

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-36116

(P2010-36116A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)		
B 0 1 F	3/08	(2006.01)	B 0 1 F	3/08	A	4 C 0 8 3
A 6 1 K	8/44	(2006.01)	A 6 1 K	8/44		4 G 0 3 5
A 6 1 K	8/06	(2006.01)	A 6 1 K	8/06		4 G 0 6 5
A 6 1 K	8/31	(2006.01)	A 6 1 K	8/31		
B 0 1 F	5/00	(2006.01)	B 0 1 F	5/00	D	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号	特願2008-202284 (P2008-202284)	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成20年8月5日 (2008.8.5)		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
			〇号
		(74) 代理人	110000084
			特許業務法人アルガ特許事務所
		(74) 代理人	100068700
			弁理士 有賀 三幸
		(74) 代理人	100077562
			弁理士 高野 登志雄
		(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 水中油型乳化組成物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】微小粒子が均一に分散し、単分散な粒子径分布で、安定な水中油型乳化組成物を製造する方法の提供。

【解決手段】(A)界面活性剤、(B)25 で液状の油性成分及び(C)水を含有する混合物を高圧流体となし、衝突用チャンバー内に支承された硬質体に高圧噴流を衝突させ乳化させる水中油型乳化組成物の製造方法であって、原料液を噴射する噴射ノズル、噴射ノズルへ原料液の高速流体を供給する導入流路、噴射ノズルから噴射された高速噴流を受け入れて通過させた後に出口開口から噴出して前記硬質体の表面へ衝突させる円筒状の高速流路と、衝突後の流体を装置外へ排出するための流出流路から構成される水中油型乳化組成物の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 界面活性剤、(B) 25 で液状の油性成分及び(C) 水を含有する混合物を高圧流体となし、衝突用チャンパー内に支承された硬質体に高圧噴流を衝突させる衝突装置により乳化させる水中油型乳化組成物の製造方法であって、

原料液を噴射する噴射ノズルと、該噴射ノズルへ原料液の高圧流体を供給する導入流路と、前記噴射ノズルから噴射された高速噴流を受け入れて通過させた後に出口開口から噴出して前記硬質体の表面へ衝突させる円筒状の高速流路と、衝突後の流体を装置外へ排出するための流出流路とを有し、

前記高速流路は、前記噴射ノズルの口径を D_1 、該噴射ノズルから流体を噴射させる噴射圧力を P_1 とし、 P_1 が 100 MPa 以上で、レイノルズ数 Re が 45000 以上 120000 以下の範囲において、高速流路直径 D_2 が式(1)を満たすものであると共に、

高速流路長 L_2 が 25 mm $L_2 \leq 55 \text{ mm}$ を満たす衝突装置を用いて乳化させる水中油型乳化組成物の製造方法。

【数 1】

$$D_2 = \frac{4\rho}{60\pi \cdot \mu \cdot Re} \cdot \alpha D_1^2 \sqrt{\frac{10.2 \times P_1}{\gamma}} \quad (1)$$

ρ : 密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$

μ : 粘性係数 $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$

γ : 比重 $[-]$

α : ノズル係数 $[-]$

(通常 $\alpha = 0.5 \sim 0.6$)

【請求項 2】

水中油型乳化組成物が、油滴の平均粒子径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、 CV 値が $3 \sim 50\%$ である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

水中油型乳化組成物が、(B) 成分 / (A) 成分の質量割合が 11 倍以上である請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

水中油型乳化組成物が、更に(D) 両親媒性物質を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 5】

水中油型乳化組成物が、更に(E) 多価アルコールを含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の製造方法により得られる水中油型乳化組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多量の油性成分が均一に分散し、単分散な粒子径分布で、安定な水中油型乳化組成物を、効率良く製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水中油型乳化組成物は、化粧品に広く用いられており、その使用感向上は非常に重要な課題となっている。化粧品に用いられる油性成分は、保湿等のスキンケア効果のために必要な成分である。従来、このような油性成分を安定に配合した水中油型乳化組成物を調製するため、乳化粒子を微細化することが行われてきた。しかしながら、このような微細乳

10

20

30

40

50

化粒子を調製しようとする、乳化剤の種類が限られたり、乳化剤の含有量を多くする必要があり、べたつき感が生じたり、人によっては皮膚に刺激を感じる場合があった。

【0003】

油性成分を比較的多量に含有する乳化物は、効率的な破碎、分散、乳化を行なう目的で、工業的には、高圧乳化機を用いて製造されることがある。特許文献1には、高圧乳化機で乳剤（乳化物）を製造する際に、衝突装置の高圧乳化作用点にかかる圧力に対し0.2%以上5%未満の背圧をかけることにより、超微小な乳剤粒子から構成される乳化組成物を製造する方法が記載されている。しかしながら、この方法で得られる乳化組成物は、乳化粒子が微小であるものの、粒子径は均一でなく、十分な安定性を得ることはできなかった。

10

【0004】

一方、乳化粒子径分布の狭い単分散な乳化組成物を調製することで、乳化安定性を向上することが行われている。高度な単分散性を備えた乳化分散体や微粒子を製造する技術として、特許文献2に記載されているマイクロチャネル乳化技術が知られている。この技術は、分散相と連続相とを区切る膜に人工的に一様な構造を与え、（微粒子の直径の標準偏差）／（微粒子の平均直径）が0.03以下になる、非常に単分散の高い微粒子を得られるようにするものである。しかしながら、この方法により、均一な乳化粒子径を得ることはできるものの、その乳化粒子径は1μm程度の大きいものであった。従って、微細な乳化粒子径で、単分散性の高い乳化組成物の製造方法が熱望されていた。

20

【特許文献1】国際公開第95/35157号パンフレット

【特許文献2】特開2000-273188公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、多量の油性成分を安定に乳化した微細な乳化粒子で、単分散な粒子径分布の水中油型乳化組成物を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、（A）界面活性剤、（B）25℃で液状の油性成分及び（C）水を含有する混合物を、噴射ノズルから衝突対象までの空間の内径、長さを特定の条件として、高速噴流の減衰を抑えると共に良好なキャビテーション効果を同時に得、常に高い衝突エネルギーで充分な微粒化性能を発揮する衝突装置を用いて乳化させることにより、油性成分を多く含有する系においても、高単分散で安定な水中油型乳化組成物が、効率良く得られることを見出した。

30

【0007】

本発明は、（A）界面活性剤、（B）25℃で液状の油性成分及び（C）水を含有する混合物を高圧流体となし、衝突用チャンバー内に支承された硬質体に高圧噴流を衝突させる衝突装置により乳化させる水中油型乳化組成物の製造方法であって、

原料液を噴射する噴射ノズルと、該噴射ノズルへ原料液の高圧流体を供給する導入流路と、前記噴射ノズルから噴射された高速噴流を受け入れて通過させた後に出口開口から噴出して前記硬質体の表面へ衝突させる円筒状の高速流路と、衝突後の流体を装置外へ排出するための流出流路とを有し、

40

前記高速流路は、前記噴射ノズルの口径をD1、該噴射ノズルから流体を噴射させる噴射圧力をP1とし、P1が100MPa以上で、レイノルズ数Reが45000以上120000以下の範囲において、高速流路直径D2が式（1）を満たすものであると共に、

高速流路長L2が25mm≦L2≦55mmを満たす衝突装置を用いて乳化させる水中油型乳化組成物の製造方法を提供するものである。

【0008】

【数 1】

$$D2 = \frac{4\rho}{60\pi \cdot \mu \cdot Re} \cdot \alpha D1^2 \sqrt{\frac{10.2 \times P1}{\gamma}} \quad (1)$$

ρ : 密度 [kg/m³]

μ : 粘性係数 [Pa · s]

γ : 比重 [-]

α : ノズル係数 [-]

(通常 $\alpha = 0.5 \sim 0.6$)

10

【0009】

また、本発明は、当該製造方法により得られる水中油型乳化組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、多量の油性成分を含有する系においても、微小粒子が均一に分散し、単分散な粒子径分布で、非常に安定な水中油型乳化組成物を、効率良く得ることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明で製造される水中油型乳化組成物は、特に制限されず、多量の油性成分を少量の界面活性剤で乳化する場合でも、安定な乳化組成物を得ることができる。

本発明により得られる水中油型乳化組成物は、(A)界面活性剤、(B)25で液状の油性成分及び(C)水を含有するものである。

【0012】

(A)界面活性剤としては、親水性界面活性剤が好ましく、一般に化粧品に用いられるものであって、例えばアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤のいずれでも良く、特にアニオン界面活性剤が好ましい。具体的には、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム等の高級脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等のアルキル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンラウリル硫酸トリエタノールアミン等のアルキルエーテル硫酸エステル塩；ラウロイルサルコシンナトリウム等のN-アシルサルコシン塩；N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩；モノステアリルリン酸ナトリウム等のアルキルリン酸塩；ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩；ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等の長鎖アルキルスルホコハク酸塩；リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ステアロイル-L-グルタミン酸モノナトリウム、N-ミリストイル-L-グルタミン酸モノナトリウム等の長鎖N-アシルグルタミン酸塩；レシチン、水素添加レシチン等の天然系界面活性剤などが挙げられる。

30

40

【0013】

これらのうち、N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム等の長鎖N-アシルタウリン塩；モノステアリルリン酸ナトリウム等のアルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩；N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ミリストイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ステアロイル-L-グルタミン酸モノナトリウム等の長鎖N-アシルグルタミン酸塩が好ましい。特に、ア

50

ルキル鎖長が16以上の長鎖N-アシルタウリン塩、長鎖N-アシルグルタミン酸塩が好ましい。

【0014】

(A)界面活性剤は、1種以上を用いることができ、全組成中に0.01～5質量%、特に0.1～2.5質量%含有されるのが好ましい。

【0015】

(B)油性成分としては、通常化粧品に用いられるもので、25℃で液状の、合成及び天然由来の油性成分で、例えば炭化水素油、エステル油、エーテル油、シリコン油、フッ素油等が含まれる。

より具体的には、ホホバ油等の植物油；液状ラノリン等の動物油；流動パラフィン、スクワラン等の炭化水素油；脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル、グリセリン誘導体、アミノ酸誘導体等のエステル油；ジメチルポリシロキサン、ジメチルシクロポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、高級アルコール変性オルガノポリシロキサン等のシリコン油；フルオロポリエーテル、パーフルオロアルキルエーテルシリコン等のフッ素油；パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル等の紫外線吸収剤などが挙げられる。

10

【0016】

(B)油性成分は、1種以上を用いることができ、保湿性と使用感の点から、全組成中に0.11～60質量%、特に1.1～30質量%であるのが好ましい。

【0017】

本発明においては、少ない(A)界面活性剤量で、多量の(B)油性成分を乳化させることができ、成分(A)に対する成分(B)の質量割合が、11質量倍以上とすることができ、好ましくは11～38質量倍、より好ましくは12～24質量倍、特に好ましくは15～20質量倍とすることができる。

20

【0018】

本発明において、(C)水の含有量は、全組成中に10～99質量%、特に15～80質量%であるのが好ましい。

また、その他の水性基剤、例えばエタノールやプロパノール等の炭素数1～4の低級アルコールなどを含有することもできる。

【0019】

本発明の水中油型乳化組成物には、更に(D)両親媒性物質(25℃で固体)を含有させることができ、少ない処理回数で微細粒子径のエマルションを得ることができる。

30

ここで両親媒性物質とは、水酸基、カルボキシル基、アミノ基またはアミド基等の親水基をひとつ以上、並びに炭素数12以上の直鎖または分岐鎖の炭化水素基を有する物質であり、それ自身では乳化能を有さない、25℃で固体の物質である。

かかる両親媒性物質として、具体的には、例えば、ミリスチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸；セタノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール；スフィンゴシン類；セラミド類などが挙げられる。セラミド類としては、例えばRobson K.J. et al., J. Lipid Res., 35, 2060 (1994) や、Wertz P.W. et al., J. Lipid Res., 24, 759 (1983) 等に記載されているタイプI～VIIのセラミドや、特開昭62-228048号公報記載のセラミド類似化合物などが含まれ、前者の市販品としては、セラミドIII、セラミドIIIB、セラミドIIIA、セラミドIV、フィトセラミドI(以上、デグサ社)、セラミドI(セダーマ社)、セラミドTIC-001(高砂香料社)等が挙げられる。

40

【0020】

両親媒性物質は、1種以上を用いることができ、全組成中に0.01～20質量%、特に0.1～10質量%含有するのが好ましい。

【0021】

本発明の水中油型乳化組成物には、更に(E)多価アルコール含有させることができ、少ない処理回数で微細粒子径のエマルションを得ることができる。

かかる多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、

50

プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、イソプレングリコール、1,2-ペンタンジオール、キシリトール、ソルビトール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0022】

多価アルコールは、1種以上を用いることができ、全組成中に0.5～50質量%、特に0.5～30質量%含有するのが好ましい。また、多価アルコールは、油性成分に対して0.8～2質量倍であるのが好ましい。

また、(D)両親媒性物質と(E)多価アルコールを組み合わせることもできる。

【0023】

本発明において、水中油型乳化組成物は、例えば、全成分を混合して粗乳化液とし、これを、衝突用チャンバー内に支承された硬質体に高圧噴流を衝突させる衝突装置であって、

原料液を噴射する噴射ノズルと、該噴射ノズルへ原料液の高圧流体を供給する導入流路と、前記噴射ノズルから噴射された高速噴流を受け入れて通過させた後に出口開口から噴出して前記硬質体の表面へ衝突させる円筒状の高速流路と、衝突後の流体を装置外へ排出するための流出流路とを有し、

前記高速流路は、前記噴射ノズルの口径を D_1 、該噴射ノズルから流体を噴射させる噴射圧力を P_1 とし、 P_1 が100MPa以上で、レイノルズ数 Re が45000以上120000以下の範囲において、高速流路直径 D_2 が前記式(1)を満たすものであると共に、

高速流路長 L_2 が25mm $\leq L_2 \leq 55$ mmを満たす衝突装置を用いて乳化させることにより製造することができる。

【0024】

ここで用いる衝突装置においては、噴射ノズルから噴射された原料液の高速噴流が円筒状の高速流路を通過した後に硬質体に衝突するものであり、高速流路の直径 D_2 と流路長さ L_2 とを特定の条件に設定することによって、従来にない優れた微粒化性能を実現するものである。

【0025】

噴射ノズルは、高圧流体が流れる最も断面積の狭い流路であり、高圧流体がここを通過する際に圧力エネルギーが速度エネルギーに変換される流路である。この噴射ノズルから噴射された高圧流体はその噴射力により高速噴流となり、噴射ノズルと連続的に配置された円筒状の高速流路に受け入れられ、この流路内を通過する。

【0026】

この高速流路内を通過する際に、高速噴流が出口開口までその高速を維持すると共に、高速流路内を流れる過程でキャビティを発生、成長させることができれば、高速流路から噴出した高速噴流は、出口付近での硬質体との衝突時に大きな衝突エネルギーとキャビテーションによる衝撃エネルギーとを同時に発生させることができ、相乗的に優れた微粒化性能を得ることができる。

【0027】

本発明においては、このような高速噴流の高速を維持すると共に衝突時に効果的なキャビテーションが得られるようなキャビティの発生、成長を促進することのできる高速流路の設計条件を特定した衝突装置を用いて、水中油型乳化組成物を製造するものである。

【0028】

レイノルズ数 Re は、 $Re = UD / (\mu / \rho)$ で表され(U :代表速さ、 D :代表長さとしての管直径)流体の円管内流れを特徴付ける指標の一つであるが、高速流路内のレイノルズ数 Re が45000 $\leq Re \leq 120000$ 、より好ましくは50000 $\leq Re \leq 85000$ の範囲内となる場合において、優れた微粒化性能が発揮されることを見出し、噴射圧力 P_1 と噴射ノズル口径 D_1 によって決定される任意の流量に対して、前記レイノルズ数が得られる高速流路直径 D_2 を前記式(1)により特定すると共に、高速流路長 L_2

10

20

30

40

50

を 25 mm L 2 55 mm、より好ましくは 30 mm L 2 50 mm とする。

【0029】

粗乳化液とは、成分(A)、(B)及び(C)、必要に応じて、成分(D)、(E)、及びその他の成分を加え、これらそれぞれが溶解し得る温度以上に加温してプロペラ攪拌、あるいはホモジナイザー等によって油性成分と水性成分が見かけ上、ほぼ均一に混合された状態であるものをいう。

【0030】

粗乳化液は、装置内の貯蔵槽に充填され、接続する増圧シリンダーに移送され、高い圧力がかけられた状態で、衝突装置に導入される。

【0031】

本発明で用いる衝突装置では、原料液が高速噴流として高速度で噴射ノズル及び高速流路を通過する。この場合、水系乳化物(粗乳化液)は高速せん断下では見かけの粘度は急激に低下し、水と大差ない粘性係数となる。

【0032】

上記の如く特定された径と長さを備えた高速流路により、本発明で用いる衝突装置においては、噴射ノズルから噴射された高速噴流は、高速流路内壁との間での摩擦による圧力損失をほとんど発生することなく、且つ高速流路内にある液体との剪断による噴流の減衰、速度低下も最小限に抑えられながら高速を維持したまま出口開口まで達することができ、大きな衝突エネルギーを発生させることができる。

【0033】

また、高速噴流は、前記範囲内に設定された高速流路長により、高速流路内を出口開口に向かってキャビティを良好に発生、成長させることができる距離を進む。即ち、高速噴流は、上記式(1)により径が特定された細い円筒状の高速流路内を適切な長さ分流れることによりキャビティを十分に発生、成長させることができ、高速流路から噴出された際には、広い空間に開放されると同時に硬質体に衝突した際に、キャビティの崩壊、所謂キャビテーションにより発生する衝撃力を最大限に高めることができる。

【0034】

従って、本発明においては、高速流路から噴出する高速噴流の衝突時には、噴流が維持していた高速噴射力による衝突エネルギーと効果的なキャビテーションによる衝撃エネルギーとが同時に得られ、優れた微粒化性能が発揮される。

【0035】

また、本発明においては、一次圧力(噴射圧力)P1や噴射ノズル口径D1に応じて上記式(1)により高速流路直径D2を決定できるため、使用したい噴射ノズルに対応させた高速流路直径とすることで、スケールアップ時など、それぞれ異なる各流量に応じて最適化を図ることができ、様々な流量条件において常に高い微粒化性能を実現することができる。

【0036】

本発明で用いる衝突装置において、流量は、噴射ノズル口径D1によって概略決定する。例えば噴射圧力180 MPaにおいて、ノズル係数 $\alpha = 0.5$ の場合、 $D1 = 0.35$ mmで流量2.6 L/min、 $D1 = 0.42$ mmで流量3.8 L/min、 $D1 = 0.5$ mmで流量5.4 L/min、 $D1 = 0.68$ mmで流量9.9 L/minとなる。

【0037】

なお、高速流路から噴出された高速噴流が硬質体に衝突するまでの間も、噴流が減速することがない距離以下に設定することが望ましい。即ち、高速流路の出口開口から、該流路の中心軸の延長線が交わる硬質体表面上の衝突点までの衝突距離L3を5 mm以下、より好ましくは1.6 mm以下とすることによって、高速噴流の速度を充分維持することができ、優れた微粒化性能が得られる。このとき、硬質体が球状であるなど、衝突表面が曲面で衝突点周辺に流体を逃がすことのできる空間が形成されるのであれば、衝突距離L3を実質的に0 mmとして高速流路の出口開口を硬質体衝突点に接する構成も可能であり、この場合は最大の衝突エネルギーが得られるため、微粒化性能も高い。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

さらに、高速流路から噴出する噴流の噴射軸が高速流路の中心軸の延長線に沿ったものとする、該延長線が交わる硬質体表面上の衝突点における法線とが成す角度のうち、小さい方の角度を衝突角度 θ とした場合、この衝突角度 θ が大きすぎると、噴流は硬質体表面上を滑るように流れ、衝突力が弱まってしまうため、十分な衝突力を確保するため、衝突角度 θ は好適な角度範囲に設定することが望まれる。即ち、衝突角度 θ が0度以上15度以下、より好ましくは2度以上10度以下の範囲内とすることにより、高速噴流の良好な衝突エネルギーを確保することができる。

【 0 0 3 9 】

なお、衝突装置に用いる噴射ノズルは、高硬質材料で形成されるものであり、超硬合金、SUS440C等の金属材料耐摩耗性を向上させた材料や、窒化珪素、ジルコニア、アルミナ等のセラミックス、あるいはダイヤモンド、サファイア、ルビーなどが挙げられ、特に、高硬質材料として耐摩耗性に優れるダイヤモンドを用いることが好ましい。ダイヤモンドには、最も硬度の高い天然ダイヤモンドの他、人工単結晶ダイヤモンド、人工多結晶ダイヤモンド、焼結ダイヤモンドがあり、いずれも採用可能であるが、最も硬度の高い天然ダイヤモンドがより望ましい。

【 0 0 4 0 】

また、噴射ノズルから噴射された高速噴流が流れる高速流路を形成する部材については、流路内にキャビティが発生、成長するため、流路の内壁にもキャビテーションによる大きな衝撃が生じる可能性があることから、ステンレス鋼、コバルト合金などの耐摩耗性合金、セラミックス、超硬合金など、大きな部品を製作可能で且つ耐摩耗性の高い材質が望ましい。

【 0 0 4 1 】

また、衝突対象である硬質体は、高速噴流との衝突やキャビテーション効果による強い衝撃を受けるため、高硬質材料で構成することが望ましく、例えば、超硬合金、セラミックス、ダイヤモンドなどが好適である。なお、硬質体は、表面に高速噴流の衝突とキャビテーションによる衝撃を連続的に長期に亘って受けるため、高い耐久性が求められるが、同一箇所への衝撃が集中すると、部分的な摩耗、損傷が著しく生じる可能性があることから、回転可能に支承された球体とすることが望ましい。球形にすることによって、高速噴流の衝突の間、硬質体は連続的に回転して表面の被衝突部位が経時的に変化するため、平板状硬質体のように衝突部位が一点に集中することによる著しい摩耗損傷が生じることもなく、全体的に摩耗速度が低くなるため、結果として高い耐久性が得られ、部品交換までの寿命が長期化する。

【 0 0 4 2 】

従来、多量の油性成分を微細に乳化させる場合、強力な剪断エネルギーを発生させるために、高噴射圧力を与えなくてはならず、これが高圧乳化機の寿命を短くする要因となっていた。本発明で用いる衝突装置においては、その構造を特定することにより、乳化粒子の微細化に必要な噴射圧力を、従来より下げることができる。これは、構造上の省エネルギー化ばかりでなく、流体衝突装置の耐久性への負荷が大きく削減できる点でも非常に有効である。得られる乳化粒子は粒径が小さく、単分散であり、透明性が高く、安定性に優れた水中油型乳化組成物が得られるものである。また、圧力エネルギーが、油滴の微細化エネルギーとして効率よく転換されるため、発熱量を少なく抑えることができるため、付属する冷却装置を簡略化することができる。

【 0 0 4 3 】

さらに、衝突処理中又は処理直後の平均液温度を80以下にすること、また衝突装置通過後直ちに冷却することが、微小粒子がより均一に分散し、透明性が高く安定な乳化組成物が得られるので好ましい。具体的には、衝突装置を通過直後に、乳化液を冷却するのが好ましく、衝突装置から25cm以内、特に15cm以内に冷却装置を配設するのが好ましい。市販の高圧乳化機に冷却装置が配設されている場合があるが、通常冷却装置の位置は、衝突装置から遠い位置(25cmより離れている)であり、乳化液が比較的長時間高温に

10

20

30

40

50

さらされるうえに、冷却効果も十分ではない。

【0044】

本発明によれば、微細粒子に乳化され、油滴の平均粒子径が好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.025 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.025 \sim 0.1 \mu\text{m}$ となるような乳化組成物を得ることができる。さらに、微細乳化粒子の粒度分布は単分散であり、粒度分布の単分散性を表わすCV値が、好ましくは $3 \sim 50\%$ 、特に好ましくは $5 \sim 18\%$ 、更に好ましくは $7 \sim 15\%$ となる乳化組成物を得ることができる。

【0045】

CV値は平均粒子径に対する標準偏差の割合で算出される。平均粒子径と標準偏差は動的光散乱法を原理とした粒径測定装置によって測定される。例えば、堀場製作所製LB-500、大塚電子製DLS-7000などを用いることができる。測定には試料濃度が高いと内部光散乱（多重散乱）が生じるため、十分に希釈した試料を用いることが必要である。例えば、堀場製作所製LB-500では、試料濃度を電圧で表示している、 $0.5 \text{ V} \sim 16.0 \text{ V}$ の範囲にはいるように希釈する。また、測定時には測定温度での分散媒粘度を入力しなければならない。通常は水で希釈する場合が多く、水の粘度に対し、温度補正を行った数値が用いられている。粒子に当たった散乱光はその粒子径に応じて光ゆらぎ信号として検出器にて検出され、その解析により平均粒子径、粒径分布が計算される。その際に様々な算出法が採用されているが、本測定においては、体積基準による粒径分布、メジアン平均粒子径にて行った。

このように高単分散性を持って微細乳化されることにより、乳化組成物は透明性と安定性が高く、油性成分が多量に含有されていても、安定な水中油型乳化物を得ることができる。

【0046】

本発明により得られる水中油型乳化組成物は、そのまま化粧品等として、特に透明性の高い化粧品として、好適に使用することができる。

また、高圧乳化により得られた水中油型乳化組成物を、水等の水性成分、またはそれらに水溶性の有効成分や添加剤を加えたもので希釈して、例えば化粧水や美容液等の化粧品として用いることができる。本発明により得られる水中油型乳化組成物は、さらに希釈によって水等の水性成分が添加されても、高圧乳化により得られた乳化状態が維持され、油滴の平均粒子径が、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であって、透過率が $45 \sim 90\%$ の化粧料を得ることが可能である。このような化粧料は、特に使用感に優れ、乳化による油性感が少なく、さっぱりした感触を与えるものである。

【0047】

ここで用いられる有効成分や添加剤としては、アスコルビン酸、ニコチン酸アミド、ニコチン酸等の水溶性ビタミン類；オウバクエキス、カンゾウエキス、アロエエキス、スギナエキス、茶エキス、キューカンバーエキス、チョウジエキス、ニンジンエキス、ハメリス抽出液、プラセンタエキス、海藻エキス、マロニエエキス、ユズエキス、ユーカリエキス、アスナロ抽出液等の動・植物抽出液；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミン、炭酸ナトリウム、クエン酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、リン酸塩、コハク酸塩、アジピン酸塩等のpH調整剤；カルボキシビニルポリマー、アルギン酸ナトリウム、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、グアーガム、キサンタンガム、カルボキシメチルキトサン、ヒアルロン酸ナトリウム等の増粘剤などが挙げられる。

【実施例】

【0048】

参考例 1

本発明で用いる衝突装置 1 として、球状の硬質体を備えた衝突装置の側断面図を図 1 に示す。衝突装置 1 は、ハウジング 2 内で、原料液を供給するための導入流路 3 が形成されたノズル押さえ 4 と衝突後の流体を装置外へ排出するための流出流路 11 が形成されたサポート部材 12 の間に、噴射ノズル 5 が形成されたノズル部材 6 と、円筒状の高速流路 7

10

20

30

40

50

が形成された鞘部材 8 と、内部に球状硬質体 9 が回転可能に支承された衝突室 10 とを挟む配置でそれぞれ交換可能に組み込み、噴射ノズル 5 と高速流路 7 が同軸上に連続した状態に構成したものである。

【0049】

従って、この衝突装置 1 においては、外部の原料液供給源から加圧供給された高圧流体が、導入流路 3 を介してノズル部材 6 へ導入されて噴射ノズル 5 から噴射され、高速噴流となって高速流路 7 内を通過し、高速流路 7 の出口開口から噴出されて球状硬質体 9 に衝突し、微粒化処理がなされる。衝突後の流体は、流出流路 11 を介して衝突装置 1 外の回収部へ回収される。なお、微粒化処理工程中は、衝突室 10 内は原料液で満たされた状態となる。

10

【0050】

また、図 2 に示すように高速噴流の衝突角度 θ （高速流路の中心軸の延長線と交わる硬質体表面上の衝突点 A における法線とが成す角度のうち、小さい方の角度）を大きくすることは、硬質体の回転力を高めることとなり、結果として高速噴流の集中的な衝突による局所的摩耗を防ぎ、硬質体自身の耐久性を向上させ、部材寿命の長期化が図れるが、衝突角度 θ が大きすぎると、高速噴流が硬質体に衝突する際のエネルギーが低下してしまい、微粒化性能が低下してしまう。

衝突角度 θ が 0 度～10 度の範囲内であれば、硬質体を回転させながらも高い微粒化性能を確保できるが、衝突角度 θ が 22 度以上と大きすぎる場合、微粒化性能は低下してしまう。

20

【0051】

従って、高速流路の直径、長さを優れた微粒化性能が得られる条件範囲内に設定していても、その微粒化性能を生かすためには衝突角度 θ を適切な範囲内にすることが重要である。具体的には、衝突角度 θ を 0 度以上 15 度以下、より好ましくは 2 度以上 10 度以下に設定することにより、衝突装置 1 は高い微粒化性能を発揮することができる。

【0052】

実施例 1～6

参考例 1 に示す衝突装置 1 と同様で、表 1 に示す条件の装置を用い、水中油型乳化組成物を製造した。

すなわち、流動パラフィン 2500 g、N - ステアロイル - L - グルタミン酸ナトリウム 150 g、ステアリン酸 300 g、グリセリン 2000 g 及び精製水 5050 g を混合し、80 に加熱混合し、ホモジナイザーで攪拌して粗乳化液とした。粗乳化液の密度は 970 kg/m^3 であった。この粗乳化液を収容した原料タンクから高圧ポンプを介して操作圧力 180 MPa で衝突装置へ送り、衝突装置の流出流路から排出される衝突済み処理液を背圧調整バルブ（背圧 15 MPa）を介して冷却機（冷却水入口温度 15 ）へ送り、冷却後に再び原料タンクへ回収し、次の衝突処理工程を繰り返す。

30

【0053】

衝突処理を 5 回繰り返し、回収した液体を室温まで冷却して、水中油型乳化組成物を得た。得られた乳化組成物を水で 100 倍に希釈し、光散乱式粒度分布測定装置（LB - 500、堀場製作所社製）を用いて、メジアン平均粒子径、標準偏差を測定し、CV 値を算出した。結果を表 1 に併せて示す。

40

【0054】

【表 1】

No.	噴射圧力 P (Mpa)	噴射ノズル		高速流路		衝突距離 L3 (mm)	角度 θ (°)	平均速度 U (m/s)	Re 数 Re (-)	平均 粒子径 (μm)	CV値 (%)
		直径 D1 (mm)	流量 Q (L/min)	直径 D2 (mm)	長さ L2 (mm)						
実施例 1	180	0.5	5.36	2	40	1.5	3	28.41	56830	0.053	9
実施例 2	180	0.6	7.71	2	40	1.5	3	40.92	81835	0.042	9
実施例 3	180	0.6	7.71	3	40	1.5	3	18.19	54556	0.085	10
実施例 4	180	0.68	9.91	3	50	1.5	3	23.36	70075	0.064	8
実施例 5	180	0.5	5.36	2	40	1.5	10	28.41	56830	0.066	10
実施例 6	220	0.5	5.92	2	40	1.5	3	31.41	62828	0.041	8

比較例 1、2

実施例 1～3 と同じ手順、同条件にて調製した粗乳化液を既存の高圧微粒化装置にて処理し、水中油型乳化組成物を得た。得られた乳化組成物を水で 100 倍に希釈し、光散乱式粒度分布測定装置 (LB-500、堀場製作所社製) を用いて、メジアン平均粒子径、標準偏差を測定し、CV 値を算出した。結果を以下に示す。

【0056】

(比較例 1)

高圧微粒化装置：マイクロフルイダイザー M-210K (microfluidics 社製)、
標準 Y 型チャンバー装着。

操作圧力：180 MPa / 背圧 15 MPa

平均粒子径 0.071 μm 、CV 値 59%

(比較例 2)

高圧微粒化装置：アルティマイザー HJP-25030 (タウテクノロジー社製)、
標準液 - 液衝突型チャンバー装着。

操作圧力：180 MPa / 背圧 15 MPa

平均粒子径 0.105 μm 、CV 値 66%

【0057】

実施例 7～12、比較例 3～6

実施例 1～3、比較例 1、2 で得られた乳化組成物、及びそれらの乳化組成物を精製水で 10 倍希釈した乳化組成物について、保存安定性を評価した。保存開始時の外観は、いずれも透明であり、保存後の外観を目視にて評価して、透明の場合：○、半透明の場合：○、白濁の場合：×と示した。結果を表 2 に示す。

【0058】

10

20

【表 2】

実施例	乳化組成物	精製水での 希釈倍率	保存条件	
			60℃、1ヶ月	温度サイクル [*] 、1ヶ月
実施例 7	実施例 1	1 倍	○	△
実施例 8	実施例 1	10 倍	○	○
実施例 9	実施例 2	1 倍	○	△
実施例 10	実施例 2	10 倍	○	○
実施例 11	実施例 3	1 倍	○	△
実施例 12	実施例 3	10 倍	○	○
比較例 3	比較例 1	1 倍	×	×
比較例 4	比較例 1	10 倍	×	×
比較例 5	比較例 2	1 倍	×	×
比較例 6	比較例 2	10 倍	×	×

*：－5℃→40℃→－5℃の1サイクルを12時間で変化させる。

10

20

30

【0059】

実施例 13

N - ミリスチル - N - メチルタウリンナトリウム 250 g、スクワラン 1000 g、ジメチルポリシロキサン (6cs) 2000 g、セラミド III 200 g、グリセリン 450 g に、精製水 2050 mL を加え、ホモジナイザーで攪拌して粗乳化液とした。粗乳化液の密度は 982 kg/m^3 であった。この粗乳化液を、実施例 1 で用いた衝突装置を用い、噴射圧力 180 MPa、背圧 10 MPa にて、5 回繰返し処理し、水中油型乳化組成物を得た。

40

得られた組成物を水で 100 倍に希釈し、光散乱式粒度分布測定装置 (LB - 500、堀場製作所社製) を用いて、メジアン平均粒子径、標準偏差を測定し、CV 値を算出した。

得られた水中油型乳化組成物の平均粒子径は $0.040 \mu\text{m}$ 、CV 値は 9% であった。この組成物 250 mL に、4% アスコルビン酸マグネシウム水溶液 750 mL を混合し、外観が透明な美容液を得た。この美容液は油性感が感じられにくく、さっぱりした使用感を与えていた。また、この美容液を 5、20、30 の環境下で 6 ヶ月保存した結果、

50

いずれも外観に変化は認められなかった。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 4

ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム 3 0 0 g、ジメチルポリシロキサン (6 cs) 3 3 0 0 g、セラミド I I I 1 0 0 g、グリセリン 2 0 0 0 g に、精製水 4 3 0 0 mL を加え、ホモジナイザーで攪拌して粗乳化液とした。粗乳化液の密度は 960 kg/m^3 であった。この粗乳化液を、実施例 2 で用いた衝突装置を用い、噴射圧力 1 8 0 MPa、背圧 1 2 MPa にて、7 回繰返し処理し、水中油型乳化組成物を得た。

得られた水中油型乳化組成物の平均粒子径は $0.039 \mu\text{m}$ 、CV 値 1 0 % であった。

この水中油型乳化組成物は美容液として好適なものであり、使用時にジメチルポリシロキサン由来のてかり感が感じられにくく、油性感の低い使用感を与えていた。また、この水中油型乳化組成物を 5 、 2 0 、 4 0 の環境下で 6 ヶ月保存した結果、いずれも外観に変化は認められなかった。

【 0 0 6 1 】

比較例 7

実施例 1 4 と同じ組成からなる粗乳化物を、比較例 1 で用いた微細化装置を用い、噴射圧力 (P 1) 1 8 0 MPa、背圧 1 2 MPa にて、1 0 回処理し、水中油型乳化組成物を得た。

得られた水中油型乳化組成物の平均粒子径は $0.053 \mu\text{m}$ 、CV 値 5 7 % であった。

この乳化組成物を 5 、 2 0 、 4 0 の環境下で 6 ヶ月保存した結果、2 0 では外観に変化は認められなかったが、5 、 4 0 ではクリーミングが観察された。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 2 】

【図 1】本発明で用いる衝突装置の一例 (衝突装置 1) の概略全体構成を示す側断面図である。

【図 2】図 1 の衝突装置における高速噴流の硬質体に対する衝突角度 θ を示す衝突点 A 付近の部分拡大側断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 6 3 】

1 : 衝突装置

2 : ハウジング

3 : 導入流路

4 : ノズル押さえ

5 : 噴射ノズル

6 : ノズル部材

7 : 高速流路

8 : 鞘部材

9 : 硬質体 (球状)

1 0 : 衝突室

1 1 : 流出流路

1 2 : サポート部材

D 1 : 噴射ノズル口径

D 2 : 高速流路直径

L 2 : 高速流路長

L 3 : 衝突距離

A : 衝突点

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 1 F	5/02	(2006.01)	B 0 1 F 5/02	A
B 0 1 J	13/00	(2006.01)	B 0 1 J 13/00	A
			B 0 1 F 5/02	Z

(74)代理人 100111028

弁理士 山本 博人

(72)発明者 岩井 秀隆

東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

(72)発明者 松本 泰正

東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

(72)発明者 樽本 純枝

東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

F ターム(参考) 4C083 AB051 AC022 AC111 AC122 AC242 AC642 AC662 AC792 AC902 AD152

BB01 BB13 CC04 DD01 DD23 DD27 DD33 EE01 EE06 EE07

FF01 FF05

4G035 AB37 AB40 AC01 AC14 AC15 AE01 AE13

4G065 AA01 AB01X AB05X AB12X AB32X AB33X BA01 BA07 BB01 CA03

DA02 EA01 EA03 EA10 GA01