解 説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 83 [1], 33-38 (2010)

—特集 界面活性剤(2)—

化粧品製剤における界面活性剤の効果的な活用方法

今村 仁^{*,†}

要 旨

本報では一次乳化に高圧ホモジナイザーを用いた微細 O/W 型エマルションを用いることで親水性界面活性剤の配合量を極力抑え、O/W/O 型エマルションの安定性を向上可能であることを解説した。さらに高分子界面活性剤である Polyoxyethylene (30) dipolyhydroxystearate (PEDS) を用いて、O/W/O 型エマルションと油および粒子径の異なる複合エマルションである $(O_1 + O_2)/W$ 型エマルションとを組み合わせた新しい $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルションを調製し、内包した油性成分のコントロールリリースが可能であることを論じ、O/W/O 型エマルションにおける効果的な界面活性剤の活用法について解説した。

1. はじめに

乳化とは一般的に互いに混ざり合わない油と水の一方が、他方の中に微小な液滴として分散する現象¹⁾である。乳化には界面活性剤が用いられており、化粧品分野では非イオン性界面活性剤を中心としさまざまな種類が使用されている。乳化手段としては凝集法(化学的乳化)と分散法(機械的乳化)の2種類がある。凝集法は界面化学的特性を利用する方法で、実際の乳化法としては反転乳化法²⁾、転相温度乳化法(PIT温度乳化法)³⁻⁶⁾、液晶乳化法⁷⁻⁹⁾やD相乳化法^{10,11)}などがある。一方、分散法は機械力を利用して乳化粒子を得る方法で、高速剪断力を有するホモミキサー、ディスパーミキサー、ウルトラミキサー、高圧ホモジナイザー(マイクロフルイダイザー)やフィルミックスなどが用いられている。実際の化粧品分野においては凝集、分散法をそれぞれ使い分ける場合と、両者を複合化する場合がある。この方法はとくに複雑で系の安定化が難しい多相エマルションの調製時に効力を発揮する。

多相エマルションは、水相中にW/O型エマルションが分散したW/O/W型エマルションと、油相中にO/W型エマルションが分散したO/W/O型エマルションが存在する。W/O/W型エマルションの研究は、1925年にSifrizが報告¹²⁾して以来、1960年代から盛んになり、化学分野で液膜分離への応用、薬学分野では、MulleyらによりDDSへの応用が示唆された¹³⁾。一方、O/W/O型エマルションの研究は、医薬品分野における有効成分の徐放化^{14,15)}、酵素の固定化¹⁶⁾などが報告されている。多相エマルションは、感触、有効成分の安定化およびその浸透性を

高めるなど、O/W型、W/O型エマルションにはない新たな性質およびそれに伴う新たな特性の発現が期待される。しかし、製剤の安定化が難しく、多相エマルションを調製するためには、数種の界面活性剤を効果的に使用し、かつ機械力をうまく利用する必要がある。本報ではとくにO/W/O型エマルションについて言及する。

2. O/W/O型エマルションの調製

2.1 O/W/O型エマルションの調製法

O/W/O型エマルションの調製法には、1段階乳化法、2段階乳化法がある。1段階乳化法は、一度の乳化工程で多相エマルションが得られる方法である。この場合、内相と最外相は同一の組成であり、各相の比率は使用する界面活性剤や油の種類により決まる¹⁷⁾。

一方、2段階乳化法は、あらかじめ調製したエマルション(一次乳化)を最外相となる液体中に分散(二次乳化)することで得られる。この場合、一次乳化時に粒子径を極力小さくすることおよび二次乳化時には一次乳化物を破壊しないために剪断力を小さくする必要がある。しかし、各相の組成比が1段階乳化法よりも自由にコントロールできること、内相比の高い多相エマルションが再現良く調製できること、界面活性剤を界面に効率良く吸着できるために安定性を確保しやすい等のメリットがあり、多用されている。また、O/W/O型エマルションを調製する

受付日：2009年8月4日 受理日：2009年10月27日

Approach in the Effective Use of Surfactant for Cosmetic Formulation
Hitoshi IMAMURA^{*,†}

*ポーラ化成工業株式会社

神奈川県横浜市神奈川区高島台27-1 (〒221-0833)

†Corresponding Author, E-mail : imamura@pola.co.jp

〔氏名〕 いまむら ひとし
〔現職〕 ポーラ化成工業(株) スキンケア開発部
主任研究員 博士(工学)
〔趣味〕 写真, 自転車
〔経歴〕 1998年3月東京理科大学大学院理工学
研究科工業化学専攻修士課程修了。
1998年4月ポーラ化成工業(株)入社。
2005年3月東京理科大学大学院理工学
研究科博士後期課程修了。現在に至る。

ために用いる界面活性剤は以下の点に注意して使用する必要がある。

- (i) 親油性界面活性剤が安定性の良好な W/O 型エマルジョンを調製可能であること
- (ii) 親水性界面活性剤の HLB が 15 以上
- (iii) 一次乳化に使用する界面活性剤量をなるべく少なくする

2.2 マイクロフルイダイザー (MFD) について

2.1 項で述べたように安定な O/W/O 型エマルジョンの調製には微細な粒子を有する O/W 型エマルジョン (一次乳化物) を調製する必要がある。一次乳化時に凝集法を用いて粒子径を小さくすることができるが、凝集法のみで乳化を行うとある程度親水性界面活性剤の量が必要となり、二次乳化時に不安定化することがある。そこで、一次乳化時に高圧乳化機を用いる方法がある。

高圧乳化機は 1900 年初頭にフランス人であるオーガスト・ゴーリンが牛乳を長期保存するため乳脂肪球を微粒化・均質化する目的で開発した装置が始まりであると言われている¹⁸⁾。このゴーリンホモジナイザーは処理物が細管中を 10～50 MPa の圧力で通過したときに剪断力を与えるものである。これに対し、最大 275 MPa とエネルギーレベルが非常に高く、超微粒子の調製が可能な高圧ホモジナイザーとして、米国の Microfluidics が開発したマイクロフルイダイザー (MFD) が広く使用されている。MFD は、安定した圧力で処理物をチャンパー、バックプレッシャーに供給するインテンシファイヤポンプ、微粒化処理を行うインタラクションチャンパー、バックプレッシャーモジュール、さらには冷却用コイルから構成されている (図-1¹⁹⁾)。投入された処理物は特殊なチャンパー内で流路を 2 方向に分けられた後、最高 275 MPa の超高圧でチャンパー内の細管を通過するため、処理物は強力な剪断力を受ける。その後、二つの流路が再び合流することで強い衝撃力が生じ、さらには高圧で圧縮された処理物が常圧に戻る際に発生する膨張現象やキャビテーション効果によって、粒子径 0.5 μm 以下の微細エマルジョンの調製が可能となる²⁰⁻²²⁾。

2.3 高圧ホモジナイザーを用いた微細エマルジョンの調製

高圧ホモジナイザーを用いると乳化粒子の微粒化が可能となるが、長期間にわたって安定性を確保することはそれほど容易ではなく、界面活性剤や油剤、水溶性溶媒の種類や量といった処方構成を最適化する必要がある。

図-1 マイクロフルイダイザーの作動原理 (Microfluidizer 商品カタログ資料, みづほ工業株式会社)

坊野らは大豆油, 流動パラフィン, ミリスチン酸イソプロピルの三種類の油剤を, 大豆レシチンを用いて高圧乳化を行い, 油剤の種類, 量の変動にともなう粒子径変化を検討するとともに, エタノールやグリセロールの添加が粒子径に与える影響について報告している²³⁾。

中島らは, グリセロールや 1,3-ブチレングリコールなどの水溶性溶媒を高濃度配合することで界面張力を低下させ, 乳化粒子を効率的に微粒化することが可能であると報告している。高圧ホモジナイザー処理の際, 乳化粒子が分裂するのに要する時間はわずか 0.1 msec 以下であり, 界面活性剤が油/水界面へ吸着する速度よりも速いと推測される。そのため, 界面活性剤よりも水溶性溶媒の界面張力低下効果のほうが優位に機能し, 乳化粒子の微粒化に有効であると考察している²⁴⁻²⁷⁾。

以後は一次乳化時に高圧乳化機を用いた O/W/O 型エマルジョンの調製とその特性について述べる。

3. 高圧乳化機を用いた O/W/O 型エマルジョンの調製とその特性²⁸⁾

一次乳化時に MFD を用いた超微細 O/W 型エマルジョンを調製し, これを油に分散させる 2 段階乳化法を用いた O/W/O 型エマルジョンの調製とその分散生成率への影響について述べる。

3.1 粒子サイズおよび粘度への影響

O/W/O 型エマルジョンの調製には, 図-2 のような 2 段階乳化法を用いた。まず, 一次乳化として, O/W 型エマルジョンを 75℃, 手攪拌で調製 (AE エマルジョン) し, 次いで AE エマルジョンの一部から MFD 処理した微細 O/W 型エマルジョン (ME エマルジョン) を調製した。調製直後の AE エマルジョンおよび ME エマルジョンの粒子径を評価した結果, 92.6 ± 37.9 nm となり, AE エマルジョンの 1/20 に減少した (表-1)。この ME エマルジョンを 50 w/w % の比率で図-2 の調製フローに従ってホモミキサ

図-2 O/W/O 型エマルジョンの調製方法

表-1 AE, ME エマルジョンの粒子径

Emulsion	mean diameter (nm)
AE	1876.4 ± 85.1
ME	92.6 ± 37.9

図-3 O/W/O型エマルジョンの電子顕微鏡 (TEM) 像

ーを用いてデカメチルシクロペンタシロキサン (DMPSi) に分散し、得られた乳化物を TEM により観察した (図-3)。その結果、このエマルジョンは O/W/O 型エマルジョンであり、さらに表-1 の ME エマルジョンの一次粒子と調製後の内相粒子サイズとがほぼ同等であることを確認した。このことは O/W/O 型エマルジョン調製中にホモミキサーによる粒子の破壊がないことを示唆している。また 20℃ の 1 か月経時で粒子径の変化は認められなかった。

次に AE および ME エマルジョンを用いておのおの別々に図-2 に示す比率で変動させて調製した O/W/O 型エマルジョンの粘度値を図-4 に示す (AE/O 型エマルジョン：AE エマルジョンを用いて調製した O/W/O 型エマルジョン，ME/O 型エマルジョン：ME エマルジョンを用いて調製した O/W/O 型エマルジョン)。

その結果二つのエマルジョン系の粘度変化は同様の傾向を示した。このことは、O/W/O 型エマルジョンの粘度は内包している O/W 型エマルジョンの粒子サイズの影響よりも内包量の影響を大きく受けることを示唆している。また、O/W/O 型エマルジョン比率が 40 w/w % 以下では流動性が大きい、40 w/w % を超えると粘性が増し、クリーム化の傾向を示した。また 60 w/w % を超えると O/W/O 型エマルジョンは調製できなかった。これは O/W 型エマルジョンの内包量が多くなると親水性界面活性剤の量が多くなるために生じたと考えられる。

このことから、内包する親水性界面活性剤の量をコントロールすることが重要であることがわかる。

3.2 内相油の最外相油への溶出評価

内相油として使用しているスクワランの最外相への溶出量を遠心分離後のガスクロマトグラフィーにより評価した²⁹⁾。ME/O 型エマルジョンおよび AE/O 型エマルジョンのスクワラン溶出量の結果を図-5 に示す。両エマルジョンともに O/W 型エマルジョン比率が増えるに従い、最外相へのスクワラン溶出量が増加した。この理由は、内相率が増加しても親油性界面活性剤量が一定であることから、内相である ME または AE エマルジョンの増加によって界面積が増加したため、エマルジョンの合一が促進したものと考えられる。また ME/O 型エマルジョンのスクワラン溶出量が少なかった原因は、DMPSi 中に分散した ME エマルジョンの安定性が高いため、合一が抑制されたものと考え

図-4 ME/O 型，AE/O 型エマルジョンの粘度
◆：ME/O 型エマルジョン，■：AE/O 型エマルジョン

図-5 マイクロフルイダイザー処理による内相油 (スクワラン) の最外相油への溶出量の変化
◆：ME/O 型エマルジョン，■：AE/O 型エマルジョン

えられた。

3.3 分散生成率を用いた安定性評価

図-6 にグリチルレチン酸ステアリル (GS) を指標物質としたときの ME/O 型エマルジョンおよび AE/O 型エマルジョンの分散生成率を示す。なお、分散生成率は式 (1) により算出した。

$$\frac{(\text{総GS量}) - (\text{最外相中GS量})}{(\text{総GS量})} \times 100 \dots\dots\dots \text{式 (1)}$$

AE/O 型エマルジョンに比べ ME/O 型エマルジョンの調製直後の分散生成率が O/W 型エマルジョン比率 20～60 w/w % の範囲で、平均 4 % ほど高い結果であった。この理由としては、MFD 処理により O/W 型エマルジョンの粒子が微細化され、親水性界面活性剤がより界面に配向しやすくなり、親油性界面活性剤を用いて最外相油中に分散を行う際、親水性界面活性剤の W/O 界面への影響を抑制したものと考えられる。

次に 20℃ および 40℃ 1 か月の分散生成率の変化を図-7 に示す。AE/O 型エマルジョンの分散生成率は 20℃ 1 か月経時で調製後から 10 % 以上低下、40℃ 1 か月経時で 25 % 以上低下しており、そのレベルは両経時ともに AE エマルジョン比率が高いほど低下幅が大きい傾向を示した。一方、ME/O 型エマルジョンの分散生成率は、AE/O エマルジョンと同様に 20℃、40℃ 1 か月経時で低下しているものの、低下幅はそれぞれ 20℃ で 8 %、40℃ で 20 % であり、さらに ME エマルジョン比率の違いによる

図-6 GSを指標物質としたME/O型エマルジョンとAE/O型エマルジョンの分散生成率

◆：ME/O型エマルジョン，■：AE/O型エマルジョン

図-7 20℃および40℃1カ月後のME/O型エマルジョンとAE/O型エマルジョンの分散生成率

低下幅の変化は認められず，ME/O型エマルジョンのほうが分散安定性に優れていることがわかった。この理由として，MFD処理によりO/W型エマルジョン粒子が微細化され，親水性界面活性剤がより界面に配向しやすくなった結果，フリーの親水性界面活性剤が減少し，油と油に挟まれた α ゲルを介して透過しやすいGSの最外相油への放出が抑制されたものと考えられる。またMEエマルジョン比率で分散生成率に変化がないのは，MEエマルジョン量が増えてもフリーの親水性界面活性剤が増加しないことが理由として挙げられる。一方，AE/O型エマルジョンはAEエマルジョン比率を増加していくに従って，フリーの親水性界面活性剤が増えたため，GSの放出が増加したと考えられる。

3.2, 3.3項の結果より，内包するO/W型エマルジョン中の親水性界面活性剤の量が同じであっても，界面への配向状態の違いにより，O/W/O型エマルジョンの分散安定性が変化することがわかる。

4. $O_1 + O_2/W/O_3$ 型エマルジョンの調製とその特性

次に異なる2種の油 (O_1 , O_2) を用いて別々に調製した O_1/W 型エマルジョンと O_2/W 型エマルジョンを混合した $(O_1 + O_2)/W$ 型エマルジョンについて述べる。

$(O_1 + O_2)/W$ 型エマルジョンは系の中で異なる二つの油相を保持できるという性質がある。一方，これまで述べてきた

表-2 O/W型エマルジョンの粒子径

O_1/W	O_2/W
320.1 ± 89.4 nm	617.2 ± 228.4 nm

図-8 $O_1/W/O_3$ 型エマルジョンのTEM像 ($O_1/W = 30$ w/w%)

図-9 $O_2/W/O_3$ 型エマルジョンのTEM像 ($O_2/W = 30$ w/w%)

O/W/O型エマルジョンは，油溶性有効成分を最内油相に内包することで安定化できること，W/O型エマルジョンと比較して油を多く配合できること，皮膚へ塗布した際の伸展性が良いといった性質も有している。そこで，高分子界面活性剤であるPolyoxyethylene (30) dipolyhydroxystearate (PEDS) を用いて，O/W/O型エマルジョンと油および粒子径の異なる複合エマルジョンである $(O_1 + O_2)/W$ 型エマルジョンとを組み合わせた新しい $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルジョンを調製することを試み，その特性について検討した結果について報告する。

4.1 $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルジョンの調製

油として O_1 にn-ヘキサデカン (HD)， O_2 にホホバ油 (JO)， O_3 にメチルフェニルポリシロキサンを用いた。

図-10 $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルションのTEM像

まず、HDを用いてMFD処理した O_1/W 型エマルション（一次乳化1）、を調製し、さらにJOを用いて O_2/W 型エマルション（一次乳化2）を調製した。それぞれのエマルションの粒子径測定結果を表-2に示す。その結果、 O_1/W 型エマルションの平均粒子径は 320.1 ± 89.4 nmであり、通常の乳化を行った O_2/W 型エマルションは、平均粒子径 617.2 ± 228.4 nmであった。次にそれぞれの一次乳化物を用いて、それぞれ $O/W/O$ 型エマルションを調製し、TEMにより観察を行った（図-8, 9）。その結果、TEM像中の内相油の粒子径と表-2の粒子径がほぼ一致し、二次乳化により一次乳化粒子の破壊が生じていないことが確認された。次に、作製した O_1/W および O_2/W を使用し、内相比を60 w/w %に固定し、5 : 1 ~ 1 : 5の割合で変化させ、 $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルションの調製を行った。

その結果、 $O_1/W : O_2/W$ の比が5 : 1 ~ 1 : 1の範囲では $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルションの形成が確認された。図-10に $O_1/W : O_2/W$ の比が3 : 1の場合のTEM観察像を示す。図より2種の一次乳化物の粒子径が保たれたまま $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルションが形成されていることが確認された。

4.2 $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルション中の内包物のコントロールリリース

$(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルション中の異なる3種の油中にGSを配合し、GSの放出速度を検討した。その結果を図-11に示す。図より最もGSの放出速度が速いのは、MFD処理により微細化された O_1 、次に O_2 、そして最外相である O_3 であった。この結果より、 $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルションのそれぞれの油の中に油性成分を配合することで、成分の放出を制御可能なコントロールリリース機能を付与できることが示唆された。

5. まとめ

これまでおもに内包する O/W 型エマルション中の親水性界面活性剤量のコントロール、MFDのような高圧乳化機を用いて親水性界面活性剤の配向状態を変化させることで $O/W/O$ 型エマルションの分散安定性が向上することを述べた。また $O/W/O$ 型エマルションをさらに進化させることで新たな機能を付加することもできることを示した。今後も多相エマルションに関するさらなる研究が行われることを期待している。

図-11 $(O_1 + O_2)/W/O_3$ 型エマルションからのGSの放出速度

文 献

- 1) 日本油化学会編：“油化学辞典”，p.384，丸善（2004）。
- 2) 鷺谷広道，竹ノ内正紀：油化学，**30**，38（1981）。
- 3) 篠田耕三，日化，**89**，435（1968）。
- 4) K. Shinoda, H. Saito : *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 270 (1969)。
- 5) H. Saito, K. Shinoda : *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 647 (1970)。
- 6) K. Shinoda, H. Saito, H. Arai : *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 624 (1971)。
- 7) 鈴木裕二，塘 久夫：油化学，**36**，588（1987）。
- 8) T. Suzuki, H. Takai, S. Yamazaki : *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 491 (1989)。
- 9) 鈴木裕二，塘 久夫，石田篤郎：日化，337（1983）。
- 10) 鷺谷広道，池田由美子，大郷保治：油化学，**33**，156（1984）。
- 11) 鷺谷広道，服部孝雄，鍋田一男，永井昌義：日化，1399（1983）。
- 12) W. Seifriz : *J. Phys. Chem.*, **29**, 738 (1925)。
- 13) B. A. Mulley, J. S. Marland : *J. Pharm. Pharmacol.*, **22**, 243 (1970)。
- 14) A. Brodin, D. R. Kavaliunas : *Acta Pharm. Suec.*, **15**, 1 (1978)。
- 15) J. K. Pandit, B. Mishra : *Indian J. Pharm. Sci.*, **50**, 274 (1988)。
- 16) K. Shinoda, H. Saito, H. Arai : *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 624 (1971)。
- 17) Matsumoto : *J. Colloid. Int. Sci.*, **94**, 362 (1983)。
- 18) 山田輝夫：Fragrance Journal, **17** [4], 107 (1989)。
- 19) Microfluidizer 商品カタログ資料，みづほ工業株式会社。
- 20) 高木和行：日本食品工学会年次大会講演要旨集（2001）。
- 21) 高木和行：Fragrance Journal, **26** [8], 84 (1998)。
- 22) 高木和行：日本香粧品科学会誌，**26** [3], 172 (2002)。
- 23) 坊野正代，藤井まき子，中川明子，松本光雄，日本薬剤学会第14年会講演要旨集，77（1999）。
- 24) 中島英夫：表面，**36** [1], 39 (1998)。
- 25) 岡本 亨：Fragrance Journal, **12**, 30 (2001)。
- 26) P. Walstra : in Encyclopedia Emulsion Technology vol.1, Becher, P. Ed., Marcel Dekker, New York (1983)。
- 27) 中島英夫：第49回コロイドおよび界面化学討論会要旨集，110 (1996)。
- 28) 作山 秀，福田泰博，酒井裕二，中前勝彦：色材，**74** [6], 279 (2001)。
- 29) W. W. Knag, S. Matsumoto : *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **38**, 165 (1989)。

Approach in the Effective Use of Surfactant for Cosmetic Formulation

Hitoshi IMAMURA ^{*,†}

** POLA Chemical Industries, Inc.*

27-1 Takashimadai, Kanagawa-ku, Yokohama 221-0833, Japan

† Corresponding Author, E-mail : imamura@pola.co.jp

(Received August 4, 2009 ; Accepted October 27, 2009)

Abstract

In this report, we controlled quantity of the hydrophilic surfactant maximally by employing minute O/W type emulsion which used high pressure homogenizer for primary emulsification and showed that this method improved stability of the O/W/O type emulsion. We also showed that a polymer surfactant polyoxyethylene (30) dipolyhydroxystearate (PEDS) helped preparing a new $(O_1 + O_2)/W/O_3$ type emulsion. For the preparation of the new emulsion, O/W/O type emulsion and $(O_1 + O_2)/W$ type emulsion, where O_1 and O_2 has different compositions and particle diameters, were combined. A possibility of the control release of the included oil-soluble ingredients in the new emulsion was discussed and effective utilization of surfactants in the O/W/O type emulsion was explained.

Key-words : *O/W/O type emulsion, Hydrophilic surfactant, High pressure homogenizer, Polymer surfactant, $(O_1 + O_2)/W/O_3$ type emulsion*