

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 7 月 7 日(07.07.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/081137 A1

- (51) 国際特許分類:
A61K 8/68 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01) A61K 8/92 (2006.01)
A61K 8/31 (2006.01) A61Q 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/073573
- (22) 国際出願日: 2010 年 12 月 27 日(27.12.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-298190 2009 年 12 月 28 日(28.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 - 1 O Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大窪 幸治 (OKUBO, Koji) [JP/JP]; 〒1318501 東京都墨田区文花 2 丁目 1 番 3 号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT

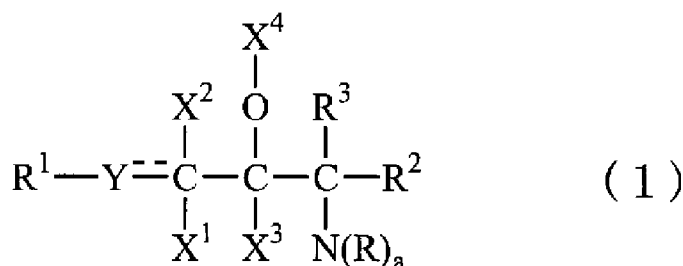
OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町 1 丁目 3 番 8 号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OIL-BASED COMPOSITION

(54) 発明の名称: 油性組成物



(57) Abstract: Disclosed is a process for producing a gel-form oil-based composition which contains: (A) 4-60% by weight of a sphingosine represented by general formula (1); (B) 0.5-10% by weight of an anionic polymer having a carboxyl group; and (C) 30-95.5% by weight of an oil which is in the liquid state at 25°C and which is selected from hydrocarbonic oils, ester oils, and ether oils. (In the formula (1), R¹ represents a C₄₋₃₀ hydrocarbon group; Y represents a methylene group, a methine group, or an oxygen atom; X¹, X², and X³ each represent a hydrogen atom, a hydroxyl group, or an acetoxy group; X⁴ represents a hydrogen atom, an acetyl group, or a glyceryl group, or forms an oxo group together with the adjacent oxygen atom; R² and R³ each represent a hydrogen atom, a hydroxyl group, a hydroxymethyl group, or an acetoxymethyl group; the "a" pieces of groups indicated by R each represent a hydrogen atom, an amidino group, or a hydrocarbon group in which case the total number of carbon atoms is 1 to 8; "a" is 2 or 3; and the broken-line section may represent an unsaturated bond.) The production process involves: mixing the components (A), (B), and (C); heating the mixture to a temperature equal to or above the melting point of the component (A); and neutralizing the component (B) with the component (A) to produce a salt thereof.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/081137 A1



次の成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）：（Ａ）一般式（１）で表わされるスフィンゴシン類（ R^1 は炭素数４～３０の炭化水素基； Y はメチレン基、メチン基又は酸素原子； X^1 、 X^2 、及び X^3 は水素原子、ヒドロキシル基又はアセトキシ基； X^4 は水素原子、アセチル基又はグリセリル基を示すか、隣接する酸素原子と一緒にオキソ基を形成し； R^2 及び R^3 は水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はアセトキシメチル基； a 個の R は水素原子又はアミノ基であるか、総炭素数１～８の炭化水素基； a は２又は３の数；破線部は不飽和結合であってもよい）４～６０重量％、（Ｂ）カルボキシル基を有するアニオンポリマー ０．５～１０重量％、（Ｃ）炭化水素油、エステル油及びエーテル油から選ばれる２５℃で液体の油 ３０～９５．５重量％を含有する油性組成物の製造方法であって、成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）を混合し、得られた混合物を成分（Ａ）の融点以上に加熱して、成分（Ｂ）を成分（Ａ）で中和し、塩を形成するゲル状油性組成物の製造方法。

明 細 書

発明の名称： 油性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、油性組成物に関する。

背景技術

[0002] 低分子のオイルゲル化剤は、油中で分子がネットワークを形成することによって増粘するという特徴を有するものである。加熱条件下で、油剤中に低分子オイルゲル化剤を分散させ、室温に冷却することにより、油剤をゲル化させることが可能である（非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3）。

[0003] しかしながら、このようなゲル化は、ゲル化剤の分子間水素結合を基本とした自己組織化によるものであるため、得られたゲルには融点が存在し、融点以上の温度で著しく減粘してしまうという問題があった。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Terech, P. ; Rodriguez, V. ; Barnes, J. D. ; McKenna, G. B. L. *Langmuir* 1994, 10 3406.

非特許文献2：Fukasawa, J-I ; H. J. *Colloid Interface Sci.* 1991, 143(1), 69.

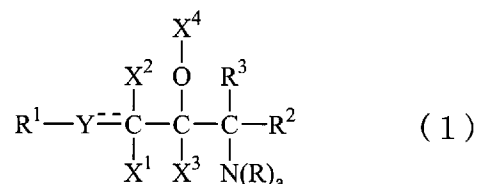
非特許文献3：Terech, P. et. al., *Chem. Rev.* 1997, 97, 3133-3159.

発明の概要

[0005] 本発明は、次の成分（A）、（B）及び（C）：

（A）一般式（1）で表わされるスフィンゴシン類

[0006] [化1]



[0007] (式中、 R^1 はヒドロキシル基、カルボニル基又はアミノ基が置換していてもよい、炭素数4～30の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し； Y はメチレン基、メチン基又は酸素原子を示し； X^1 、 X^2 、及び X^3 は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基又はアセトキシ基を示し、 X^4 は水素原子、アセチル基又はグリセリル基を示すか、隣接する酸素原子と一緒になってオキシ基を形成し(但し、 Y がメチン基のとき、 X^1 と X^2 のいずれか一方が水素原子であり、他方は存在しない。 X^4 がオキシ基を形成するとき、 X^3 は存在しない。)； R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はアセトキシメチル基を示し； a 個の R は各々独立して水素原子又はアミノ基であるか、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基、アルコキシ基及びアセトキシ基から選ばれる置換基を有していてもよい総炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し； a は2又は3の数を示し；破線部は不飽和結合であってもよいことを示す)
4～60重量%、

(B) カルボキシル基を有するアニオンポリマー 0.5～10重量%、

(C) 炭化水素油、エステル油及びエーテル油から選ばれる25℃で液体の油 30～95.5重量%

を含有する油性組成物の製造方法であって、成分(A)、(B)及び(C)を混合し、得られた混合物を成分(A)の融点以上に加熱して、成分(B)を成分(A)で中和し、塩を形成することを特徴とするゲル状油性組成物の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、当該製造方法により得られるゲル状油性組成物を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明の油性組成物は、カルボキシル基を有するアニオンポリマーが、スフィンゴシン類で中和されることにより、分子の絡み合いにより増粘し、液体油がゲル化するものであり、高温でも安定であり、粘度が低下することはない。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、ゲル形成後に、高温においても減粘することがないオイルゲル化剤、油性ゲル組成物に関する。

[0010] 本発明者らは、カルボキシル基を有するアニオンポリマーを、スフィンゴシン類で中和することにより、油をゲル化することができ、高温でも安定な油性組成物が得られることを見出した。

[0011] 本発明で用いる成分（A）のスフィンゴシン類は、前記一般式（1）で表わされるものである。

式中、 R^1 は、ヒドロキシル基、カルボニル基又はアミノ基が置換していてもよい、炭素数4～30、好ましくはヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数7～22の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基である。これらのうち、炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、 Y 側末端にヒドロキシル基を持つ炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基で、分岐鎖アルキル基の場合は分岐鎖がメチル分岐のもの等が好ましい。具体的には、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、1-ヒドロキシトリデシル基、1-ヒドロキシペンタデシル基、イソヘキサデシル基、イソステアリル基が好ましい。

[0012] Y はメチレン基（ CH_2 ）、メチン基（ CH ）又は酸素原子のいずれかを示す。

X^1 、 X^2 、及び X^3 は、各々独立して水素原子、ヒドロキシル基又はアセトキシ基を示し、 X^4 は水素原子、アセチル基、グリセリル基、隣接する酸素原子と一緒にオキシ基を形成する置換基を示す。 X^1 、 X^2 、及び X^3 のうち0～1個がヒドロキシル基で、残余が水素原子、及び X^4 が水素原子であるものが好ましい。なお、 Y がメチン基のとき、 X^1 と X^2 のいずれか一方のみが水素原子であり、他方は存在しない。また、 X^4 がオキシ基を形成するとき、 X^3 は存在しない。

[0013] R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はアセトキシメチル基を示し、 R^3 は水素原子であることが好ましい。

[0014] また、 a は 2 又は 3 の数を示し、 a が 2 のとき R は R^4 及び R^5 を示し、 a が 3 のとき R は R^4 、 R^5 及び R^6 を示す。

[0015] R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立して水素原子又はアミノ基であるか、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基、アルコキシ基及びアセトキシ基から選ばれる置換基を有していてもよい総炭素数 1～8 の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示す。ここで炭化水素基に置換し得るヒドロキシアルコキシ基としては、炭素数 1～7 の直鎖又は分岐鎖のヒドロキシアルコキシ基が好ましい。また、アルコキシ基としては、炭素数 1～7 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基が好ましい。 R^4 、 R^5 及び R^6 としては、例えば水素原子；メチル、エチル、プロピル、2-エチルヘキシル、イソプロピル等の直鎖又は分岐鎖アルキル基；ビニル、アリル等のアルケニル基；アミノ基；ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2, 3-ジヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル、2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル、2-メトキシエチル、1-メチル-2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、3-メトキシプロピル、1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル等のヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基及びアルコキシ基から選ばれる 1～6 個が置換した総炭素数 1～8 の炭化水素基が挙げられる。

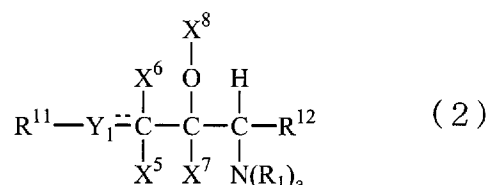
[0016] これらのうち、水素原子、又はメチル基、2-ヒドロキシエチル、1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル、1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル、2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル等のヒドロキシル基及びヒドロキシアルコキシ基から選ばれる 1～3 個が置換していてもよいアルキル基が好ましい。

[0017] 一般式（1）で表わされるスフィンゴシン類としては、次の一般式（2）で表わされる天然又は天然型スフィンゴシン類、及びその誘導体（以下、天然型スフィンゴシンと記載する。）又は一般式（3）で表わされるスフィン

ゴシン構造を有する擬似型スフィンゴシン類（以下、擬似型スフィンゴシンと記載する。）が好ましい。

（I）一般式（2）で表わされる天然型スフィンゴシン。

[0018] [化2]



[0019] （式中、 R^{11} はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数7～19の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し； Y_1 はメチレン基又はメチン基を示し； X^5 、 X^6 及び X^7 は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基又はアセトキシ基を示し、 X^8 は水素原子を示すか、隣接する酸素原子と一緒になってオキソ基を形成し（但し、 Y_1 がメチン基のとき、 X^5 と X^6 のいずれか一方が水素原子を示し、他方は存在しない。 X^8 がオキソ基を形成するとき、 X^7 は存在しない。）； R^{12} はヒドロキシメチル基又はアセトキシメチル基を示し； a 個の R_1 は各々独立して水素原子又はアミノ基であるか、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基、アルコキシ基及びアセトキシ基から選ばれる置換基を有していてもよい総炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和炭化水素基を示し； a は2又は3の数値を示し；破線部は不飽和結合があってもよいことを示す）

[0020] ここで R^{11} としては、炭素数7～19の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基が好ましく、更に炭素数13～15の直鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基が好ましい。 a は2が好ましく、 R_1 は各々独立して水素原子、又は炭素数1～4の直鎖もしくは分岐のアルキル基が好ましい。

[0021] 一般式（2）で表わされる天然型スフィンゴシンとしては、具体的には、天然のスフィンゴシン、ジヒドロスフィンゴシン、フィツスフィンゴシン、スフィンガジエニン、デヒドロスフィンゴシン、デヒドロフィツスフィンゴシン、及びこれらのN-アルキル体（例えばN-メチル体）等が挙げられる

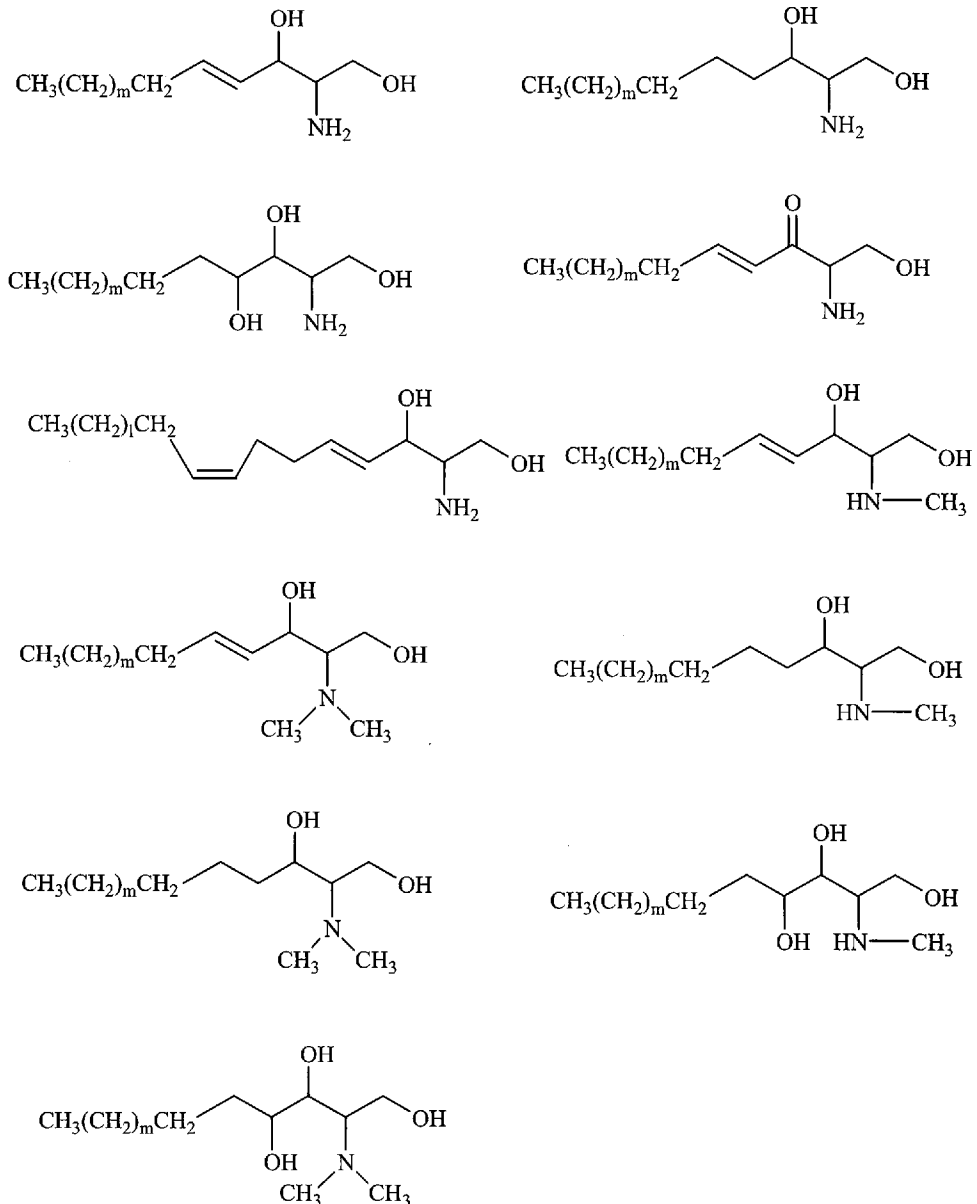
。

これらのスフィンゴシンは天然型（D（+）体）の光学活性体を用いても、非天然型（L（-）体）の光学活性体を用いても、更に天然型と非天然型の混合物を用いてもよい。上記化合物の相対立体配置は、天然型の立体配置のものでも、それ以外の非天然型の立体配置のものでも良く、また、これらの混合物によるものでもよい。

更に、PHYTOSPHINGOSINE (INCI名 ; 8th Edition) 及び次式で表わされるものが好ましい。

[0022]

[化3]



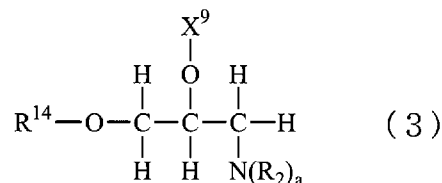
(式中、mは5～17を示し、lは1～13を示す)

[0023] これらは、天然からの抽出物及び合成物のいずれでもよく、市販のものを
用いることができる。

天然型スフィンゴシンの市販のものとしては、例えば、D-Sphingosine (4-S
phingenine) (SIGMA-ALDRICH社)、DS-phytosphingosine (DOOSAN社)、phytosp
hingosine (コスモファーム社) が挙げられる。

[0024] (II) 一般式 (3) で表わされる擬似型スフィンゴシン。

[0025] [化4]



[0026] (式中、 R^{14} はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数10～22の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し； X^9 は水素原子、アセチル基又はグリセリル基を示し； a 個の R_2 は各々独立して水素原子又はアミジノ基を示すか、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基、アルコキシ基及びアセトキシ基から選ばれる置換基を有していてもよい総炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し、 a は2又は3の数を示す)

[0027] ここで R^{14} としては、炭素数14～20のイソ分岐アルキル基が好ましく、更にイソステアリル基が好ましい。イソステアリル基は、動植物油由来の脂肪酸を用いたダイマー酸製造時の副生成物由来のイソステアルアルコールを原料油として得られるイソステアリル基がもっとも好ましい。

また、 a が2のとき R_2 は R^{15} 及び R^{16} を示し、 a が3のとき R_2 は R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} である。

[0028] R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、例えば水素原子；メチル、エチル、プロピル、2-エチルヘキシル、イソプロピル等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基；ビニル、アリル等のアルケニル基；アミジノ基；ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2, 3-ジヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシル、1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル、2-メトキシエチル、1-メチル-2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、3-メトキシプロピル、1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシ

シエチル等のヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基及びアルコキシ基から選ばれる置換基を有する総炭素数 1～8 のアルキル基が挙げられる。

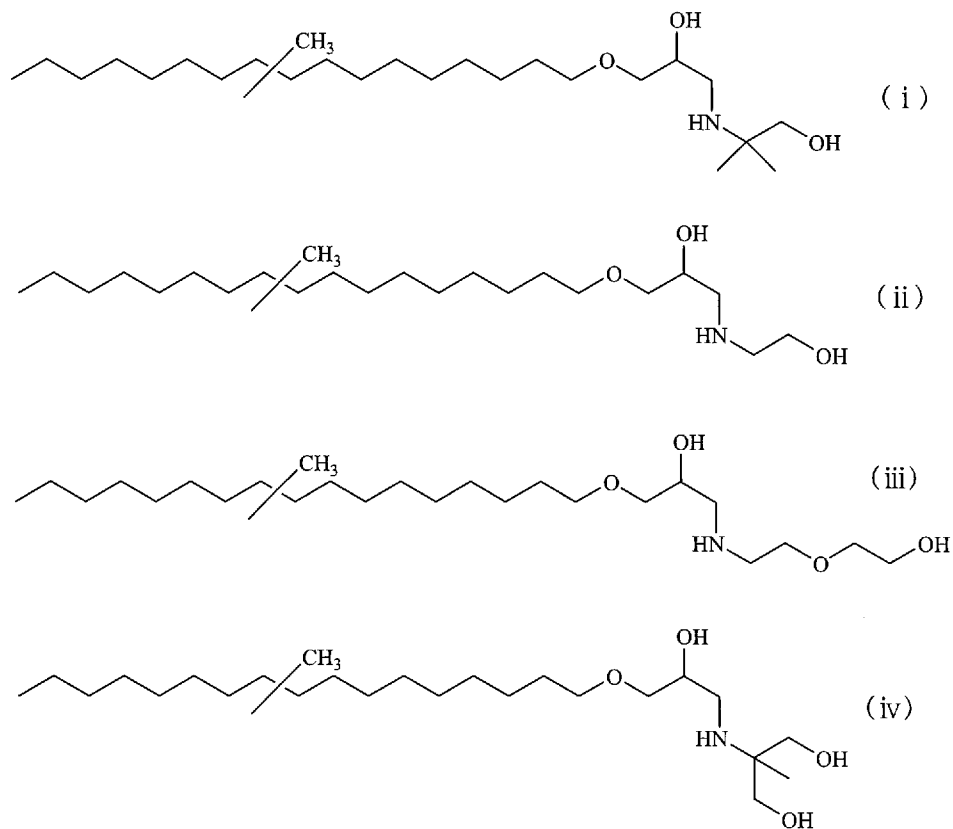
これらのうち、 R^{15} 及び R^{16} のいずれか 1 つが水素原子で、他方が 2-ヒドロキシエチル、1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル、1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル、2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチルである 2 級アミンが好ましい。

[0029] 擬似型スフィンゴシンとしては、 R^{14} がイソステアリル基、 X^9 は水素原子で、 R^{15} が水素原子、 R^{16} が 2-ヒドロキシエチル基、1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル基、1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル基、又は 2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル基等のヒドロキシル基及びヒドロキシアルコキシ基から選ばれる 1～3 個が置換したアルキル基であるものが好ましい。

擬似型スフィンゴシンの具体例としては、次の擬似型スフィンゴシン（i）～（iv）が挙げられる。

[0030]

[化5]



[0031] なかでも、擬似型スフィンゴシン (ii) が好ましい。

成分 (A) は、1 種以上を用いることができ、ポリマーを完全中和して塩を形成する観点から、本発明の組成物中に 4 ～ 60 重量%、好ましくは 9 ～ 30 重量%含有される。

[0032] 本発明で用いる成分 (B) は、カルボキシル基を有するアニオンポリマーであり、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基を有するモノマーを重合して得られたポリマーが好ましい。また、成分 (B) は、アクリル酸、メタクリル酸等のモノマーと、これら以外で、疎水性で不飽和結合等の重合基を有するモノマーとの共重合で得られたポリマーであっても良い。更には、架橋剤を含有したものでも良い。

成分 (B) としては、アクリル酸又はメタクリル酸をモノマーとして含むアニオンポリマーが好ましい。

[0033] より具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10-30）クロスポリマー、カルボキシビニルポリマー（カーボマー）、（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸アルキル（C10-30）／（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンアルキル（C10-30）エーテル等が挙げられる。

これらのポリマーの中で、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、アクリレーツ／アクリル酸アルキル（C10-30）クロスポリマー、カルボキシビニルポリマー（カーボマー）が、取り扱いの点で好ましい。

[0034] これらのポリマーとしては、アキュリン88、アキュリン22、アキュリン28、アキュリン38（以上、ローム・アンド・ハース社製）、カーボポール980、カーボポール981、カーボポールUltrez 10、カーボポールUltrez 20、カーボポールUltrez 21、カーボポールETD2020、カーボポールAQUA-SF1、PEMULEN TR-1、PEMULEN TR-2（以上、ルーブリゾール・アドバンスド・マテリアルズ社製）等の市販品を使用することができる。

[0035] 成分（B）のアニオンポリマーは、重量平均分子量が10万以上、更に100万以上であるのが好ましく、1000万以下であることが、取り扱いやすさと十分な増粘効果が得られる点で好ましい。

[0036] 成分（B）は、1種以上を用いることができ、本発明の組成物中に0.5～10重量%、好ましくは1～7重量%含有される。この範囲内であれば、十分な増粘効果が得られる。成分（B）の含有量を調整することにより、みずみずしい外観のオイルジェルや、固いゲルなど、目的に応じたゲルを得ることができる。

[0037] 本発明において、成分（A）と成分（B）の重量割合は、（A）／（B）＝5～30、更に5～12であるのが、十分な増粘効果が得られるので好ましい。

[0038] 本発明で用いる成分（C）は、炭化水素油、エステル及びエーテル油から選ばれる25℃で液体の油である。

具体的には、流動パラフィン、流動イソパラフィン、水添ポリイソブテン、スクワラン、*n*-オクタン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素油；リンゴ酸ジイソステアリル、乳酸オクチルドデシル、イソノナン酸イソトリデシル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、イソステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバチン酸ジイソプロピル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、トリカプロイン、2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリチル、メドフォーム油、オリーブ油等のエステル油；セチルイソブチルエーテル、ジオクチルエーテル、エチレングリコールモノラウリルエーテル、エチレングリコールジオクチルエーテル、グリセロールモノオレイルエーテル等のエーテル油が挙げられる。なお、これらは、25℃での粘度が、0.5～500mPa・sであるものである。

これらの中で、流動パラフィン、流動イソパラフィン、水添ポリイソブテン、スクワラン、*n*-オクタン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素油；セチルイソブチルエーテル、ジオクチルエーテル、エチレングリコールモノラウリルエーテル、エチレングリコールジオクチルエーテル、グリセロールモノオレイルエーテル等のエーテル油は、増粘しやすいという点で好ましい。

[0039] 成分（C）は、1種以上を用いることができ、本発明の組成物中に30～95.5重量%、好ましくは70～90.5重量%含有される。この範囲内であれば、最適な増粘効果が得られるので好ましい。

[0040] 本発明の油性組成物は、成分（A）、（B）及び（C）を混合し、得られた混合物を成分（A）の融点以上に加熱して、成分（B）を成分（A）で中和し、塩を形成することにより、製造することができる。

また、成分（A）及び（B）を混合し、成分（A）の融点以上に加熱して、成分（B）を成分（A）で中和し、塩を形成した後、成分（C）を混合することにより、ゲル状の油性組成物を製造することができる。

更に、成分（Ａ）を融点以上に加熱して融解させ、成分（Ａ）の融点以上に加熱した成分（Ｃ）と混合して溶解させた後、成分（Ｂ）を加え、成分（Ａ）を中和し、塩を形成することにより、ゲル状油性組成物を製造することができる。

このようにして得られたオイルゲルは、室温（２５℃）で放置するか、水等の冷媒を用いて強制的に冷却することで、室温（２５℃）まで冷却することができる。なお、成分（Ａ）及び（Ｂ）を混合し、塩を形成する工程では、水を０．５重量％以下、更には水を含まないことが好ましい。

[0041] 本発明においては、成分（Ｂ）のカルボキシル基を有するアニオンポリマーは、通常水溶性で油には溶けない。しかし、成分（Ａ）のスフィンゴシン類と混合し、加熱溶解することで、成分（Ｂ）が成分（Ａ）で中和され、成分（Ｂ）と成分（Ａ）とで塩を形成し、これがオイルゲル化剤として作用する。成分（Ａ）で中和された成分（Ｂ）は、成分（Ｃ）との親和性が増し、成分（Ｃ）中に容易に溶解することができる。この結果、油を増粘させることができるものである。このようにして得られたゲルは、特別な融点を有さず、高温でも粘度の低下が少ない。

[0042] 本発明の油性組成物は、成分（Ｃ）含む油相を連続相とするゲル状のものである。２０℃における粘度が１０００～１０^{１２}mPa・s、更に１０，０００～１０^{１２}mPa・sであるのが好ましい。また、１００００Pa・s以下のものが、扱いやすさの点で好ましい。粘度は、後述するヘリカル型粘度計により、測定されるものである。

[0043] 本発明の油性組成物は、化粧品、軟膏、塗料、絵の具等として適用することができる。

化粧品とする場合には、さらに、前記以外に、通常の化粧品に用いられる成分、例えば、界面活性剤、アルコール、多価アルコール、高分子化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、染料、香料、色素、防汚剤、保湿剤等を含有することができ、皮膚、口唇、睫毛、爪、毛髪に使用される油性化粧品とすることができる。例えば、口紅、リップグロス、リップライナー等の口唇化粧

料や、マスカラ、アイライナー、アイシャドウ、チークカラー、ファンデーション、コンシーラー等のメイクアップ化粧品；クリーム、乳液、美容液、マッサージ剤、デオドラント、サンスクリーン、育毛剤、ヘアカラー、ヘアワックス、ヘアフォームなどとすることができる。

[0044] また、本発明においては、成分（Ｂ）のカルボキシル基を有するアニオンポリマーを、成分（Ａ）のスフィンゴシン類（１）で中和した化合物を、オイルゲル化剤として使用することができる。前述したように、アニオンポリマーとスフィンゴシン類を混合し、スフィンゴシン類の融点以上に加熱することにより、アニオンポリマーは中和され、塩を形成することができる。この塩は、炭化水素油、エステル油、エーテル油等と混合して加熱することにより、容易に溶解して粘度を出すことができ、冷却して室温になっても十分な粘度を有することができる。

[0045] 本発明の油性組成物においては、各成分、各製造方法の好ましい範囲を組み合わせて用いるのが、より好ましい。

実施例

[0046] 実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 4

表 1 及び表 2 に示す組成の油性組成物を製造し、ゲル粘土及びゲルの安定性を評価した。結果を表 1 及び表 2 に併せて示す。

[0047] （製造方法）

（１）実施例 1 ～ 6：

成分（Ａ）と成分（Ｃ）を混合し、攪拌して均一にした。その後、成分（Ｂ）を加えて均一に分散した後、成分（Ａ）の融点以上（90℃）に加熱し、成分（Ｂ）の溶解を確認後、室温まで冷却して、油性組成物を得た。

[0048] （２）実施例 7 ～ 11：

成分（Ａ）を融点以上（90℃）に加熱して融解させ、90℃に加熱した成分（Ｃ）と混合して溶解させた。その後、成分（Ｂ）を加え、成分（Ｂ）が溶解して均一になったことを確認した後、室温まで冷却して、油性組成物を得た。

[0049] (3) 比較例：

成分(A)を融点以上(90℃)に加熱して融解させ、90℃に加熱した成分(C)又はシリコーン油と混合して均一に溶解又は分散させた。その後、成分(B)又はポリマーを加え、十分に攪拌して均一にした後、室温まで冷却して、油性組成物を得た。

比較例4は、成分(C)にパルミチン酸デキストリンを加え、70℃に加熱し、十分に攪拌して均一にした後、室温まで冷却して、油性組成物を得た。

[0050] (評価方法)

(1) ゲル粘度：

各組成物について、20℃あるいは60℃における粘度を、B8R型ヘリカル型粘度計(東機産業社)を用い、ローターT-F、回転数12rpm、1分で測定を行った。

[0051] (2) ゲルの安定性：

各組成物について、20℃1カ月保存後、その外観を目視で観察し、以下の基準で評価した。

- 1 ; ゲルの性状が変化しない。
- 2 ; ゲルに分離があった。
- 3 ; ゲルが変色した。

[0052]

[表1]

成分(重量%)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
A	ヒドロキシエチルイソステアロキシプロパノールアミン	8.5	18	27			29	60
A	ヒドロキシエチルステアロキシプロパノールアミン							
A	フィトスフィンゴシン				24			
A	スフィンゴシン					27		
	オレイルアミン							
B	カーボマー		2					
	(カーボポール981、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ; 分子量125万)							
B	カーボマー				4			
	(カーボポール980、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ; 分子量400万)							
B	(アクリレート)/アクリル酸アルキル(C10-30)/クロスポリマー					3		
	(アクリレート)ETD2020、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ; 分子量約300万)							
B	カーボマー (カーボポールULTREZ10、							10
	ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)							
B	カーボマー (カーボポールULTREZ20、			3				
	ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)							
B	カーボマー (カーボポールULTREZ21、						1	
	ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)							
B	アクリレート/コポリマー (カーボポールAQUA-SF1、							
	ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)							
B	(アクリル酸アルキル/メタクリル酸ステアレス-20)コポリマー							
	(アキユリン22、ローム・アンド・ハース社製)							
B	(アクリル酸/アクリル酸アルキル(C10-30)/クロスポリマー	1.5						
	(ペムレンTR-1、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ; 分子量約150万)							
B	(アクリル酸/アクリル酸アルキル(C10-30)/クロスポリマー							
	(ペムレンTR-2、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ; 分子量約100万)							
	ステアロキシPGヒドロキシエチルセルロースルホン酸Na							
C	流動イソパラフィン	バランス					バランス	
C	セチルイソブチルエーテル(ASE166、花王社製)							
C	イソナフチン酸イソトリデシル(サラコス913、日清オイリオ社製)	バランス						バランス
C	オリブ油(クロビュアOL、クローダジャパン社製)				バランス	バランス		
C	ジカプリン酸ネオペンチルグリコール							
	(エステモールN01、日清オイリオ社製)		バランス					
	シリコーン6cs							
	合計	100	100	100	100	100	100	100
	ゲル粘度(20°C)(mPa·s)	88000	184000	900000	5320000	900000	27150	1.5 × 10 ¹¹
	ゲル粘度(60°C)(mPa·s)	87000	182000	896000	5310000	895000	26800	1.5 × 10 ¹¹
	ゲルの安定性	1	1	1	1	1	1	1
	A/B	5.67	9	9	6	9	29	6

[0053]

[表2]

成分(重量%)		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A	ヒドロキシエチルイソステアリロキシプロパノールアミン					9			
A	ヒドロキシエチルイソステアリロキシプロパノールアミン	18					9		
A	フイブリンゲン		18		9				
A	スフィンゴシン			25					
	オレイルアミン							9	
B	カーボマー				0.5				
	(カーボポール981、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ、分子量125万)								
B	カーボマー								
	(カーボポール980、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ、分子量400万)								
B	(アクリレーツ/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー							1	
	(カーボポールETD2020、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ、分子量約300万)								
B	カーボマー								
	(カーボポールULTREZ10、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)								
B	カーボマー								
	(カーボポールULTREZ20、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)								
B	カーボマー								
	(カーボポールULTREZ21、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)								
B	アクリレーツコポリマー								
	(カーボポールAQUA-SF1、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)	5							
B	(アクリル酸アルキル/メタクリル酸ステアレス-20)コポリマー		6.7						
	(アキユリン22、ローム・アンド・ハース社製)								
B	(アクリル酸/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー								
	(ペムレンTR-1、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ、分子量約150万)					1			
B	(アクリル酸/アクリル酸アルキル(C10-30))クロスポリマー			1					
	(ペムレンTR-2、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ、分子量約100万)								
	バルミチン酸キストリン(レオパールKL、千葉製粉)								10
	ステアロキシPGビドロキシエチルセルローススルホン酸Na					1			
C	流動性パラフィン					バランス			バランス
C	セチルイソブチルエーテル(ASE166、花王社製)	バランス		バランス	バランス				
C	イソノナン酸ノドデシル(サラコス913、日清オイリオ社製)							バランス	
C	オリーブ油(クロビデュOL、クロージャパン社製)								
C	ジカプリン酸ネオペンチルグリコール (エステモールN01、日清オイリオ社製)		バランス						
	シリコーン6cs						バランス		
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100
	ゲル粘度(20℃)(mPa・s)	88000	184000	22050	1440	560	30	400	140000
	ゲル粘度(60℃)(mPa・s)	87000	181000	21000	1400	560	30	400	450
	ゲルの安定性	1	1	1	1	—	—	—	1
	A/B	12	9	25	18	9	9	9	—

[0054] 実施例 12 ～ 14

表 3 に示す組成の油性組成物を製造し、実施例 1 ～ 11 と同様にして、ゲル粘土及びゲルの安定性を評価した。結果を表 3 に併せて示す。

[0055] (製造方法)

成分 (A) 及び (B) を混合し、成分 (A) の融点以上 (90℃) に加熱して、成分 (B) を成分 (A) で中和した後、成分 (C) を加え、溶解して均一になったことを確認した後、室温まで冷却して、油性組成物を得た。

[0056]

[表3]

成分(重量%)				
	実施例12	実施例13	実施例14	
A ヒドロキシエチルソステアリロキシイソプロパノールアミン	4	15	30	
カーボマー				
B (カーボポール980、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ;分子量400万)	0.8			
カーボマー				
B (カーボポールULTREZ21、ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)		0.5	1	
C 流動イソパラフィン	バランス	バランス	バランス	
合計	100	100	100	
ゲル粘度(20°C)(mPa・s)	18400	13200	28500	
ゲルの安定性	1	1	1	
A/B	5	30	30	

[0057] 実施例15 (保湿オイルジェル)

以下に示す組成の保湿オイルジェルを製造した。

得られたオイルジェルは、みずみずしい透明な外観であり、皮膚に塗布することにより、高い保湿効果を得ることができる。また、高温においても安定で、減粘することもない。

[0058] (成分)

(1) スクワラン	40.0 (重量%)
(2) 流動イソパラフィン	50.0
(3) フィトスフィンゴシン	0.1
(4) ヒドロキシエチルイソステアリロキシイソプロパノールアミン	8.9
(5) カーボマー (カーボポール 980、 ルーブリゾール・アドバンスト・マテリアルズ)	1.0

[0059] (製造方法)

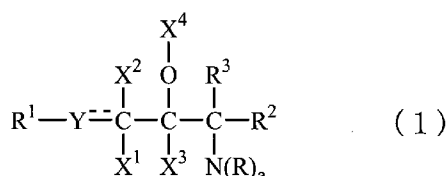
成分 (1)、(2)、(3) 及び (4) を 90℃ で混合し、攪拌して均一にした。その後、90℃ で成分 (5) を加えて均一に分散させ、成分 (5) の溶解を確認した後、室温まで冷却して、保湿オイルジェルを得た。

請求の範囲

[請求項1] 次の成分（A）、（B）及び（C）：

（A）一般式（1）で表わされるスフィンゴシン類

[化1]



（式中、R¹はヒドロキシル基、カルボニル基又はアミノ基が置換していてもよい、炭素数4～30の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し；Yはメチレン基、メチン基又は酸素原子を示し；X¹、X²、及びX³は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基又はアセトキシ基を示し、X⁴は水素原子、アセチル基又はグリセリル基を示すか、隣接する酸素原子と一緒にオキシ基を形成し（但し、Yがメチン基のとき、X¹とX²のいずれか一方が水素原子であり、他方は存在しない。X⁴がオキシ基を形成するとき、X³は存在しない。）；R²及びR³は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はアセトキシメチル基を示し；a個のRは各々独立して水素原子又はアミノ基であるか、ヒドロキシル基、ヒドロキシアлкоキシ基、アルコキシ基及びアセトキシ基から選ばれる置換基を有していてもよい総炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し；aは2又は3の数を示し；破線部は不飽和結合であってもよいことを示す） 4～60重量%、

（B）カルボキシル基を有するアニオンポリマー 0.5～10重量%、

（C）炭化水素油、エステル油及びエーテル油から選ばれる25℃で液体の油 30～95.5重量%

を含有する油性組成物の製造方法であって、成分（A）、（B）及び

(C)を混合し、得られた混合物を成分(A)の融点以上に加熱して、成分(B)を成分(A)で中和し、塩を形成することを特徴とするゲル状油性組成物の製造方法。

[請求項2] 成分(A)と成分(B)の重量割合が、 $(A)/(B) = 5 \sim 30$ である請求項1記載の油性組成物の製造方法。

[請求項3] 成分(B)が、アクリル酸又はメタクリル酸をモノマーとして含むアニオンポリマーである請求項1記載の油性組成物の製造方法。

[請求項4] 成分(A)及び(B)を混合し、成分(A)の融点以上に加熱して、成分(B)を成分(A)で中和し、塩を形成した後、成分(C)を混合する請求項1記載の油性組成物の製造方法。

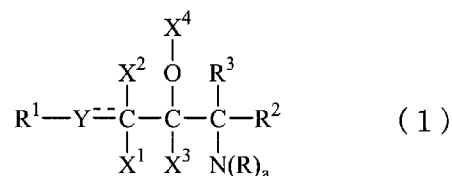
[請求項5] 成分(A)を融点以上に加熱して融解させ、成分(A)の融点以上に加熱した成分(C)と混合して溶解させた後、成分(B)を加え、成分(A)を中和し、塩を形成する請求項1記載の油性組成物の製造方法。

[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ゲル状油性組成物。

[請求項7] 20°C における粘度が $1000 \sim 10^{12} \text{mPa} \cdot \text{s}$ である請求項6記載の油性組成物。

[請求項8] 成分(B)カルボキシ基を有するアニオンポリマーを、成分(A)一般式(1)

[化2]



(式中、R¹はヒドロキシル基、カルボニル基又はアミノ基が置換していてもよい、炭素数4～30の直鎖、分岐鎖又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し；Yはメチレン基、メチン基又は酸素原子を

示し； X^1 、 X^2 、及び X^3 は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基又はアセトキシ基を示し、 X^4 は水素原子、アセチル基又はグリセリル基を示すか、隣接する酸素原子と一緒にオキシ基を形成し（但し、 Y がメチン基のとき、 X^1 と X^2 のいずれか一方が水素原子であり、他方は存在しない。 X^4 がオキシ基を形成するとき、 X^3 は存在しない。）； R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基又はアセトキシメチル基を示し； a 個の R は各々独立して水素原子又はアミノ基であるか、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルコキシ基、アルコキシ基及びアセトキシ基から選ばれる置換基を有していてもよい総炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し； a は2又は3の数を示し；破線部は不飽和結合であってもよいことを示す）

で表わされるスフィンゴシン類で中和して得られるオイルゲル化剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/073573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/68(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, A61K8/31(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61K8/92(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K8/68, A61K8/02, A61K8/31, A61K8/81, A61K8/92, A61Q19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-63145 A (Kao Corp.), 15 March 2007 (15.03.2007), examples 7 to 9 (Family: none)	1-8
A	JP 2009-62365 A (Kao Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), entire text & EP 2174646 A1 & WO 2009/019891 A1 & CN 101827578 A	1-8
A	JP 63-141908 A (Kanebo, Ltd.), 14 June 1988 (14.06.1988), entire text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2011 (14.03.11)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2011 (29.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/073573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-169614 A (Kao Corp.), 30 June 1997 (30.06.1997), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A61K8/68(2006.01)i, A61K8/02(2006.01)i, A61K8/31(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61K8/92(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A61K8/68, A61K8/02, A61K8/31, A61K8/81, A61K8/92, A61Q19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-63145 A（花王株式会社）2007.03.15, 実施例7～9等（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2009-62365 A（花王株式会社）2009.03.26, 全文 & EP 2174646 A1 & WO 2009/019891 A1 & CN 101827578 A	1-8
A	JP 63-141908 A（鐘紡株式会社）1988.06.14, 全文（ファミリーなし）	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小川 知宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4 Q

3 3 4 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-169614 A (花王株式会社) 1997. 06. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-8