



学校法人 神奈川大学  
-産官学連携プロジェクト-



技術懇親会  
りそな中小企業振興財団

2008年5月9日(金)



ナノ粒子による新しい技術開発



三相乳化技術の開発と応用

幅広い分野での応用が期待される  
新技術の可能性を探る

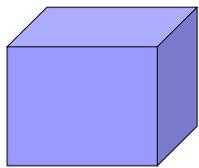
学校法人 神奈川大学 名誉教授  
未来環境テクノロジー(株)CTO  
田嶋 和夫

2008年5月9日 神奈川大学・横浜キャンパス  
主催 神奈川大学・りそな中小企業振興財団

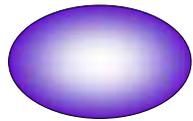
# 目次

1. はじめに ソフトナノ粒子とは
2. 三相乳化法の原理
3. スーパー・エマルションの形成と特徴
4. 応用例 機能性エマルションの調製
  - 石油系油剤の乳化
  - 化粧品
  - 農薬
  - 食物油の乳化

## 相の現象



変化 ↑ 界面を無視



## 両親媒性構造 Amphipathic Structure

Self-Assembly  
自己組織体  
ナノ粒子



1 cm<sup>3</sup>



表面積

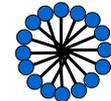
1 cm 6 cm<sup>2</sup>

0.1 μm (100 nm) 6x10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>

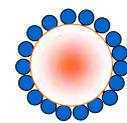
## 分子の現象



変化 ↑ 界面がない

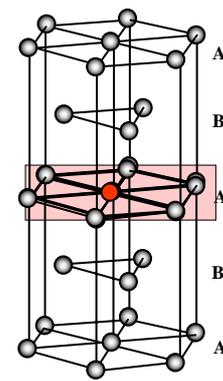


可溶化平衡



### 均一相の物性

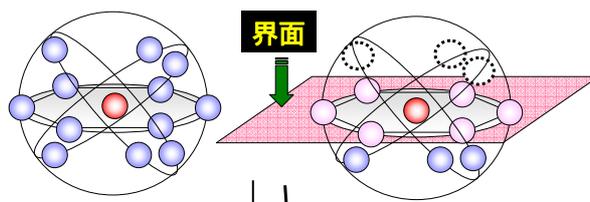
気相，液相，固相  
原子間，分子間の相互作用力は等方的である。



六方最密構造

### 相界面の物性

気/液，気/固，液/液，固/液，固/固の界面間では原子間，分子間の相互作用力は異方的である。



界面エネルギーをどのようにして取り出すか。

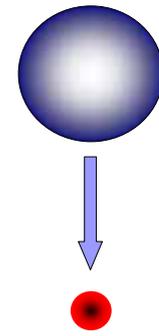


Surface Excess Energy

Bulk

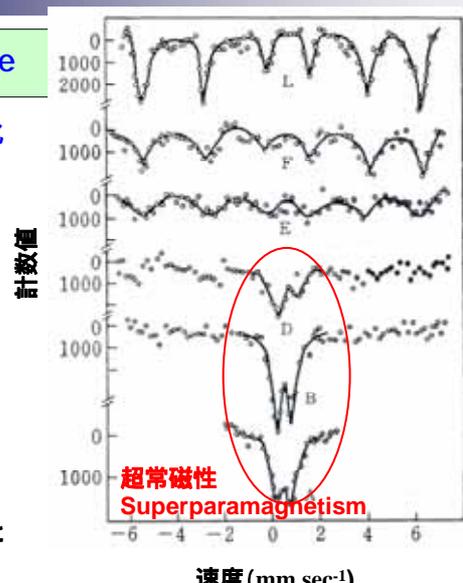
### Metallic Particle

粒子径と物性変化



20-30 nm以下になると物性が変わる。

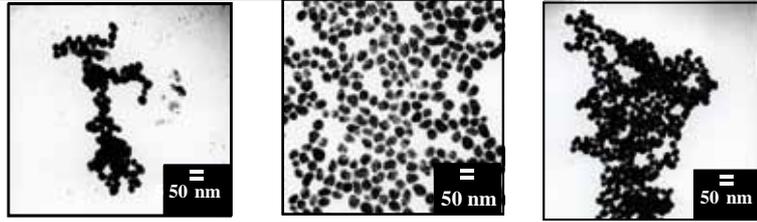
粒子径



速度 (mm sec<sup>-1</sup>)

-FeOOHの粒子径とメスbauerスペクトル (294 K).

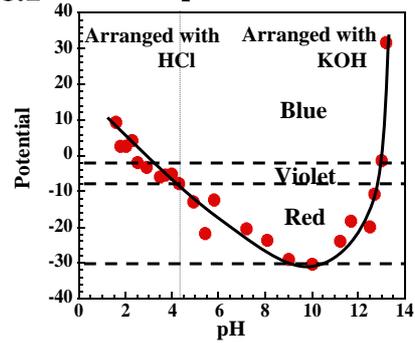
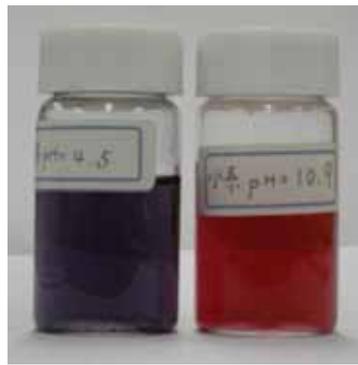
# 金の微粒子化とプラズモン発光



pH=2.0

pH=8.1

pH=13.0



pH dependence of potential for gold particles at various pHs.

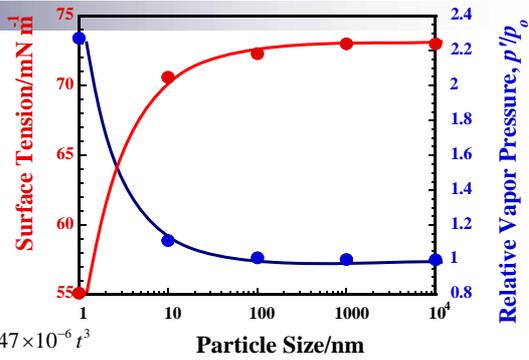
## Soft-materials

100 nm以下で物性や状態  
が変わる

18 73.1 mN m<sup>-1</sup>  
At 10 nm 70.4 mN m<sup>-1</sup> (35 )

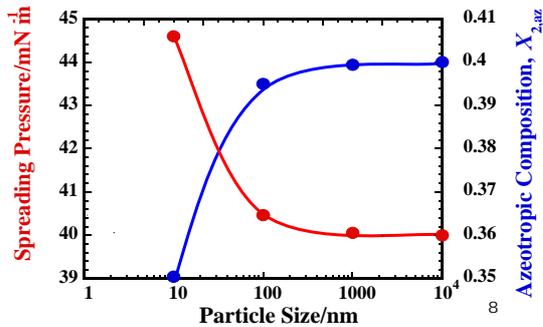
Effect of Droplet Size on Properties  
of Water at 18 °C.

$$\gamma_{H_2O} = 75.680 - 0.138 t - 0.356 \times 10^{-3} t^2 + 0.47 \times 10^{-6} t^3$$



● : Mixture of Hexane-Ethyl  
Iodide at 60 °C.

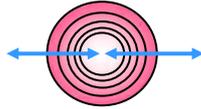
● : Spreading Pressure of  
Oleic Acid at Air/Water.



## Soft Nanoparticles

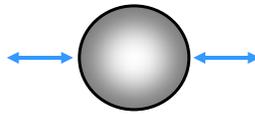
### Nano-particles

#### 1. Soft nanoparticle



Molecular self-assembly  
Lamellar, Vesicle  
Polymer  
Compact globule

#### 2. Hard nanoparticle



Metallic particle  
Oxide particle



Various Shapes

9

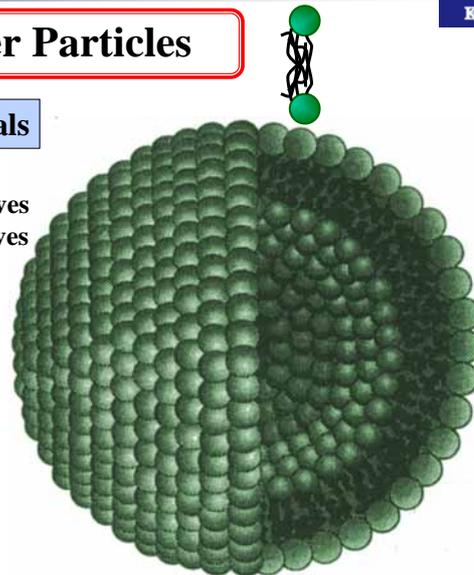
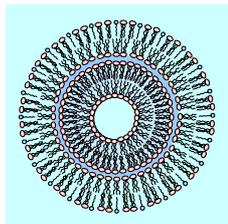
## Emulsifier Particles

### Natural product origin materials

- Vesicle formation substance  
Phospholipids, Caster oil derivatives
- Polysaccharide and their derivatives

### Shape

Hollow globular hydrophilic particle



Aspect of the vesicle

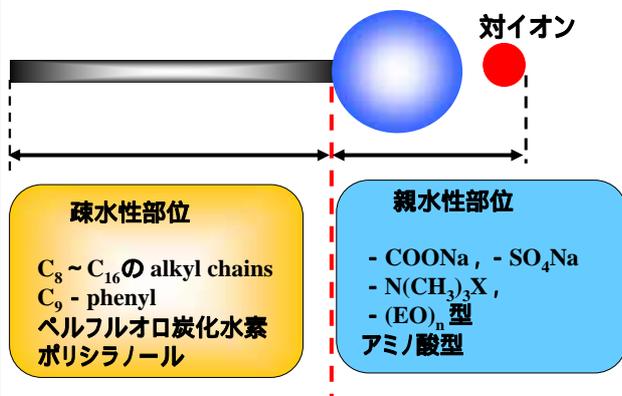
10

## 目次

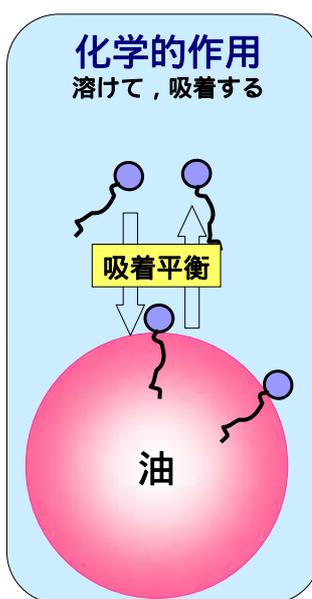
1. はじめに ソフトナノ粒子とは
2. 三相乳化法の原理
3. スーパー・エマルションの形成と特徴
4. 応用例 機能性エマルションの調製
  - 石油系油剤の乳化
  - 化粧品
  - 農薬
  - 食物油の乳化

## 界面活性剤とは

### 分子構造

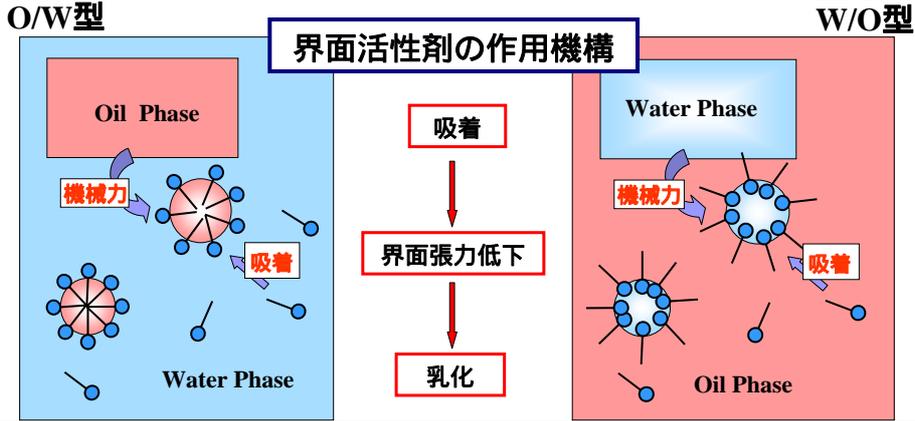


### 化学的作用 溶けて、吸着する

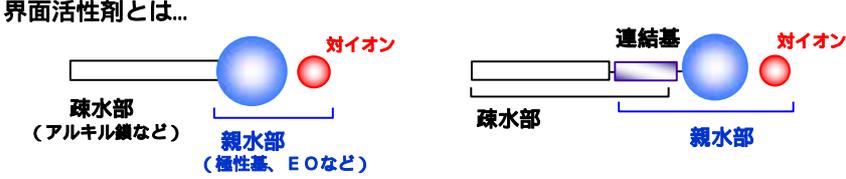


# 油の分散：乳化現象とエマルジョン

界面張力 (  $\gamma$  ), 界面面積 (A) と自由エネルギー (G) との関係  $\gamma \times A = G$   
 どうして界面活性剤を入れるとエマルジョンができてやすくなるか。  
 If  $\gamma = 0$ , even though  $A \rightarrow \infty$ ,  $G = 0$



## 主な界面活性剤の構造



### 主な界面活性剤の分類と分子構造

アニオン活性剤	カチオン活性剤	非イオン活性剤	両性活性剤
<b>SDS</b> $C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$ ドデシル硫酸ナトリウム	<b>T-800</b> $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3 Cl$ ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	<b>AE</b> $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_p H$ ドデシルアルコールエトキシレート (p = EO付加モル数)	<b>AX</b> $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2 O$ ドデシルアミンオキシド
<b>Soap</b> $C_{11}H_{23}COO^- Na^+$ ラウリン酸ナトリウム	<b>2HP</b> $(C_{18}H_{36})_2 N(CH_3)_2 Cl$ ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	<b>NP</b> $C_9H_{19}O(C_2H_4O)_p H$ ノニルフェニルエトキシレート (p = EO付加モル数)	<b>LPB</b> $C_{11}H_{23}CNHC_3H_7N(CH_3)COO^-$ ラウロイルアミドプロピルベタイン
<b>MES</b> $C_{12}H_{25}CHCOOMe SO_3^- Na^+$ -スルフォ基付加メチルエステルナトリウム	$(C_{10}H_{22})_2 N(CH_3)_2 Cl$ ジデシルジメチルアンモニウムクロライド	<b>LDE</b> $C_{11}H_{23}CON(C_2H_4OH)_2$ ラウロイルジエタノールアミド	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2 CH_2COO^-$ ドデシルベタイン
<b>LAS</b> $C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$ ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	<b>CPC</b> $C_{16}H_{33}N(CH_3)Cl$ セチルトリビジニウムクロライド	$C_{11}H_{23}CO(CH_2)_2 CH_2OH$ ボリグリセリン脂肪酸エステル	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2 C_3H_6SO_3^-$ ドデシルスルフォベタイン
<b>LES</b> $C_{12}H_{25}O(EO)_p SO_3^- Na^+$ ドデシルエトキシレート硫酸ナトリウム (p = EO付加モル数)	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2 CH_2SO_3^- Cl$ ドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド	<b>APG</b> アルキルポリグリコシド <b>MEGA</b> N-メチルアルキルグリカミド	

## 乳化の指標となるHLB値の一例

### 界面活性剤のHLB値

(ICI America Literature)	
Surfactant	HLB value
Sorbitan trioleate	1.8
Glyceryl oleate	2.8
Sorbitan oleate	4.3
Sorbitan stearate	4.7
Stearth-2	4.9
Laureth-4	9.7
PEG-8 Stearate	11.1
Nonoxynol-5	10.0
Nonoxynol-9	13.0
PEG-4 Sorbitan peroleate	9.0
PEG-25 Hydrogenated Castor Oil	10.8
Triethanolamine Oleate (TEA oleate)	12.0
Polysorbate 60	14.9
Polysorbate 80	15.0
PEG-40 Stearate	16.9
PEG-100 Stearate	18.8
Sodium Oleate	18.0
Potassium Oleate	20.0

### 油剤の所要HLB値

Ingredients for O/W Emulsions		
Component	Required	HLB
Beeswax	9	
Butyl stearate	11	
Cetyl alcohol	15-16	
Cocoa butter	6	
Diisopropyl adipate	9	
Dimethyl silicone	9	
Glyceryl monostearate	13	
Isopropyl lanolate	14	
Isopropyl myristate	11-12	
Isopropyl palmitate	11-12	
Isostearic acid	15-16	
Jjoba oil	6-7	
Lanolin anhydrous	9	
Lanolin oil	9	
Lauric acid	16	
Mineral oil (paraffinic)	9-11	
Mineral oil (naphthenic)	11-12	
Mink oil	5	
Paraffin	10	
Petrolatum	7-8	
Polyethylene wax	15	
Silicone oil (cyclic)	7-8	
Stearyl alcohol	15-16	

C. Fox, Cosmet. & Toilet., 101, Nov., 25(1986).

15

## 水/油混合系の工業的利用

医薬 ・ 農薬 ・ 洗浄 ・ 香粧品

塗料 ・ 食品 ・ 染色 ・ 製紙

潤滑 ・ 膨潤 ・ インキ印刷 ・ 湿潤

その他エレクトロニクス材料開発

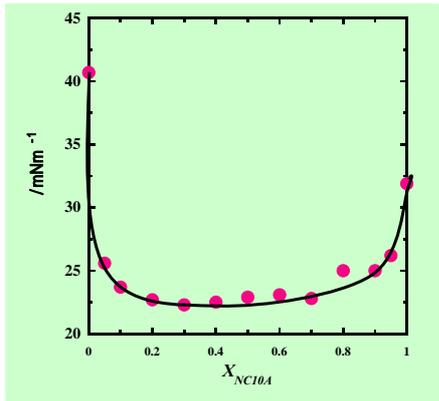
→ 実用化されている。

16

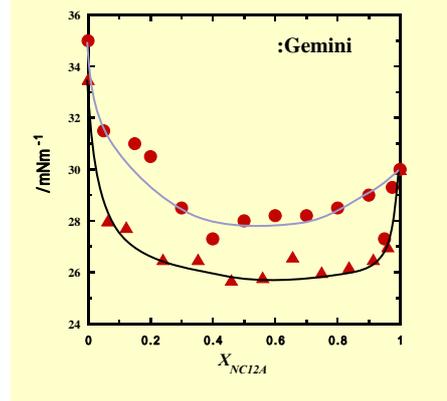
## 界面活性剤のHLBと乳化性

1. 油水界面に吸着(相溶)し, 界面張力の低下に最も効果的な界面活性剤
2. 所要HLBは規定された油剤と水に対して要求される界面活性であり, 単独系, 混合系, 助剤, 添加剤などで調整することが出来る。

(SC<sub>10</sub>S + NC<sub>10</sub>A) mixed Surfactants



(Gemini + NC<sub>12</sub>A) mixed Surfactants



## 界面活性剤によるエマルション 調製 2日後 (Oil 50wt%)



非イオン界面活性剤: 4 wt%

18

更に広範で多様な乳化状態で利用できるようにするために

界面活性剤では乳化・分散しにくい系

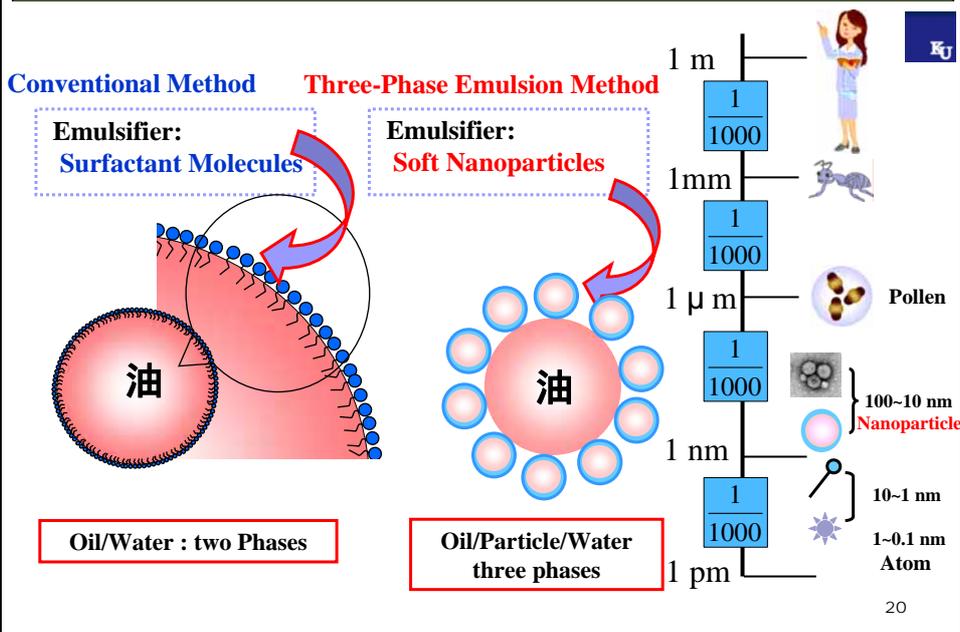
- High Viscous Materials
- High Melting Point Substances
- Vegetable or Edible Oils
- Silicone or Perfluorocarbon Oils
- High Functional Synthetic Oils
- Petroleum or Rock Oils
- And
- Some Kinds of Solid Particles, *etc.*

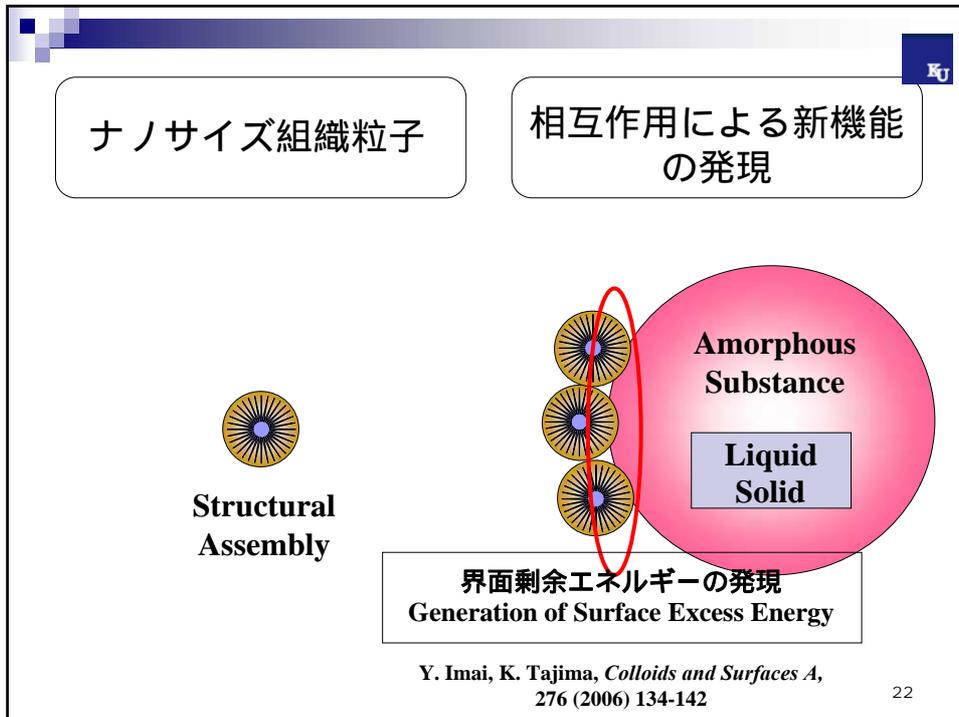
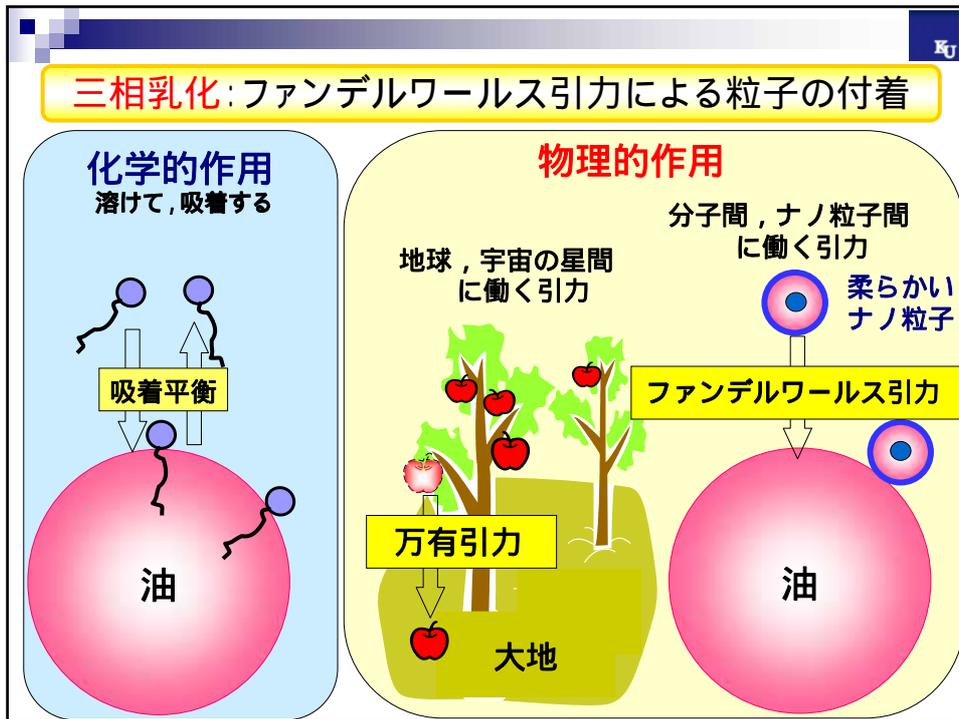
界面活性剤をできるだけ使わない乳化法

工業的に簡易で効率的な乳化法

油・界面活性剤分子・水の二次元相溶性からの脱却

Fundamental Concepts of Three-Phase Emulsification





## 目次

1. はじめに ソフトナノ粒子とは
2. 三相乳化法の原理
3. **スーパー・エマルションの形成と特徴**
4. 応用例 機能性エマルションの調製
  - 石油系油剤の乳化
  - 化粧品
  - 農薬
  - 食物油の乳化

## 三相乳化を起こす粒子

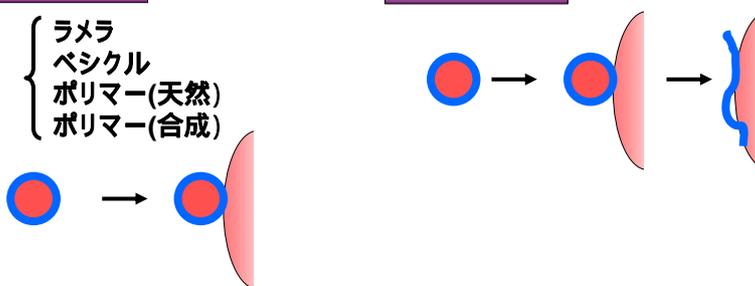
疎水性粒子

親水性粒子

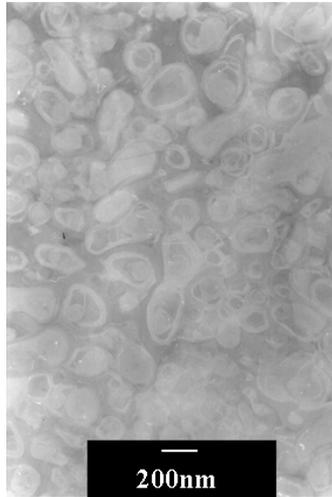
タイプ

タイプ

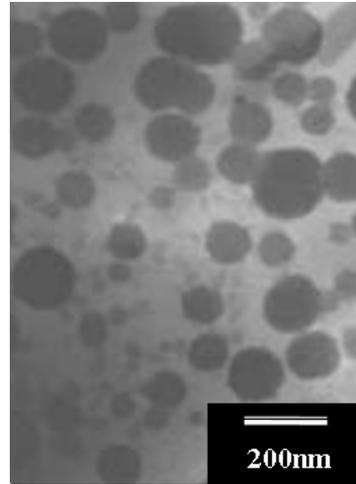
ラメラ  
ベシクル  
ポリマー(天然)  
ポリマー(合成)



TEM images for soft-particles of DMPG (A) and HCO-10 (B)



(A)



(B)

25

安定性の比較

界面活性剤によるエマルジョン  
調製 2日後 (Oil 50wt%)

三相乳化法によるエマルジョン  
調製 30日後 (Oil 50wt%)



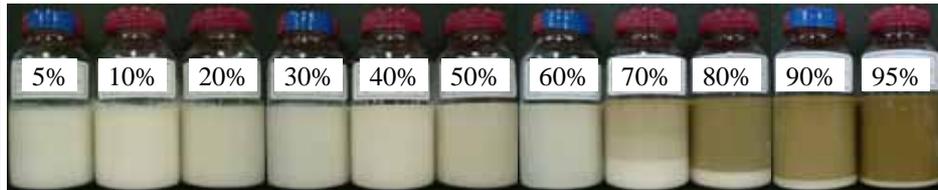
非イオン界面活性剤



HCO-20

26

## HCO-10によるA-重油の乳化例

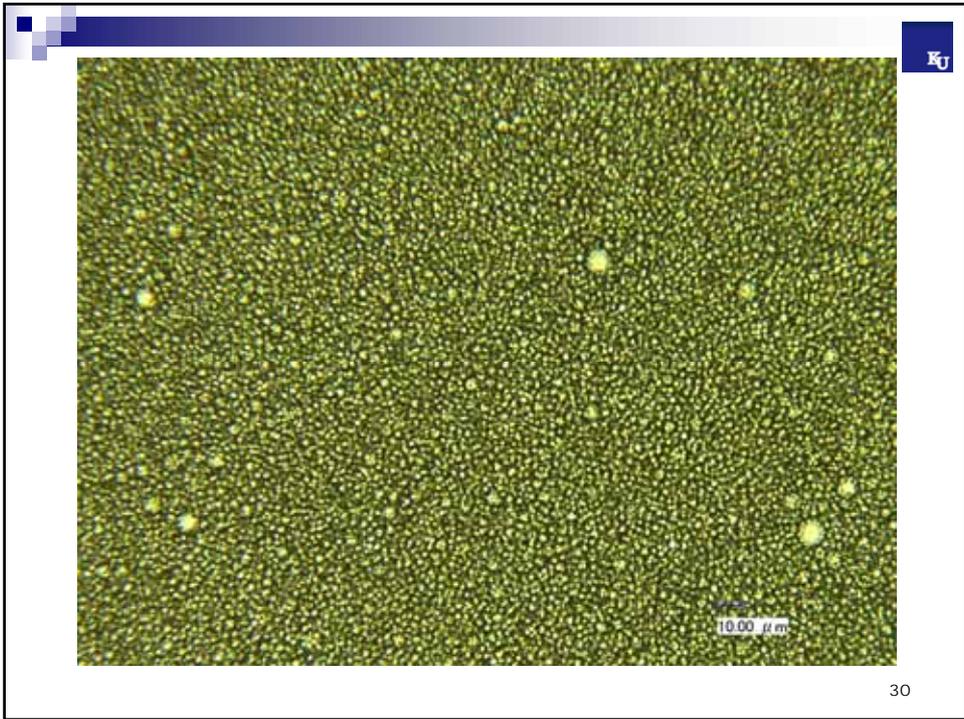
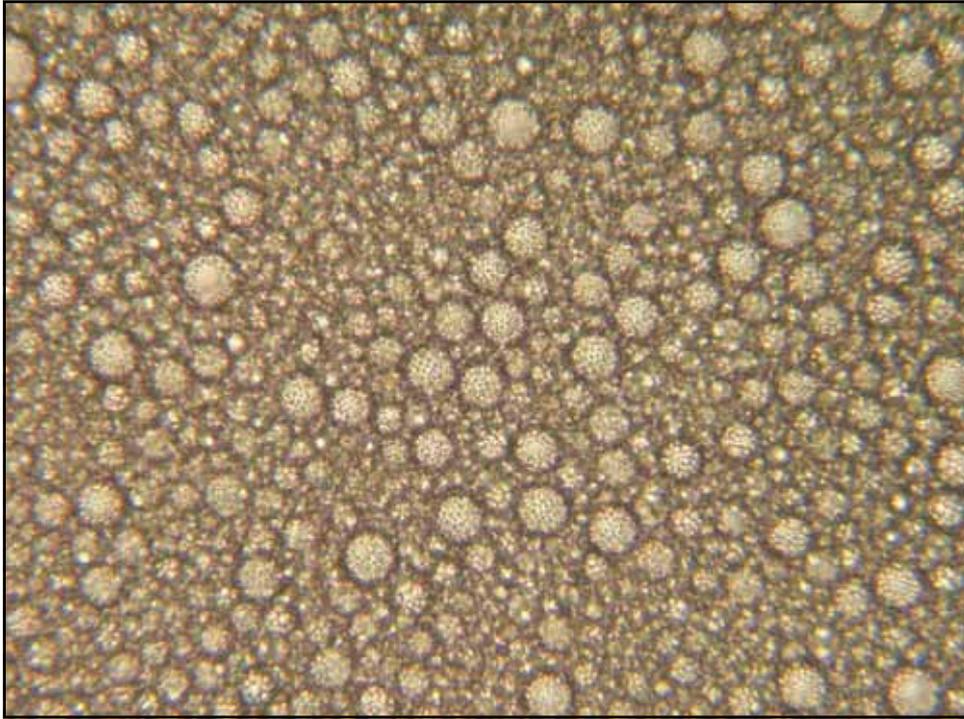


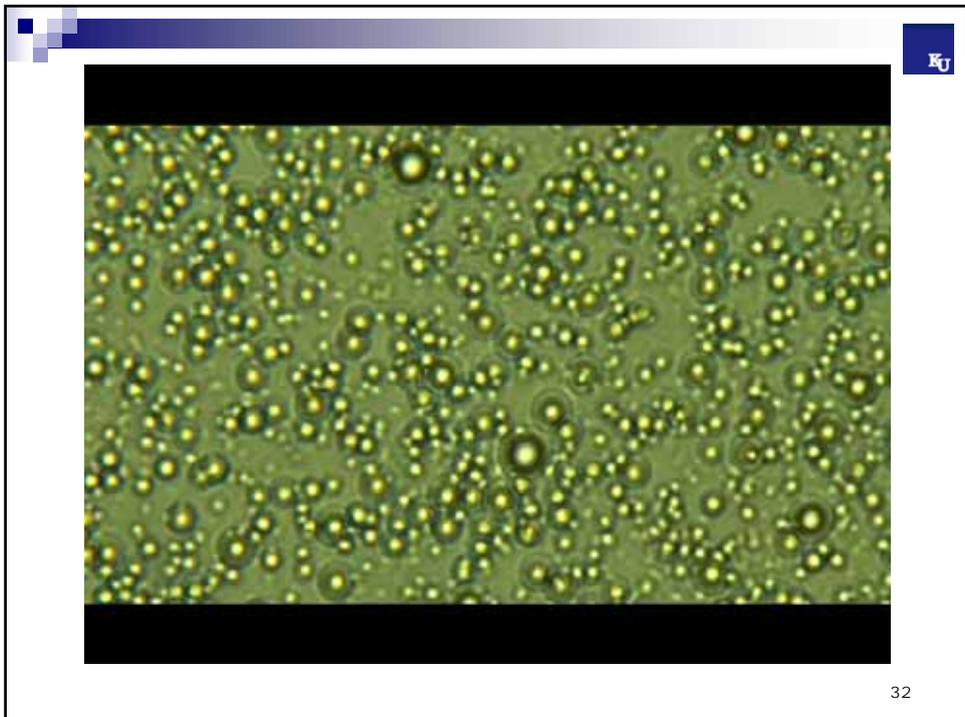
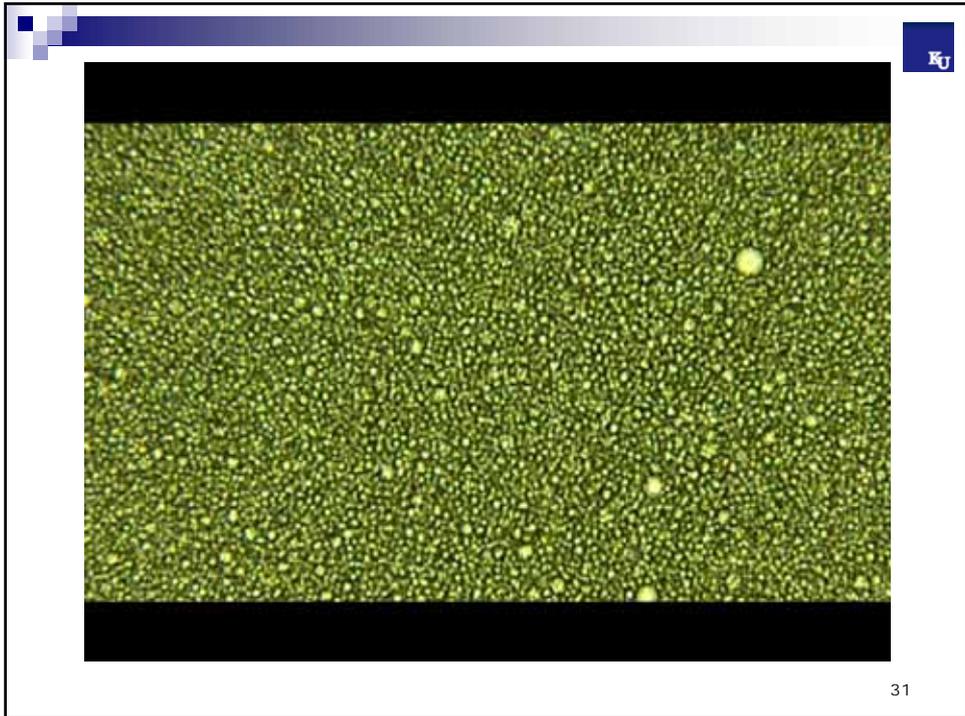
数値は油相の濃度

Preparation of three-phase silicone emulsion and ordinary silicone emulsion

<b>Silicone oil</b> Dimethyl Viscosity ( mPa·s ) 1.75    350    1000    10000				<b>HCO-10 dispersion 10 wt%</b> $W_o = 0.5$ Aged for 360 days Amino    Carboxyl    Epoxy			<b>HCO-10</b> <b>Hydrocarbon</b> Liquid paraffin $C_{16}H_{34}$	
<b>Silicone surfactant 10 wt%</b> Aged for 30 days 1.75    350    1000    10000    Amino    Carboxyl    Epoxy				<b>Fluorocarbon</b> Perfluoro-Hexane    Octane Heptane    Nonane				

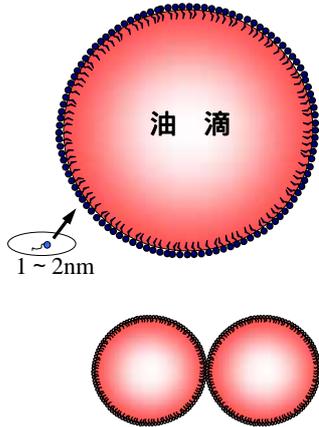
**油の種類に関係なく乳化可能**



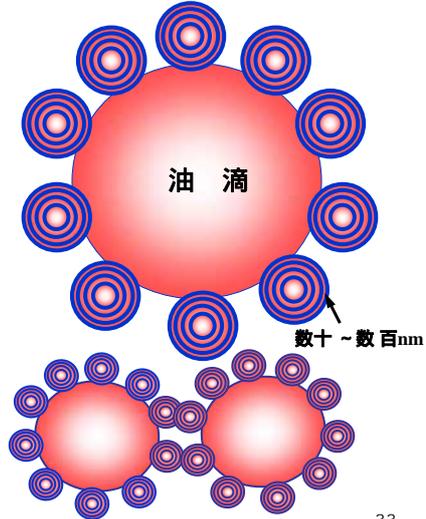


# エマルション

炭化水素部位と油剤との共溶により  
分子吸着する。



粒子はファンデルワールス引力で  
付着する。

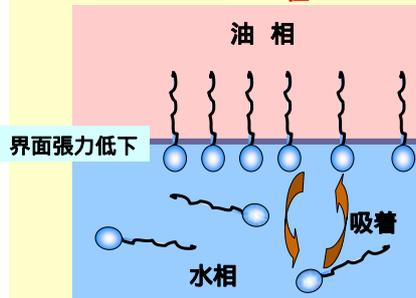


33

## 界面活性剤の乳化現象 (両新媒性物質)

分子吸着  
2~3 nm

疎水基 親水基  
HLB値

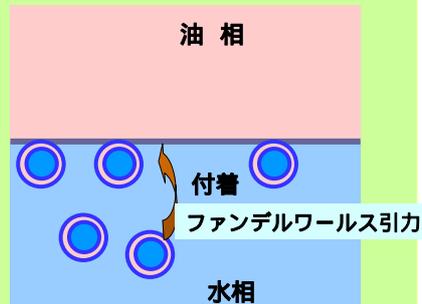


疎水基部分は油相に溶け、  
親水基部分は水相に溶ける。  
熱力学的可逆平衡吸着

## 三相乳化現象 (柔らかい微粒子の付着)

粒子付着  
数十 ~ 数百nm

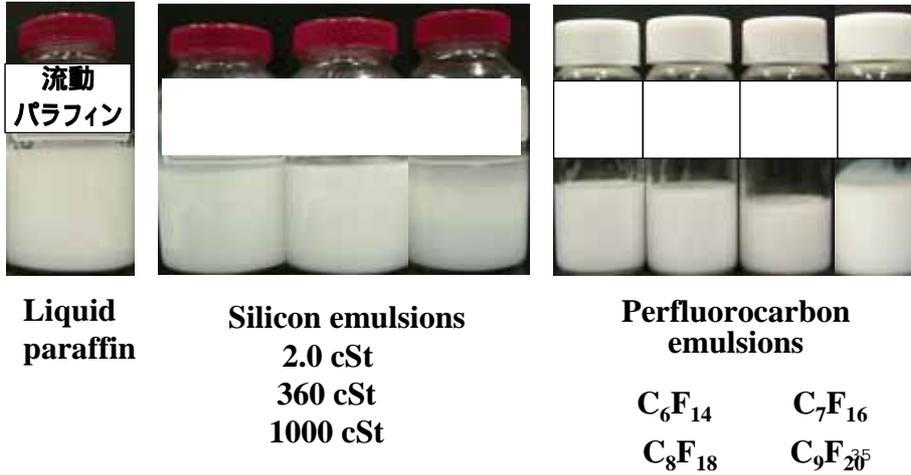
親水性微粒子  
(ベシクルなど)



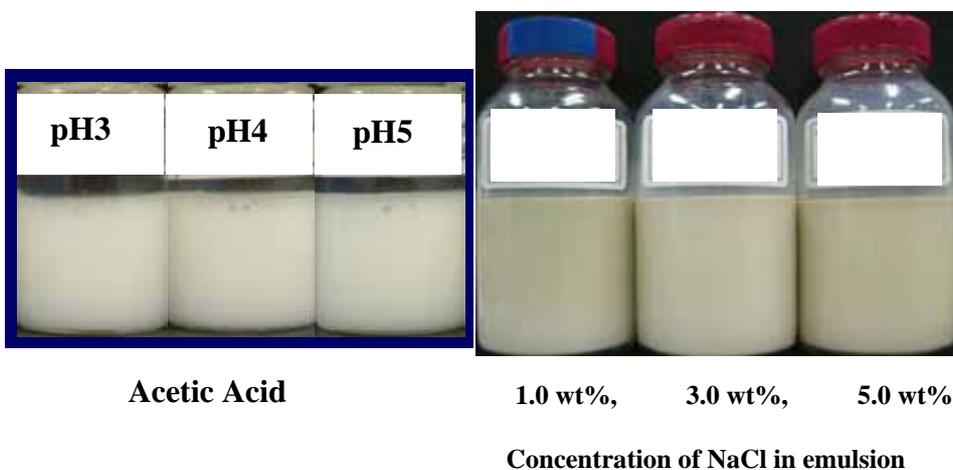
粒子はファンデルワールス  
力で界面に付着する。  
熱力学的不可逆吸着

34

Emulsions of various oils with **DMPC** by the three-phase emulsification technique

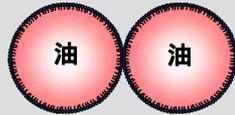


Effects of added salt and solution pH's on the stability of emulsions prepared with soft-nanoparticles



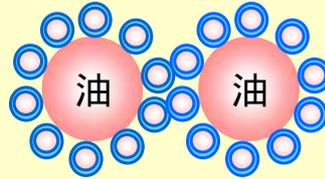
## 「三相乳化法」によるエマルションの主な特徴

界面活性剤で乳化（従来型）



1. 熱力学的に不安定
2. 油の種類によって活性剤を変える
3. エマルション同士の共存は不可能
4. 希釈すると壊れる
5. 添加物によって不安定化する など

三相乳化法により乳化（新技術）



1. 長期間安定なエマルション
2. 油の種類を問わない
3. 異種エマルションの共存が可能
4. 希釈しても壊れない
5. 他物質の添加が可能 など

従来型エマルションが抱える課題を解決！  
「スーパー・エマルション」の誕生

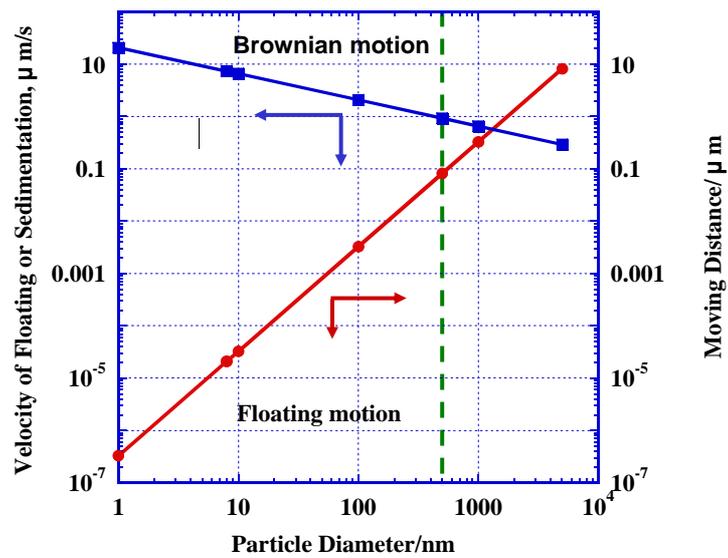
37

三相乳化系は油剤の種類に関係なく、1種類の  
柔らかいナノ粒子で乳化させることができる。

油剤の所要HLBに関係なく長期安定な乳化系を  
調製することができる。

38

## Characteristic phenomena of three-phase emulsion



### [Important Aspects]

It can be said that the coarservation phenomena would be depressed, when the emulsion size is less than 1  $\mu\text{m}$ , because the moving velocity (blue line) coming from the thermal diffusion based on the Brownian motion is obviously larger than the buoyancy velocity (red line) per unit time.

### Coarservation of liquid paraffin emulsion prepared by the three-phase emulsification.



(A)

(A): Coarservation of emulsion due to the gravitational effect for gigantic droplets without any oil separation.



(B)

(B): Redispersed emulsion with gentle shaking with hand for coarservation state.

## Gigantic Water-Droplet-in-Oil Formed by the Three-phase Emulsification

KU

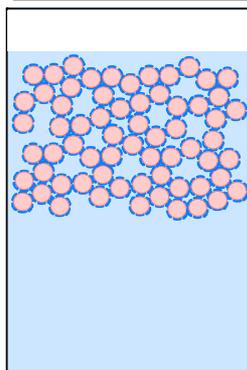


43

## 三相エマルジョンが示す現象

KU

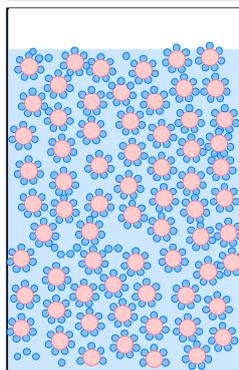
水和水の少ない小さな微粒子



コアセルベーション

比重の差異によってエマルジョンが浮上するが、合-はしない。

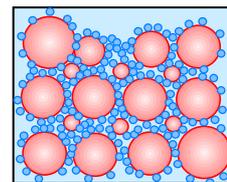
水和水の多い大きな微粒子



均一な乳化系

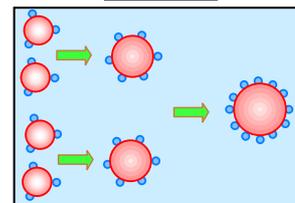
コアセルベーションはクリーミング現象と異なり、合-は起こさない

プリン現象



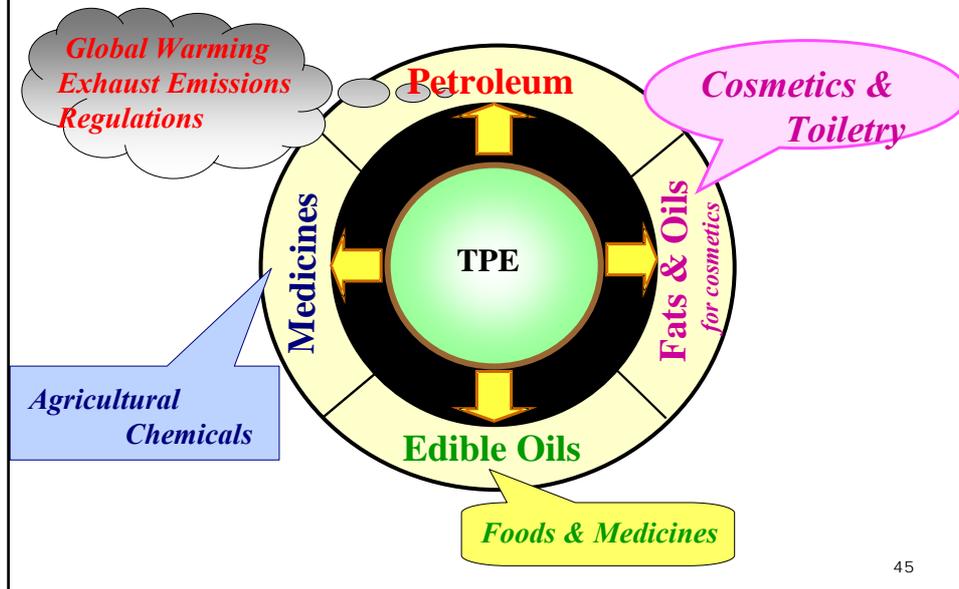
乳化微粒子の濃度が濃厚な場合に現れる。

イクラ現象



乳化微粒子濃度が希薄な場合に現れる。

## Applications of Three-phase Emulsion



## 目次

1. はじめに ソフトナノ粒子とは
2. 三相乳化法の原理
3. スーパー・エマルションの形成と特徴
4. 応用例 機能性エマルションの調製  
石油系油剤の乳化  
化粧品  
農薬  
食物油の乳化

## 石油系燃料について

KU

液化天然ガス → プロパンガスなどで、自動車、(バス,トラック)

ガソリン  
¥158/L → 自動車、農機具など **アルコール添加ガソリン (バイオ・エタノール燃料, E3)**

灯油 → 家庭用の冷暖房

軽油  
¥138/L → ディーゼルエンジン、産業用自動車、トラクター、バス、農機具、ボイラー、発電機など  
**(バイオ・ディーゼル燃料, BDF)**

A-重油 → 重運機、船舶用ディーゼルエンジン、ボイラーなど

C-重油 → 大型船舶用ディーゼルエンジン、ボイラーなど

環境浄化，排ガス規制，燃料削減，地球温暖化

## 京都議定書と温室効果ガス

KU

地球温暖化指数(GWP) (2008年より)

### 削減対象とする効果ガス

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、一酸化二窒素(NO<sub>x</sub>)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、メタン(CH<sub>4</sub>)、パーフルオロカーボン(PFC)、六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)

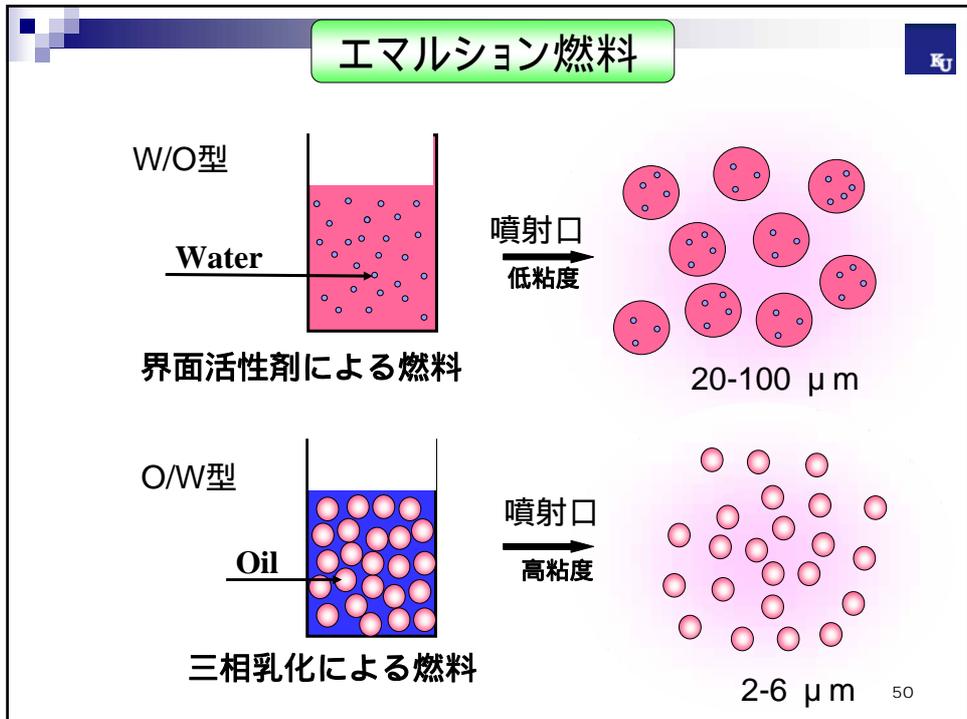
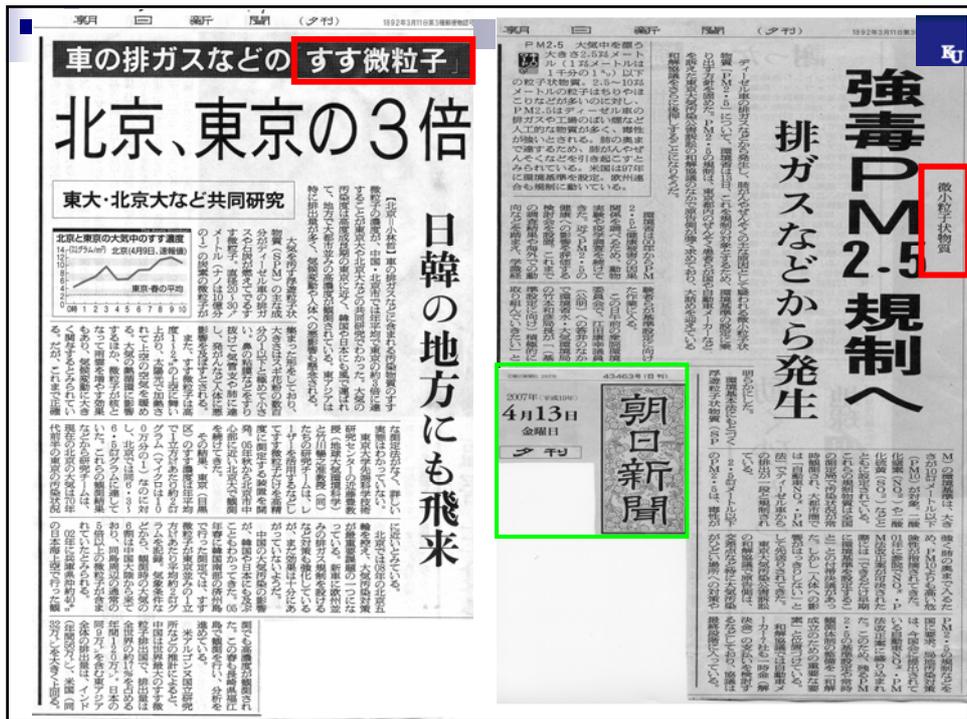
種類	化学式	寿命/年	地球温暖化指数(GWP)	
			20年	100年
二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	5~200	1	1
メタン	CH <sub>4</sub>	14.5	62	24.5
一酸化二窒素	N <sub>2</sub> O	120	290	320
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	250	9200	12100
(HFC-125)	C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	36.0	4800	1100
六フッ化硫黄	SF <sub>6</sub>	3200	16500	24900
パーフルオロメタン	CF <sub>4</sub>	50000	4100	6300

エネルギー源	量/PJ	構成比/%
石油	12,106	51.8
石炭	4,196	17.9
天然ガス	3,072	13.1
<b>化石燃料計</b>	<b>19,374</b>	<b>82.8</b>
原子力	2,898	12.4
水力・地熱	846	3.6
新エネルギー	267	1.1
<b>非化石燃料計</b>	<b>4,011</b>	<b>17.2</b>
総合計	23,385	100

GWP: 地球温暖化指数 単位重量の二酸化炭素の放出による温室効果を1とした場合、各気体を単位重量放出したときの温室効果の比

エネルギー庁資料: 2002, 1.13

新エネルギー: 風力, 太陽光, 太陽熱, バイオマス, 黒液



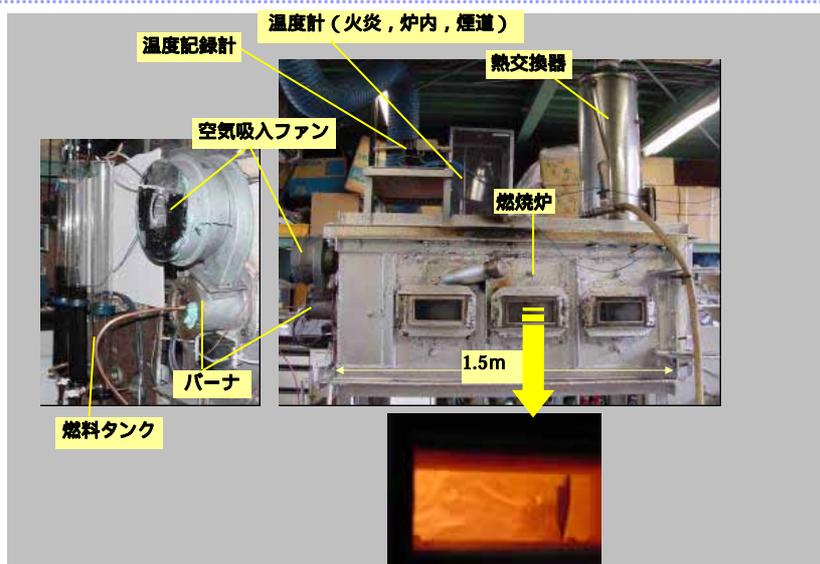
## スーパー・エマルジョン燃料による試験

- ・バーナー燃焼試験
- ・ディーゼル発電機試験
- ・重ダンプ実車走行試験

機器の改造を行わずに，燃料油種による相違について試験を行った。

51

## スーパー・エマルジョン燃料によるバーナー燃焼試験



52

## Combustion Test for Emulsion Fuel

KU

Emulsion Ingredient: A-heavy Oil/Water = 50/50 wt%  
 Detection: CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, and PM



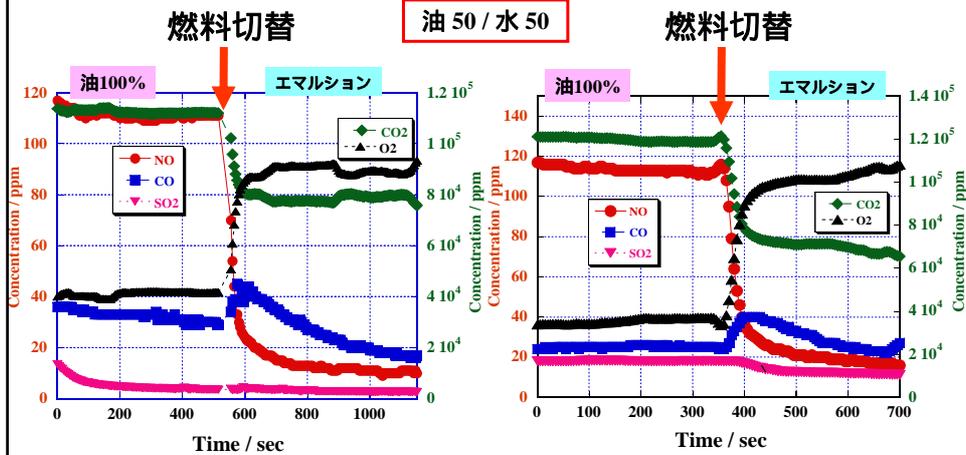
53

## スーパー・エマルション燃料の燃焼テスト,及び排気ガス組成

KU

軽油エマルション

A-重油エマルション



54

## スーパー・エマルジョン燃料による 重ダンプの実車走行試験

試験車両  
前田製作所製 重ダンプ MDT-30  
定格出力 137kW/2000 rpm  
最高出力 177kW/2200 rpm  
試験燃料  
軽油 65 / 水35 (乳化剤を含む)  
軽油 70 / 水30 (乳化剤を含む)

試験日  
2006年6月27～29日  
試験場所  
群馬県多野郡吉井町  
古河ロックドリル(株)ヤード



55

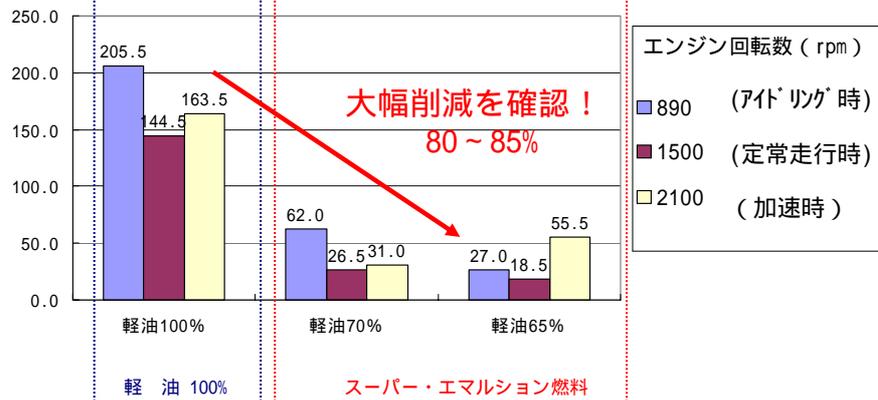


56

## 実車実験結果 - 環境性能 (NOx)

### NOx削減効果

単位: ppm

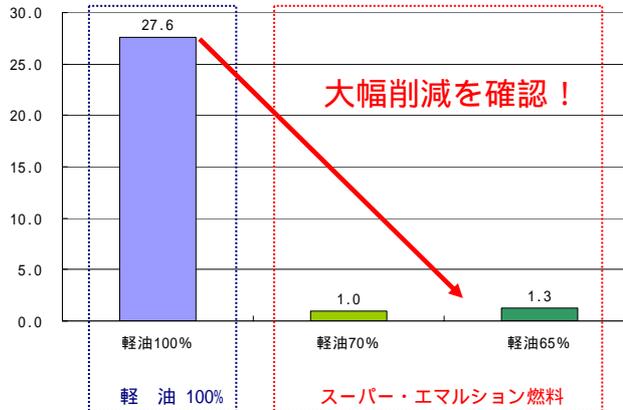


57

## 実車実験結果 - 環境性能 (スモーク)

### スモーク削減効果 (フィルターバイパス)

単位: %



58

### 実車走行後のドラムフィルター



軽油走行後

エマルション走行後

59

### 排ガス中のPM(炭素微粒子)



ドラムフィルターなし

フィルター後

エマルション燃料

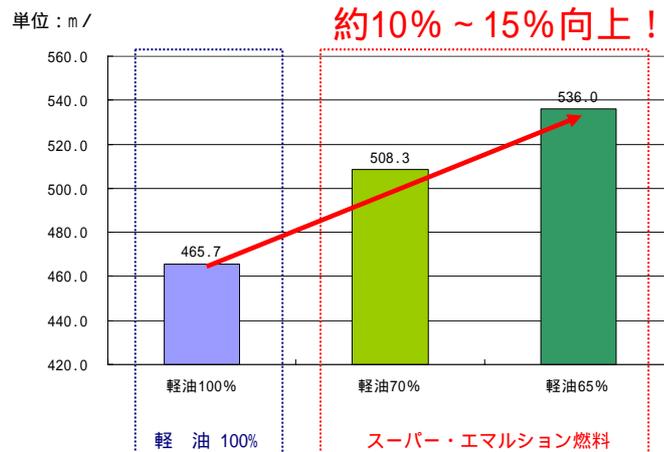
## 実車実験結果 - 環境性能 (CO, O<sub>2</sub>, 排気温度)

燃 料	回転数	排気温度/	O <sub>2</sub> 分圧(%)	CO / ppm
軽 油	890	196	18.1	107.5
	1500	214	16.4	197.5
	2100	273	15.9	120.5
70/30 エマルジョン	890	146	17.1	1219.0
	1500	207	15.0	4460.0
	2100	315	12.0	3950.0
65/35 エマルジョン	890	190	17.7	2200.0
	1500	241	15.4	5640.0
	2100	367	12.1	5270.0

排気温度が高い条件で、水蒸気分圧が高く、O<sub>2</sub>分圧が低いために、酸化されないCOが検出された。

排気ダクトにマフラーを装着して、温度低下と空気酸化を促進させれば、容易に削減が可能である。

## 実証実験結果 - 燃費



燃費の向上はエネルギーを節減し、CO<sub>2</sub>を削減する。

## スーパー・エマルジョン燃料による ディーゼル発電エンジン試験

供試テスト機関

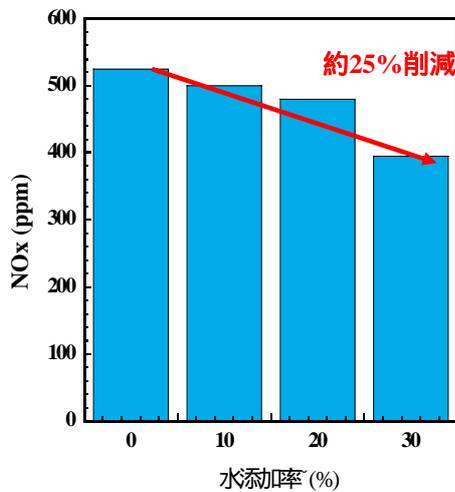
DAIHATSU 6DS-18A 定格出力 400kW/定格1000rpm



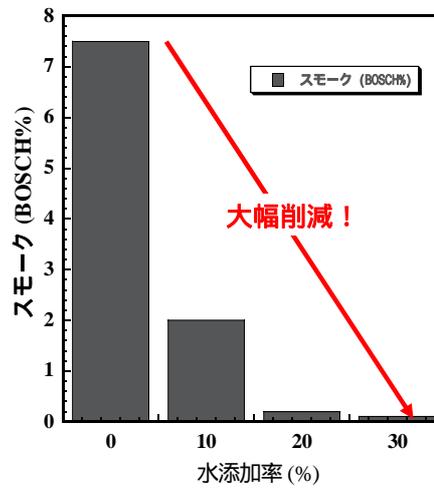
63

## NOxとスモークの同時削減

NOx削減効果



スモーク削減効果



64

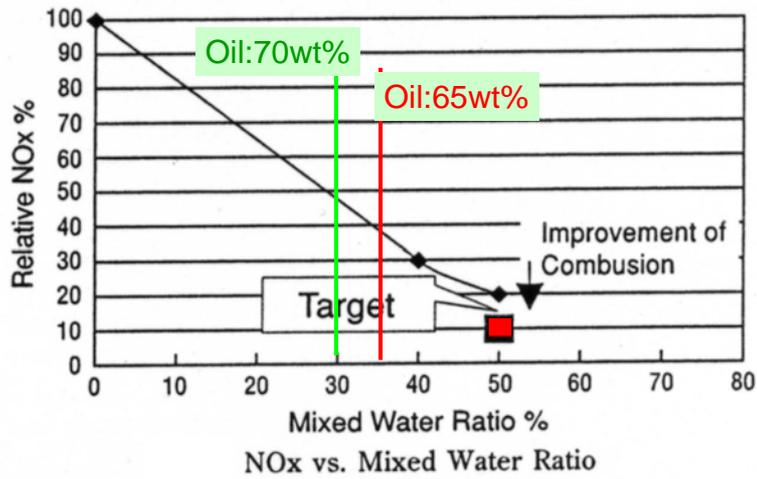
## 排気ガス中のHC成分の比較

ディーゼルエンジンからの排気ガスを採取し、ガスクロで直接分析をした。



65

## エマルジョン燃料の組成とNOx排出量との関係



66

松沢成文神奈川県知事 来校・視察風景

2007.10.19

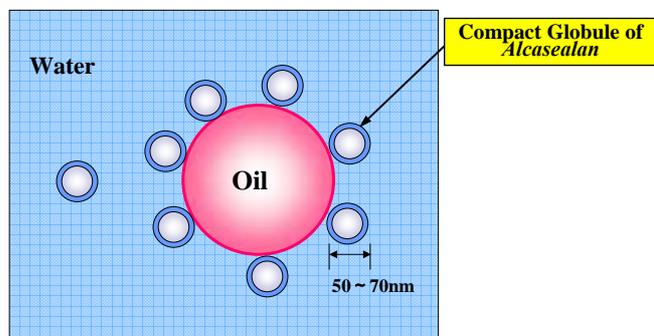


## 目次

1. はじめに ソフトナノ粒子とは
2. 三相乳化法の原理
3. スーパー・エマルションの形成と特徴
4. 応用例 機能性エマルションの調製
  - 石油系油剤の乳化
  - 化粧品
  - 農薬
  - 食物油の乳化

## Application of TPE to Cosmetics with Polysaccharides

## Emulsion Droplet Stabilized with Compact Globule of *Alcalsealan* by the Three-phase Emulsification



**The Principle of Three-phase Emulsification:**  
Nanoparticles, existed as an independent phase in an oil/amphipathic compounds/water system, adhere onto the surface of oil droplets by van der Waals force.

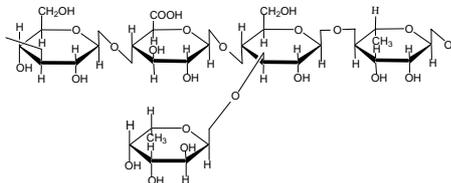
71

## Experimental

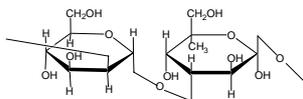
### Chemical Structure of Alcalsealan

**Alcalsealan (*Alcaligenes latus* B-16)**

glucose:rhamnose:glucuronic acid: fucose  
=1.8:1.1:1:1 (Mw;  $1.5 \times 10^6$ )



mannose:fucose=1:1 (Mw:  $3 \times 10^4$ )



### Three-Phase Emulsification

Water Phase  
(Alcalsealan)

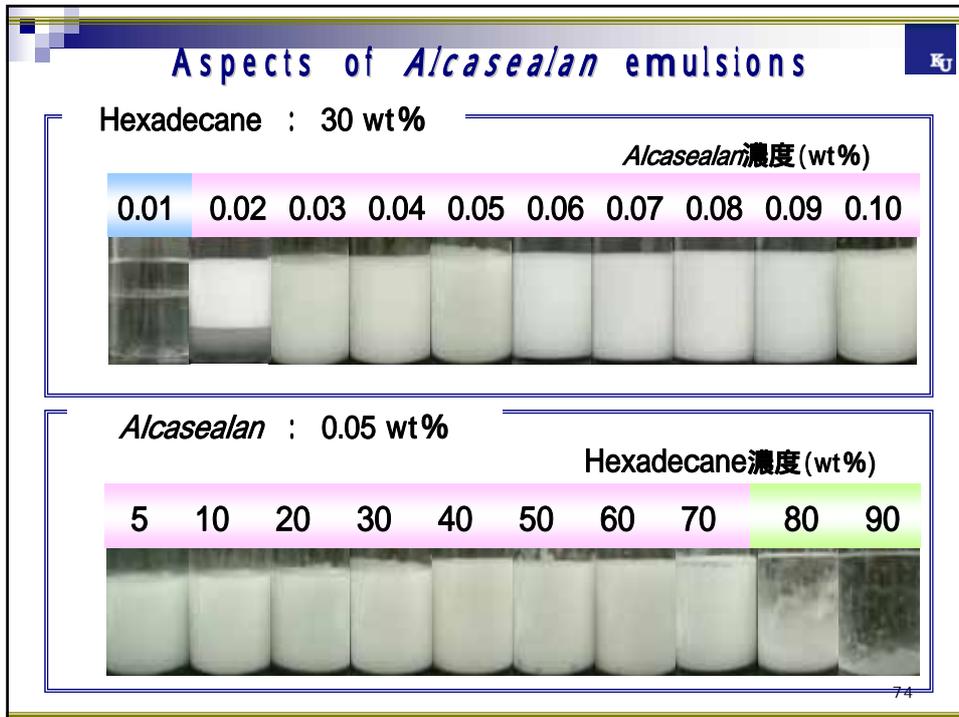
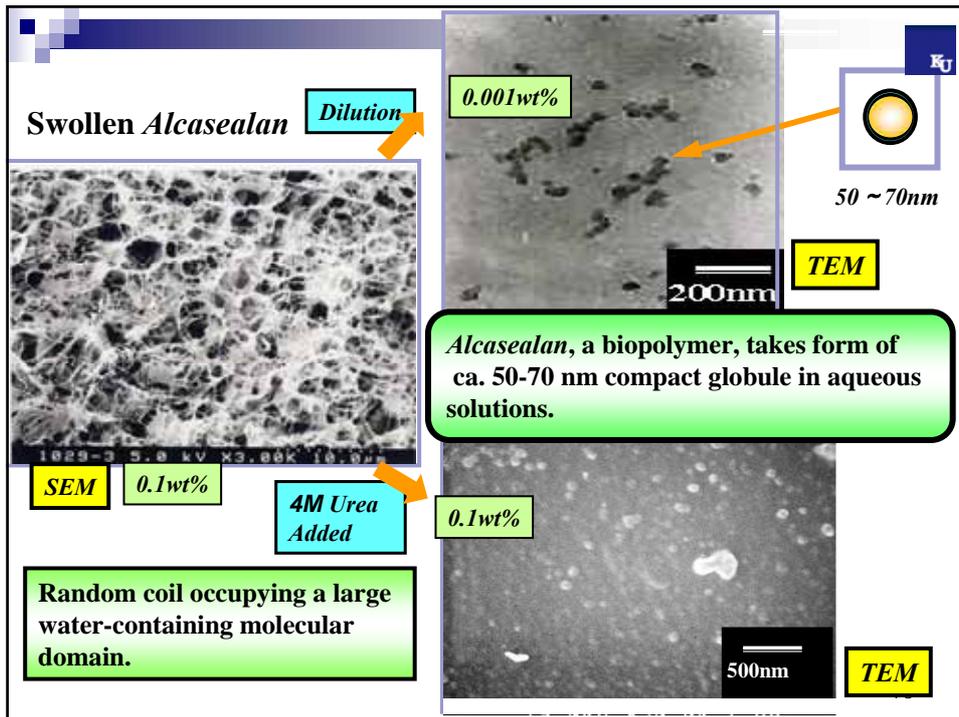
Oil Phase  
(with Fatty alcohol)

Homomixer;  
16000 rpm/10min.

Emulsification

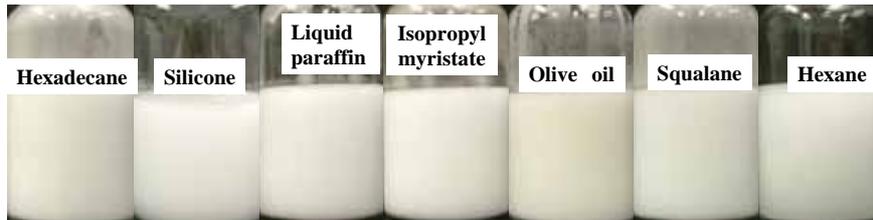
Stirring

Emulsion



## Results and Discussion

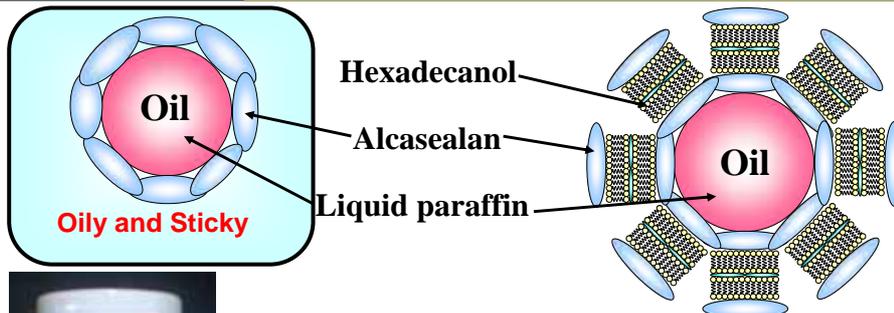
### Three-phase emulsion of various kind of oils with *Alcasealan*



Oil: 50wt%  
*Alcasealan* (0.05 wt%)

75

### Models for the liquid paraffin emulsion stabilized with the new emulsifier of hexadecanol liquid crystal/*Alcasealan* particles.



Oily and Sticky

Slick and Refreshing

On the bases of the present idea, we have developed some new cosmetic products.

PCT/JP2007/62778  
(Hakuto Co. & Kanagawa Univ.)

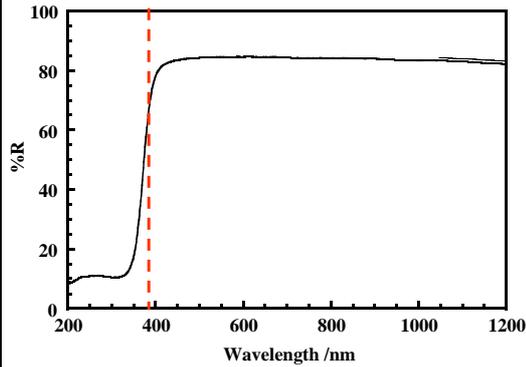


## Preparation of O/W Emulsion with TiO<sub>2</sub> Particles dispersed in Oil

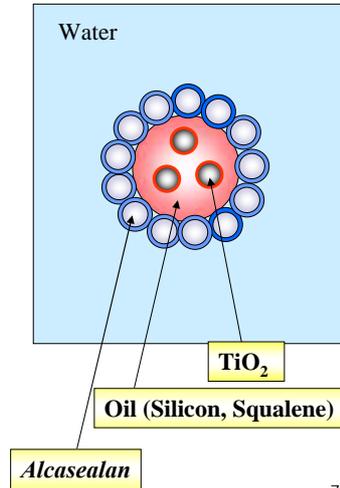
### Titanium dioxide



TiO<sub>2</sub>:  $d = 4.2-4.3$  (rutile)  
 $d = 3.7-3.8$  (anatase)

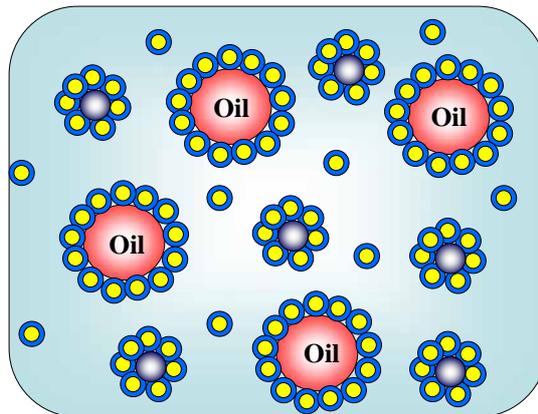


UV-Vis spectrum of TiO<sub>2</sub> particles



77

## Mixture of TiO<sub>2</sub> Dispersion and Three-phase Emulsion



Three-phase emulsification technique enabled to mix both TiO<sub>2</sub> dispersion and silicone oil emulsion stabilized by using a single kinds of the compact globule of Alcasealan.

78

## Three-phase emulsification with compact globule of Polysaccharide (*Alcasealan*)

Creation of UV blocking type milky lotion include  $\text{TiO}_2$  particles



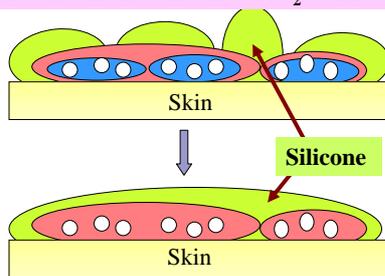
PCT/JP2007/63145  
(Hakuto Co. & Kanagawa Univ.)

Trial products by HAKUTO Co. Ltd.

79

### Ordinary W/O emulsion

Hydrocarbon oil / Silicone /  $\text{TiO}_2$  / surfactant

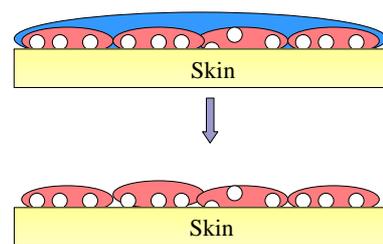


#### Ordinary Type

- 1) Ordinary lotion is a W/O type emulsion, to prevent a wreck of make-up. Therefore, the used lotion can't be washed out by the soap solution.
- 2) So, the coated cream has to wipe off with cleansing cream, and then to wash out with soap. However, cleansing cream is composed with a lot of amounts of surfactants.
- 3) Sometime, used person is seized with skin allergy by cleansing cream.

### Three-phase O/W emulsion

Hydrocarbon oil /  $\text{TiO}_2$  / *Alcasealan*



#### TPE Type

- 1) TPE lotion takes a O/W type without used any surfactants, then the lotion is easily fixed on skin surface mixed with skin oil.
- 2) The coated cream can be very simply washed out by the usual soap solution, because the lotion is a O/W type.
- 3) Therefore, TPE lotion could be applied on the skin surface with allergy, because people is unnecessary to use the cleansing cream when taken off coated cream.

80

## 目 次

1. はじめに ソフトナノ粒子とは
2. 三相乳化法の原理
3. スーパー・エマルションの形成と特徴
4. 応用例 機能性エマルションの調製
  - 石油系油剤の乳化
  - 化粧品
  - 農薬
  - 食物油の乳化

### 芝生によく生える雑草



スズメノカタビラ:イネ科



カラスノエンドウ:マメ科



スズメノエンドウ:マメ科



ヒメクグ:カヤツリグサ科



メヒシバ:イネ科



セイヨウタンポポ:キク科



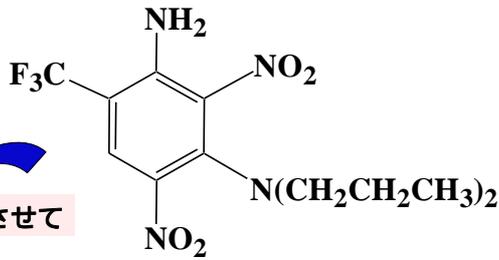
チドメグサ:セリ科



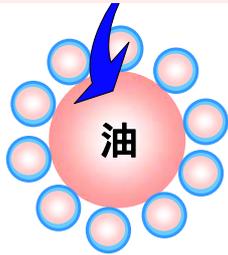
シロツメクサ(クローバー):マメ科

## 三相乳化法による吸着型発芽防止剤の創製

発芽防止剤



薬剤を油中に溶解させて



(Prodiamine)

83

## 三相エマルジョン農薬の発芽抑制効果

57 %



No pesticide

32 %



O/W emulsion pesticide

22 %



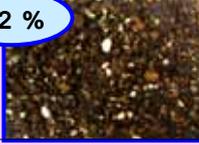
Three-phase emulsion pesticide

30 %



Commercial pesticide

22 %



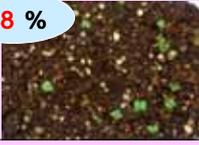
Three-phase emulsion pesticide

24 %



2/3 Volume of three-phase emulsion pesticide

28 %



1/2 Volume of three-phase emulsion pesticide

30 %



Commercial pesticide

53 %



2/3 Volume of commercial pesticide

56 %



1/2 Volume of commercial pesticide

## 目次

1. はじめに ソフトナノ粒子とは
2. 三相乳化法の原理
3. スーパー・エマルションの形成と特徴
4. 応用例 機能性エマルションの調製
  - 石油系油剤の乳化
  - 化粧品
  - 農薬
  - 食物油の乳化

85

## 可食性エマルション

可食性天然植物油：油種，成分の分布

日本食品衛生法：添加乳化剤の制限

86

**Background**

**Edible emulsions**



**Foods**



**Medicine**

Safety inspection based on **Food hygiene law**

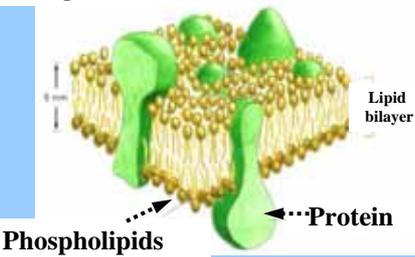
- Emulsifier ; 5 items
- Edible oil ; natural oil



1. Safety and stability of emulsifier  
2. Development of emulsification method

1. Safety

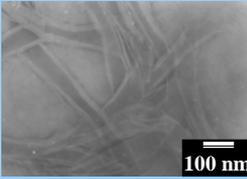
**Biological membrane**



**Lipid bilayer**

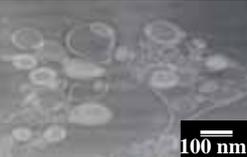
Phospholipids      Protein

**Formation of self-assembly**



**Pipe structure**

100 nm



**Vesicle structure**

100 nm

**Materials**

**Emulsifiers**

**Oils**

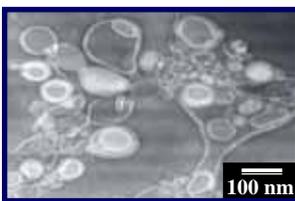


**Soybean lecithin (SLP)**

CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCC1=CC=CC=C1COP(=O)(O)OC(C)N(C)C
CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCC1=CC=CC=C1COP(=O)(O)OC(C)N

**Oils**

- Soybean oil
- Rape oil
- Rice oil
- Olive oil
- Liquid paraffin
- Hexadecane



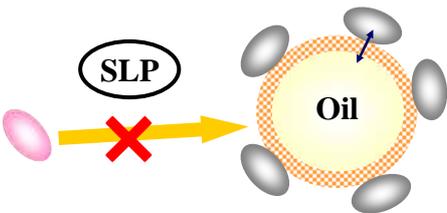
100 nm

**Adhesion of nanoparticle**

- Van der Waals force
- Electrostatic force
- Steric repulsion for hydrated layer



SLP ; 0.5 wt%  
Oil ; 80 wt%



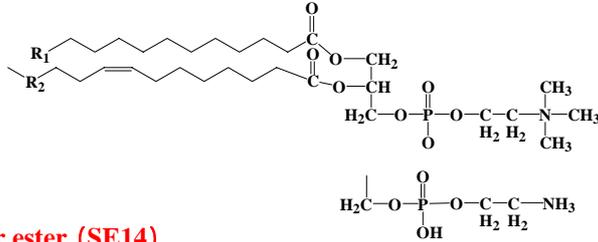
SLP

Oil

## Materials

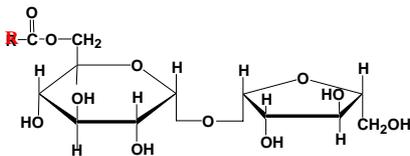
KU

### Soybean lecithin (SLP)



### Sugar ester (SE14)

(R = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; n = 14)



### Measurements

TEM : JEM-2000EX/FX (JEOL)

ESR : JES-RE2X (JEOL)

IR : FT / IR - 420

XRD : RAD-rA (Rigaku)

DLS : FPAR (Otsuka Denshi)

89

## Stability of soybean emulsions prepared with SLP-SE14 dispersions

KU



SLP; 0.5 wt%  
Oil; 50 wt%



SE14; 0.5 wt%  
Oil; 50 wt%

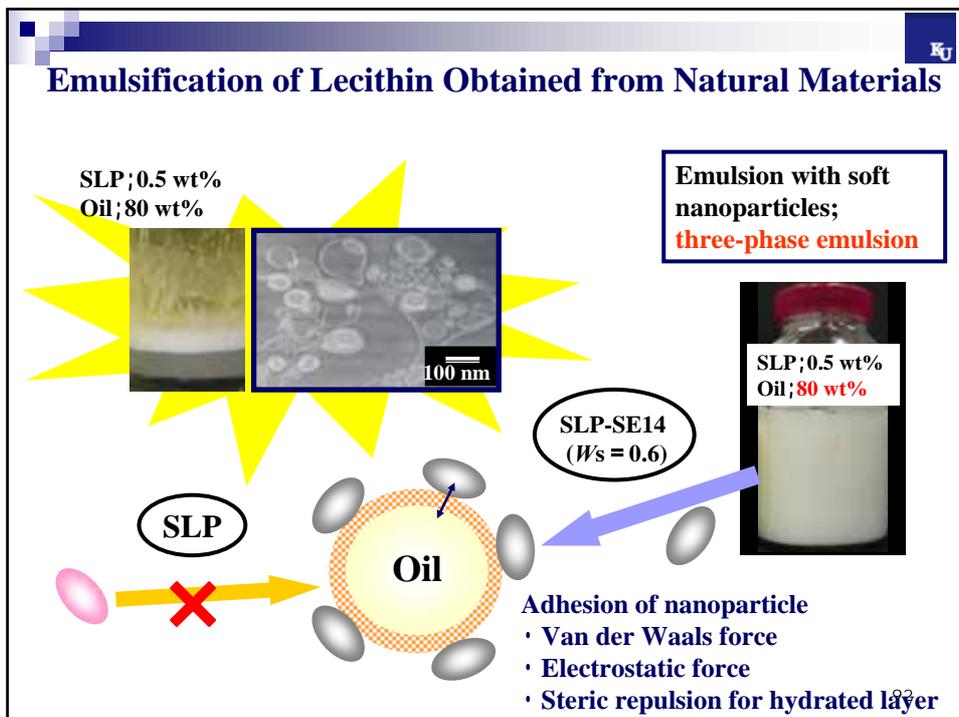
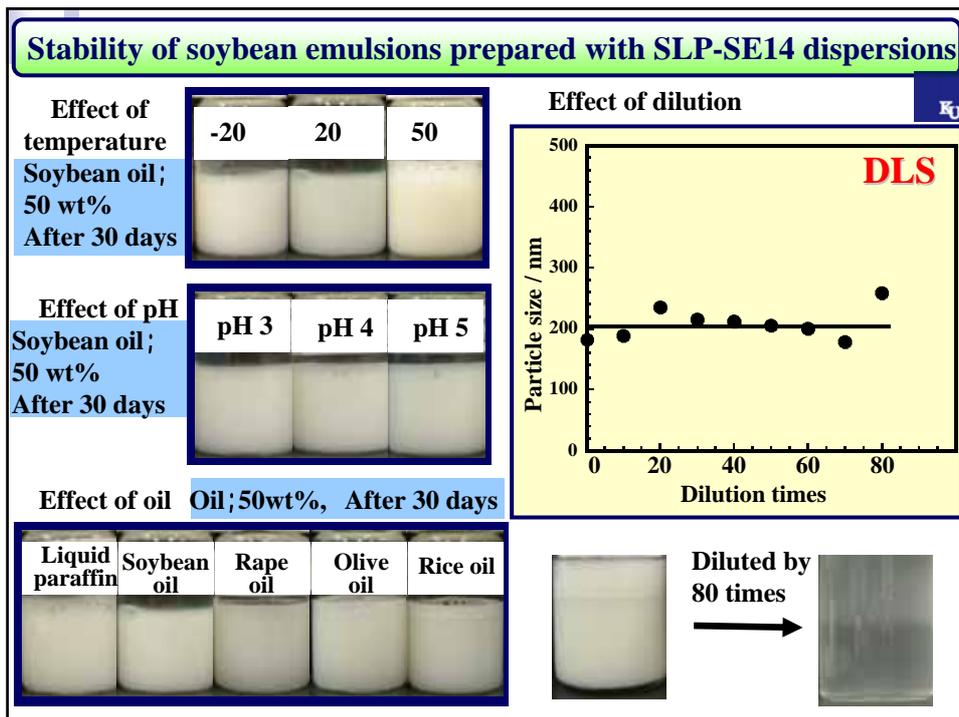
Emulsions prepared with SLP-SE14 (*W*<sub>s</sub> = 0.6) after 90 days

Concentration of soybean oil (wt%)



SLP-SE14 mixed liquid crystal may emulsify an edible oil of 90 wt% in water.

90



## 神奈川大学が完成させた「三相乳化」技術によって

1. 乳化の概念を変えた。
2. 三相乳化法は安定なナノ乳化剤粒子の形成が重要であることを確認した。
3. 工業的に広範囲な分野に適用できる。
4. 本技術で、社会に貢献するために大学出資による企業を設立した。

93

### 三相乳化法に関する特許（神奈川大学）

- ・ 特許3855203号  
「乳化分散剤及びこれを用いた乳化分散方法並びに乳化物」
- ・ 特許3858230号  
「エマルション燃料」
- ・ PCT/JP2005/005795  
「乳化分散剤及びこれを用いた乳化分散方法、乳化物、並びにエマルション燃料」

神奈川大学設立法人 未来環境テクノロジー株式会社

- ・ 三相乳化法に関する開発並びに実用化研究
- ・ 知財の管理

お問い合わせ先：[tajima-proj@kanagawa-u.ac.jp](mailto:tajima-proj@kanagawa-u.ac.jp)

Tel: 045-488-3830

Fax: 045-481-6077

94



ご静聴有り難うございました。

95



**KU**

96