

紫外線吸収剤を内包した O/I₁ 型ゲルエマルションの調製

横浜国立大学大学院環境情報研究院

荒牧 賢治

Oil-in-cubic phase (O/I₁) emulsions encapsulating cosmetic UV absorbing agents, 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate (EHMC), 2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate (OCR) and 1-(4-tert-butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-propanedione (TBMP), were prepared by vortex mixing accompanied with a heating-cooling process. A ternary phase diagram in a water/C₁₂EO₂₅/EHMC system at 25°C was constructed and a two-phase equilibrium of an oil phase and an I₁ phase, which is necessary to prepare the O/I₁-type emulsions, was confirmed. Also melting of the I₁ phase into fluid micellar solution phase was confirmed, allowing emulsification with a heating-cooling process. The O/I₁-type emulsions were formulated in the ternary system as well as a four-component system containing, in addition, a cosolvent (isopropyl mylistate), which can reduce the composition of EHMC having a poisonous nature with keeping low surfactant concentration. Formulation of the O/I₁-type emulsions with other UV absorbing agents (OCR and TBMP) was also possible by the same emulsification method. UV absorbability of the O/I₁-type emulsions encapsulating UV absorbing agents was confirmed by UV absorption spectra. We have also studied the formulation and UV absorbability of the S/I₁-type dispersions obtained by substituting isopropyl mylistate with tripalmitin.

1. 緒言

混じり合わない2種類の液体の一方をもう片方へ液滴として分散させたエマルションの粘度は分散相の体積分率、または連続相の粘度により主に支配される。相互作用を持たない剛体球の空間充填率0.74をエマルションの分散相体積分率が超えるとゲル状のエマルション（ゲルエマルション）が得られる。このようなゲルエマルションは高内相エマルション（HCE）と呼ばれる^{1,2)}。また、分散相体積分率が0.74以下でも荷電エマルション滴のナノエマルション化によりゲルエマルションが得られることも報告されている³⁾。連続相の増粘によりゲルエマルションは食品エマルションとしてよく使用される。多くの食品ゲルエマルションの場合はタンパク質や天然高分子により連続相をゲル化させることで得られる。また、界面活性剤の分子集合構造を利用したゲルエマルションも可能であり、ラメラ液晶中に油滴を分散させたゲルエマルションが化粧品用の安定なナノエマルション調製法として知られる液晶乳化法のプロセスにおいて重要であることが古くから知られている^{4,5)}。近年ではRodriguezらがミセルキュービック相（I₁）を連続相としたエマルション調製を初めて報告⁶⁾して以来、液晶中油滴分散型（O/LC型）ゲルエマルションに関する多

くの研究がなされた。O/LC型ゲルエマルションに使用できるリオトロピック液晶はミセルキュービック相のものが多く⁶⁻¹²⁾、それ以外に、ヘキサゴナル液晶（H₁）も報告されている^{13,14)}。O/LC型と逆構造であるW/LC型も逆ミセルキュービック相（I₂）や逆ヘキサゴナル液晶（H₂）を用いて調製できる^{15,16)}。HCEと異なり、O/LC型やW/LC型ゲルエマルションは水、界面活性剤、油を含む系の油相あるいは水相と液晶相との2相平衡領域で得られる^{17,18)}。また、分散相体積分率が0.74より低い場合でもゲルエマルションが得られる^{19,20)}。リオトロピック液晶の中でもI₁相は最も粘度が高い²¹⁾ため、O/I₁型ゲルエマルションも高粘性となる。ただし、分散相率が高くなると粘度低下が生じる。O/LC型、W/LC型ゲルエマルション調製については、ポリ（オキシエチレン）型界面活性剤系が多いが、その他にも糖系²²⁾、ポリグリセリン型界面活性剤⁷⁾、アミノ酸型界面活性剤¹²⁾などが報告されている。以上のようにO/LC型、W/LC型ゲルエマルションについてはその調製、構造、レオロジー特性などの基礎的な研究はなされてきたが、応用研究は少ない^{23,24)}。本研究においてはサンスクリーン剤への応用を指向し、紫外線吸収剤を内包させたO/I₁型ゲルエマルションの調製を行った。また、紫外線吸収剤の保持安定性を向上させることを期待して油相に融点が室温以上であるトリグリセリドを用いたS/I₁型ゲルエマルションの調製を試みた。

有害な紫外線から肌を守るために使用されるサンスクリーン剤にはメトキシ桂皮酸オクチルやオクトクリレンに代表される有機系紫外線吸収剤と酸化チタン、酸化亜鉛などの無機系ナノ粒子による紫外線散乱剤が主に配合されている。そのうち、有機系紫外線吸収剤については、吸収された紫外線のエネルギーと無機系紫外線吸収剤の光触媒作用



Preparation of O/I₁-Type Gel Emulsions Encapsulating UV Absorbing Agents

Kenji Aramaki

Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

による分解が進み、時間経過とともに紫外線防御効果の低減が生じること、アレルギーの誘引や毒性が指摘されていること、などの問題点が指摘されている。そこでFig.1に示すように有機系紫外線吸収剤をO/I₁型ゲルエマルジョンの油滴に内包させることにより問題点の解決ができると考えた。分散された油滴はゲル状のキュービック液晶に覆われているため、合一やクリーミングが生じない。また、分散相の油には多くの油剤（炭化水素、エステル油、トリグリセリドなど）を用いることができる。有機系吸収剤は油溶性のため、エマルジョン中の油滴に安定保持されることが期待できる。また、化学的プロセスを必要とするシリカや高分子膜で紫外線吸収剤をカプセル化する手法^{25, 26)}に比べると調製が容易である点も特徴である。

2. 実験

2.1. 試薬

親水基の重合度が25であるポリ(オキシエチレン)ドデシルエーテル(東京化成工業製)を界面活性剤として用いた。以下、これをC₁₂EO₂₅と呼ぶ。紫外線吸収剤はいずれも東京化成工業製の2-エチルヘキシル4-メトキシケイヒ酸(メトキシケイヒ酸オクチル)、2-エチルヘキシル 2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸(オクトクリレン)、1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)-1,3-プロパンジオン(アボベンゾン)の3種類を用い、それぞれEHMC、OCR、TBMPと呼ぶ。油剤は東京化成工業製のミリスチン酸イソプロピル(IPM)を用い、水は逆浸透膜で濾過したものをを用いた。

2.2. 実験方法

2.2.1. 相平衡図の作成

所定の組成の試薬をねじ口試験管に入れ、ボルテックスミキサーを用いて攪拌した。その後、恒温槽に静置し状態観察を目視により行った。複屈折性のサンプルについては2枚の偏光板を直交させたものの中に置き、観察した。

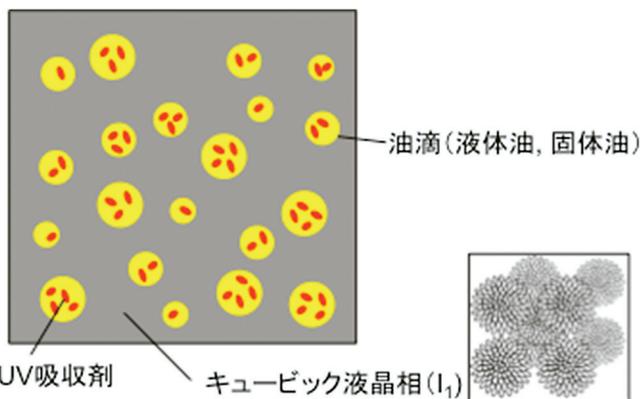


Fig.1 Structure of O/I₁-type emulsions encapsulating UV absorbing agent

2.2.2. O/I₁型, S/I₁型ゲルエマルジョンの調製

ねじ口試験管に最終組成になるように入れた試薬混合物を加熱し、ボルテックスミキサーで攪拌しながら冷却した。O/I₁型エマルジョンの相分離の有無は目視で判別し、S/I₁型エマルジョンの相分離の有無は光学顕微鏡観察により判別した。

2.2.3. 吸光度測定

2 mg/cm²の薄膜に成形したサンプルについて紫外可視分光光度計 UV-2550PC (島津製作所社製)を用いて測定し、紫外光吸収スペクトルを得た。

3. 結果と考察

3.1. 水/C₁₂EO₂₅/EHMC系の相挙動

3.1.1. 25℃における3成分状態図

Fig.2に水/C₁₂EO₂₅/EHMC系の25℃における相図を示す。水-界面活性剤軸上では界面活性剤濃度が増すと、流動性の高い光学的等方性溶液相(ミセル相、W_m)から高粘性・光学的等方性相(ミセルキュービック相、I₁)、さらに再びW_mへ転移した。60℃以上ではI₁相が消失し、二つのW_m相領域は連続する⁶⁾ため、これら二つのW_m相は本質的に同一のものである。水/界面活性剤系にEHMCが加わると相挙動はやや複雑になる。界面活性剤高濃度領域ではラメラ液晶(L_α)、ヘキサゴナル液晶(H₁)、両連続キュービック相(V₁)がW_m相、I₁相に加えて形成される。EHMCの水への溶解度は低く、必然的に界面活性剤の分子集合体中に可溶化される。ゆえに、EHMCの添加による分子集合体の構造転移は他の油剤の可溶化による構造転移²⁷⁻²⁹⁾と同一の機構により引き起こされていると考えられる。各相への可溶化限界を超えると過剰の油相(EHMC相)とそ

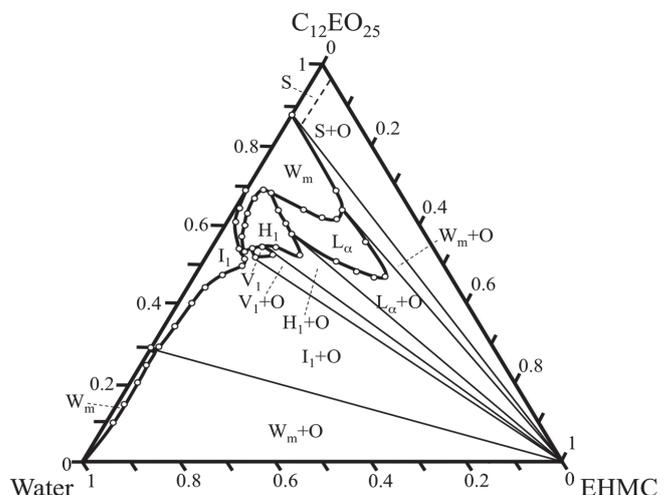


Fig. 2 Phase diagram in the water/C₁₂EO₂₅/EHMC system at 25°C are shown. W_m, I₁, V₁, H₁, L_α, S and O indicate micellar, discontinuous cubic, bicontinuous cubic, hexagonal, lamellar, solid and oil phases, respectively.

それぞれの相の2相平衡状態(W_m+O や I_1+O)となる。

3. 1. 2. EHMC組成-温度状態図

水/ $C_{12}EO_{25}$ 重量比を6/4に固定し、EHMC組成と温度を変数とした状態図をFig. 3に示す。EHMCを含まない I_1 相の融解温度は55℃付近であるが、10%のEHMCの可溶化により65℃付近へ上昇した。55℃以上の高温領域では H_1 , V_1 , W_m 相が形成された。これらの相へのEHMCの可溶化限界は温度上昇とともに増加した。同様の現象は他のポリ(オキシエチレン)型界面活性剤系においても報告されて³⁰⁻³³⁾おり、温度上昇による界面活性剤膜の曲率が減少する³⁴⁾ことによる。EHMC濃度が高くなると2相平衡領域になり、室温付近で形成される I_1+O のサンプルを90℃まで加熱すると、相状態は H_1+O , V_1+O を経て W_m+O になる。このような温度上昇による秩序-無秩序転移は油相(EHMC相)を高粘性の I_1 相へ乳化分散させるために適しており、他の相への相転移(例えば L_α 相への転移)などが生じる場合はエマルション化できない¹³⁾。

3. 2. 紫外線吸収剤を内包したO/ I_1 型ゲルエマルションの調製

Fig. 3に示したようにEHMC濃度が20%以上組成で90℃での相状態は W_m+O である。よってこの温度ではボルトックスミキサーで容易にO/W型エマルションが得られた。その後、サンプルを室温まで冷却することによりO/ I_1 型ゲルエマルションが得られた。エマルション化はEHMC濃度が最大80%まで可能であった。しかし、有機系紫外線吸収剤は毒性があるため、各国で化粧品への配合上限が規定されている。日本では化粧品基準(平成12年9月29日厚生省告示第331号)により、例えばEHMCでは上限値が20%となっている。水/ $C_{12}EO_{25}$ /EHMC系においてもEHMC濃度が20%以下でO/ I_1 型ゲルエマルションは得られるが、この場合は界面活性剤濃度が32%と非常に高くなる。界面活性剤濃度を低く保ったままEHMC濃度を20%以下に抑えるために、ミリスチン酸イソプロピル(IPM)をcosolventとして配合し、EHMCとIPMの混合物を油相とすることにした。Table 1(a)は油相の濃度と油相中の混合割合を変化させたときのエマルション化試験結果である。エマルション調製操作の後、25℃で24時間静置したサンプルについて目視により相分離が生じているものをU、相分離がないものをSと表記してある。また、*を付したものは化粧品基準を満たす組成であることを示す。エマルション化限界は油相の組成が変化しても大きく変化せず、80%までは安定なエマルションを得ることができた。混合油の組成範囲の自由度が高いために、界面活性剤を低く保ったまま、EHMCを20%以下に抑えたO/ I_1 型ゲルエマルションを得ることができる。すなわち、ここではIPM/EHMC=9/1のときに8%の界面活性剤で20%

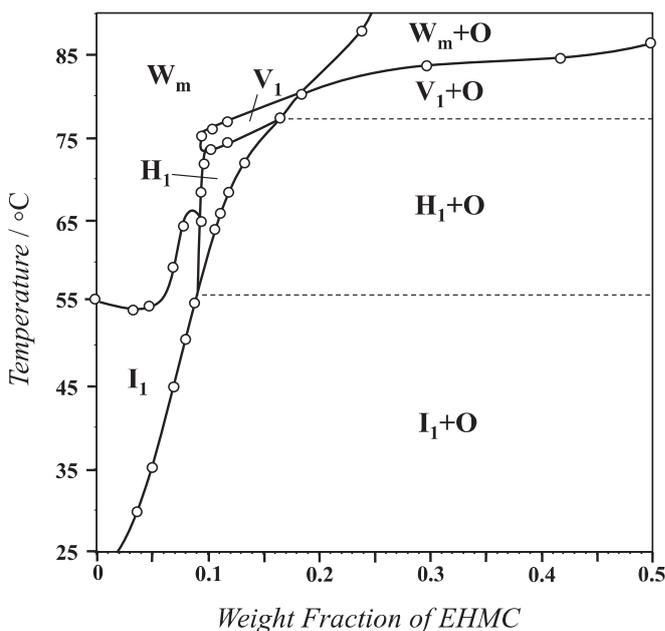


Fig. 3 Temperature-EHMC composition phase diagram in the water/ $C_{12}EO_{25}$ /EHMC system at constant water-to-surfactant weight ratio, 6/4, is shown. Phase notations are same as in Fig. 2.

以下のEHMCを配合したO/ I_1 型ゲルエマルションを得ることができた。EHMCの代わりにOCRを用いたときのエマルション化試験結果をTable 1 (b)に示す。エマルション化限界は60~70%となり、EHMC系よりも低くなった。OCRについては化粧品基準で配合上限は10%とされており、その条件下ではOCR/IPM=9/1において12%の界面活性剤濃度でO/ I_1 型ゲルエマルションを得ることが可能であった。Table 1 (c)はTBMP系におけるエマルション化試験結果である。他の二つの紫外線吸収剤が常温で液体であったのに対してTBMPは粉末状であり、IPMへの溶解度も低い。そのため、TBMP/IPM=9/1の結果のみ示した。この系においても60%までエマルション化が可能であり、TBMPの配合上限は10%を満たすO/ I_1 型ゲルエマルションが、界面活性剤濃度16%で調製できた。

3. 3. 紫外線吸収剤を内包したS/ I_1 型ゲルエマルションの調製

油剤をIPMからトリパルミチン(TP)に変更してエマルション化を行った。TPの融点は64℃であり、室温で固体状態となる。また、TPに室温で液体であるEHMCを混合させると融点は50℃程度まで低下するが、室温では固体状態となる。したがって、得られたエマルションの油滴は固体状態であり、本研究ではこのようなエマルションをS/ I_1 型エマルションと呼ぶ。Fig. 4は水/ $C_{12}EO_{25}$ /TP/EHMC系において、水/ $C_{12}EO_{25}$ =65/35、TP/EHMC=6/4のときに得られたサンプルの油相重量%を変えたときの顕

Table 1 (a) Emulsification test results for O/I₁-type emulsions with EHMC

| Oil (IPM+EHMC) (wt%) | | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|----------------------|------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Surfactant (wt%) | | 32 | 28 | 24 | 20 | 16 | 12 | 8 | 4 |
| IPM/EHMC (w/w) | 0/10 | S* | S | S | S | S | S | S | U |
| | 1/9 | S* | S | S | S | S | S | S | U |
| | 2/8 | S* | S | S | S | S | S | S | U |
| | 3/7 | S* | S | S | S | S | S | S | U |
| | 4/6 | S* | S* | S | S | S | S | S | U |
| | 5/5 | S* | S* | S* | S | S | S | S | U |
| | 6/4 | S* | S* | S* | S* | S | S | S | U |
| | 7/3 | S* | S* | S* | S* | S* | S | S | U |
| | 8/2 | S* | U* |
| | 9/1 | S* | U* |
| | 10/0 | S | S | S | S | S | S | S | U |

S: Successful emulsification, U: Unsuccessful emulsification

*: EHMC composition below Japan's cosmetic regulation (20wt%)

Table 1 (b) Emulsification test results for O/I₁-type emulsions with OCR

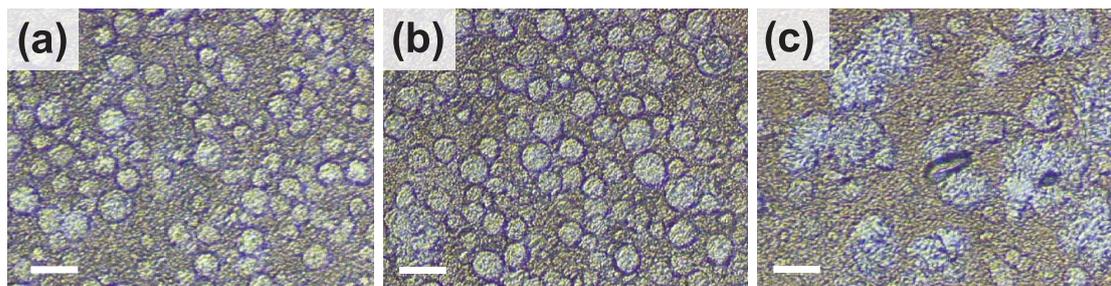
| Oil (IPM+OCR) (wt%) | | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|---------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Surfactant (wt%) | | 32 | 28 | 24 | 20 | 16 | 12 | 8 | 4 |
| IPM/OCR (w/w) | 0/10 | S | S | S | S | S | U | U | U |
| | 1/9 | S | S | S | S | S | U | U | U |
| | 2/8 | S | S | S | S | S | U | U | U |
| | 3/7 | S | S | S | S | S | U | U | U |
| | 4/6 | S | S | S | S | S | U | U | U |
| | 5/5 | S** | S | S | S | S | U | U | U |
| | 6/4 | S** | S | S | S | S | U | U | U |
| | 7/3 | S** | S** | S | S | S | U | U | U |
| | 8/2 | S** | S** | S** | S** | S | S | U | U |
| | 9/1 | S** | S** | S** | S** | S** | S** | U** | U** |

**: OCR composition below Japan's cosmetic regulation (10wt%)

Table 1 (c) Emulsification test results for O/I₁-type emulsions with TBMP

| Oil (IPM+TBMP) (wt%) | | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|----------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Surfactant (wt%) | | 32 | 28 | 24 | 20 | 16 | 12 | 8 | 4 |
| IPM/TBMP (w/w) | 9/1 | S*** | S*** | S*** | S*** | S*** | U*** | U*** | U*** |

***: TBMP composition below Japan's cosmetic regulation (10wt%)

Fig. 4 Photomicrographs of S/I₁-type dispersions in the water/C₁₂EO₂₅/TP/EHMC system at water/C₁₂EO₂₅=65/35 and at TP/EHMC=6/4 are presented. Oil (TP+EHMC) composition in the system is (a) 30wt%, (b) 50wt% and (c) 60wt%. The bar indicates 20 μm.

微鏡観察結果である。油相重量%が30%のとき、10ミクロン程度の粒子径の球状油滴が観察され、エマルションの外観も均一である。油相重量%が60%になるとサンプルの外観は均一状態を保ったままであるが、顕微鏡観察で見られる油滴の形状が球状でなくなり、粗大化した。S/I₁型はO/I₁型よりも明らかに高粘性であり、油滴の合一が生じてマクロな相分離までは至らないと考えられる。本研究ではFig. 4 (a) (b) の状態をエマルション化できたもの(S)、Fig. 4 (c) の状態を相分離が生じた(U)と判定し、その結果をTable 2にまとめた。TP/EHMC比を変えたところ、概ね40~50%の油相重量%まではエマルション化が可能であることが分かった。

3. 4. 紫外線吸収剤を内包したO/I₁型およびS/I₁型ゲルエマルションのUV吸収特性

Fig. 5 (a) は3種の紫外線吸収剤を内包したO/I₁型ゲルエマルションについての紫外吸収スペクトルである。Blankと記したものは紫外線吸収剤を含まないO/I₁型ゲルエマルションのスペクトルであり、紫外線吸収はほとんど生じなかった。それに対し、紫外線吸収剤を内包したサン

プルについてはEHMC, OCR, TBMPともそれぞれの物質が有する紫外線吸収領域に対応する紫外線吸収特性を有することが分かった。すなわち、EHMCではUV-B領域(280-320nm)、OCRではUV-A (320-400nm)とUV-Bの二つの領域にわたって、TBMPではUV-A領域において強い吸収が生じた。Fig. 5 (b) はS/I₁型ゲルエマルションについての同様の紫外吸収スペクトルであり、EHMCによる紫外線吸収特性を示した。よって、本研究で得られたO/I₁型およびS/I₁型ゲルエマルションは適切なUV吸収能力を有することが確かめられた。

4. 総括

O/I₁型ゲルエマルションはおよそ過去10年間にエマルション化試験、レオロジー特性、光学特性などの基礎研究がなされてきたが、応用研究についてはほとんどなされてこなかった。本研究においてはO/I₁型ゲルエマルションについてUVケア化粧品への利用可能性を調べるために実施した。非イオン性界面活性剤であるポリ(オキシエチレン)ドデシルエーテル(親水鎖重合度25)を用いて温度変化による相変化を利用することにより有機系紫外線吸収剤で

Table 2 Formulation test results for S/I₁-type dispersions with EHMC

| Oil (TP+EHMC) (wt%) | | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|---------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Surfactant (wt%) | | 31.5 | 28 | 24.5 | 21 | 17.5 | 14 | 10.5 |
| TP/EHMC (w/w) | 3/7 | S ^{**} | S ^{**} | S | S | U | U | U |
| | 4/6 | S [*] | S [*] | S [*] | S | U | U | U |
| | 5/5 | S [*] | S [*] | S [*] | S [*] | S | U | U |
| | 6/4 | S ^{**} | U | U |
| | 7/3 | S [*] | S [*] | S [*] | S [*] | U [*] | U | U |
| | 8/2 | S [*] | S [*] | S [*] | S [*] | U [*] | U | U |
| | 9/1 | S [*] | U [*] | U [*] |
| | 10/0 | S | S | S | S | S | U | U |

* EHMC composition below Japan's cosmetic regulation (20wt%)

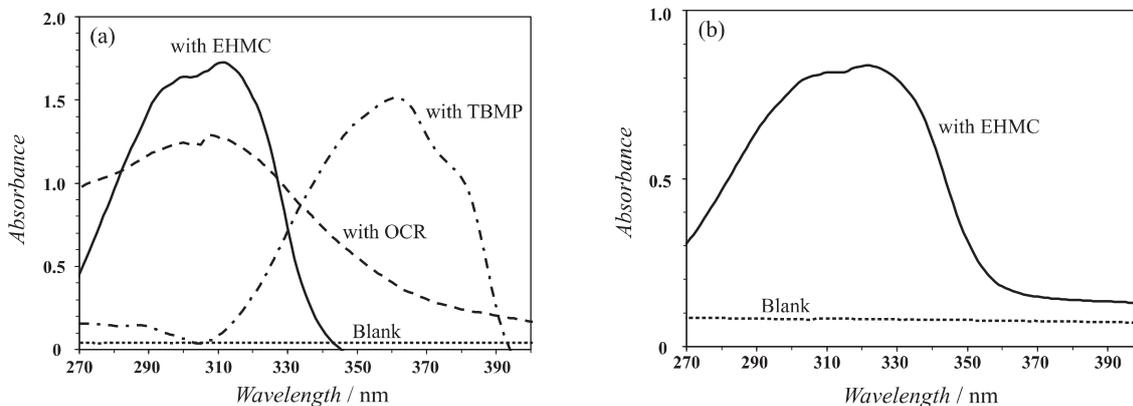


Fig. 5 UV absorption spectra for the O/I₁-type emulsions (a) and the S/I₁-type dispersions (b) encapsulating UV absorbing agents are shown.

ある EHMC, OCR, TBMP を安定にエマルシヨン化することができた。また、cosolvent として IPM を用いて紫外線吸収剤を希釈することで界面活性剤濃度を低く保ったまま、安定な O/I₁ 型ゲルエマルシヨンを得ることができた。また得られた各エマルシヨンはそれぞれの紫外線吸収剤が有する紫外線吸収能を発揮することを確かめた。さらに、紫外線吸収剤の保持能力がより高いことが期待できる固体油を cosolvent として用いた S/I₁ 型ゲルエマルシヨンの調製も行い、紫外線吸収能を発揮するものが得られた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、実験を行った横浜国立大学大学院環境情報学府環境システム学専攻の木村美波氏、増田収希氏に感謝します。

(引用文献)

- 1) Kunieda H, Evans DF, Solans C, Yoshida M, : The structure of gel-emulsions in a water/ nonionic surfactant/oil system, *Colloids Surf.* 47, 35-43, 1990.
- 2) Pal R, : Rheology of high internal phase ratio emulsions, *Food Hydrocolloids*, 20, 997-1005, 2006.
- 3) Kawada H, Kume T, Matsunaga T, Iwai H, Sano T, Shibayama M, : Structure and Rheology of a Self-Standing Nanoemulsion, *Langmuir*, 26, 2430-2437, 2010.
- 4) Suzuki T, Takei H, Yamazaki S, : Formation of fine three-phase emulsions by the liquid crystal emulsification method with arginine β -branched monoalkyl phosphate, *J. Colloid Interface Sci.* 129, 491-500, 1989.
- 5) Nakama Y, Siojima Y, Harusawa F, : O/W Type Emulsions using Liquid Crystal formed at Oil / Water Interface, *J. Jpn Oil Chem. Soc.* 47, 585-590, 1998.
- 6) Rodriguez C, Shigeta K, Kunieda H, : Structure and Rheology of a Self-Standing Nanoemulsion, *J. Colloid Interface Sci.* 223, 197-204, 2000.
- 7) Matsumoto Y, Alam MM, Aramaki K, : Phase Behavior, Formation, and Rheology of Cubic and Hexagonal Phase Based Gel Emulsions in water/ tetraglyceryl lauryl ether/oil systems, *Colloids Surf. A.* 341, 27-32, 2009.
- 8) Alam MM, Ushiyama K, Aramaki K, : Phase Behavior, Formation, and Rheology of Cubic Phase and Related Gel Emulsion in Tween80/Water/Oil Systems, *J. Oleo Sci.* 58, 361 -367, 2009.
- 9) Alam, MM, Aramaki K, : Effect of molecular weight of triglycerides on the formation and rheological behavior of cubic and hexagonal phase based gel emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 336, 329-334, 2009.
- 10) Alam, MM, Shrestha LK, Aramaki K, : Glycerol effects on the formation and rheology of cubic phase and related gel emulsion, *J. Colloid Interface Sci.* 329, 366-371, 2009.
- 11) Alam, Md. M.; Sugiyama, Y.; Watanabe, K.; Aramaki, K. Phase behavior and rheology of oil-swollen micellar cubic phase and gel emulsions in nonionic surfactant systems, *J. Colloid Interface Sci.* 341, 267-272 (2010).
- 12) Alam MM, Aramaki K, : Self assembly and rheology of emulsions-mimicking food emulsion rheology, *Food Structure*, 1, 137-144, 2014.
- 13) Alam MM, Aramaki K, : Hexagonal Phase Based Gel-Emulsion (O/H₁ Gel-Emulsion): Formation and Rheology, *Langmuir*, 24, 12253-12259, 2008.
- 14) Alam, MM, Matsumoto Y, Aramaki K, : Effects of surfactant hydrophilicity on the oil solubilization and rheological behavior of a nonionic hexagonal phase *J. Surf. Deterg.*, 17, 19-25, 2014.
- 15) Uddin MH, Rodriguez C, Watanabe K, Lopez-Quintela A, Kato T, Furukawa H, Harashima A, Kunieda H, : Previous Article Next Article Table of Contents, Phase Behavior and Formation of Reverse Cubic Phase Based Emulsion in Water/ Poly(oxyethylene) Poly(dimethylsiloxane) Surfactants/ Silicone Oil Systems, *Langmuir*, 17, 5169-5175, 2001.
- 16) May A, Aramaki K, Gutierrez JM, Phase Behavior and Rheological Analysis of Reverse Liquid Crystals and W/I₂ and W/H₂ Gel Emulsions Using an Amphiphilic Block Copolymer, *Langmuir.* 27, 2286-2298, 2011.
- 17) Rodriguez C, Shrestha LK, Varade D, Aramaki K, Maestro A, Quintela AL, Solans C, : Formation and properties of reverse micellar cubic liquid crystals and derived emulsions, *Langmuir.* 23, 11007-11014, 2007.
- 18) Alam MM, Shrestha LK, Aramaki K, : Glycerol effects on the formation and rheology of cubic phase and related gel emulsion, *Journal of Colloid and Interface Science.* 329, 366-371, 2009.
- 19) Kunieda H, Tanimoto M, Shigeta K, Rodriguez C, : Highly concentrated cubic-phase emulsions: basic study on d-Phase Emulsification using Isotropic Gels, *Journal of Oleo Science.* 50, 633-639, 2001.
- 20) Rodriguez C, Roman MG, Kunieda H, Rheology and dynamics of micellar cubic phases and related emulsions, *Langmuir*, 20, 5235-5240, 2004.

- 21) Rodriguez C, Acharya DP, Aramaki A, Kunieda H, : Structure and rheology of direct and reverse liquid-crystal phases in a block copolymer/water/oil system, *Colloids Surf. A*, 269, 59-66, 2005.
- 22) Alam MM, Hoshida S, Arima S, Aramaki K, : Lyotropic behavior of nonionic sugar surfactant and rheology of the liquid crystal, *J. Dispers. Sci. Technol.* 34, 1629-1634, 2013.
- 23) Esquena J, Nestor J, Vilchez A, Aramaki K, Solans C, : Preparation of meso/macroporous materials in highly concentrated emulsions based on cubic phases by a single-step method, *Langmuir*, 28, 12334-12340, 2012.
- 24) Alam MM, Aramaki K, : Liquid Crystal-Based Emulsions: Progress and Prospects, *J. Oleo. Sci.*, 63, 97-108, 2014.
- 25) 特表 2008-546848A
- 26) 特開 2005-2248162
- 27) Aramaki K, Kunieda H, : Solubilization of Oil in Mixed Cationic Surfactant Liquid Crystal, *Colloid Polym. Sci.*, 277, 34-40, 1999.
- 28) Kunieda H, Horii M, Koyama M, Sakamoto K, : Solubilization of Polar Oils in Surfactant Self-organized Structures, *J. Colloid Interface Sci.* 236, 78-84, 2001.
- 29) Aramaki K, Tawa K, Shrestha LK, Iwanaga T, Kamada M, Formation and cleansing performance of bicontinuous microemulsion in water/poly(oxyethylene) alkyl ether/ ester-type oil systems, *J. Oleo Sci.* 62, 803-808, 2013.
- 30) Kunieda H, Umizu G, Aramaki K, : Effect of Mixing Oils on the Hexagonal Liquid Crystalline Structures, *J. Phys. Chem. B.* 104, 2005-2011, 2000.
- 31) Aramaki K, Kabir MH, Nakamura N, Kunieda H, Ishitobi M, : Formation of Cubic-Phase Microemulsions in Sucrose Alkanoate Systems, *Colloids Surf. A*, 183-185, 371-379, 2001.
- 32) Aramaki K, Khalid MH, : Effect of Addition and Molecular Size of Triglyceride Oils on Phase Behavior and Surfactant Self-Assemblies, *J. Oleo Sci.* 53, 557-563, 2004.
- 33) Alam Md, Varade D, Aramaki K, : Solubilization of Triglycerides in Liquid Crystals of Nonionic Surfactant, *J. Colloid Interface Sci.* 325, 243-249, 2008.
- 34) Strey R, : Microemulsion microstructure and interfacial curvature, *Colloid Polym. Sci.* 272, 1005-1019, 1994.