< 第52回 日本油化学会工業技術賞受賞 >

油溶性保湿剤の分子設計とそれを助剤とする乳化、可溶化技術の開発

The Molecular Design of an Oil-soluble Humectant and the Development of Emulsification and Solubilization Methods for Use as a Co-surfactant

宮原 令二

資生堂グローバルイノベーションセンター
〒224-8558
神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1

Reiji MIYAHARA
Shiseido Global Innovation Center
2-2-1, Hayabuchi, Tsuzuki-ku, Yokohama,
Kanagawa 224-8558

論文要旨: 著者らは、水と極性油の両方に自由に溶解し、化学的に安定であり、プラスチックを溶解せず、界面活性剤ではないので皮膚刺激性がない油溶性湿潤剤としてポリオキシエチレンポリオキシプロピレンランダム共重合体ジメチルエーテル (EPDME) を設計し開発した。また、EPDME と非イオン界面活性剤で形成される特殊なマイクロエマルジョンを超微細乳化に活用し、従来は高エネルギーで長時間を必要としていた製造工程を室温撹拌のみで製造できるようにした。前記技術により、従来では出来なかった高分子化合物を超微細乳化物に内包させたり、紫外線吸収剤などの難溶性化合物を水に可溶化できるようになった。本技術に関して、概説する。

Abstract: The authors designed and developed Polyoxyethylene/Polyoxypropylene Random Copolymer Dimethylether (EPDME) as an oil-soluble humectant that is freely soluble in both water and polar-oils, chemically stable, does not dissolve plastics and is free of skin irritancy because it is not a surfactant. In addition, by utilizing special microemulsion formed by EPDME and nonionic surfactants for ultrafine emulsification, the manufacturing process which conventionally requires a large amount of energy and time, can now be changed to the quick and easy procedure of stirring at room temperature. According to the technique described above, it has become possible to encapsulate a polymer compound which could not be achieved conventionally in ultrafine emulsion or to solubilize a hardly soluble compound such as ultraviolet absorber in water. This technology will be outlined below.

Key words: polyoxyethylene/polyoxypropylene random copolymer dimethylether (EPDME), oil-soluble humectants, microemulsion, ultrafine emulsification, ultraviolet absorber

1 はじめに

油分のさっぱりさを表わす指標として、油分を皮膚に滴下した際の一定時間の広がり面積を表わす Spreading

連絡者: 宮原 令二
E-mail: reiji.miyahara@to.shiseido.co.jp

Value というものがある¹⁾。Spreading Value が大きいほどさっぱりした油分であるが、そのような油分は分子量が小さいことが知られている。著者らは分子量の小さなエステル油分を探索中に偶然、コハク酸ジエトキシエチル、トリアセアセチンなどの一部のエステル油分に水溶性があることを見出した。もし、水と油分の両方に溶

Fig. 1 Molecular structure of Polyoxyethylene (m mol) / Polyoxypropylene (n mol) Random Copolymer Dimethylether (EPDME (m/n)).

解する素材があれば、水性洗浄料で油性の汚れを良く落とすなどの新たな機能が期待できる。しかしながら、これらのエステル油分には①加水分解を受け、水中では不安定である。②水には3%程度しか溶解しない。③ポリスチレンやポリウレタンなど容器用的高分子樹脂を溶解させる。④強い苦味がある。といった欠点があった。

以上のような欠点を改良するため、分子全体をPOEとPOPのエーテルとし、界面活性能を持たせないようにランダム共重合体として油溶性を保持するために両末端をメチル基で封鎖したポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体ジメチルエーテル (EPDME と略す) を分子設計した (Fig. 1)²⁾。また、EPDME はPOEとPOPの付加モル数を変えることにより、分子量も極性も用途に合わせて自由に合成できるという大きなメリットがある。分子量を1000以上にすることより、高分子樹脂の溶解性はなくなり、苦味に関しても味蕾細胞の受容体に入らない分子量の更に大きなEPDMEを合成することにより解決した。EPDMEは、水中ではPOEを外側に極性油中ではPOPを外側に向けたコンフォメーションをとるため³⁾に、界面活性能を有さないにも関わらず、水にも極性油にも無制限に溶解できるユニークな新素材である。

水にも極性油にも無制限に溶解するような素材があれば、メーククレンジング効果が期待できる。次に、著者らは、EPDMEの応用として水でも綺麗に洗い流せるバイコンティニュアス (マイクロエマルジョン) 相のメーク落とし^{4, 5)}を考えた。この試作品の中に、普通は白濁して水洗されるはずなのに、水と混ざると微青色透明 (超微細エマルジョン) になるものがあった。

エマルジョンを調製するには、(油-水界面張力×新たに広げた界面の表面積) 分の仕事量を必要とする。超微細エマルジョンの油-水界面の表面積は非常に大きくなるので、界面張力が殆どゼロにならない限り、調製には非常に多くの仕事量 (せん断力) を必要とする。したがって、粒子径が100 nm以下のO/W型超微細エマルジョンを得る乳化法としては、大きな仕事量 (せん断力) を用いる分散法と油-水界面張力を非常に小さくして乳化する界面化学的な乳化法 (凝集法) に大別される。当時、分散法として代表的な乳化法は、予備乳化したエマルジョンを50~250 MPa程度の超高压で狭い隙間から

射出することによる強力なせん断で微細化する高压乳化法^{6, 7)}であり、凝集法としては、可溶化限界温度付近で調製したマイクロエマルジョン相 (油分可溶化ミセル) を急冷する乳化法⁸⁾が主として用いられてきた。しかしながら、乳化粒子を微細で一定の大きさにするために、前者の高压乳化法は、長時間の作業とエネルギーを必要とし、後者の凝集法は厳密な温度管理を必要とした。もし、EPDMEを含むマイクロエマルジョン相が、超微細エマルジョンの製造に繋がるのであれば、化粧品製造にとって大きな技術革新となるため、この現象の解明に取り組むこととした。本稿ではEPDMEの性質とそれを用いた低エネルギー超微細乳化法、高分子や紫外線吸収剤のような巨大分子を含んだ可溶化、微細乳化への応用及びその機構について概説する。

2 EPDMEの基本的性質

EPDMEはポリオキシエチレンの誘導体であるため、曇点を有しており、EPDME水溶液の温度が曇点以上になるとEPDMEは水に不溶となり水溶液は白濁する。EPDMEの曇点は、ポリオキシプロピレンの含有量が多いほど低くなる。

また、EPDMEはPOEとPOPのランダム共重合体であるため、水中では界面活性剤のミセルのような分子集合体は形成しない。Fig. 2にPOEとPOPの付加モル数を変えたEPDMEの25℃での表面張力-濃度曲線を示したが、界面活性剤の臨界ミセル濃度 (C.M.C.) のよ

Fig. 2 Surface tension of various polyoxyethylene/polyoxypropylene random copolymer dimethylether (EPDME) aqueous solutions at 25°C. Open (○) and closed circles (●), square (■) and triangle (▲) represent surface tension of EPDME (9/2), (17/4), (14/7) and (11/9), respectively. Small graph is an enlargement of the graph.

うに低濃度で表面張力が一定になることはない⁹⁾。EPDME はミセルの形態をとらないことから、分子量が比較的大きいにも関わらず、水にも極性油にも無制限に混和するのは、水中ではPOEを外側に極性油中ではPOPを外側に向けたコンフォメーションをとるためと考えられる。

3 EPDME の非イオン界面活性剤への作用

3・1 EPDME の非イオン界面活性剤の C.M.C. 及び曇点に及ぼす影響

次に、EPDME (9/2) 水溶液中でのポリオキシエチレン (5 モル) ドデシルエーテル (C12E5 と略す) の表面張力と吸着量の結果を 1,3-ブタンジオール水溶液と比較して Table 1 にまとめた¹⁰⁾。それぞれ C12E5 を含まない水溶液単独の表面張力も併せて記載した。

Table 1 からわかるように EPDME (9/2) 水溶液の場合、1,3-ブタンジオール水溶液に比べて、C12E5 の吸着量は大きく下がっていることがわかる。同時に EPDME (9/2) 水溶液中では活性剤の吸着量は下がっているのに、表面張力も少し下がっている。この結果は、測定した EPDME (9/2) 単独の水溶液中では EPDME (9/2) は分子集合体を形成せず、吸着もしないが、C12E5 のような界面活性剤が共存すると EPDME (9/2) も表面に集まって表面張力を下げていることを示唆している。

更に、0, 5, 10, 15, 20 及び 25 w/v% における EPDME (9/2) 及び 1,3-ブタンジオール水溶液中での C12E5 の log C.M.C. をグラフに示すと、EPDME (9/2)、1,3-ブタンジオールともに濃度との間に比例関係があることがわかる (Fig. 3)。

Rey らは、エチレングリコール水溶液中での p, tert-alkyl phenoxy polyethoxy ethanols の C.M.C. を求めているが、log C.M.C. とエチレングリコールの濃度はやはり、ほぼ比例している¹¹⁾。

更に、C12E5 1 mol のミセル形成自由エネルギーは Molyneux らの式によりそれぞれ求めることができる¹²⁻¹⁴⁾。

Fig. 3 C.M.C. of C12E5 in polyoxyethylene (9 mol)/polyoxypropylene (2 mol) random copolymer dimethylether [EPDME (9/2)] and 1,3-butanediol aqueous solutions. Open (○) and closed circles (●) represent the natural logarithmic value of C.M.C. of C12E5 in EPDME (9/2) and 1,3-butanediol aqueous solutions, respectively.

$$\Delta G_m = RT (\ln C.M.C. - \ln W) \quad (1)$$

ΔG_m : ミセル形成自由エネルギー, R: 気体定数, T: 絶対温度, W: 水のモル濃度 (55.4 mol/L, 25°C)

また、Fig. 3 において、EPDME (9/2) 及び 1,3-ブタンジオール水溶液濃度 x wt% における C12E5 の log C.M.C. の回帰直線の式から、ミセル形成自由エネルギーをそれぞれ求めた。EPDME (9/2) 及び 1,3-ブタンジオール水溶液濃度 x におけるミセル形成自由エネルギーを $\Delta G_m(x)$ とすると、25°C で $\ln W = \ln 55.4 = 4.0146$ な

Table 1 Properties of C12E5 in various concentrations of EPDME (9/2) and 1,3-butane diol aqueous solutions (25°C).

Concentration / (w/v%)	γ (EPDME(9/2) without C12E5) / (mN/m)	EPDME(9/2) with C12E5		γ (1,3-butane diol without C12E5) / (mN/m)	1,3-butane diol with C12E5	
		$\gamma_{C.M.C.}$ / (mN/m)	Adsorption / ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)		$\gamma_{C.M.C.}$ / (mN/m)	Adsorption / ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
0	—	30.4	3.2	—	—	—
5	52.1	30.2	2.6	62.4	30.3	2.9
10	49.8	30.2	2.1	58.7	30.6	2.7
15	47.7	30.1	1.5	56.2	31.1	2.6
20	46.9	29.9	1.2	53.7	31.4	2.5
25	45.4	29.7	1.1	51.9	31.4	2.4

ので式 (1) から、次式が得られた。

$$\begin{aligned} & \cdot \text{EPDME (9/2) 水溶液中でのミセル形成自由エネルギー} \\ & \ln C.M.C. = 0.0946x - 9.675 \text{ (回帰直線)} = \Delta G_m(x) / RT + \ln W \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G_m(x) &= RT(0.0946x - 13.690) \\ &= 235x - 33936 \text{ (J/mol)} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \cdot \text{1,3-ブタンジオール水溶液中でのミセル形成自由エネルギー} \\ & \ln C.M.C. = 0.0635x - 9.699 \text{ (回帰直線)} = \Delta G_m(x) / RT + \ln W \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G_m(x) &= RT(0.0946x - 13.714) \\ &= 157x - 33996 \text{ (J/mol)} \end{aligned} \quad (3)$$

式 (2), (3) から, EPDME (9/2), 1,3-ブタンジオール水溶液中で濃度 1 w/v% あたり C12E5 のミセル形成自由エネルギーはそれぞれ 235 及び 157 J/mol (0.056 及び 0.038 kcal/mol) 減ることがわかった。

更に, 20, 25 及び 30℃ において, 10 w/v% の各種 EPDME 及び 1,3-ブタンジオールが減少させる C12E5 のミセル形成自由エネルギーを同様に計算してグラフにプロットした結果を Fig. 4 に示した。Fig. 4 から EPDME は温度に依存して著しくミセル形成自由エネルギーを低下させていることがわかる。また, この現象は特に EPDME (17/4) で著しかった。以上のことから, EPDME は温度上昇に伴って C12E5 のミセル形成を妨げていることがわかった。

一方, 1,3-ブタンジオールもミセル形成を妨げるが, 温度による影響は少ないことがわかった。

各種 EPDME, 1,3-ブタンジオール水溶液中での C12E5 の曇点を Fig. 5 に示した。どの試料についても, 最終的には C12E5 の曇点は上昇したが, EPDME 水溶液の場合, 一定濃度までは曇点の上昇は殆どなく, 一定濃度を過ぎると急激に上昇し, 最終的に高温 (50~90℃) ではほぼ一定に達した。また, EPDME (17/4) 水溶液中では C12E5 の曇点曲線は S 字型になり, EPDME (17/4) の濃度 23~32 wt% では, 曇点を 2 つ持つことがわかった。

Fig. 4 と Fig. 5 を見比べると温度によって, ミセル形成自由エネルギーを大きく低下させる EPDME ほど濃度に対して曇点を急激に上げ, 最も温度によってミセル形成自由エネルギーを低下させる EPDME (17/4) では, 低濃度側では曇点は下がるが, 30 wt% 付近から急上昇し曇点曲線が S 字型になっている。すなわち, EPDME

Fig. 4 The free energy loss of the micelle formation free energy by polyoxyethylene/polyoxypropylene random copolymer dimethylether [EPDME (9/2), (17/4), (14/7) and (11/9)], and 1,3-butanol aqueous solutions at 20, 25 and 30℃. Open (○) and closed circles (●), open (△) and closed triangles (▲), and square (□) represent surface tension of EPDME (9/2), (17/4), (14/7) and (11/9), and 1,3-butanol aqueous solutions, respectively.

Fig. 5 The effect of humectants on cloud point of 2 wt % C12E5. Open (○) and closed circles (●), open (△) and closed triangles (▲), and square (□) represent surface tension of EPDME (9/2), (17/4), (14/7) and (11/9), and 1,3-butanol aqueous solutions, respectively.

は親水基に対しては水和を妨げて曇点を下げようとするが, 濃度と温度上昇に伴って急激に疎水基の会合を妨げ

Fig. 6 The effect of polyoxyethylene/polyoxypropylene random copolymer dimethylether (EPDME) on phase diagram of water + liquid paraffin containing 5 wt% C12E5 system. Closed (●) and open circles (○), and triangle (△) represent phase diagrams in water, 27 wt% EPDME (17/4) and 23 wt% EPDME (9/2) aqueous solutions, respectively. Dotted area represents the micellar solution of liquid paraffin containing 5 wt% C12E5 in 27 wt% EPDME (17/4) aqueous solution.

るので、曇点を消してしまっているものと推察される。鷺谷ら¹⁵⁾はポリエチレングリコール400の非イオン界面活性剤の曇点への影響を検討しており、ポリエチレングリコール400の高濃度側では特に高温側で再び透明な溶液になっているが、恐らくこれも同様の現象であろう。

3・2 27 wt% EPDME (17/4) 水溶液中での C12E5 の油分可溶化相図

EPDME (17/4) 水溶液 23~32 wt% 中で C12E5 は 2 つの曇点を持っていたため、27 wt% EPDME (17/4) 水溶液中で、C12E5 5 wt% によって流動パラフィンを可溶化し、23 wt% EPDME (9/2) 水溶液及び超純水中での可溶化相図と比較した (Fig. 6)。Fig. 5 から 27 wt% EPDME (17/4) 水溶液中で C12E5 は 23℃ 付近で 1 つ目の曇点が現れ、46~76℃ で再び透明になるが、Fig. 6 では、流動パラフィン 0 wt% の y 切片がこれに相当する。Fig. 6 から 27 wt% EPDME (17/4) 水溶液中で 46~76℃ の間でも C12E5 は流動パラフィンを可溶化できることがわかる。一方、23~46℃ の間では、少量の流動パラフィン (約 0.7 wt% 以下) では溶液は白濁するが、流動パラフィンの量を上げていくと、23℃ 以下の可溶化領域と 46℃ 以上の可溶化領域は 1 つに合体した。また、この際、最大可溶化量はイオン交換水中の C12E5 に比較して減少することがわかった。23 wt% EPDME (9/2) 水溶液中においては、この様な中間に白濁領域の

Fig. 7 The proposed mechanism of the self-organizing structures of C12E5 in 27 wt% EPDME (17/4) aqueous solution. The zigzag line (~~~~) and the square with zigzag line (■~~~~) represent EPDME (17/4) molecule and C12E5 molecule, respectively. (a) The self-organizing structure of C12E5 below the cloud point (ca. 23°C) of C12E5 alone. (b) The self-organizing structure of C12E5 near 23°C. (c) The self-organizing structure of C12E5 at 46~76°C. (d) The self-organizing structure of C12E5 at 46~76°C when oils were solubilized in the micelle.

ある可溶化領域はなかったが、曇点曲線は高温側にシフトし、最大可溶化量も減少した。

27 wt% EPDME (17/4) 水溶液中での C12E5 の推察される自己組織体の挙動を Fig. 7 に示した。Fig. 6 の 27 wt% EPDME (17/4) 水溶液中では C12E5 単独の曇点(約 23℃) よりも低い温度では、C12E5 単独のミセルが形成されている (Fig. 7 (a)) が、溶液温度の上昇に伴い C12E5 の会合数は 23℃ 付近で最大となり、曇点が現れる (Fig. 7 (b))。更に、46℃ 付近で再び溶液は透明になるが、これは一度会合数が上がり C12E5 単独の曇点が表れたのち、EPDME (17/4) のミセル形成を妨げる作用が温度上昇とともに急激に強くなり、再び会合数が下がったために生じたものである。最終的に約 76℃ で EPDME (17/4) と C12E5 の混合物の曇点が現れることから、46~76℃ の温度範囲で EPDME (17/4) と C12E5 分子はある程度近い距離に存在していると推察される (Fig. 7 (C))。

Fig. 6 から、27 wt% EPDME (17/4) 水溶液中 C12E5 は 46~76℃ の領域でも、流動パラフィンに可溶化できることがわかった。炭化水素系の油は界面活性剤の親油基の内部深くへ可溶化する傾向がある。従って、自己組織体の疎水部界面の有効断面積は同じでもミセル中心からの角度が減少するため、親水基の間隔は近づく¹⁶⁾が、親水鎖間の斥力増加を引き起こし、それを緩和するために、界面膜をより正の曲率に変化させる^{17, 18)}。この様に流動パラフィンを取り込んだ C12E5 の親水鎖に EPDME (17/4) が分配されることにより、更に界面膜の曲率は正になり、Droplet 型のマイクロエマルジョンを形成すると推察される (Fig. 7 (d))。この際、気-液界面の場合と同様に EPDME (17/4) により、油-水界面への C12E5 の吸着量は、下がっていると推察される。国枝らは界面活性剤多成分混合系の相平衡を巧みに制御することにより、温度変化を起こさないマイクロエマルジョンの形成も可能であることを報告した¹⁹⁾が、EPDME の構造や油分の種類によって、非イオン界面活性剤の温度上昇に伴う会合数の増加を巧みに防いで、非常に広い温度領域にマイクロエマルジョンを形成できることが示された。

4 EPDME の超微細乳化への応用

次に、70%ポリオキシエチレン (7 モル) オレイルエーテルと 30% EPDME (9/2) の混合物-流動パラフィン-水の相平衡図を Fig. 8 に示した。Fig. 8 でラメラ液晶相の油分高配合側に従来とは異なる特殊なマイクロエマルジョン相が生成していることがわかる。Fig. 8 の星印のマイクロエマルジョン相を水に拡散させたところ、室

Fig. 8 Phase diagram of water / [70% POE (7 mol) oleyl ether + 30 % polyoxyethylene (9 mol)] / polyoxypropylene (2 mol) random copolymer dimethylether / liquid paraffin system at 25 °C . Dotted area represents microemulsion phase. Star mark indicates liquid paraffin: POE (7 mol) oleyl ether : EPDME (9/2): water (46.1 : 29.8 : 12.8 : 11.4) (No.1). Abbreviation used : Wm, microemulsion phase (aqueous micellar solution) ; Om, reversed micellar solution ; Lα, lamellar liquid crystalline phase ; H1, hexagonal liquid crystalline phase ; I1, cubic-phase ; D, bicontinuous surfactant phase ; LC, multi phase reagon with unidentified liquid crystalline phase.

温、400 rpm の弱い攪拌で 54 nm の 2 相領域の超微細エマルジョンが得られた。

Byelov らは、テトラエチレングリコールデシルデシルエーテルによる *n*-デカンのミセル溶液において、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン (POE5 モル-POP5 モル) のブロック共重合体を混合すると飛躍的に可溶化される油分の量が増えることを見出している²⁰⁻²²⁾。このようなブロックポリマーは単独でも水中でミセルなどの自己組織体を形成する^{23, 24)}。しかしながら、EPDME は、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンのランダム共重合体であり、単独では自己組織体を形成しない。このことから、この相の生成過程は次のように考察された。

流動パラフィンと EPDME (9/2) は殆ど相溶しないが、界面活性剤の疎水基は良く相溶する。界面活性剤のミセルの中心部に可溶化 (コアシェル型に可溶化) される油分は、界面活性剤の疎水基を集める (凝集させる)¹⁶⁾。この際、表面の場合と同様に油-水界面への界面活性剤の吸着量は下がっているが、近傍に EPDME が集まって、Fig. 7 (d) と同様な集合体を形成していると考えられる。

Fig. 7 (d) は次のように考えると理解しやすいだろう。EPDME (9/2) はポリオキシエチレンの誘導体なので、濃度が高くなるとポリオキシエチレン系界面活性剤の親

Fig. 9 Freeze-Fracture Transmission Electron Microscopic (FF-TEM) photograph of liquid paraffin : POE (7 mol) oleylether : polyoxyethylene (9 mol)/polyoxypropylene (2 mol) random copolymer dimethylether : water (46.2 : 30.8 : 11.5 : 11.5).

水基に分配されてくる。親水基に EPDME (9/2) が分配され、疎水基は油によって集まるので、球状の集合体 (Droplet 型マイクロエマルション) が出来上がる。Fig. 9 に EPDME (9/2), 界面活性剤, 流動パラフィン, 水で形成される特殊なマイクロエマルション相 (Fig. 8 の No.1) のフリーズフラクチャー TEM 画像^{25, 26)}を示した。Fig. 9 からわかるように EPDME (9/2) は界面活性剤の親水基に均等に分配するので、油滴のサイズはきれいに整っている。

この熱力学的に平衡な高内相の特殊なマイクロエマルションは、水で希釈すると容易に熱力学的に非平衡な超微細エマルションに変化する。高内相マイクロエマルション中で EPDME (9/2) は油-水界面には吸着せず、界面活性剤のポリオキシエチレン鎖に分配されているだけなので、水で希釈されると水溶性の高い EPDME (9/2) は分配率に従って外水相に拡散する。この際、界面活性剤の吸着密度が低い高内相マイクロエマルションの油滴の合一が起こり、油分量と界面活性剤量の比によって粒子径の決まる超微細エマルションに変化する (Fig.

10)。この際、高内相マイクロエマルション中では EPDME (9/2) が親水性の Co-surfactant の役割をしており、拡散によってできる超微細エマルションの粒子径よりもかなり小さい (直径 10 nm 程度) こと、EPDME (9/2) はある程度分子量が大きく、エマルションの拡散に近い速度で拡散していくことによって、調製される超微細エマルションの粒子径はゆっくり攪拌しても非常に整っている。

5 シリコン界面活性剤による高分子ポリジメチルシロキサンを含むマイクロエマルション^{3, 27, 28)}

著者らは、更に、高内相マイクロエマルションに適した EPDME の誘導体として、ペンタエリトリットとポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合メチルエーテルを反応させた化合物 (PEPTME と略す) を分子設計した。PEPTME, シリコン界面活性剤 (分子量 60000 : POE/POP-PDMS と略す), ポリジメチルシロキサン 1000cs (分子量 23000 : Dimethicone 1000CS), イソステアリン酸ポリオキシエチレン (20 モル) グリセリン (POE-GIS と略す) の構造を併せて Fig. 11 に示した。なお、ポリジメチルシロキサンの分子量は粘度から推定した。

これらの試料を用いた擬似 3 成分系の相平衡図を Fig. 12 に示した。Fig. 12 で、Dimethicone 1000CS の頂点へ向かう細長い領域 (斜線部分) で光学的に等方性のマイクロエマルション相が現れた。その領域の組成 a 及び b についてフリーズレプリカ法にて透過型電子顕微鏡観察 (TEM) を行なったところ、a, b 共に典型的な両連続マイクロエマルション相であることがわかった。また、Fig. 12 の写真からわかるように、試料の外観から相平衡図で両連続マイクロエマルションに対して左側と右側はそれぞれ、O/W と W/O エマルションであることがわかった。

更に Dimethicone 1000CS を約 15% 含む組成 a の両連続マイクロエマルションについて、温度を変えてレオロ

Fig. 10 The proposed mechanism of formation of ultra-fine emulsion from highly concentrated microemulsion by POE (7 mol) oleylether : polyoxyethylene (9 mol)/polyoxypropylene (2 mol) random copolymer dimethylether. The square with zigzag line ($\equiv$) and the small dotted circles ($\odot$) represent C12E5 and EPDME (9/2), respectively.

Fig. 11 Schematic Molecular Structures of Pentaerythritol polyoxyethylene (POE 38 mol)/polyoxypropylene (POP 10 mol) random copolymer tetramethylether (a), Dimethicone co-polyol 50% isoparaffin solution (b), Dimethicone 1000CS (c) and Polyoxyethylene (20 mol) glycerin isostearate (d).

Fig. 12 Pseudoternary phase diagrams of the water/[20 wt% Polyoxyethylene (20 mol) glycerin isostearate + 30 wt % Pentaerythritol polyoxyethylene (POE 38 mol)/polyoxypropylene (POP 10 mol) random copolymer tetramethylether]/(47.5 wt % Dimethicone co-polyol 50% isoparaffin solution + 2.5 wt% Oleic acid) system at 25°C. The photograph (a) and (b) show freeze-fracture electron micrographs of microemulsions at the star mark a and b, respectively.

ジー測定を行なったところ、40°Cにおいて、ニュートン流動を示し、O/Wドロプレット型マイクロエマルションの性質になることがわかった²⁹⁾。高分子はエントロピー的に伸長し、相互に絡み合うが、この作用にもかかわらず、ポリジメチルシロキサンを狭いマイクロエマルションに内包することが出来たと推察される。

6 難溶性紫外線吸収剤の可溶化³⁰⁾

紫外線吸収剤の多くは分子量が大きく平面構造を有しており、油分中で結晶化しやすい性質がある。ステロー

ル骨格を有する界面活性剤（ポリオキシアルキレンフィトステリル）が嵩高く大きな平面構造の疎水基を持っている点で紫外線吸収剤と類似した構造を持つため吸収剤の可溶化に適しているのではないかと推察し、分子量の大きな2,4-ビス-[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシトフェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン（BEMTと略す）など様々な紫外線吸収剤を被可溶化物として検討した。可溶化物は各紫外線吸収剤と界面活性剤を80°Cで溶融し、それを水相に注ぐことにより調製した。検討の結果、BEMTが最も良く可溶化

Fig. 13 The molecular structures of polyoxyalkylene phytosteryl (POm/EOn-PS) (a) and 2,4-bis-[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxyphenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine (BEMT).

された。ポリオキシアルキレンフィトステリル (POm/EOn-PS) と BEMT の構造を Fig. 13 に示す。

この際、嵩高い BEMT は POm/EOn-PS の疎水基であるフィトステロールとスタッキングしてパリセード層に取り込まれていると考えられる。様々なポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレン鎖長を有するフィトステロール型界面活性剤によって BEMT を可溶化したときの外観と透明度について結果を Table 2 に示した。EO30-PS に対して PO7/EO30-PS や PO20/EO30-PS では BEMT の可溶化力が高くなった。

これはポリオキシプロピレン基の挿入により、分子内に占める疎水基の割合が大きくなり、フィトステロールよりサイズの大きい BEMT をパリセード層に取り込みやすくなったためと推察した。

Sabatini ら³¹⁾ はポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の親水基と疎水基の間にポリオキシプロピレン基を導入すると可溶化力が上がることを報告している。このことから、本研究においても EPDME (14/7), PO7/EO30-PS と BEMT を溶融させてから、水に添加する方法で Co-surfactant として用いたところ、BEMT を更に多量に可溶化させることが可能となった (Table 3)。

NMR によるスピン格子-緩和時間、自己拡散係数を測定することにより、BEMT を可溶化した際の分子の運動性を評価したところ EPDME (14/7) の増加に伴って、フィトステロール部分とポリオキシプロピレン鎖のスピン格子-緩和時間が長くなり、5.88 wt% EPDME (14/7) で最大となった。スピン格子-緩和時間が長くなることはミセル内分子の運動性の上昇を意味するので、EPDME (14/7) によって、ミセルを構成する PO7/EO30-PS の運動性が高くなったことを意味している。また、EPDME (14/7) の末端メチル基の自己拡散係数は、単独溶液の場合と Co-surfactant として用いた場合を比較すると Co-surfactant としての拡散係数は小さくなり、PO7/EO30-PS のポリオキシプロピレン基の値に近づく (Table 4) ことから、EPDME (14/7) は PO7/EO30-PS の疎水基のパッキングの間に入って、その可溶化力を上げていると考えられる。

Table 2 Solubilizing ability of PO/EO - phytosteryls for 2,4-Bis-[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxyphenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine.

Surfactants	Concentration of surfactant (wt%)					
	10.0	5.0	3.0	2.0	1.0	0.5
EO30-PS	99* (◎)**	97 (◎)	93 (○)	14 (△)	3 (△)	3 (△)
PO7/EO30-PS	99 (◎)	98 (◎)	96 (◎)	92 (○)	3 (△)	4 (△)
PO20/EO30-PS	98 (◎)	97 (◎)	91 (○)	4 (△)	3 (△)	3 (△)
PO7/EO20-PS	98 (◎)	95 (◎)	92 (○)	85 (○)	11 (△)	3 (△)
PO20/EO20-PS	98 (◎)	97 (◎)	94 (○)	89 (○)	5 (△)	3 (△)

*The numbers and the parenthesis represent the Lightness values and the states of the solutions, respectively.

**The double circle(◎), the simple circle(○), the triangle(△) represent transparent, semitransparent, and turbid, respectively.

Table 3 Effect of EPDME (14/7) on the solubilizing ability of PO7/EO30-phytosteryl.

Solution	Concentration of 2,4-Bis-[[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine			
	0.1 wt%	0.2 wt%	0.3 wt%	0.4 wt%
0.4 wt% PO7/EO30-PS with 2 wt% EPDME(14/7)	99* (◎)**	94 (◎)	94 (◎)	79 (○)
0.4 wt% PO7/EO30-PS without 2 wt% EPDME(14/7)	99 (◎)	8 (△)	—	—

*The numbers and the parenthesis represent the Lightness values and the states of the solutions, respectively.

**The double circle(◎), the simple circle(○), the triangle(△) represent transparent, semitransparent, and turbid, respectively.

Table 4 Self-diffusion coefficient of the polyoxypropylene (POP) moieties at 30°C.

Solutions		Self-diffusion coefficient (m ² /s)	
		POP chain of PO7/EO30-PS and EPDME(14/7)	Methyl end of EPDME(14/7)
PO7/EO30-PS*	with EPDME(14/7)	2.2 x 10 ⁻¹⁰	2.6 x 10 ⁻¹⁰
	without EPDME(14/7)	2.1 x 10 ⁻¹⁰	—
EPDME(14/7) alone		4.1 x 10 ⁻¹⁰	4.2 x 10 ⁻¹⁰

*PO7/EO30-PS (0.4 g) which solubilizes 2,4-Bis-[[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine (0.1 g). The total weight became 8.5 g with the necessary amount of D2O.

7 まとめ

本研究は、①界面活性剤ではないため皮膚刺激性がなく、水にも極性油にも自由に溶解し、化学的に安定で樹脂溶解性のない油性保湿剤として EPDME を分子設計・開発した。②その特長的な物性を微細乳化に活用し、従来は高エネルギーを必要としていた製造工程を室温撹拌のみで製造できるようにした。③前記技術により、従来では出来なかった高分子化合物を超微細乳化物に内包させたり、紫外線吸収剤などの難溶性化合物を水に可溶化できるようにした。という3点から成る。

8 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご協力を頂きました東京理科大学理工学部の阿部正彦先生、酒井秀樹先生をはじめ全ての諸先生方、研究者の皆さまに深謝いたします。

文 献

- Salka, B. A. *Cosmet Toilet* **112**, 101-106 (1997).
- Ohmori, T.; Yamamura, Y.; Nakahara, K.; Miyahara, R.; Hosokawa, K.; Maruyama, K.; Okamoto, T.; Kakoki, H. *J. Oleo Sci.* **55**, 365-375 (2006).
- Miyahara, R.; Nakanishi, Y.; Maruyama, K.; Sharma, S. C.; Abe, M. *J. Oleo Sci.* **58**, 65-73 (2009).
- Watanabe, K.; Noda, A.; Masuda, M.; Nakamura, K. *J. Oleo Sci.* **53**, 537-546 (2004).
- Watanabe, K.; Noda, A.; Masuda, M.; Kimura, T.; Komatsu, K.; Nakamura, K. *J. Oleo Sci.* **53**, 547-555 (2004).
- Tabibi, S. E. *Specialized Drug Delivery Systems*, Tyle, P. ed., Marcel Dekker, p.317 New York (1990).
- Washington, C.; Davis, S. S. *Int. J. Pharm.* **44**, 169-176 (1988).
- Tomomasa, T.; Kouchi, M.; Nakajima, H. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* **37**, 1012-1017 (1988).
- Miyahara, R.; Watanabe, K.; Ohmori, T.; Nakama, Y. *J. Oleo Sci.* **55**, 403-411 (2006).
- Miyahara, R.; Watanabe, K.; Ohmori, T.; Nakama, Y. *J. Oleo Sci.* **55**, 473-482 (2006).
- Rey, A.; Nemethy, G. *J. Phys. Chem.* **75**, 809-815 (1971).
- Meguro, K.; Ueno, M.; Esumi, K. *Nonionic Surfactants Physical Chemistry*, Schick, M. J. ed., Marcel Dekker, New York, pp.124-157 (1987).
- Inoue, T.; Nakashima, K.; Suzuki, M. *J. Oleo Sci.* **51**, 753-760 (2002).
- Molyneux, P.; Rhodes, C. T.; Swarbrick, J. *Trans. Faraday Soc.* **55**, 365-375 (1959).

- day Soc.* **61**, 1043-1052 (1965).
- 15) Sagitani, H.; Ikeda, Y.; Ogo, Y. *J. Jpn Oil Chem. Soc.* **33**, 156-161 (1984).
- 16) Kunieda, H.; Umizu, G.; Aramaki, K. *J. Phys. Chem. B* **104**, 2005-2011 (2000).
- 17) Yoshida, M.; Kunieda, H. *J. Jpn Oil Chem. Soc.* **40**, 657-664 (1991).
- 18) Kunieda, H.; Aramaki, K. *The Handbook of Oil Chemistry, 4th ed. -Lipids and Surfactants*, Japan Oil Chemist's Society ed., Maruzen, p.82 (2001).
- 19) Kunieda, H.; Nakamura, K.; Uemoto, A. *J. Colloid Interface Sci.* **163**, 245-254 (1994).
- 20) Allgair, J.; Poppe, J.; Willner, L.; Richter, D. *Macromolecules* **30**, 1582-1586 (1997).
- 21) Jakobs, B.; Sottmann, T.; Strey, R. *Langmuir* **15**, 6707-6711 (1999).
- 22) Byelov, D.; Frielinghaus, H.; Holderer, O.; Allgaier, J.; Richter, D. *Langmuir*, **20**, 10433-10443 (2004).
- 23) Bates, F. S.; Maurer, W. W.; Lipic, P. M.; Hillmyer, M. A.; Almdal, K.; Mortensen, K. G.; Fredrickson, H.; Lodge, T. P. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 849-852 (1997).
- 24) Poppe, A.; Willner, L.; Allgaier, J.; Stellbrink, J.; Richter, D. *Macromolecules*, **30**, 7462-7471 (1997).
- 25) Jahn, W.; Strey, R. *J. Phys. Chem.* **92**, 2294-2304 (1992).
- 26) Imae, T.; Iwamoto, T.; Platz, G.; Thunig, C. *Colloid Polym. Sci.* **272**, 604-611 (1994).
- 27) Sharma, S. C.; Tsuchiya, K.; Sakai, K.; Sakai, H.; Abe, M.; Miyahara, R. *J. Oleo Sci.* **57**, 669-673 (2008).
- 28) Sharma, S. C.; Tsuchiya, K.; Sakai, K.; Sakai, H.; Abe, M.; Komura, S.; Sakamoto, K.; Miyahara, R. *Langmuir* **24**, 7658-7662 (2008).
- 29) Chen, C.-M.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem.* **96**, 9492-9497 (1992).
- 30) Teshigawara, T.; Miyahara, R.; Fukuhara, T.; Oka, T. *J. Oleo Sci.* **58**, 27-36 (2009).
- 31) Sabatini, D. A. *Advanced Surfactant Microemulsions: Technology Development/Application*. The 45th Annual Meeting of the Japan Oil Chemists' Society, Noda, Abstracts. p.53 (2006).