、油相をこの界面活性剤溶液に分散させることによって O/D ゲルエマルションを形成させる。このゲルエマルションに水相を添加することにより O/W エマルションとする方法である。D相乳化法のプロセスを Fig.-1 に示す⁸⁾。本法は2つのステップにより成り立っているが、各ステップの始点と終点における状態写真を Fig.-1 中に示す (図中の A, B, C 点)。A は無色透明の溶液であるが、ここに油が添加されて B に至ると無色透明のゲルとなる。B に水が添加されて C になるとエマルション状態になる。この透明ゲル状態を通過する事が微細エマルション形成に必要である。ここで第4の成分として多価アルコールを利用するようになった経緯を簡単に述べておきたいと思う。本研究を始める以前に著者は化粧品用エマルションの作製に広く利用されている転相乳化法のメカニズム解明の研究を行った。そこにおいて微細エマルション粒子の作製には連続相が界面活性剤である O/D エマルションを作ることが重要であることを示した。しかしながら、界面活性剤連続相は液晶を形成する事が多く、例えばラメラ液晶が形成されるとエマルションは容易に合一してしまい、ヘキサゴナル液晶の場合は系が非常に硬く、油滴をそこに分散させることは困難であった。多価アルコールは界面活性剤の液晶形成を阻害する効果があり、転相乳化法の一部の系で O/D エマルションの形成が容易であったことと、

界面活性剤を含んだ糖水溶液や多価アルコール中に油を分散させ、安定エマルションとする方法に関する特許がすでにあったこと^{9),10)}から、多価アルコールを乳化の過程で高濃度で利用した場合のエマルション形成に対する影響を検討してみることにした。

3 D相乳化法のメカニズム

ゲルエマルション形成までの乳化プロセスを相図上に示したものが Fig.-2 である¹⁰⁾。D相乳化は点 A から出発し、油頂点に向かって進む。等方性界面活性剤溶液領域を越えて油が添加されると系は白濁してくる。この相図上には界面活性剤相と油相を分ける臨界点 P_2 のみ

O : Oil phase, D : Surfactant phase, shaded part : Clear gel region

Fig.-2 Phase diagram for dodecyl hexa(oxyethylene) ether/hexadecane/50 wt% 1,3-butenediol aqueous solution system¹⁰⁾.

A : Isotropic surfactant solution, B : Cleargel, C : O/W emulsion

Fig.-1 Schematic procedure of D phase emulsification.

が存在するので、この白濁領域は界面活性剤相+油相(D+O)から成っている。油の組成比が70 wt%を越えるようになると、系は透明ゲル状態になる(Fig.-2の斜線部分)。ゲルは相図中の2相領域に存在するため、エマルションであることは明白である。分散質と分散媒の組成を明らかにするため、遠心分離により2層分離し、各層の成分をガスクロマトグラフィーによって分析した。分析結果に基づくタイラインをFig.-2に示す。この透明ゲルはほとんど油よりなる内相と等方性界面活性剤溶液よりなる連続相から成り立っている。ゲルの電子顕微鏡写真をFig.-3に示す⁸⁾。内相比が90 wt%にもなっているゲルの油滴はヘキサゴナル型に詰まっているのが観察される。連続相は薄いネットワーク構造を取っ

Fig.-3 Electron microphotograph of the clear gel⁸⁾

ている。界面活性剤連続相の屈折率は水相より油の値に近く、内相と連続相の屈折率の差は小さい⁹⁾。この薄い膜の連続相と屈折率の差が少ないことからゲルエマルションは透明になっているのであろう。油とD相間の界面張力値はゲルエマルション形成の可否に影響する。安定なゲルエマルションは界面張力が0.5~2.0 dyn/cmの範囲で形成される(Fig.-2)。エマルションの合は界面張力が低いほど起きやすいため、0.5 dyn/cm以下では安定なエマルションとはならない。逆に界面張力値の高い領域ではエマルション粒子が細かくならず安定なエマルションは得られない。

4 D相乳化法における多価アルコールの役割

透明ゲルエマルション形成に対する多価アルコールの役割を理解するために、界面活性剤/油/多価アルコール水溶液よりなる相図を求めた(Fig.-4)。水が存在しないオレイル=ポリ(オキシエチレン)(6)=エーテル/流動パラフィン/1,3-ブタンジオール系の相図は単純で、1相領域と2相領域が一つずつ現れる[Fig.-4(a)]。1相は等方性界面活性剤相(D)であり、2相は界面活性剤相+油相(D+O)である(P₂のみが存在するため)。ゲルエマルションはこの系では形成されない。1,3-ブタンジオールの一部を水に置き換えると、界面活性剤相中への油の溶解性は向上し、油相と界面活性剤相を分ける臨界点P₂は油頂点の方向に移動する。[Fig.-4

L.C. : lamellar liquid crystalline phase

Fig.-4 Phase diagram for oleyl poly(oxyethylene)(6) ether/liquid paraffin/1,3-butanediol aqueous solution system¹¹⁾.

(b)]. この系ではゲルエマルジョンを形成する領域が現れる。油の溶解度の増加と P_2 点の油頂点方向への移動は界面活性剤の会合性が水添加で向上したことを示している。水添加で界面活性剤の会合性が向上することはアルカンジオール水溶液中における臨界ミセル形成濃度 (cmc) が水の比率の向上によって、低下することからも理解できる¹¹⁾。オレイル=ポリ(オキシエチレン) (6)=エーテル/流動パラフィン/水系になると、等方性界面活性剤相の代わりに、ラメラ液晶相領域が大きく広がる。この系では再びゲルエマルジョンが形成されなくなる [Fig.-4 (c)]。この系の2相領域において、油はラメラ相と共存している。ラメラ相は系の HLB がちょうど釣りあっているときに形成されるので¹²⁾、油相との間には低い界面張力が存在しているはずである。極度に低い界面張力は容易に合一が起こり¹³⁾、ゲルエマルジョンを維持するには不向きである。アルカンジオールの乳化系への添加は界面活性剤の親水性を向上させる¹⁴⁾。ラメラ相を形成するような HLB-値をもつ界面活性剤に対しては安定で細かいゲルエマルジョン形成に適した界面張力を与える。一方、界面活性剤の親水性を低下させるような多価アルコールであるグリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコールをD相乳化に用いる場合は親水性の界面活性剤がゲルエマルジョン形成に適している。親水性界面活性剤は水の共存下に、ヘキサゴナル液晶を形成する。ヘキサゴナル相は多量の油を分散するにはあまりにも硬い。多価アルコールはこの構造を破壊し、等方性界面活性剤溶液を与える。オレイル=ポリ(オキシエチレン) (20)=エーテル/流動パラフィン/グリセリン水溶液の相図を示す (Fig.-5)。ヘキサゴナル液晶の代わりに等方性界面活性剤溶液が水相と界面活性剤頂点を結ぶ線上に現れる。そして O/D ゲルエマルジョンが2相領域に形成される。

Fig.-5 Phase diagram for oleyl poly(oxyethylene) (20) ether/liquid paraffin/glycerol aqueous solution system¹³⁾.

5 D相乳化法の特徴

5.1 植物油の乳化

トリアシルグリセリンである植物油の乳化は炭化水素やモノエステル油に比べて難しい。メカニカルスターラーを使って植物油を乳化すると、エマルジョンの粒子サイズは2~4 μm 程度にしかならない¹⁵⁾。転相乳化を用いて植物油をサブミクロンエマルジョンに乳化するのも困難である。この理由は相図を用いて理解することができる。ドデシル=トリ(オキシエチレン)=エーテル/ヘキサデカン/1,3-ブタンジオール 50 wt% 水溶液系は親水性・親油性のバランスが整って、水・油・界面活性剤よりなる3相領域を与える [Fig.-6 (b)]¹⁶⁾。臨界点は水と界面活性剤を分ける P_1 、そして油と界面活性剤を分ける P_2 が存在する。臨界点は水と油の界面活性剤相中への溶解度を表す指針になる。ヘキサデカンをオリブ油に置き換えると臨界点 P_1 は消失し、臨界点 P_2 は油頂点の方へ移動する [Fig.-6 (a)]。すなわち、界面活性剤相中への油の溶解度は減少し、逆に水相の溶解度は増加する。また、界面活性剤1液相を形成する最低界面活性剤量はヘキサデカン系で 28 wt% 必要であるのに対して、オリブ油になると 57 wt% 必要になる。転相乳化では乳化しようとする油を一度界面活性剤連続相 (ラメラ相) に溶解させることが、微細粒子を得るのに必要である³⁾。転相乳化に適するようにオリブ油の系での HLB を整えるには親水性界面活性剤がより多く必要となる。そうすると油の界面活性剤相への溶解度はさらに低下し、微細エマルジョン粒子を得るためにはより多量の乳化剤が必要となってくる。D相乳化ではラメラ液晶を利用しないため、親水性界面活性剤単独で乳化が可能である。代表的な植物油として大豆油、綿実油、サフラワー油、ひまし油をD相乳化を用いて乳化した。Fig.-7に示すように2 wt% の乳化剤で0.8 μm のサブミクロン粒子を得ることができる。

5.2 乳化安定性

HLB 値の概念が1949年にGriffinによって提唱されて以来¹⁷⁾、微細エマルジョンの形成には乳化剤の HLB の調整が不可欠とされてきた。転相乳化法とD相乳化法を用いて同じ系を乳化した場合の粒子径分布を示す¹⁸⁾。転相乳化法によって作られたエマルジョンの粒子径は乳化剤の HLB によって大きく変わる (Fig.-8)。一方、D相乳化法によった場合には粒子径に大きな変化は見られない (Fig.-9)。転相乳化ではその乳化過程で多量の油を界面活性剤連続相中に溶解しなくてはならず、可溶化量が HLB によって大きく変わることは周知のことであり、これが転相乳化において、HLB の影響が大きくでてくる理由である。D相乳化では油を界面活性剤相に分散していくだけのため HLB の調整はそれほ

W : Water phase, P_1 : Critical point dividing water phase and surfactant phase,
 P_2 : Critical point dividing oil phase and surfactant phase

Fig.-6 Phase diagrams for the $R_{12}EO_3$ /olive oil (a) or hexadecane (b)/50 wt% 1,3-butane-diol aqueous solution system¹⁶⁾.

Fig.-7 Microphotographs and droplet size distribution of O/W emulsions containing vegetable oils prepared by D phase emulsification¹⁶⁾.

Fig.-8 Droplet size distribution of O/W emulsions prepared by phase inversion emulsification¹²⁾.

ど重要ではなくなる。非イオン界面活性剤を乳化剤として用いたエマルションの物性(安定性, レオロジー特性)

は一般的に温度の影響を受けやすいが, 親水性界面活性剤だけでエマルション調整ができるD相乳化法を用い

Fig.-9 Droplet size distribution of O/W emulsions prepared by D phase emulsification¹²⁾.

ば高温安定性の優れた乳化物を提供することができる。

6 D相乳化の化粧品への応用

D相乳化を用いることにより、安全性が高いにもかかわらず乳化力が弱く利用の困難であったポリ(オキシエチレン)(20)ソルビタンモノステアラートや硬化ひまし油ポリ(オキシエチレン)付加物を単独で乳化剤として用いた系でも乳化物の安定化が可能となる。Fig.-10に非イオン界面活性剤のウサギ皮膚一次刺激スコアを示す¹⁸⁾。O/W エマルジョンを与える界面活性剤の場合(HLB値は10以上), 親水性の界面活性剤のほうが皮膚刺激は低い。また硬化ひまし油ポリ(オキシエチレン)付加物はHLBにかかわらず刺激が低い。このような界面活性剤を用いた乳化系にD相乳化は有用である。D相乳化法は高内相ゲル状エマルジョンのようなこれまでにない機能と感触を備えた化粧品開発にも役立っている。生産に際しては乳化温度等の製造条件や原料ロット変動等の影響を受けにくいことから、安定した品質の製品供給がより容易になった。このようなことから、当社では現在9品にD相乳化を利用している。その一例としてデイ・アン・デージェルクレンジングを紹介する(Fig.-11)。

本品は内相油が70 wt%を越える高内相ゲル状エマルジョンであるが、粒子径が $0.51\mu\text{m}$ と微細であること、使用した乳化剤のHLB値が大きいことからその経時及び温度安定性は高い。またO/Wタイプであるため使用感、使用性がよいにもかかわらず、油性汚れの除去能力が高いという特性をもっている。

最後に本乳化法が化粧品工業以外の分野でも応用され

○—Hydrogenated castor oil poly(oxyethylene) adducts (100%), ○---Ester type (100%), ×—Sorbitan type (100%), △—Ester type (10%)

Fig.-10 Relationship between HLB-value of nonionic surfactants and skin irritation score¹⁸⁾.

Fig.-11 POLA DAY+DAY GEL CLEANSING.

ること、及びエマルションの安定性、生成メカニズムに関する研究がさらに発展することを期待して筆を置きたい。

〔平成3年(1991年)8月5日受理〕

文 献

- 1) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 258 (1969)
- 2) H. Saito, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970)
- 3) H. Sagitani, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 738(1981)
- 4) Y. Kumano, S. Nakamura, S. Tahara, S. Ohta, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **28**, 285 (1977)
- 5) 鈴木 喬, 特許公告, 昭和57-29213 (1982)
- 6) 鈴木敏幸, 甲斐正信, 石田篤夫, 油化学, **34**, 938 (1985)
- 7) 鈴木敏幸, 武居ひろ子, 日化, **1986**, 633
- 8) 森田正道, 片田順規, 油化学, **40**, 58 (1991)
- 9) 鷺谷広道, 服部孝雄, 鍋田一男, 永井昌義, 日化, **1983**, 1399
- 10) 山田 稔, 藤田 哲, 特許公告, 昭和45-32065 (1970)
- 11) 鷺谷広道, 池田由美子, 大郷保治, 油化学, **33**, 156 (1984)
- 12) H. Sagitani, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **9**, 115 (1988)
- 13) H. Sagitani, Y. Hirai, K. Nabeta, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **35**, 102 (1986)
- 14) H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 378 (1986)
- 15) N. Pilpel, M.E. Rabbani, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 550 (1987)
- 16) 遠藤正行, 鷺谷広道, 油化学, **40**, 133 (1991)
- 17) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1**, 311 (1949)
- 18) 鈴木 守, “化粧品における生物科学の進歩”, フレグランスジャーナル, (1987) p. 55