

(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
2014 年 7 月 24 日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/112280 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/55 (2006.01) A61K 47/24 (2006.01)
A61K 8/365 (2006.01) C07C 271/20 (2006.01)
A61K 8/42 (2006.01) C07F 9/09 (2006.01)
A61K 8/60 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
A61K 8/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084077

(22) 国際出願日: 2013 年 12 月 19 日(19.12.2013)

(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 2013-006484 2013 年 1 月 17 日(17.01.2013) JP
特願 2013-006485 2013 年 1 月 17 日(17.01.2013) JP
特願 2013-017068 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP
特願 2013-017069 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP

(71) 出願人: 学校法人日本大学(NIHON UNIVERSITY)
[JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目
8 番 2 4 号 Tokyo (JP). 株式会社ダイセル
(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪
府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 橋崎要(HASHIZAKI, Kaname); 〒1028275
東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号学校法
人日本大学内 Tokyo (JP). 齋藤好廣(SAITO, Yoshi-
hiro); 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目 8
番 2 4 号学校法人日本大学内 Tokyo (JP). 田口博
之(TAGUCHI, Hiroyuki); 〒1028275 東京都千代田

区九段南四丁目 8 番 2 4 号学校法人日本大学内
Tokyo (JP). 鈴木崇将(SUZUKI, Takamasa); 〒
6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株
式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 高瀬一郎(TAKASE,
Ichiro); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1
2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 坂西裕一
(SAKANISHI, Yuichi); 〒7390695 広島県大竹市東
栄 2 丁目 1 番 4 号株式会社ダイセル内 Hiroshima
(JP).

(74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大
阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビ
ル 2 階 Osaka (JP).

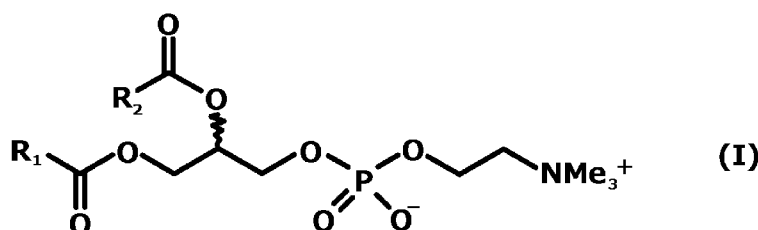
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

[続葉有]

(54) Title: OILY COMPOSITION AND THICKENING OR GEL-FORMING AGENT

(54) 発明の名称: 油性組成物及び増粘又はゲル形成剤



(57) Abstract: Provided are: a low-cost oily composition that is easily prepared, and additionally that has the combination of all of high safety with respect to living bodies and the environment, favorable thickening and gel-forming performance, a superior sensation upon use, favorable handling characteristics, and the like; and a thickening or gel-forming agent. The oily composition is characterized by containing an oil phase component and compound (A) (in formula (I), R₁ and R₂ are the same or different, and each indicate an alkenyl group, a branched chain alkyl group, or a straight chain alkyl group (where R₁ and R₂ are not simultaneously a straight chain alkyl group), and Me indicates a methyl group) or the like.

(57) 要約: 調製が簡便であり、なおかつ、生体や環境に対する高い安全性、良好な増粘及びゲル形成能、使用感に優れ、取扱性のよさ等をすべて合わせ持ち、さらに低コストの油性組成物及び増粘又はゲル形成剤を提供する。下記化合物 (A) (式 (I) 中、R₁ 及び R₂ は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、R₁ 及び R₂ が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、Me はメチル基を示す) 等及び油相成分を含むことを特徴とする油性組成物を提供する。



WO 2014/112280 A1

WO 2014/112280 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：油性組成物及び増粘又はゲル形成剤

技術分野

[0001] 本発明は、油性組成物及び増粘又はゲル形成剤に関する。さらに詳細には、調製が簡便であり、なおかつ、生体や環境に対する高い安全性、良好な増粘及びゲル形成能、使用感に優れ、取扱性のよさ等をすべて合わせ持つ増粘又はゲル形成剤、及び前記増粘又はゲル形成剤を含む油性組成物に関する。本願は、2013年1月17日に日本に出願した特願2013-006484号、特願2013-006485号、2013年1月31日に日本に出願した特願2013-017068号、及び特願2013-017069号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 動植物油類、鉱物油類、炭化水素類、脂肪酸エステル類等の各種油相成分を増粘又はゲル形成して固化するゲル形成剤等は、化粧品、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油等の様々な分野で広く利用されている。ゲル形成剤等に一般的に要求される性能としては、少量の添加で目的とする油相成分を増粘又はゲル形成でき、得られたゲル等が長期にわたり安定であること等が挙げられる。さらに用途によっては、人体や環境に対する安全性が高いこと、チキソトロピー性を有するゲル等を生成すること、得られたゲル等の触感がよいこと等も要求されている。

[0003] 従来、増粘又はゲル形成剤としては、低分子の増粘又はゲル形成剤（1，2，3，4-ジベンジリデン-D-ソルビトール、12-ヒドロキシステアリン酸、アミノ酸誘導体等）、高分子の増粘又はゲル形成剤（ポリアクリル酸誘導体、デキストリン誘導体等）等が知られている。低分子の増粘又はゲル形成剤は、油相成分中で自己集合し、巨大な網目構造を形成することで油相成分が非流動化して、増粘又はゲル形成し、一方、高分子の増粘又はゲル形成剤は、それらが複雑に絡まり合い網目構造を形成することで油相成分の

増粘又はゲル形成を引き起こすものである。

[0004] 一方、逆紐状ミセルによる油相成分の増粘及びゲル形成も少数だが報告されている（非特許文献1－6）。逆紐状ミセルとは、界面活性剤の形成する自己集合体の一種であり、油相成分中で網目構造を形成するためにゲル形成等を引き起こすことが知られている。逆紐状ミセルは内部に親水的な環境を有しているために水溶性の薬物や酵素等を内包することが可能であり、上記した増粘又はゲル形成剤にはない特長を有している。この逆紐状ミセルを形成する代表的な系として、レシチン／水／各種油相成分の3成分混合系が報告されている（非特許文献1）。また、水の代替物質には、エチレングリコール、ホルムアミド、グリセリン、胆汁酸塩（非特許文献3）、尿素（非特許文献4）、ショ糖脂肪酸エステル（非特許文献5）、D－リボース及びD－デオキシリボース（非特許文献6）が報告されている。また最近レシチンとポリグリセリンの組み合わせにおいても同様のオイル増粘が起こることを報告した（特許文献1）。通常、レシチンは油相成分中で逆球状ミセルあるいは逆楕円状ミセルを形成するが、これに少量の水等を添加するとレシチンのリン酸基に水素結合し、分子集合体の界面曲率が減少するために逆紐状ミセルの成長が起こると考えられている。

[0005] さらに、上記以外に油相成分を増粘又はゲル形成する方法として、エマルションによる油相成分のゲル形成等が報告されている（特許文献2）。すなわち、レシチン、ショ糖脂肪酸エステル等の界面活性剤を1種あるいは2種以上組み合わせ、これに高級アルコール、グリセリン、油相成分を加えたゲル状エマルションである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012－20979号公報

特許文献2：特開平5－4911号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：P. L. Luisi et al., Colloid & Polymer Science, vol. 268,

p. 356 (1990)

非特許文献2: Yu. A. Shchipunov, Colloids and Surfaces A, vol.183-185, p. 541 (2001)

非特許文献3: S. H. Tung et al., Journal of the American Chemical Society, vol. 128, p. 5751 (2006)

非特許文献4: K. Hashizaki et al., Colloid & Polymer Science, vol. 287, p. 927 (2009)

非特許文献5: K. Hashizaki et al., Colloid & Polymer Science, vol. 287, p. 1099 (2009)

非特許文献6: K. Hashizaki et al., Chemistry Letters, vol. 38, p. 1036 (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 低分子の増粘又はゲル形成剤の1, 2, 3, 4-ジベンジリデン-D-ソルビトールは、様々な種類の油相成分を増粘又はゲル形成できる優れた化合物であるが、分解してベンズアルデヒドが生成するという点で安全性に問題があり実用化はされていない。1,2-ヒドロキシステアリン酸は、廃天ぷら油の増粘又はゲル形成剤として市販されているが、チキソトロピー性に欠ける。また、アミノ酸誘導体の増粘又はゲル形成剤は油相成分に難溶性であるため、溶解させるには高温での加熱や長時間の攪拌等の煩雑な操作が必要となる。しかも、このような操作はゲル等に配合される他成分の品質の変化を招くおそれがある点でも問題がある。一方、高分子の増粘又はゲル形成剤のデキストリン誘導体では、ゲル形成等に高濃度の添加が必要である上に、高分子特有の「べたつき感」を生じ使用感が良くない。ポリアクリル酸誘導体では少量の添加で良好な増粘及びゲル形成を示すが皮膚に使用した際には高分子特有の「べたつき感」を生じ、使用感がよくない。

[0009] つぎに、従来の逆紐状ミセルが抱える問題として、代表的なレシチン／水／各種油相成分から成る逆紐状ミセルでは、水が成分中に含まれているため

に加水分解を受けやすい薬物等を配合することはできない。また、水の代替物質として常温で液体のグリセリンを用いた場合は、増粘及びゲル形成能が不十分であり、同様に常温で液体のエチレングリコールやホルムアミドを用いた場合は、皮膚、眼、粘膜等への強い刺激性を有するために人体には適用できないといった問題がある。また、常温で固体の胆汁酸塩、尿素、ショ糖脂肪酸エステル、D-リボース等を用いた場合は、液体を用いた場合に比べて調製方法が煩雑になるといった問題がある。よって、調製が簡便であり、なおかつ、生体や環境に対する高い安全性、良好な増粘及びゲル形成能、使用感に優れ、取扱性のよさ等をすべて合わせ持つ増粘又はゲル形成剤は今まで得られていない。

[0010] 特許文献1において、親水性物質は液体であるが、さらなる課題としてレシチンが高コストであることが挙げられる。

[0011] 特許文献2は、レシチン、ショ糖脂肪酸エステル等の界面活性剤を1種あるいは2種以上組み合わせ、これに高級アルコール、グリセリン、油相成分を加えたゲル状エマルジョンを開示する。このゲルは、先に述べた増粘又はゲル形成剤や逆紐状ミセルから成るゲル等に比べて弾性が低いために、液だれしやすくハンドリングが悪いうえに、高級アルコール及びグリセリンの何れかが欠けると効果が得られないといった問題がある。

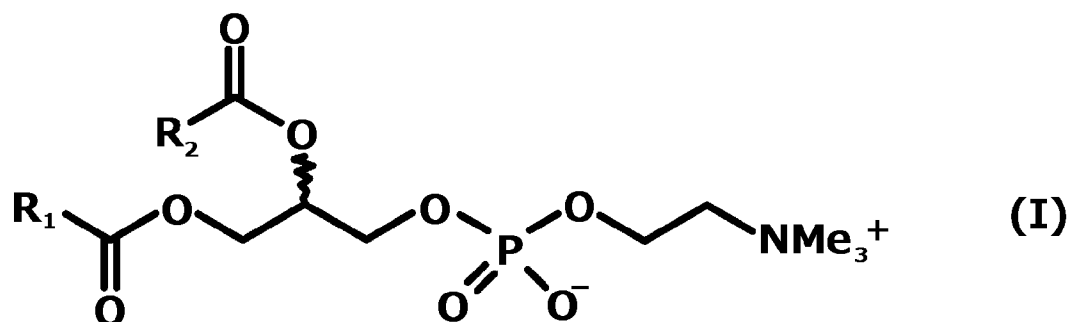
[0012] 従って、本発明の目的は、調製が簡便であり、なおかつ、生体や環境に対する高い安全性、良好な増粘及びゲル形成能、使用感に優れ、取扱性のよさ等をすべて合わせ持ち、さらに低コストの油性組成物及び増粘又はゲル形成剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] そこで、本発明者らが上記課題を解決するために鋭意検討した結果、精製コストが非常に高価な天然型レシチン（L- α -ホスファチジルコリン）にかわって、より安価な化合物を用いることを見出した。そして、このような化合物を用いた場合であってもオイル増粘が達成できることを見だし、本発明を完成させた。

[0014] すなわち、本発明は、下記式（I）で表される化合物（ラセミ体）、

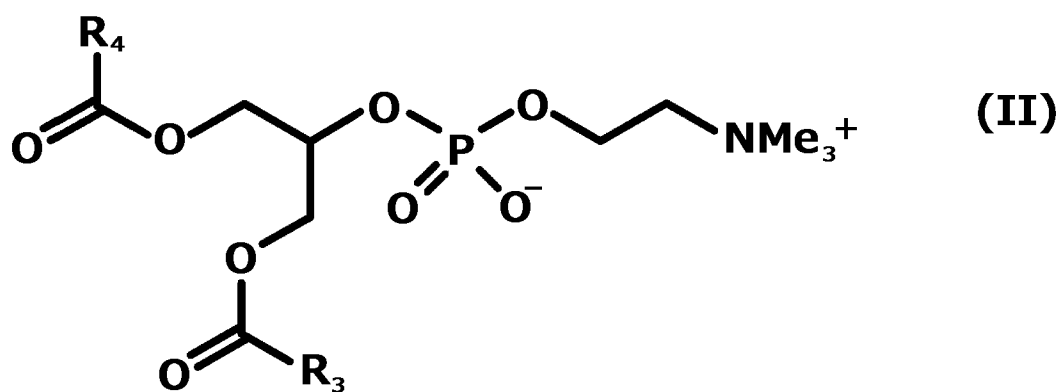
[化1]



（上記式（I）中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し（但し、 R_1 及び R_2 が同時に直鎖状アルキル基となることはない）、Meはメチル基を示す）

下記式（II）で表される化合物、

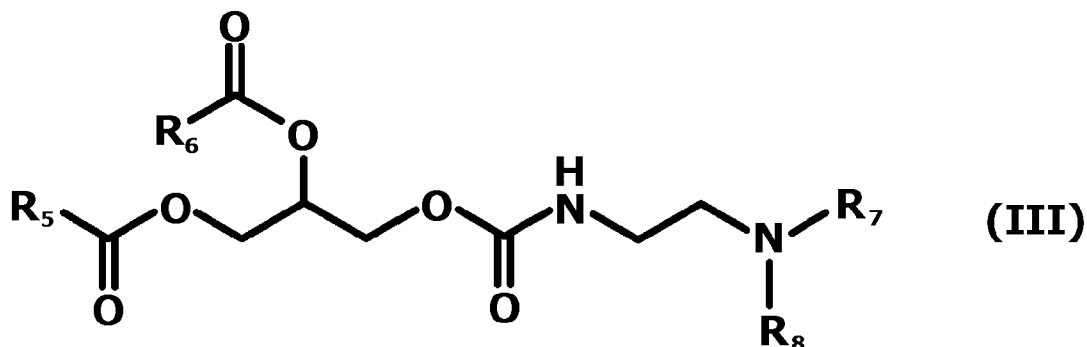
[化2]



（上記式（II）中、 R_3 及び R_4 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し（但し、 R_3 及び R_4 が同時に直鎖状アルキル基となることはない）、Meはメチル基を示す）

下記式（III）で表される化合物、

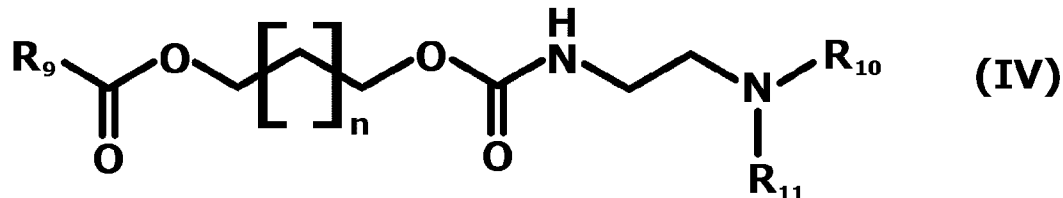
[化3]



(上記式 (I I I) 中、 R_5 及び R_6 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、 R_5 及び R_6 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、 R_7 及び R_8 は同一又は異なって、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す)

下記式 (I V) で表される化合物、

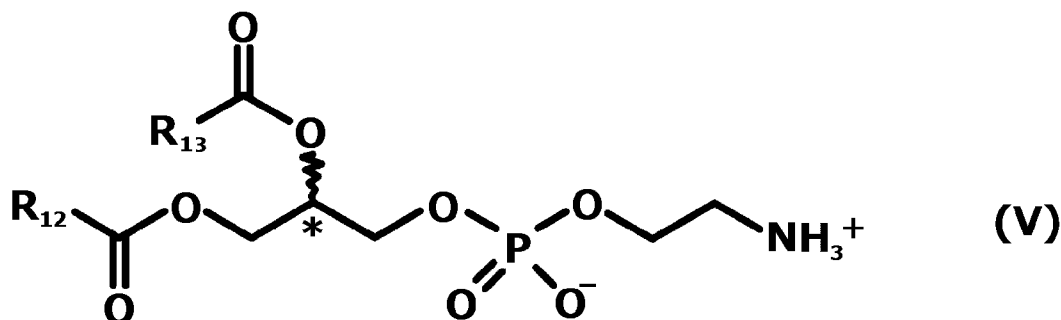
[化4]



(上記式 (I V) 中、 R_9 はアルケニル基又は分岐鎖状アルキル基を示し、 R_{10} 及び R_{11} は同一又は異なって、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 n は 0 ~ 14 の整数を示す)

下記式 (V) で表される化合物 (光学活性体又はラセミ体)、

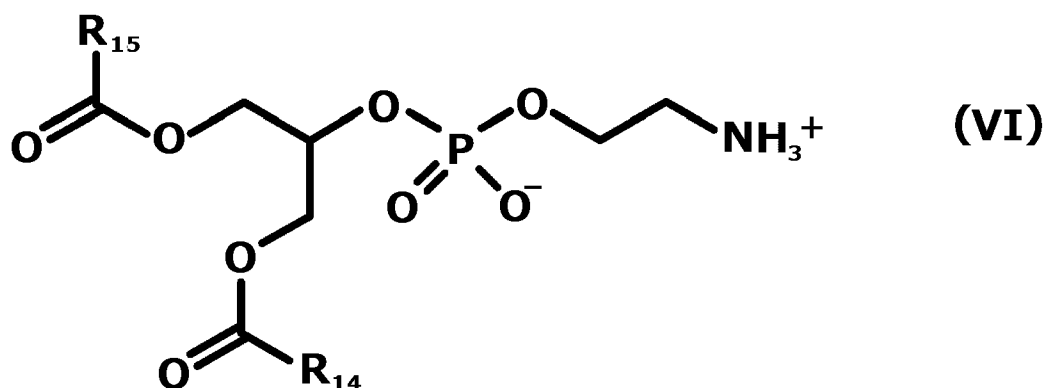
[化5]



(上記式 (V) 中、 R_{12} 及び R_{13} は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示す (但し、 R_{12} 及び R_{13} が同時に直鎖状アルキル基となることはない))

及び下記式 (VI) で表される化合物

[化6]



(上記式 (VI) 中、 R_{14} 及び R_{15} は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示す (但し、 R_{14} 及び R_{15} が同時に直鎖状アルキル基となることはない))

からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物 (A)、及び油相成分 (B) を含む油性組成物であって、化合物 (A) が前記式 (I) ~ 式 (IV) で表される化合物である場合、さらに親水性添加剤 (C) としてポリオール及び／又はヒドロキシポリカルボン酸を含むことを特徴とする油性組成物を提供する。

[0015] 前記油性組成物の式 (I) ~ 式 (VI) における R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} は、同一又は異なって、それぞれアルケニル基、又は分岐鎖状アルキル基を示すことが好ましい。

[0016] 前記油性組成物の式 (I) における R_1 及び R_2 に対応する脂肪酸 ($R_1\text{COOH}$ 、 $R_2\text{COOH}$)、式 (II) における R_3 及び R_4 に対応する脂肪酸 ($R_3\text{COOH}$ 、 $R_4\text{COOH}$)、式 (III) における R_5 及び R_6 に対応する脂肪酸 ($R_5\text{COOH}$ 、 $R_6\text{COOH}$)、式 (IV) における R_9 に対応する脂肪酸 ($R_9\text{COOH}$)、式 (V) における R_{12} 及び R_{13} に対応する脂肪酸 ($R_{12}\text{COOH}$ 、

$R_{13}COOH$ ）、式（V I）における R_{14} 及び R_{15} に対応する脂肪酸（ $R_{14}COOH$ 、 $R_{15}COOH$ ）はオレイン酸であることが好ましく、 n は0～10の整数であることが好ましい。

[0017] 前記油性組成物のポリオールは、ポリグリセリン及びD－リボースからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0018] 前記油性組成物のヒドロキシポリカルボン酸は、クエン酸であることが好ましい。

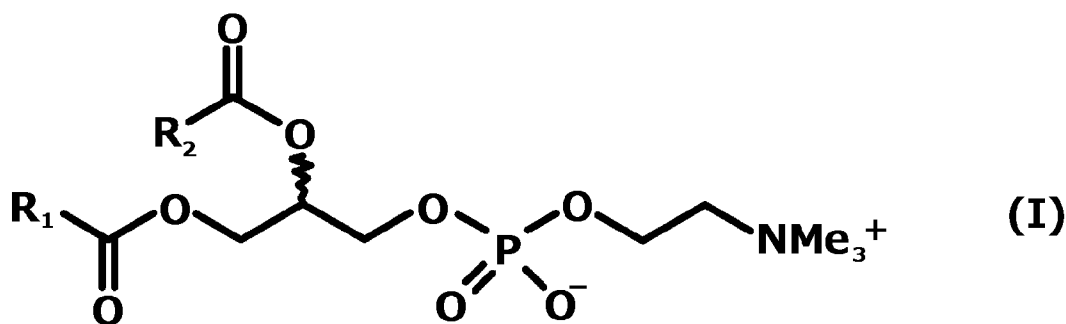
[0019] 前記油性組成物の化合物（A）は、前記式（I）で表される化合物（ラセミ体）及び前記式（I I）で表される化合物であること、前記式（I I I）で表される化合物であること、前記式（I V）で表される化合物であること、又は前記式（V）で表される化合物（光学活性体又はラセミ体）及び前記式（V I）で表される化合物であることが好ましい。

[0020] 前記油性組成物の式（I）で表される化合物（ラセミ体）と式（I I）で表される化合物との配合比（前者／後者（モル比））は、0／100より大きく50／50未満であることが好ましい。

[0021] また、前記油性組成物を含む化粧品についても提供する。

[0022] さらに、本発明では、下記式（I）で表される化合物（ラセミ体）、

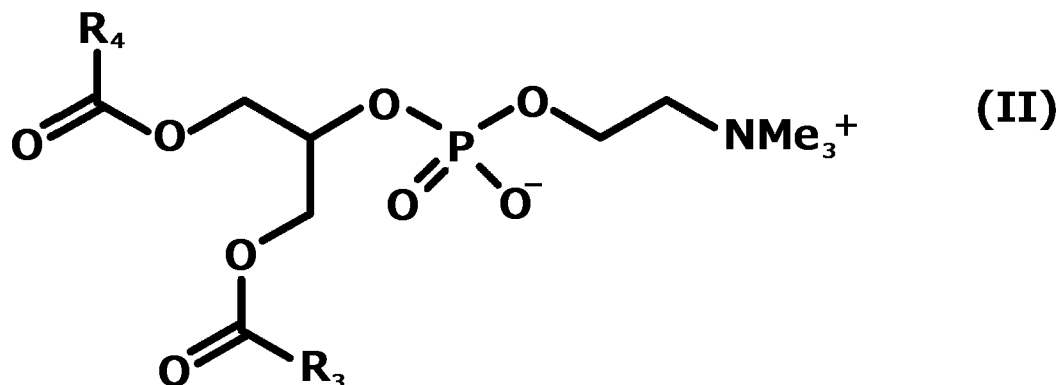
[化7]



（上記式（I）中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し（但し、 R_1 及び R_2 が同時に直鎖状アルキル基となることはない）、Meはメチル基を示す）

下記式（I I）で表される化合物、

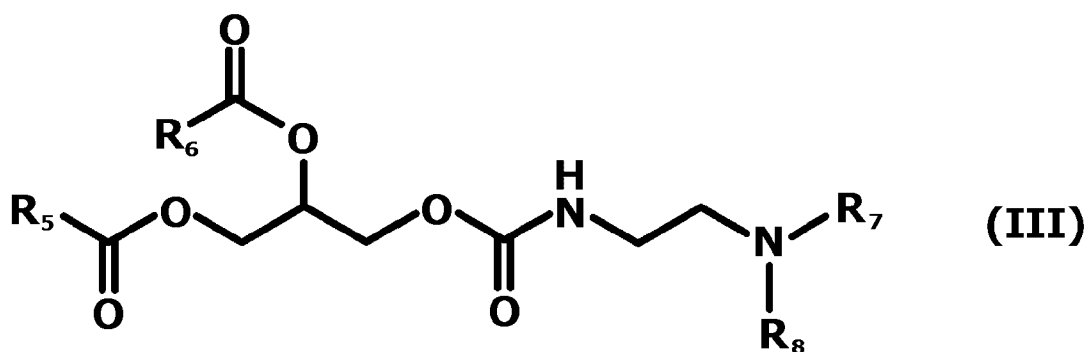
[化8]



(上記式 (I I) 中、 R_3 及び R_4 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、 R_3 及び R_4 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、 Me はメチル基を示す)

下記式 (I I I) で表される化合物、

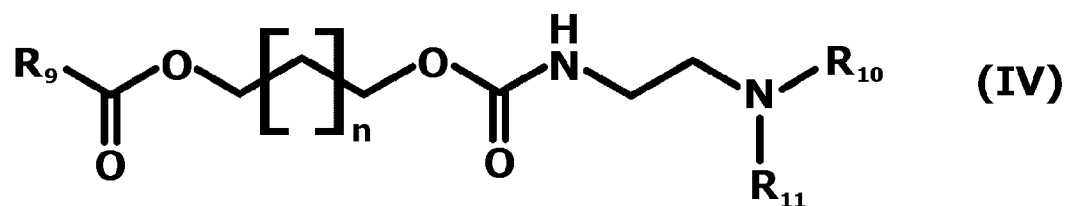
[化9]



(上記式 (I I I) 中、 R_5 及び R_6 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、 R_5 及び R_6 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、 R_7 及び R_8 は同一又は異なって、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す)

下記式 (I V) で表される化合物、

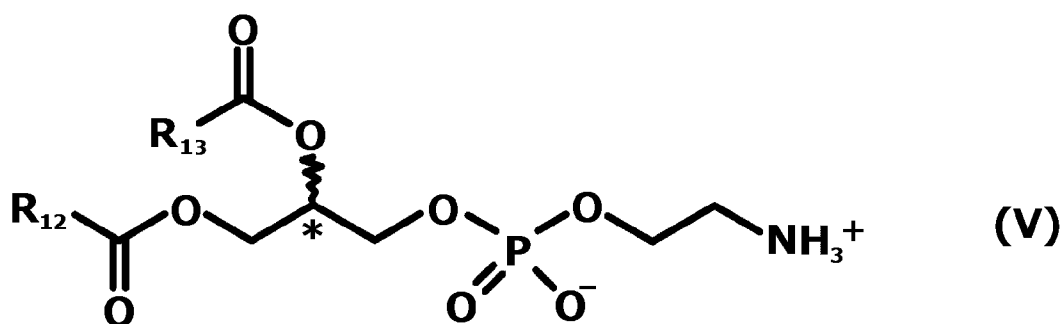
[化10]



(上記式 (IV) 中、 R_9 はアルケニル基又は分岐鎖状アルキル基を示し、 R_{10} 及び R_{11} は同一又は異なって、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 n は 0 ~ 14 の整数を示す)

下記式 (V) で表される化合物 (光学活性体又はラセミ体)、

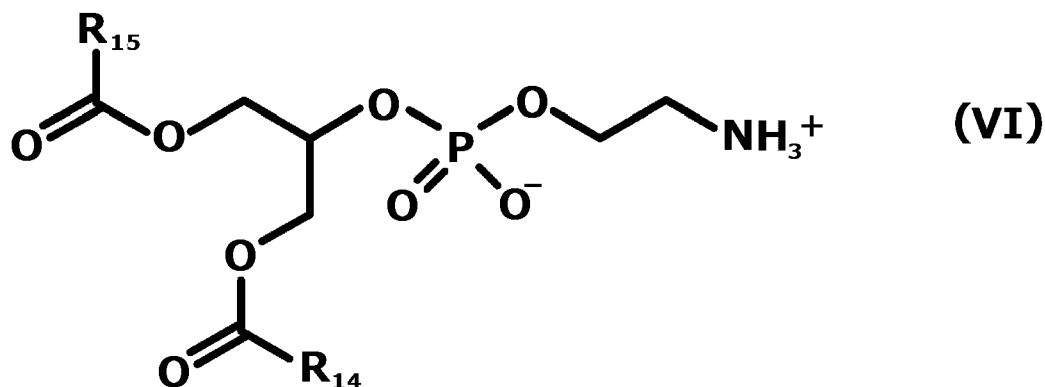
[化11]



(上記式 (V) 中、 R_{12} 及び R_{13} は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示す (但し、 R_{12} 及び R_{13} が同時に直鎖状アルキル基となることはない))

及び下記式 (VI) で表される化合物

[化12]



(上記式 (V I) 中、 R_{14} 及び R_{15} は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示す (但し、 R_{14} 及び R_{15} が同時に直鎖状アルキル基となることはない))

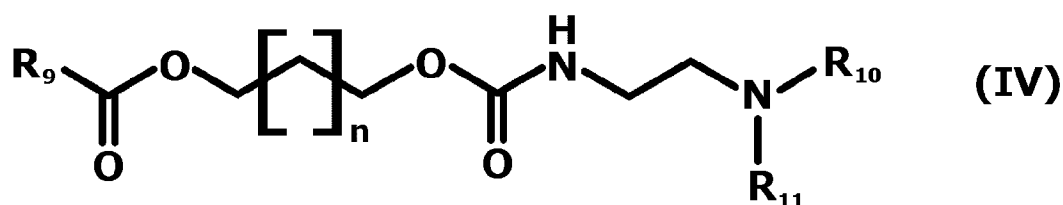
からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物 (A) を含む増粘又はゲル形成剤であって、化合物 (A) が前記式 (I) ~ 式 (I V) で表される化合物である場合、さらに親水性添加剤 (C) としてポリオール及び／又はヒドロキシポリカルボン酸を含むことを特徴とする増粘又はゲル形成剤についても提供する。

[0023] 前記増粘又はゲル形成剤における化合物 (A) は、前記式 (I) で表される化合物 (ラセミ体) 及び前記式 (I I) で表される化合物であること、前記式 (I I I) で表される化合物であること、前記式 (I V) で表される化合物であること、又は前記式 (V) で表される化合物 (光学活性体又はラセミ体) 及び前記式 (V I) で表される化合物であることが好ましい。

[0024] 前記増粘又はゲル形成剤における式 (I) で表される化合物 (ラセミ体) と式 (I I) で表される化合物との配合比 (前者／後者 (モル比)) は、0 / 100 より大きく 50 / 50 未満であることが好ましい

[0025] さらに、本発明では下記式 (I V) で表される化合物を提供する。

[化13]

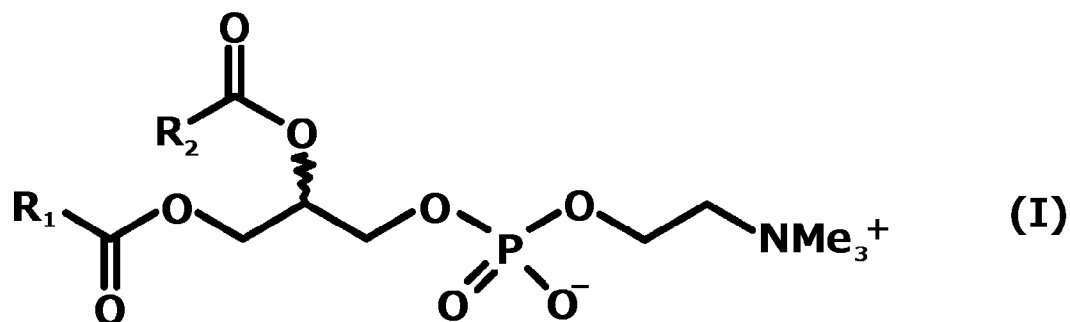


(上記式 (I V) 中、 R_9 はアルケニル基又は分岐鎖状アルキル基を示し、 R_{10} 及び R_{11} は同一又は異なって、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 n は 0 ~ 14 の整数を示す)

[0026] さらに、本発明では下記式 (I) で表される化合物 (ラセミ体) 及び下記式 (I I) で表される化合物を含む組成物であって、式 (I) で表される化合物 (ラセミ体) と式 (I I) で表される化合物との配合比 (前者／後者 (

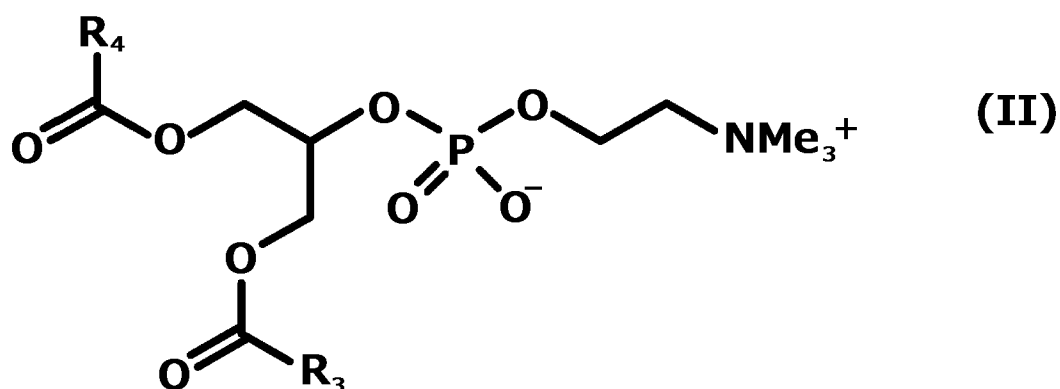
モル比)) が 0 / 100 より大きく 50 / 50 未満である組成物についても提供する。

[化14]



(上記式 (I) 中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、 R_1 及び R_2 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、Me はメチル基を示す)

[化15]



(上記式 (II) 中、 R_3 及び R_4 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、 R_3 及び R_4 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、Me はメチル基を示す)

[0027] すなわち、本発明は以下に関する。

(1) 前記式 (I) で表される化合物 (ラセミ体)、前記式 (II) で表される化合物、前記式 (III) で表される化合物、前記式 (IV) で表される化合物、前記式 (V) で表される化合物 (光学活性体又はラセミ体)、及び前記式 (VI) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1

種の化合物（A）、及び油相成分（B）を含む油性組成物であって、化合物（A）が前記式（I）～式（IV）で表される化合物である場合、さらに親水性添加剤（C）としてポリオール及び／又はヒドロキシポリカルボン酸を含むことを特徴とする油性組成物。

（2）前記油性組成物の式（I）～式（VI）における R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} が、同一又は異なって、それぞれアルケニル基、又は分岐鎖状アルキル基である（1）に記載の油性組成物。

（3）前記油性組成物の式（I）における R_1 及び R_2 に対応する脂肪酸（ R_1COOH 、 R_2COOH ）、式（II）における R_3 及び R_4 に対応する脂肪酸（ R_3COOH 、 R_4COOH ）、式（III）における R_5 及び R_6 に対応する脂肪酸（ R_5COOH 、 R_6COOH ）、式（IV）における R_9 に対応する脂肪酸（ R_9COOH ）、式（V）における R_{12} 及び R_{13} に対応する脂肪酸（ R_{12COOH} 、 R_{13COOH} ）、式（VI）における R_{14} 及び R_{15} に対応する脂肪酸（ R_{14COOH} 、 R_{15COOH} ）がオレイン酸であり、 n が0～10の整数である（1）又は（2）に記載の油性組成物。

（4）前記ポリオールが、多価アルコール重合体及び単糖からなる群から選択される少なくとも1種である（1）～（3）のいずれか1つに記載の油性組成物。

（5）前記ポリオールが、ポリグリセリン及びD-リボースからなる群から選択される少なくとも1種である（1）～（4）のいずれか1つに記載の油性組成物。

（6）前記ヒドロキシポリカルボン酸がクエン酸である（1）～（5）のいずれか1つに記載の油性組成物。

（7）前記油相成分（B）が、極性油及び／又は非極性油を主成分とする油相成分である（1）～（6）のいずれか1つに記載の油性組成物。

（8）前記化合物（A）が、前記式（I）で表される化合物（ラセミ体）及び前記式（II）で表される化合物である（1）～（7）のいずれか1つに記載の油性組成物。

(9) 前記化合物 (A) が、前記式 (I I I) で表される化合物である (1) ~ (7) のいずれか 1 つに記載の油性組成物。

(10) 前記化合物 (A) が、前記式 (I V) で表される化合物である (1) ~ (7) のいずれか 1 つに記載の油性組成物。

(11) 前記化合物 (A) が、前記式 (V) で表される化合物 (光学活性体又はラセミ体) 及び前記式 (V I) で表される化合物である (1) ~ (7) のいずれか 1 つに記載の油性組成物。

(12) 前記式 (I) で表される化合物 (ラセミ体) と前記式 (I I) で表される化合物との配合比 (前者/後者 (モル比)) が 0/100 より大きく 50/50 未満である (8) に記載の油性組成物。

(13) 前記式 (V) で表される化合物 (光学異性体又はラセミ体) と前記式 (V I) で表される化合物との配合比 (前者/後者 (モル比)) が、0/100 より大きく 99/1 未満である (11) に記載の油性組成物。

(14) 前記化合物 (A) 及び前記親水性添加剤 (C) の総量が、油性組成物の全量 (100 重量%) に対して、1~40 重量%である (1) ~ (13) のいずれか 1 つに記載の油性組成物。

(15) 前記化合物 (A) の含有量が、油性組成物の全量 (100 重量%) に対して 1~30 重量%である (1) ~ (14) のいずれか 1 つに記載の油性組成物。

(16) 前記油相成分 (B) の含有量が、油性組成物の全量 (100 重量%) に対して、70~99 重量%である (1) ~ (15) のいずれか 1 つに記載の油性組成物。

(17) 前記親水性添加剤 (C) の含有量が、油性組成物の全量 (100 重量%) に対して、0.1~15 重量%である (1) ~ (16) のいずれか 1 つに記載の油性組成物。

(18) 前記ポリオール含有量が、油性組成物の全量 (100 重量%) に対して、0.1~15 重量%である (1) ~ (17) のいずれか 1 つに記載の油性組成物。

(19) 前記多価アルコール重合体の含有量が、油性組成物の全量(100重量%)に対して、0.1~10重量%である(4)~(18)のいずれか1つに記載の油性組成物。

(20) 前記単糖の含有量が、油性組成物の全量(100重量%)に対して、0.1~5重量%である(4)~(19)のいずれか1つに記載の油性組成物。

(21) 前記ヒドロキシポリカルボン酸の含有量が、油性組成物の全量(100重量%)に対して、0.1~10重量%である(1)~(20)のいずれか1つに記載の油性組成物。

(22) 前記油性組成物における、化合物(A)、油相成分(B)、及び親水性添加剤(C)以外の前記任意成分の総量が、油性組成物の全量(100重量%)に対して、29重量%以下である(1)~(21)のいずれか1つに記載の油性組成物。

(23) (1)~(22)のいずれか1つに記載の油性組成物を含む化粧品。

(23) 前記式(I)で表される化合物(ラセミ体)、前記式(II)で表される化合物、前記式(III)で表される化合物、前記式(IV)で表される化合物、前記式(V)で表される化合物(光学活性体又はラセミ体)、及び前記式(VI)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(A)を含む増粘又はゲル形成剤であって、化合物(A)が前記式(I)~式(VI)で表される化合物である場合、さらに親水性添加剤(C)としてポリオール及び／又はヒドロキシポリカルボン酸を含むことを特徴とする増粘又はゲル形成剤。

(24) 前記増粘又はゲル形成剤の式(I)~式(VI)における R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} が、同一又は異なって、それぞれアルケニル基、又は分岐鎖状アルキル基である(23)に記載の増粘又はゲル形成剤。

(25) 前記油性組成物の式(I)における R_1 及び R_2 に対応する脂肪酸(R_1

COOH、 R_2 COOH)、式(ⅠⅠ)における R_3 及び R_4 に対応する脂肪酸(R_3 COOH、 R_4 COOH)、式(ⅠⅠⅠ)における R_5 及び R_6 に対応する脂肪酸(R_5 COOH、 R_6 COOH)、式(ⅠⅤ)における R_9 に対応する脂肪酸(R_9 COOH)、式(Ⅴ)における R_{12} 及び R_{13} に対応する脂肪酸(R_{12} COOH、 R_{13} COOH)、式(ⅤⅠ)における R_{14} 及び R_{15} に対応する脂肪酸(R_{14} COOH、 R_{15} COOH)がオレイン酸であり、 n が0～10の整数である(23)又は(24)に記載の増粘又はゲル形成剤。

(26) 前記ポリオールが、多価アルコール重合体及び単糖からなる群から選択される少なくとも1種である(23)～(25)のいずれか一つに記載の増粘又はゲル形成剤。

(27) 前記ポリオールが、ポリグリセリン及びD-リボースからなる群から選択される少なくとも1種である(23)～(26)のいずれか一つに記載の増粘又はゲル形成剤。

(28) 前記油性組成物のヒドロキシポリカルボン酸がクエン酸である(23)～(27)のいずれか1つに記載の増粘又はゲル形成剤。

(29) 前記増粘又はゲル形成剤における化合物(A)が、前記式(Ⅰ)で表される化合物(ラセミ体)及び前記式(ⅠⅠ)で表される化合物である(23)～(28)のいずれか1つに記載の増粘又はゲル形成剤。

(30) 前記増粘又はゲル形成剤における化合物(A)が、前記式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物である(23)～(28)のいずれか1つに記載の増粘又はゲル形成剤。

(31) 前記増粘又はゲル形成剤における化合物(A)が、前記式(ⅠⅤ)で表される化合物である(23)～(28)のいずれか1つに記載の増粘又はゲル形成剤。

(32) 前記増粘又はゲル形成剤における化合物(A)が、前記式(Ⅴ)で表される化合物(光学活性体又はラセミ体)及び前記式(ⅤⅠ)で表される化合物である(23)～(28)のいずれか1つに記載の増粘又はゲル形成剤。

(33) 前記式(Ⅰ)で表される化合物(ラセミ体)と前記式(ⅠⅠ)で表される化合物との配合比(前者/後者(モル比))が0/100より大きく50/50未満である(29)に記載の増粘又はゲル形成剤。

(34) 前記式(V)で表される化合物(光学異性体又はラセミ体)と前記式(VⅠ)で表される化合物との配合比(前者/後者(モル比))が、0/100より大きく99/1未満である(32)に記載の増粘又はゲル形成剤。

(35) 前記親水性添加剤(C)の含有量が、化合物(A)100重量部に対して0~100重量部である(23)~(34)のいずれか1つに記載の増粘又はゲル形成剤。

(36) 前記化合物(A)及び前記親水性添加剤(C)以外の前記任意成分の含有量が、増粘又はゲル形成剤の全量(100重量%)に対して、20重量%以下である(23)~(35)のいずれか1つに記載の増粘又はゲル形成剤。

(37) 前記式(ⅠⅤ)で表される化合物。

(38) 前記式(Ⅰ)で表される化合物(ラセミ体)及び下記式(ⅠⅠ)で表される化合物を含む組成物であって、式(Ⅰ)で表される化合物(ラセミ体)と式(ⅠⅠ)で表される化合物との配合比(前者/後者(モル比))が0/100より大きく50/50未満である組成物。

発明の効果

[0028] 本発明の油性組成物、及び増粘又はゲル形成剤は上記構成を有するため、天然型レシチン(L- α -ホスファチジルコリン)を用いるよりも安価で製造することが可能である。したがって、調製が簡便であり、なおかつ、生体や環境に対する高い安全性、良好な増粘及びゲル形成能、使用感に優れ、取扱性のよさ等を全て併せ持ちながら、さらに当該油性組成物の低コスト化が可能となるという効果が得られる。

発明を実施するための形態

[0029] [1. 化合物(A)]

本発明で用いる化合物（A）は、前記式（I）～（VI）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物であれば良く、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。なお、前記式（I）で表される化合物はラセミ体であり、前記式（V）で表される化合物は光学活性体又はラセミ体である。

- [0030] ホスファチジルコリンは、グリセロール（グリセリン）を少なくとも1つの不飽和脂肪酸及びリン酸と反応させることにより得られるエステルを意味し、該リン酸のプロトンがアミン官能基としてのコリンで置換されている。本発明では、不飽和結合が水素添加されたホスファチジルコリンも「ホスファチジルコリン」に含める。
- [0031] 前記式（I）～式（VI）において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し（但し R_1 及び R_2 ； R_3 及び R_4 ； R_5 及び R_6 ； R_{12} 及び R_{13} ； R_{14} 及び R_{15} が同時に直鎖状アルキル基となることはない）、好ましくはアルケニル基又は分岐鎖状アルキル基を示す。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} の炭素数は特に制限されないが、増粘及びゲル化能の観点から、7～23であることが好ましく、より好ましくは7～20、さらに好ましくは7～17である。
- [0032] 本発明の実施態様の一つにおいて、式（I）における R_1 及び R_2 に対応する脂肪酸（ $R_1\text{COOH}$ 、 $R_2\text{COOH}$ ）、式（II）における R_3 及び R_4 に対応する脂肪酸（ $R_3\text{COOH}$ 、 $R_4\text{COOH}$ ）、式（III）における R_5 及び R_6 に対応する脂肪酸（ $R_5\text{COOH}$ 、 $R_6\text{COOH}$ ）、式（IV）における R_9 に対応する脂肪酸（ $R_9\text{COOH}$ ）、式（V）における R_{12} 及び R_{13} に対応する脂肪酸（ $R_{12}\text{COOH}$ 、 $R_{13}\text{COOH}$ ）、式（VI）における R_{14} 及び R_{15} に対応する脂肪酸（ $R_{14}\text{COOH}$ 、 $R_{15}\text{COOH}$ ）は、増粘及びゲル化能の観点から、例えば、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、2-エチルヘキサン酸、カプロレイン酸、ラウリン酸、ラウロレイン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸

、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、イソステアリン酸、ジヒドロキステアリン酸、及びリシノール酸等から選択されるが、オレイン酸、2-エチルヘキサン酸、イソステアリン酸等から選択されることが好ましく、オレイン酸、2-エチルヘキサン酸等から選択されることがより好ましい。

[0033] 式(III)及び式(IV)において、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 、及び R_{11} は同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基であれば良く、特に制限されないが、増粘及びゲル化能の観点から、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル基等が挙げられ、メチル基がより好ましい。

[0034] 式(IV)において、 n は特に限定されないが、原料入手性およびゲル化能の観点から、0～14の整数であることが好ましく、より好ましくは0～10の整数、さらに好ましくは0～8の整数であることが好ましい。

[0035] 化合物(A)を二種以上用いる場合、例えば式(I)で表される化合物(ラセミ体)及び式(II)で表される化合物を組み合わせる化合物(A)として用いることができる。また、式(V)で表される化合物(光学異性体又はラセミ体)及び式(VI)を組み合わせる化合物(A)として用いることができる。なお、これらを組成物と称することもある。また、組成物の配合比は、後述の増粘又はゲル形成剤、又は油性組成物の項に記載しているものを用いることができる。

[0036] [2. 油相成分(B)]

本発明で用いる油相成分は、極性油のみ、あるいは極性油と非極性油の混合物、あるいは非極性油を主成分とする。非極性油としては、スクワラン、ワセリン、流動パラフィン、 n -デカン、シクロヘキサン等の炭化水素類、鎖状または環状のシリコン油等を挙げることができ、極性油の例として、オリーブ油等の油脂類、ラノリン等のロウ類、ミリスチン酸イソプロピル、オレイン酸デシル、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン等のエステル類〔炭素数8以上(好ましくは、炭素数8～25)の脂肪酸とアルコールとのエステル等〕、オレイン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸類〔炭素数12以上

（好ましくは、炭素数 12～25）の脂肪酸等」、セタノール等の常温で固体の高級アルコール類〔炭素数 12 以上（好ましくは、炭素数 12～25）のアルコール等〕などを挙げることができる。また、前記炭化水素類としては、特に制限されないが、平均分子量が 100～4000 である液状の炭化水素油であることが好ましく、前記平均分子量は 100～2000 であることがより好ましく、前記平均分子量は 100～1000 であることがさらに好ましい。前記油相成分は単独で又は組み合わせて用いることができる。

[0037] [3. 親水性添加剤 (C)]

本発明で用いる親水性添加剤としてはポリオール及びヒドロキシポリカルボン酸が挙げられ、単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

[0038] (3-1. ポリオール)

前記ポリオールとしては、特に制限されないが、安全性の観点から、例えば、多価アルコール重合体、単糖、低級アルコール、多価アルコール、2 価のアルコールアルキルエーテル類、2 価アルコールアルキルエーテル類、2 価アルコールエーテルエステル、グリセリンモノアルキルエーテル、糖アルコール、オリゴ糖、多糖、及びそれらの誘導体から選ばれる 1 種又は 2 種以上であり、多価アルコール重合体、単糖、及びそれらの誘導体から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることが好ましい。前記ポリオールの重量平均分子量としては、特に制限されないが、例えば、70～4000 程度、好ましくは 80～2000 である。

[0039] (多価アルコール重合体)

多価アルコール重合体としては、特に制限されないが、安全性の観点から、例えば、ポリグリセリン、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールトリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリントリグリセリン、テトラグリセリン等が挙げられ、ポリグリセリン、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール等が好ましく、ポリグリセリン、ポリグリセリン脂肪酸エステル等がより好ましい。前記多価アルコール重合体の

重量平均分子量としては、特に制限されないが、例えば、500～4000程度、好ましくは600～2000である。

[0040] ポリグリセリンは様々な方法を用いて製造される。例えば、(1) グリセリンにグリシドールを付加重合する方法、(2) グリセリンにエピクロルヒドリンを付加重合した後、アルカリ条件下で脱塩化水素閉環し、次いで希硫酸で開環する操作を目的の重合度になるまで繰り返す方法、(3) グリセリンに水酸基を保護したグリシドールを付加重合した後、脱保護をし、これを任意の重合度になるまで繰り返す方法、(4) グリセリンをアルカリ存在下熱縮合する方法、(5) グリセリンにハロゲン化アリルを付加させエポキシ化後、水で開環し、これを任意の重合度になるまで繰り返す方法等が挙げられる。このうち、最も好ましい製造方法は(1)の方法であり、当該油性組成物の増粘又はゲル形成剤に好適に用いることができる。

[0041] 前記ポリグリセリンのグリセリン単位の重合度は3～20であることが好ましく、重合度3～10であることがより好ましい。重合度が3より少ないと安定なゲルを得にくくなり、20より大きい場合は乳化組成となり、透明なゲルを得にくくなるばかりか、ゲル自体が得にくくなる。ポリグリセリンは、単独であるいは異なる重合度のものを複数組み合わせることもできる。

[0042] これらのポリグリセリンにおいて、有機概念図で計算されるIOBは、特に限定されないが、2以上であることが好ましく、2～3であることがより好ましい。有機概念図で計算されるIOBが2以上であると、より容易にゲル組成を得ることができる。有機概念図で計算されるIOBが2～3の場合、乳化組成になることをより確実に防止でき、ゲル組成を得ることがさらに容易になる。有機概念図から計算されるIOBとは、下記式(A)によって得られた値とする。なお、HLBは、下記式(B)によって得られた値とする。

$$IOB = \Sigma \text{無機性} / \Sigma \text{有機性} \quad (A)$$

$$HLB = \Sigma \text{無機性} / \Sigma \text{有機性} \times 10 \quad (B)$$

(参考文献：日本エマルジョン（株）「有機概念図による乳化処方設計」)

[0043] (単糖)

単糖としては、特に制限されないが、安全性の観点から、例えば、三炭糖（例えば、D-グリセリルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン等）；四炭糖（例えば、D-エリトロース、D-エリトルロース、D-トレオース、エリスリトール等）；五炭糖（例えば、L-アラビノース、D-キシロース、L-リキソース、D-アラビノース、D-リボース、D-リブロース、D-キシシルロース、L-キシシルロース等）；六炭糖（例えば、D-グルコース、D-タロース、D-ブシコース、D-ガラクトース、D-フルクトース、L-ガラクトース、L-マンノース、D-タガトース等）；七炭糖（例えば、アルドヘプトース、ヘプトース等）；八炭糖（例えば、オクツロース等）；デオキシ糖（例えば、2-デオキシ-D-リボース、6-デオキシ-L-ガラクトース、6-デオキシ-L-マンノース等）；アミノ糖（例えば、D-グルコサミン、D-ガラクトサミン、シアル酸、アミノウロン酸、ムラミン酸等）；ウロン酸（例えば、D-グルクロン酸、D-マンヌロン酸、L-グルロン酸、D-ガラクツロン酸、L-イズロン酸等）等が挙げられ、五炭糖等が好ましく、五炭糖（なかでも、D-リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、キシシルロース、リブロース等）のなかでもD-リボース等がより好ましい。

[0044] D-リボースは、アルドペントースの一種で、リボ核酸（RNA）や多くのヌクレオチドなどの構成糖である。また、食品添加物として認められており、甘味料として用いられる。さらに、生体成分でもあるので、人体に対する毒性は非常に低く、安全性も高く、かつ工業的にも安価で入手しやすい。

[0045] (3-2. ヒドロキシポリカルボン酸)

前記ヒドロキシポリカルボン酸としては、特に制限されないが、安全性の観点から、例えば、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、及びヒドロキシマロン酸からなる群から選択される1種又は2種以上が挙げられ、クエン酸、リンゴ

酸、酒石酸からなる群から選択される１種又は２種以上であることが好ましく、クエン酸、リンゴ酸からなる群から選択される１種又は２種以上であることがより好ましい。

[0046] [４．その他の任意成分（Ｄ）]

皮膚用化粧料としての効果を高めるため、本発明の油性組成物に、任意成分として、ビタミンＢ、ビタミンＥ等や、各種香料等の成分を添加しておくことができる。本発明の増粘又はゲル形成剤についても同様である。前記任意成分としては、アスコルビン酸が特に効果的である。アスコルビン酸のｐＨ値は２程度であり、これを添加すると、化粧料のｐＨ値が低下するとともに、角質溶解作用が発揮され、古い角質が除去される。アスコルビン酸をより安定して配合するために、パルミチン酸アスコルビル等のアスコルビン酸誘導体を使用することができる。また、ヒノキチオールやフコイダン、サリチル酸等の抗菌作用をもつ成分を添加すれば、角質に存在する真菌や細菌等に対応することも可能である。さらに、グリチルリチン酸等の植物性消炎／保湿成分を配合しておくこと、硬化した角質が裂傷して炎症を起こしている状態における鎮静／保湿作用を期待することができる。また、べたつきを防止するため、シリカ、シリコンパウダー、アクリル酸アルキルコポリマー等の粉末を添加することもできる。

[0047] 本発明の油性組成物には、前記任意成分として、通常の一般化粧料に使用される成分を配合することもできる。例えば、香料、色素、防腐剤、抗酸化剤、抗炎症剤、紫外線吸収剤、紫外線反射剤、ｐＨ調整剤等が挙げられ、さらに必要に応じて、種々の薬効成分、例えば、ヒアルロン酸、アラントイン、ビタミン類、アミノ酸、胎盤エキス等を挙げることができ、単独であるいは組み合わせて適宜配合することができる。本発明の増粘又はゲル形成剤についても同様である。

[0048] [５．増粘又はゲル形成剤]

本発明の増粘又はゲル形成剤は、前記式（Ⅰ）～前記式（ⅤⅠ）で表される化合物（但し、前記式（Ⅰ）で表される化合物はラセミ体であり、前記式

(V) で表される化合物は光学活性体又はラセミ体である) からなる群から選択される少なくとも1種の化合物(A)を含んでいればよいが、化合物(A)が前記式(Ⅰ)～式(ⅠV)で表される化合物である場合は、さらに親水性添加剤としてポリオール及び／又はヒドロキシポリカルボン酸を含んでいればよく、その他の点では特に制限されない。

[0049] 本発明の増粘又はゲル形成剤が親水性添加剤(C)を含む場合、親水性添加剤(C)の含有量(配合量;二種以上を含む場合にはこれらの総量)は、特に限定されないが、透明性が増し外観が向上するという観点から、化合物(A)100重量部に対して0～100重量部が好ましく、より好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは10～60重量部である。

[0050] 本発明の増粘又はゲル形成剤における化合物(A)として、式(Ⅰ)で表される化合物(ラセミ体)及び式(ⅠⅠ)で表される化合物を含有する場合、式(Ⅰ)で表される化合物(ラセミ体)と式(ⅠⅠ)で表される化合物との配合比(前者／後者(モル比))は、特に限定されないが、0／100より大きく99／1未満であることが好ましく、より好ましくは5／95より大きく95／5未満、さらに好ましくは10／90より大きく90／10未満である。また、式(ⅠⅠ)で表される化合物が式(Ⅰ)で表される化合物(ラセミ体)よりも多いことが好ましく、親水性添加剤(C)がポリオールの場合、0／100より大きく50／50未満が好ましく、より好ましくは20／80より大きく40／60未満であり、親水性添加剤(C)がヒドロキシポリカルボン酸の場合、0／100より大きく50／50未満が好ましく、より好ましくは20／80より大きく40／60未満である。

[0051] 本発明の増粘又はゲル形成剤における化合物(A)として、式(V)で表される化合物(光学異性体又はラセミ体)及び式(VⅠ)で表される化合物を含有する場合、式(V)で表される化合物(光学異性体又はラセミ体)と式(VⅠ)で表される化合物との配合比(前者／後者(モル比))は、特に限定されないが、0／100より大きく99／1未満であることが好ましく、より好ましくは5／95より大きく95／5未満、さらに好ましくは10

／90より大きく90／10未満である。また、式（V1）で表される化合物が式（V）で表される化合物（ラセミ体）よりも多いことが好ましく、例えば上記配合比が0／100より大きく50／50未満であることが好ましく、より好ましくは5／95より大きく45／55未満、さらに好ましくは10／90より大きく40／60未満である。

[0052] 本発明の増粘又はゲル形成剤における、化合物（A）及び親水性添加剤（C）以外の前記任意成分の含有量は、特に限定されないが、増粘及びゲル化能の観点から、増粘又はゲル形成剤の全量（100重量％）に対して、20重量％以下（例えば、0～20重量％）が好ましく、より好ましくは10重量％以下（例えば、0～10重量％）、さらに好ましくは5重量％以下（例えば、0～5重量％）である。

[0053] [6. 油性組成物]

本発明の油性組成物は、前記式（I）～前記式（V1）で表される化合物（但し、前記式（I）で表される化合物はラセミ体であり、前記式（V）で表される化合物は光学活性体又はラセミ体である）からなる群から選択される少なくとも1種の化合物（A）及び油相成分（B）を含んでいればよいが、前記式（I）～式（IV）で表される化合物である場合は、さらに親水性添加剤としてポリオール及び／又はヒドロキシポリカルボン酸を含んでいればよく、その他の点では特に制限されない。

[0054] 本発明の油性組成物が親水性添加剤（C）を含む場合、化合物（A）及び前記親水性添加剤（C）の総量は、特に限定されないが、油性組成物の全量（100重量％）に対して、1～40重量％が好ましく、より好ましくは2～30重量％、さらに好ましくは3～25重量％である。油性組成物全体に対する化合物（A）と親水性添加剤（C）との総量（増粘又はゲル形成剤の含有量）が少ないと増粘及びゲル形成が不良となり、安定な油性組成物を得にくくなる。また、油性組成物全体に対する増粘又はゲル形成剤の含有量が多いと、増粘及びゲル形成力、保湿・保水効果が頭打ちとなるために多量に用いるメリットがなく、経済性の面から有利でない。したがって上記範囲で

含有することが好ましい。

[0055] 本発明の油性組成物における化合物（A）の含有量（配合量；二種以上を含む場合にはこれらの総量）は、特に限定されないが、油性組成物の全量（100重量%）に対して1～30重量%が好ましく、より好ましくは5～20重量%である。上記範囲は、増粘及びゲル化能と経済性とのバランスの観点から決定される。

[0056] 本発明の油性組成物における化合物（A）として、式（I）で表される化合物（ラセミ体）及び式（II）で表される化合物を含有する場合、式（I）で表される化合物（ラセミ体）と式（II）で表される化合物との配合比（前者／後者（モル比））は、特に限定されないが、0／100より大きく99／1未満であることが好ましく、より好ましくは5／95より大きく95／5未満、さらに好ましくは10／90より大きく90／10未満である。また、式（II）で表される化合物が式（I）で表される化合物（ラセミ体）よりも多いことが好ましく、親水性添加剤（C）がポリオールの場合、0／100より大きく50／50未満が好ましく、より好ましくは20／80より大きく40／60未満であり、親水性添加剤（C）がヒドロキシポリカルボン酸の場合、0／100より大きく50／50未満が好ましく、より好ましくは20／80より大きく40／60未満である。上記範囲の混合物は安価で製造できるため、経済性の面から有利となる。

[0057] 本発明の油性組成物における化合物（A）として、式（V）で表される化合物（光学異性体又はラセミ体）及び式（VI）で表される化合物を含有する場合、式（V）で表される化合物（光学異性体又はラセミ体）と式（VI）で表される化合物との配合比（前者／後者（モル比））は、特に限定されないが、0／100より大きく99／1未満であることが好ましく、より好ましくは5／95より大きく95／5未満、さらに好ましくは10／90より大きく90／10未満である。また、式（VI）で表される化合物が式（V）で表される化合物（ラセミ体）よりも多いことが好ましく、例えば上記配合比が0／100より大きく50／50未満であることが好ましく、より

好ましくは5／95より大きく45／55未満、さらに好ましくは10／90より大きく40／60未満である。

[0058] 本発明の油性組成物における油相成分（B）の含有量（配合量；二種以上を含む場合にはこれらの総量）は、特に限定されないが、油性組成物の全量（100重量％）に対して、70～99重量％が好ましく、より好ましくは75～97重量％、さらに好ましくは80～95重量％である。油相成分の含有量が70重量％より低濃度ではゲル形成剤の量が多くなりすぎ、また、99重量％を越えるとゲルの安定性が悪くなり、さらに経済的でないことから上記範囲が好ましい。

[0059] 本発明の油性組成物における油相成分（B）の含有量（配合量；二種以上を含む場合にはこれらの総量）は、特に限定されないが、化合物（A）100重量部に対して、500～1500重量部が好ましく、より好ましくは600～1400重量部、さらに好ましくは700～1300重量部である。上記範囲は、増粘及びゲル化能と経済性とのバランスの観点から決定される。

[0060] 本発明の油性組成物が親水性添加剤（C）を含む場合、親水性添加剤（C）の含有量（配合量；二種以上を含む場合にはこれらの総量）は、特に限定されないが、油性組成物の全量（100重量％）に対して、0.1～15重量％が好ましく、より好ましくは0.3～10重量％である。

前記親水性添加剤（C）がポリオールである場合、ポリオールの含有量は特に限定されないが、油性組成物の全量（100重量％）に対して、0.1～15重量％が好ましく、より好ましくは0.3～10重量％である。

特に、前記親水性添加剤（C）が、ポリグリセリン等の多価アルコール重合体の場合、多価アルコール重合体の含有量は特に限定されないが、油性組成物の全量（100重量％）に対して、0.1～10重量％含むことが好ましく、より好ましくは0.5～8重量％が好ましい。

また、前記親水性添加剤（C）がD－リボース等の単糖の場合、単糖の含有量は特に限定されないが、油性組成物の全量（100重量％）に対して、

0.1～5重量%が好ましく、より好ましくは0.3～2重量%である。

前記親水性添加剤（C）がヒドロキシポリカルボン酸である場合、ヒドロキシポリカルボン酸の含有量は特に限定されないが、油性組成物の全量（100重量%）に対して、0.1～10重量%が好ましく、より好ましくは0.5～5重量%である。上記範囲は、前述のように、増粘及びゲル化能と経済性とのバランスの観点から決定される。親水性添加剤（C）の量が少なすぎるとゲル化能が低下する一方で、親水性添加剤（C）の量が多すぎると白濁等、外観の点で問題が生じるおそれがある。

[0061] 本発明の油性組成物における、化合物（A）、油相成分（B）、及び親水性添加剤（C）以外の前記任意成分の総量は、油性組成物の全量（100重量%）に対して、通常29重量%以下（例えば、0～29重量%）、好ましくは20重量%以下（例えば、0～20重量%）、さらに好ましくは10重量%以下（例えば、0～10重量%）である。

[0062] 本発明の油性組成物は、例えば3ヶ月以上の長期にわたり安定である。また、レオロジー測定において適度な弾性を有していることが確認されたことから、液だれしにくくハンドリング性が良いと判断される。さらに、チキソトロピー性を有していることから、例えば皮膚等に塗ったときの伸びが良好である。

[0063] 本発明の油性組成物のレオロジー測定で得られる粘度曲線から求められるゼロシア粘度は、以下のように定義される。すなわち、せん断速度が限りなくゼロに近い領域においては非ニュートン流体であっても、ニュートン流体に近似できる領域があり、その領域における粘度は変動がなく、ある一定の値を示す。このときの粘度 η を、レオロジー測定で得られる粘度曲線から求められるゼロシア粘度とする。該ゼロシア粘度は、特に制限されないが、ゲル安定性、ゲルの触感、使用感、取扱性等の観点から、50 Pa $\cdot$ s以上であることが好ましく、特に100 Pa $\cdot$ s以上であることが好ましい。該ゼロシア粘度の上限は特になく、また用途によっても異なるが、例えば2000 Pa $\cdot$ s、好ましくは1000 Pa $\cdot$ sである。

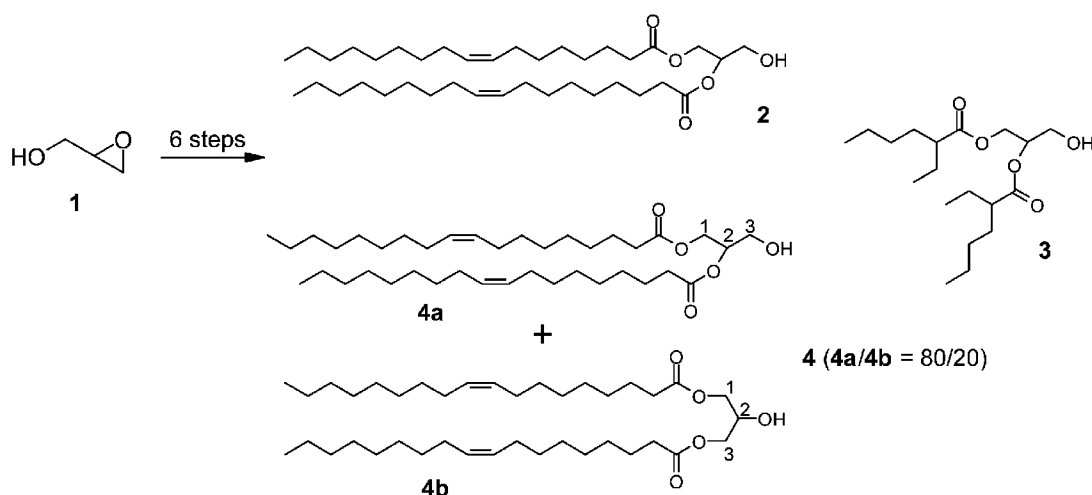
実施例

[0064] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。また、特に断りが無い限り、化合物の比は重量比を示す。なお、表 8、9、11、及び 12 における「－」は、当該成分の配合を行わなかったことを意味する。

[0065] <製造例>

非特許文献 (Tetrahedron Letters 2005, 61(15), 3659., Tetrahedron Letters 2005, 46(10), 1601., Journal of Medicinal Chemistry 1988, 31(9), 1793.) 記載の条件に従い、化合物 2、化合物 3、並びに化合物 2 の位置異性体混合物である化合物 4 a 及び 4 b を、下記反応式のようにグリシドールからそれぞれ 6 段階で合成した。

[0066] [化16]



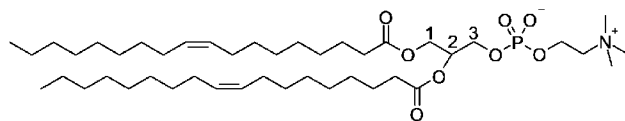
[0067] (製造例 1)

以下に述べる方法により、下記式で表されるジオレイルグリセロホスファチジルコリン (化合物 5 ; 5 a : 5 b = 5 0 : 5 0) を得た。

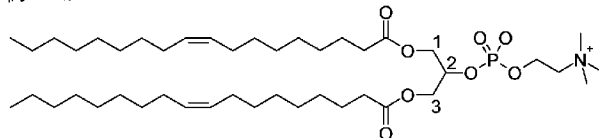
[0068]

[化17]

化合物 5 a



化合物 5 b



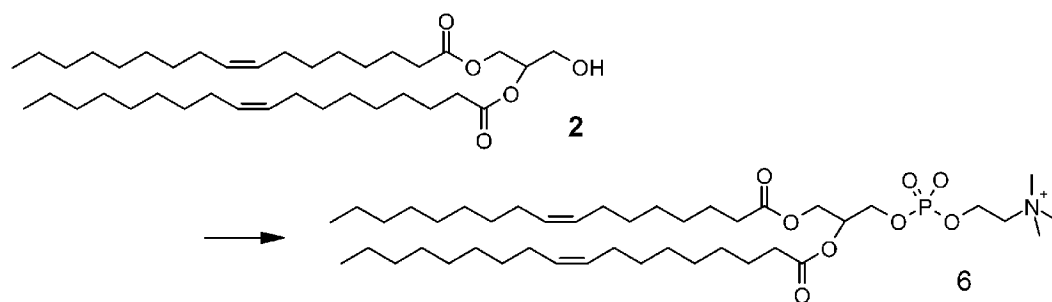
[0069] オキシ塩化リン (1.69 g, 11.0 mmol) をクロロホルム (20 mL) に溶解し、0℃の条件下ピリジン (5.06 g, 64.0 mmol) を加え攪拌した。15分後、化合物4 (6.22 g, 10.0 mmol) のクロロホルム (60 mL) 溶液を1時間かけて滴下し、室温にて攪拌した。1時間後、塩化コリン (2.79 g, 20.0 mmol) のピリジン (100 mL) 溶液を加え、室温まで昇温し一晩攪拌した。得られた反応混合物にイオン交換水 (100 mL) を加え反応停止し、二相を分液した。有機相を飽和重曹水 (100 mL)、飽和食塩水 (100 mL) で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。固体をろ過し、減圧下溶媒留去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (SiO₂ g、クロロホルム／メタノール／イオン交換水=80／20／4) によって単離精製し、化合物5 (4.89 g, 62%) を黄色粘性液体として得た。化合物5に含まれる位置異性体の存在比を¹H NMR (500 MHz、CDCl₃) により確認したところ、5a : 5b = 50 : 50であった。4a : 4b = 80 : 20の原料を使ったにも関わらず、5a : 5b = 50 : 50の化合物が得られたのは、反応時に異性化したためであると考えられる。

[0070] (製造例2)

製造例1における化合物4を化合物2に変えて製造例1と同様に処理し、以下に示すように、相当する1, 2-ジオレオイルグリセロホスファチジルコリン (化合物6) を得た。

[0071]

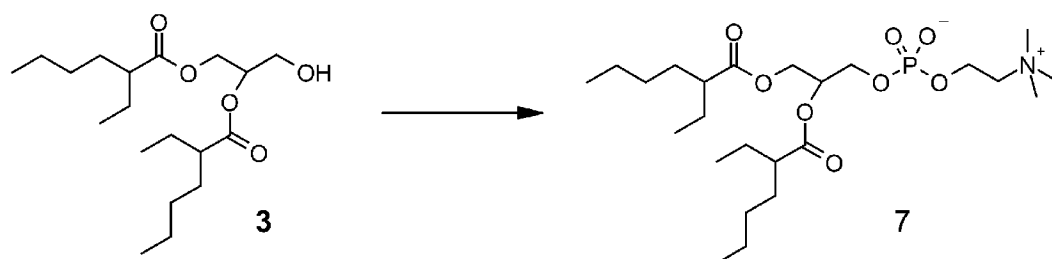
[化18]



[0072] (製造例3)

製造例1における化合物4を化合物3に変えて製造例1と同様に処理し、以下に示すように、相当する1, 2-ジ(2-エチルヘキサノイル)グリセロホスファチジルコリン(化合物7)を得た。

[0073] [化19]



[0074] 前記化合物5～7の分子構造は、 ^1H NMRにより分析した。下記表1にスペクトルデータの解析結果を示す。

[0075]

[表1]

表 1

製造例	化合物	エステル鎖	位置異性体比 (1, 2-体 : 1, 3-体)	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ (ppm)
1	5	オレオイル	100 : 0	化合物 5 a : 5.38–5.31 (m, 4H, CH), 5.19 (m, 1H, CH), 4.40 (dd, 1H, J = 11.5, 2.5 Hz, CH₂), 4.31–4.20 (m, 2H, CH₂), 4.12 (dd, 1H, J = 11.5, 8.0 Hz, CH₂), 3.98–3.88 (m, 4H, CH₂), 3.81–3.79 (m, 2H, CH₂), 3.37 (s, 9H, CH₃), 2.28 (dd, 4H, J = 16.0, 8.5 Hz, CH₂), 2.03–1.99 (m, 8H, CH₂), 1.61–1.55 (m, 4H, CH₂), 1.33–1.27 (m, 40H, CH₂), 0.88 (t, 6H, J = 7.0 Hz, CH₃) 化合物 5 b : 5.38–5.31 (m, 4H, CH), 5.19 (m, 1H, CH), 4.40 (dd, 1H, J = 11.5, 2.5 Hz, CH₂), 4.31–4.20 (m, 2H, CH₂), 4.12 (dd, 1H, J = 11.5, 8.0 Hz, CH₂), 3.98–3.88 (m, 4H, CH₂), 3.81–3.79 (m, 2H, CH₂), 3.37 (s, 9H, CH₃), 2.28 (dd, 4H, J = 16.0, 8.5 Hz, CH₂), 2.03–1.99 (m, 8H, CH₂), 1.61–1.55 (m, 4H, CH₂), 1.33–1.27 (m, 40H, CH₂), 0.88 (t, 6H, J = 7.0 Hz, CH₃)
2	6	オレオイル	100 : 0	5.38–5.31 (m, 4H, CH), 5.19 (m, 1H, CH), 4.40 (dd, 1H, J = 11.5, 2.5 Hz, CH₂), 4.31–4.20 (m, 2H, CH₂), 4.12 (dd, 1H, J = 11.5, 8.0 Hz, CH₂), 3.98–3.88 (m, 4H, CH₂), 3.81–3.79 (m, 2H, CH₂), 3.37 (s, 9H, CH₃), 2.28 (dd, 4H, J = 16.0, 8.5 Hz, CH₂), 2.03–1.99 (m, 8H, CH₂), 1.61–1.55 (m, 4H, CH₂), 1.33–1.27 (m, 40H, CH₂), 0.88 (t, 6H, J = 7.0 Hz, CH₃)
3	7	2-エチルヘキサノ	50 : 50	5.23–5.22 (m, 1H, CH), 4.54–4.51 (m, 2H, CH₂), 4.50–4.35 (m, 2H, CH₂), 4.14–4.08 (m, 2H, CH₂), 4.02–3.90 (m, 2H, CH₂), 3.84–3.82 (m, 2H, CH₂), 3.40 (s, 9H, CH₃), 2.40–2.28 (m, 2H, CH₂), 2.27–2.17 (m, 2H, CH₂), 1.62–1.43 (m, 8H, CH₂), 1.38–1.23 (m, 8H, CH₂), 0.90–0.89 (m, 12H, CH₃)

[0076] (製造例 4)

以下に述べる方法により、ジオレオイルグリセロホスファチジルコリン粗

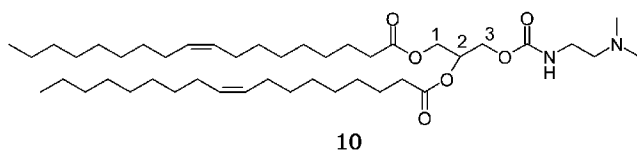
精製品（化合物 8、5 a : 5 b = 3 6 : 6 4）及びジオレオイルグリセロホスファチジルコリン精製品（化合物 9、5 a : 5 b = 3 0 : 7 0）を得た。

[0077] 2℃の条件下、ヘプタン（26 g）にオキシ塩化リン（3.5 ml, 37.5 mmol）、ピリジン（3.4 ml, 41.3 mmol）を順次加え、攪拌した。10分後、ジオレイン酸グリセロール（25.4 g, 37.3 mmol）のトルエン（64.7 g）溶液を滴下し、室温まで昇温し攪拌した。24時間後、2℃まで冷却し、コリントシレート（11.5 g, 41.8 mmol）のピリジン（91.5 g）溶液を滴下し、滴下終了後、室温まで昇温し攪拌した。19時間後、得られた反応混合物にイオン交換水（150 mL）を加えて反応を停止させ、減圧下で濃縮した。濃縮物をクロロホルム／メタノール（300 ml、クロロホルム：メタノール＝2：1（体積比））を用いて抽出し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。固体をろ過後、減圧化濃縮によって36.0 gの粗精製品（橙色オイル）を得た。この粗精製品を化合物 8 とする。この粗精製品の組成を¹H NMR（500 MHz、CDCl₃）により確認したところ、トリオレインが22重量%、5 a / 5 b 混合物（5 a : 5 b = 3 6 : 6 4）が78重量%であった。得られた粗精製品からシリカゲルクロマトグラフィーによってトリオレインを除去し、精製品13.8 g（5 a : 5 b = 3 0 : 7 0）を得た。この精製品を化合物 9 とする。

[0078]（製造例 5）

以下に述べる方法により、前記化合物 4 a を用いて、下記式で表される化合物 10 を得た。

[0079] [化20]



[0080] 化合物 4 a（15.0 g, 24.2 mmol）のピリジン（200 mL）溶液に、25℃の条件下 N, N'-カルボニルジイミダゾール（4.7 g, 2

9. 0 mmol) を加え攪拌した。5 時間後、反応混合物を減圧下濃縮し、得られた残渣を 5 % リン酸二水素化ナトリウム水溶液 (100 mL) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。固体をろ過後、減圧下濃縮することによって得られた残渣を N, N'-ジメチルホルムアミド (150 mL) に溶解した。室温下、N, N'-ジメチルエチレンジアミン (4.3 g, 48.4 mmol) を加え一晩攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮し、得られた残渣にジクロロメタン (50 mL) を加え、これをイオン交換水 (100 mL * 2) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムにより乾燥した。固体をろ過し、減圧下濃縮後シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/メタノール = 100/1) によって単離精製し、化合物 10 (10.0 g, 56%) を黄色粘性液体として得た。

[0081] 前記化合物 10 の分子構造は、¹H NMR により分析した。下記表 2 にスペクトルデータの解析結果を示す。

[0082] [表2]

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ 5.41-5.23 (m, 6H, CH, NH), 4.27 (dd, 2H, J = 12.5, 3.5 Hz, CH₂), 4.15 (dd, 2H, J = 11.5, 4.5 Hz, CH₂), 3.26 (dt, 2H, J = 6.0, 5.0 Hz, CH₂), 2.12 (t, J = 6.0 Hz, CH₂), 2.31 (dd, J = 14.8, 7.5 Hz, CH₂), 2.29 (s, 6H, CH₃), 2.07-1.99 (m, 8H, CH₂), 1.63-1.59 (m, 4H, CH₂), 1.37-1.26 (m, 32H, CH₂), 0.90-0.87 (m, 6H, CH₃).

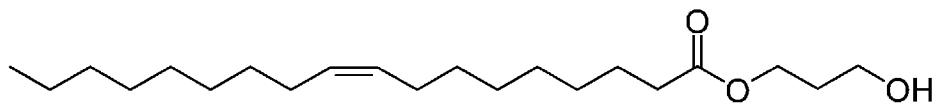
[0083] (製造例 6)

以下に述べる方法により、下記式で表される化合物 11 及び 12 を得た。

[0084] 1, 3-プロパンジオール (10.5 g, 138 mmol)、トリエチルアミン (5.3 mL) のクロロホルム (100 mL) 溶液に、0℃の条件下で塩化オレオイル (13.2 g, 43.9 mmol) のクロロホルム (100 mL) 溶液を 30 分間かけて滴下し、室温下攪拌した。2 時間後、イオン交換水 (100 mL) を加え反応停止し、減圧下濃縮した。得られた残渣に酢酸エチル (100 mL) を加え分液し、有機相を飽和食塩水 (100 mL) で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。固体をろ過し、減圧下濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 8/1 ~ 4/1) によって単離精製し、下記化合物 11 (8.

5.3 g, 57%) を黄色液体として得た。

[0085] [化21]



11

[0086] 前記化合物 11 の分子構造は、 ^1H NMR により分析した。下記表 3 にスペクトルデータの解析結果を示す。

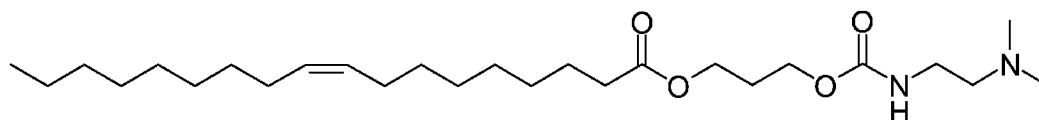
[0087] [表3]

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3); δ 5.36–5.33 (m, 2H, CH), 4.24 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz, CH_2), 3.69 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz, CH_2), 2.32 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz, CH_2), 2.07–1.99 (m, 4H, CH_2), 1.87 (dt, 2H, $J = 11.5, 6.0$ Hz, CH_2), 1.65–1.29 (m, 2H, CH_2), 1.35–1.26 (m, 18H, CH_2), 0.882 (t, 3H, $J = 7.5$ Hz, CH_3).

[0088] 化合物 11 (5.3 g, 22.1 mmol) のピリジン (11 mL) 溶液に、0℃下、N, N'-ジカルボニルジイミダゾール (4.28 g, 26.4 mmol) を加え、室温下撹拌した。2時間後、反応混合物にトルエンを加え減圧下濃縮し、ピリジンを除去した。得られた残渣をジクロロメタン (100 mL) に溶解し、5%リン酸二水素ナトリウム水溶液 (100 mL) を用い洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。固体をろ過後、減圧下濃縮し黄色液体を得た。これを N, N'-ジメチルホルムアミド (11 mL) に溶解し、室温下 N, N'-ジメチルエチレンジアミン (3.0 mL) を加え撹拌した。30分後、反応混合物を酢酸エチル (100 mL) に溶解させ、イオン交換水 (200 mL * 2)、飽和食塩水 (100 mL * 2) を用い順次洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。固体をろ過し、減圧下濃縮後、カラムクロマトグラフィー (SiO_2 ; 173 g, クロロホルム/メタノール = 12/1 ~ 9/1) により単離精製することで、下記化合物 12 (9.75 g, 97%) を黄色液体として得た。

[0089]

[化22]



12

[0090] 前記化合物 12 の分子構造は、¹H NMR により分析した。下記表 4 にスペクトルデータの解析結果を示す。

[0091] [表4]

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ 5.38–5.32 (m, 2H, CH), 5.20 (brs, 1H, NH), 4.16–4.12 (m, 4H, CH₂), 3.27–3.23 (m, 2H, CH₂), 2.41–2.38 (m, 2H, CH₂), 2.31–2.28 (m, 2H, CH₂), 2.22 (s, 6H, CH₃), 2.06–1.93 (m, 6H, CH₂), 1.63–1.59 (m, 2H, CH₂), 1.34–1.26 (m, 20H, CH₂), 0.88 (t, 3H, J = 7.0 Hz, CH₃).

[0092] (製造例 7)

以下に述べる方法により、下記式で表される化合物 13 を得た。

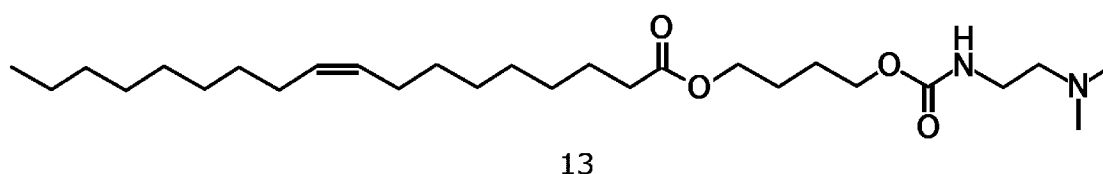
[0093] 500 ml 四口フラスコに 1, 4-ブタンジオール (15.1 g、168 mmol)、トリエチルアミン (16 ml) を入れ、ジクロロメタン (250 ml) を加え、均一溶液とした。0℃下塩化オレオイル (15.0 g、49.9 mmol) のジクロロメタン (80 ml) 溶液を 30 分間かけて滴下した後、30 分間かけて室温まで昇温し、さらに 1 時間攪拌した。反応混合物にイオン交換水 (200 ml) を加え反応を停止し、減圧下濃縮することによりジクロロメタンを留去した。残渣に酢酸エチル (100 ml) を加え分液し、有機相を飽和食塩水 (100 ml) を用い洗浄した。有機相に無水硫酸マグネシウムを加え乾燥した後、固体をろ過によって除去した。ろ液を減圧下濃縮することにより、粗生成物 (11.8 g) を回収した。

[0094] 得られた粗生成物 (11.8 g) をピリジン (11 ml) に溶解し、室温下 N, N-カルボニルジイミダゾール (3.98 g、33.3 mmol) を加え攪拌した。2 時間後、反応混合物にイオン交換水 (100 ml) を加え反応を停止し、減圧下濃縮することによりピリジンを除去した。残渣をジクロロメタン (100 ml) に溶解し、これを 5% リン酸二水素ナトリウム (

100 ml)、飽和食塩水(100 ml)を用い順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体をろ過により除去し、ろ液を減圧下濃縮することにより、粗生成物(16.3 g)を回収した。

[0095] 得られた粗生成物(16.3 g)をN,N-ジメチルホルムアミド(100 ml)に溶解し、室温下N,N-ジメチルエチレンジアミン(3.6 ml、33.1 mmol)を加え攪拌した。1時間後、反応混合物にイオン交換水(100 ml)を加え反応を停止し、酢酸エチル(50 ml)を加え分液した。有機相を飽和食塩水(100 ml)を用い2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体をろ過によって除去し、ろ液を減圧下濃縮した。得られた粗生成物をカラムクラマトグラフィー(SiO_2 ; 200 g、クロロホルム:メタノール=12:1~9:1)によって精製し、下記化合物13(9.9 g、42%)を黄色液体として得た。

[0096] [化23]



[0097] 前記化合物13の分子構造は、 ^1H NMRにより分析した。下記表5にスペクトルデータの解析結果を示す。

[0098] [表5]

^1H NMR(500MHz, CDCl_3); δ 5.39-5.31 (m, 2H, CH), 5.20 (brs, 1H, NH), 4.10-4.08 (m, 4H, CH_2), 3.26-3.25 (m, 2H, CH_2), 2.40 (t, 2H, $J=6.0\text{Hz}$, CH_2), 2.29 (t, 2H, $J=7.5\text{Hz}$, CH_2), 2.23 (s, 3H, CH_3), 2.05-1.99 (m, 4H, CH_2), 1.72-1.66 (m, 4H, CH_2), 1.61 (quint, 2H, $J=7.8\text{Hz}$, CH_2), 1.34-1.25 (m, 20H, CH_2), 0.88 (t, 3H, $J=7.3\text{Hz}$, CH_3).

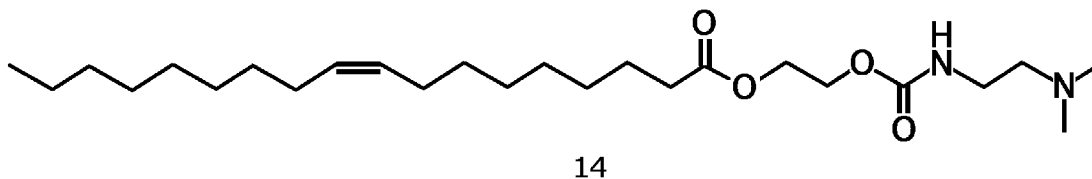
[0099] (製造例8)

以下に述べる方法により、下記式で表される化合物14を得た。

[0100] 製造例6の1,3プロパンジオールを、1,2エチレングリコールに変えて製造例6と同様に処理することで、以下の化合物14を得た。

[0101]

[化24]

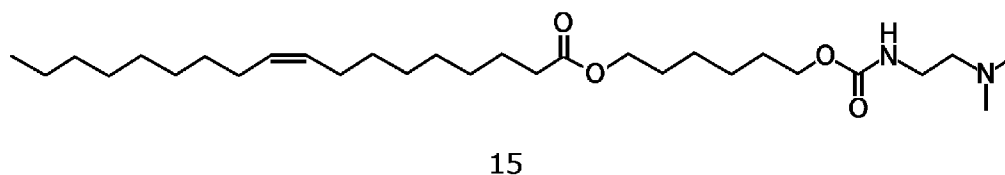


[0102] (製造例 9)

以下に述べる方法により、下記式で表される化合物 15 を得た。

[0103] 製造例 6 の 1, 3 プロパンジオールを、1, 6 ヘキサンジオールに変えて製造例 6 と同様に処理することで、以下の化合物 15 を得た。

[0104] [化25]

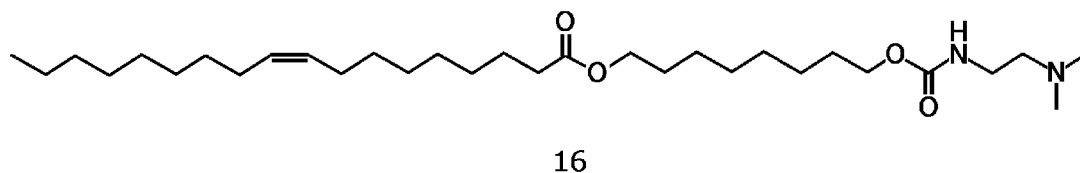


[0105] (製造例 10)

以下に述べる方法により、下記式で表される化合物 16 を得た。

[0106] 製造例 6 の 1, 3 プロパンジオールを、1, 8 オクタンジオールに変えて製造例 6 と同様に処理することで、以下の化合物 16 を得た。

[0107] [化26]



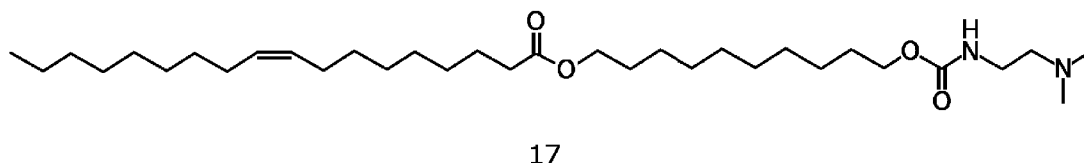
[0108] (製造例 11)

以下に述べる方法により、下記式で表される化合物 17 を得た。

[0109] 製造例 6 の 1, 3 プロパンジオールを、1, 10 デカンジオールに変えて製造例 6 と同様に処理することで、以下の化合物 17 を得た。

[0110]

[化27]



[0111] (実施例 1 ～ 7)

製造例 1 で得られた化合物 5 と、D-リボース（和光純薬社製）又はポリグリセリン（ダイセル社製）と、油性成分としてn-デカン（和光純薬社製）とを、表 6 及び表 7 に示す割合で混合して油性組成物を調製した。得られた油性組成物のゲル化能の評価を行うとともに、各組成物の透明度（外観）を評価した。その結果を表 6 及び表 7 に示す。表中の数値は各成分の配合割合（重量％）を表す。調製方法及び評価方法を以下に示す。

[0112] <調製方法（実施例 1 ～ 7）>

D-リボースを用いた場合は、必要量の化合物 5 と D-リボースとをメタノールに溶解させて、均一溶液とした。次に減圧乾燥を行い、メタノールを完全に除去した後、これにn-デカンを加えてマグネティックスターラーを用いて攪拌した。その後、25℃の恒温槽中で数日間静置して平衡に到達させ試料とした。

ポリグリセリンを用いた場合は、必要量の化合物 5 とポリグリセリンとn-デカンとをボトルに封入し、マグネティックスターラーを用いて攪拌した。その後、25℃の恒温槽中で数日間静置して平衡に到達させ試料とした。

[0113] (実施例 8 ～ 13)

製造例 4 で得られた化合物 8 又は 9 と、D-リボース又はクエン酸（和光純薬社製）と、油性成分としてn-デカンとを、表 8 及び表 9 に示す割合で混合して油性組成物を調製した。得られた油性組成物のゲル化能の評価を行った。その結果を表 8 及び表 9 に示す。表中の数値は各成分の配合割合（重量％）を表す。調製方法及び評価方法を以下に示す。

[0114] <調製方法（実施例 8 ～ 13）>

D-リボースを用いた場合は、必要量の化合物8又は9とD-リボースとをメタノールに溶解させて、均一溶液とした。次に減圧乾燥を行い、メタノールを完全に除去した後、これにn-デカンを加えてマグネティックスターラーを用いて攪拌した。その後、25℃の恒温槽中で数日間静置して平衡に到達させ試料とした。

クエン酸を用いた場合は、必要量の化合物8又は9とクエン酸とをメタノールに溶解させて、均一溶液とした。次に減圧乾燥を行い、メタノールを完全に除去した後、これにn-デカンを加えてマグネティックスターラーを用いて攪拌した。その後、25℃の恒温槽中で数日間静置して平衡に到達させ試料とした。

[0115] (実施例14～16)

製造例5で得られた化合物10と、クエン酸と、油性成分としてn-デカンとを、表10に示す割合で混合して油性組成物を調製した。得られた油性組成物のゲル化能の評価を行うとともに、各組成物の透明度(外観)を評価した。その結果を表10に示す。表中の数値は各成分の配合割合(重量%)を表す。調製方法及び評価方法を以下に示す。

[0116] <調製方法(実施例14～16)>

必要量の化合物10とクエン酸とをメタノールに溶解させて、均一溶液とした。次に減圧乾燥を行い、メタノールを完全に除去した後、これにn-デカンを加えてマグネティックスターラーを用いて攪拌した。その後、25℃の恒温槽中で数日間静置して平衡に到達させ試料とした。

[0117] (実施例17～25)

製造例6～11で得られた化合物12～17と、クエン酸と、油相成分としてn-デカンとを、表11及び12に示す割合で混合して油性組成物を調製した。得られた油性組成物のゲル化能の評価を行った。その結果を表11及び12に示す。表中の数値は各成分の配合割合(重量%)を表す。調製方法及び評価方法を以下に示す。

[0118] <調製方法(実施例17～25)>

必要量の化合物 12～17 とクエン酸とをメタノールに溶解させて、均一溶液とした。次に減圧乾燥を行い、メタノールを完全に除去した後、これに *n*-デカンを加えてマグネティックスターラーを用いて攪拌した。その後、25℃の恒温槽中で数日間静置して平衡に到達させ試料とした。

[0119] (実施例 26～35)

化合物 18 (H o l s t e i n 社製、L I P O I D S P E、精製ホスファチジルエタノールアミン) と、ポリグリセリンと、油相成分として *n*-デカン又はシクロヘキサン (和光純薬社製) とを、表 13 及び表 14 に示す割合で混合して油性組成物を調製した。得られた油性組成物のゲル化能の評価を行った。その結果を表 13 及び表 14 に示す。表中の数値は各成分の配合割合 (重量%) を表す。

[0120] <調製方法 (実施例 26～35)>

必要量の化合物 18 とポリグリセリンと *n*-デカン又はシクロヘキサンとをボトルに封入し、マグネティックスターラーを用いて攪拌した。その後、25℃の恒温槽中で数日間静置して平衡に到達させ試料とした。

[0121] <評価 (実施例 1～35)>

得られた各組成物の評価を以下の方法で行った。

(1) レオロジー測定

コーンプレートセンサー (直径 60 mm でコーン角 1°、直径 35 mm でコーン角 1°、2°、4° を使用) とペルチェ温度コントローラーを装着した粘度・粘弾性測定装置 (R h e o S t r e s s 6 0 0、H A A K E 社製) を用いて行った。測定は全て 25℃条件下、定常流粘度測定モードで実施し、せん断速度を対数きざみで 0.001～10 (s⁻¹) まで変化させて粘度を測定し、粘度曲線を得た。また各プロットは装置のトルク値変動が 5% 範囲に収まり、データが安定した時点での値を採用した。

(2) ゲル化能の評価

得られた油性組成物のレオロジー測定を行い、各組成物のゼロシア粘度 η_0 を、レオロジー測定で得られる粘度曲線から求めた。上述のように、せん断

速度が限りなくゼロに近い領域においては非ニュートン流体であっても、ニュートン流体に近似できる領域があり、その領域において示される一定の粘度 η を、ゼロシア粘度 η_0 とした。ここでは、せん断速度が $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 以下で粘度は一定の値となり、その値をゼロシア粘度 η_0 とした。

増粘度ゲル形成（増粘ゲル化）の評価は、このゼロシア粘度 $\eta_0 \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$ に基づき、以下のように判定した。

◎：ゼロシア粘度 η_0 が $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上

○：ゼロシア粘度 η_0 が $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満

×：ゼロシア粘度 η_0 が $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満

[0122] (3) 透明度（外観）の評価

得られた油性組成物について、透明度を目視により以下のように判定した。

○：透明である

△：半透明である

□：二相分離している

×：白濁している

[0123] [表6]

表6

実施例	化合物5	重量%		ゲル化能	外観
		親水性添加剤 D-リボース	油相成分 n-デカン		
1	10	0.75	89.25	○	○
2	10	1.00	89.00	○	○
3	10	1.25	88.75	◎	○
4	10	1.50	88.50	◎	○
5	10	1.75	88.25	◎	○

[0124] [表7]

表7

実施例	化合物5	重量%		ゲル化能	外観
		親水性添加剤 ポリグリセリン	油相成分 n-デカン		
6	10	3.00	87.00	○	○
7	10	4.00	86.00	○	○

[0125] [表8]

表8

実施例	化合物8	重量%			ゲル化能
		親水性添加剤		油相成分	
		D-リボース	クエン酸	n-デカン	
8	10	1.40	—	88.60	△
9	10	—	2.00	88.00	○

[0126] [表9]

表9

実施例	化合物9	重量%			ゲル化能
		親水性添加剤		油相成分	
		D-リボース	クエン酸	n-デカン	
10	10	1.60	—	88.40	△
11	10	—	1.50	88.50	○
12	10	—	2.00	88.00	○
13	10	—	2.50	87.50	○

[0127] [表10]

表10

実施例	化合物10	重量%		ゲル化能	外観
		親水性添加剤	油相成分		
		クエン酸	n-デカン		
14	10	3.00	87.00	○	○
15	10	3.50	86.50	◎	○
16	10	4.00	86.00	◎	○

[0128] [表11]

表11

実施例	化合物12	化合物13	重量%		ゲル化能
			親水性添加剤	油相成分	
			クエン酸	n-デカン	
17	10	—	1.00	89.00	○
18	10	—	2.00	88.00	○
19	10	—	3.00	87.00	○
20	10	—	4.00	86.00	○
21	—	10	1.20	88.80	○

[0129] [表12]

表12

実施例	重量%						ゲル化能
	化合物14	化合物15	化合物16	化合物17	親水性添加剤	油相成分	
					クエン酸	n-デカン	
22	10	—	—	—	4.00	86.00	○
23	—	10	—	—	4.00	86.00	○
24	—	—	10	—	4.00	86.00	○
25	—	—	—	10	4.00	86.00	○

[0130] [表13]

表13

実施例	重量%			ゲル化能
	化合物18	親水性添加剤	油相成分	
		ポリグリセリン	n-デカン	
26	10	1.00	89.00	○
27	10	2.00	88.00	○
28	10	3.00	87.00	○
29	10	4.00	86.00	○
30	10	5.00	85.00	○
31	10	6.00	84.00	○

[0131] [表14]

表14

実施例	重量%			ゲル化能
	化合物18	親水性添加剤	油相成分	
		ポリグリセリン	シクロヘキサン	
32	10	0.00	90.00	○
33	10	1.00	89.00	○
34	10	3.00	87.00	○
35	10	5.00	85.00	○

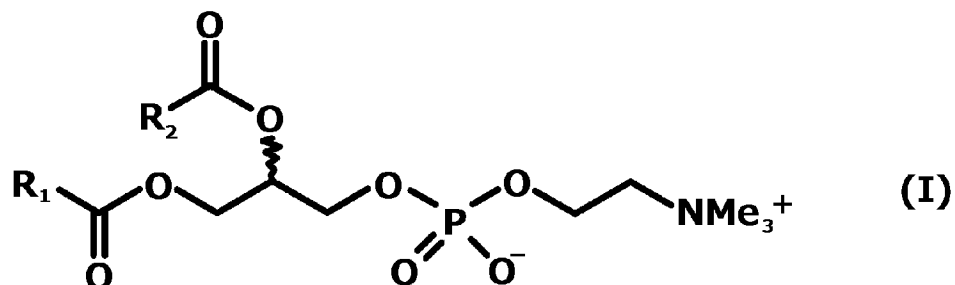
産業上の利用可能性

[0132] 本発明の油性組成物及び増粘又はゲル形成剤は、調製が簡便であり、なおかつ、生体や環境に対する高い安全性、良好な増粘及びゲル形成能、使用感に優れ、取扱性のよさ等をすべて合わせ持ち、さらに低コストであるため、化粧品、医薬品、食品、洗浄剤、消臭剤、入浴剤、芳香剤、脱臭剤等として常温でゲル状を呈する各種製品として用いることができる。なかでも化粧品、医薬品の用途に特に適している。化粧品としては、クリーム、乳液、ローション、クレンジング料、浴用化粧品、保湿化粧品、血行促進・マッサージ剤、パック化粧品、頭髮化粧品等が挙げられる。医薬品としては、軟膏剤、成形パップ剤、徐放製剤基材、経皮吸収製剤、ドラッグデリバリーシステム担体、電気泳動用ゲル等が挙げられる。また、特徴的な粘弾性挙動を示すことから、増粘剤・粘度調整剤等の工業油剤用途に用いることが挙げられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（I）で表される化合物（ラセミ体）、

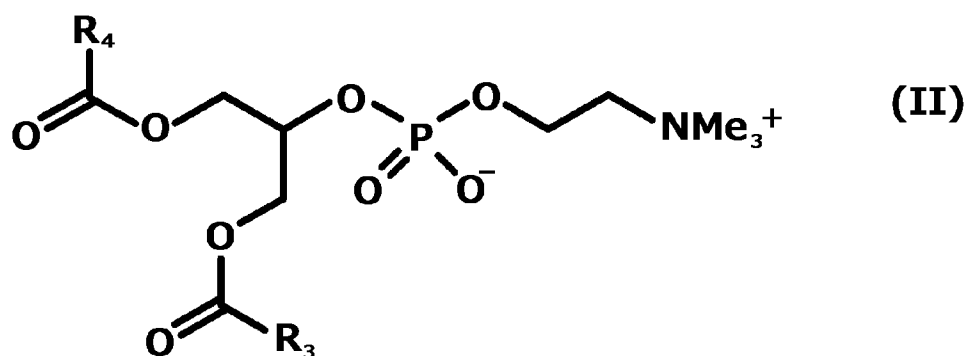
[化1]



（上記式（I）中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し（但し、 R_1 及び R_2 が同時に直鎖状アルキル基となることはない）、Meはメチル基を示す）

下記式（II）で表される化合物、

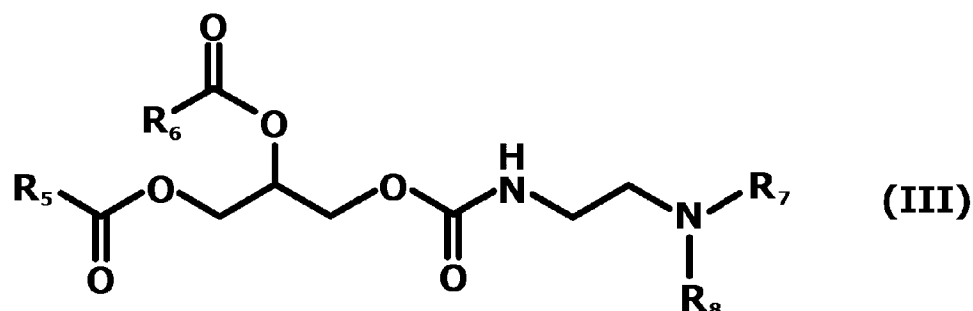
[化2]



（上記式（II）中、 R_3 及び R_4 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し（但し、 R_3 及び R_4 が同時に直鎖状アルキル基となることはない）、Meはメチル基を示す）

下記式（III）で表される化合物、

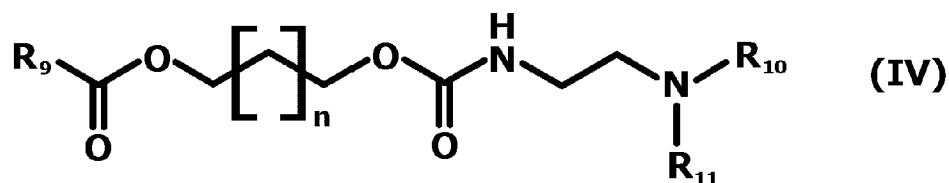
[化3]



(上記式 (III) 中、 R_5 及び R_6 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、 R_5 及び R_6 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、 R_7 及び R_8 は同一又は異なって、炭素数 1～4 のアルキル基を示す)

下記式 (IV) で表される化合物、

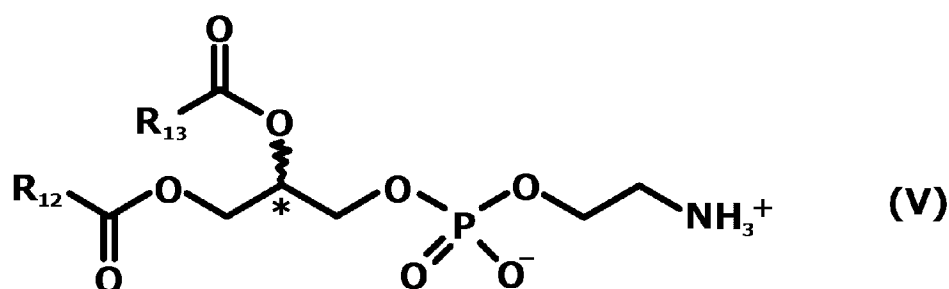
[化4]



(上記式 (IV) 中、 R_9 はアルケニル基又は分岐鎖状アルキル基を示し、 R_{10} 及び R_{11} は同一又は異なって、炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 n は 0～14 の整数を示す)

下記式 (V) で表される化合物 (光学活性体又はラセミ体)、

[化5]

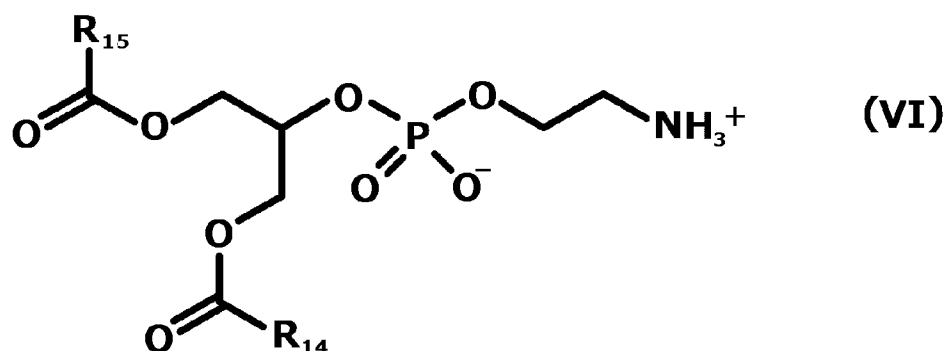


(上記式 (V) 中、 R_{12} 及び R_{13} は同一又は異なって、それぞれアル

ケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示す（但し、 R_{12} 及び R_{13} が同時に直鎖状アルキル基となることはない））

及び下記式（V I）で表される化合物

[化6]



（上記式（V I）中、 R_{14} 及び R_{15} は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示す（但し、 R_{14} 及び R_{15} が同時に直鎖状アルキル基となることはない））

からなる群から選択される少なくとも1種の化合物（A）、及び油相成分（B）を含む油性組成物であって、化合物（A）が前記式（I）～式（I V）で表される化合物である場合、さらに親水性添加剤（C）としてポリオール及び／又はヒドロキシポリカルボン酸を含むことを特徴とする油性組成物。

[請求項2] 式（I）～式（V I）における R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} が同一又は異なって、それぞれアルケニル基、又は分岐鎖状アルキル基を示す請求項1記載の油性組成物。

[請求項3] 式（I）における R_1 及び R_2 に対応する脂肪酸（ $R_1\text{COOH}$ 、 $R_2\text{COOH}$ ）、式（I I）における R_3 及び R_4 に対応する脂肪酸（ $R_3\text{COOH}$ 、 $R_4\text{COOH}$ ）、式（I I I）における R_5 及び R_6 に対応する脂肪酸（ $R_5\text{COOH}$ 、 $R_6\text{COOH}$ ）、式（I V）における R_9 に対応する脂肪酸（ $R_9\text{COOH}$ ）、式（V）における R_{12} 及び R_{13} に対応する脂肪酸（ $R_{12}\text{COOH}$ 、 $R_{13}\text{COOH}$ ）、式（V I）における R_{14} 及び R_{15} に対応する脂肪酸（ $R_{14}\text{COOH}$ 、 $R_{15}\text{COOH}$ ）がオレイン酸

であり、 n が0～10の整数である請求項1又は2記載の油性組成物。

[請求項4] ポリオールが、ポリグリセリン及びD-リボースからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1～3の何れか1項に記載の油性組成物。

[請求項5] ヒドロキシポリカルボン酸がクエン酸である請求項1～4の何れか1項に記載の油性組成物。

[請求項6] 化合物(A)が、前記式(I)で表される化合物(ラセミ体)及び前記式(II)で表される化合物である請求項1～5の何れか1項に記載の油性組成物。

[請求項7] 化合物(A)が、前記式(III)で表される化合物である請求項1～5の何れか1項に記載の油性組成物。

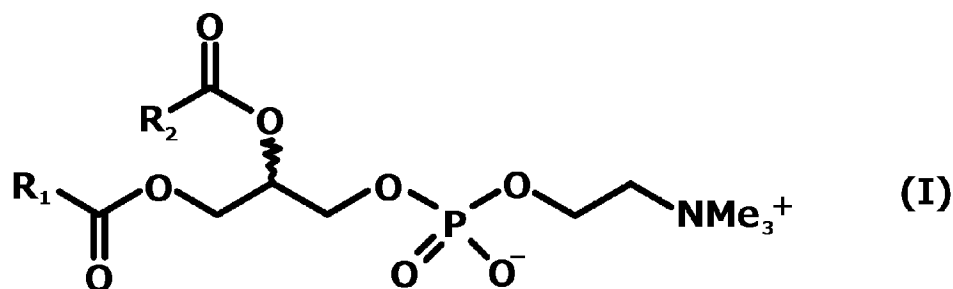
[請求項8] 化合物(A)が、前記式(IV)で表される化合物である請求項1～5の何れか1項に記載の油性組成物。

[請求項9] 化合物(A)が、前記式(V)で表される化合物(光学活性体又はラセミ体)及び前記式(VI)で表される化合物である請求項1～5の何れか1項に記載の油性組成物。

[請求項10] 式(I)で表される化合物(ラセミ体)と式(II)で表される化合物との配合比(前者/後者(モル比))が0/100より大きく50/50未満である請求項6記載の油性組成物。

[請求項11] 請求項1～10の何れか1項に記載の油性組成物を含む化粧品。

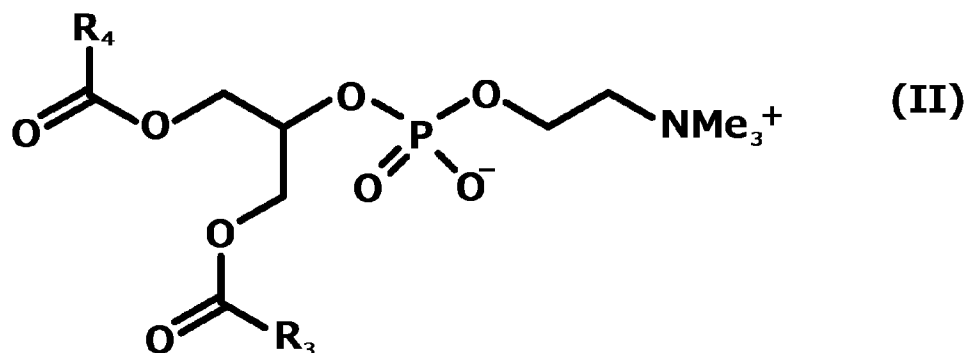
[請求項12] 下記式(I)で表される化合物(ラセミ体)、
[化7]



(上記式 (I) 中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、 R_1 及び R_2 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、Me はメチル基を示す)

下記式 (II) で表される化合物、

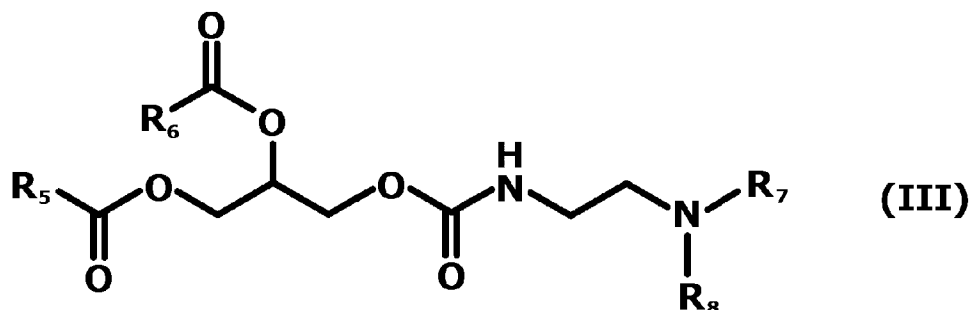
[化8]



(上記式 (II) 中、 R_3 及び R_4 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、 R_3 及び R_4 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、Me はメチル基を示す)

下記式 (III) で表される化合物、

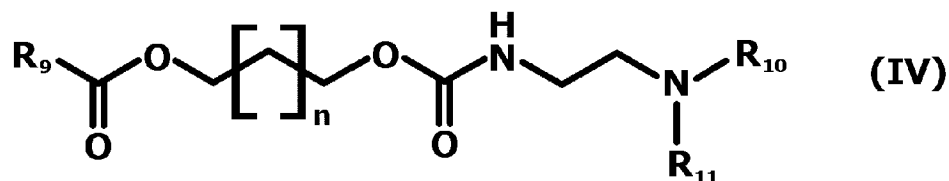
[化9]



(上記式 (III) 中、 R_5 及び R_6 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し (但し、 R_5 及び R_6 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、 R_7 及び R_8 は同一又は異なって、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す)

下記式（Ⅳ）で表される化合物、

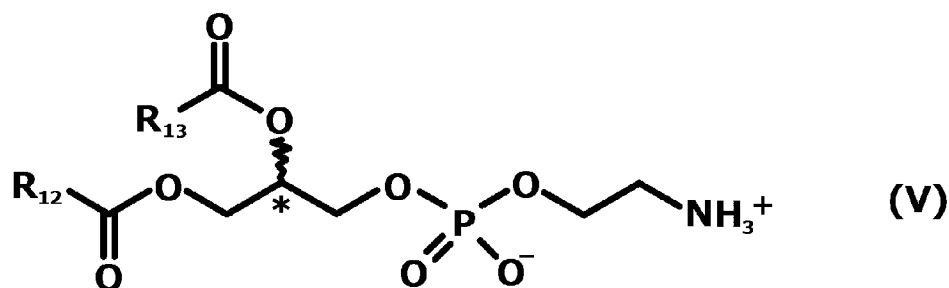
[化10]



（上記式（Ⅳ）中、 R_9 はアルケニル基又は分岐鎖状アルキル基を示し、 R_{10} 及び R_{11} は同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基を示し、 n は0～14の整数を示す）

下記式（Ⅴ）で表される化合物（光学活性体又はラセミ体）、

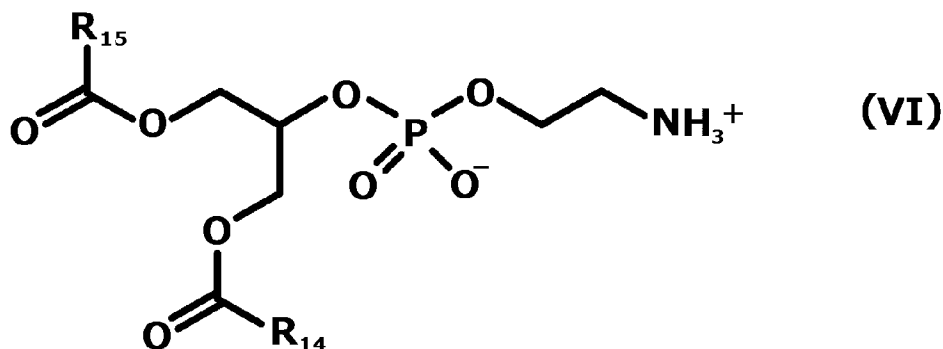
[化11]



（上記式（Ⅴ）中、 R_{12} 及び R_{13} は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示す（但し、 R_{12} 及び R_{13} が同時に直鎖状アルキル基となることはない））

及び下記式（Ⅵ）で表される化合物

[化12]



(上記式 (V I) 中、 R_{14} 及び R_{15} は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示す (但し、 R_{14} 及び R_{15} が同時に直鎖状アルキル基となることはない)) からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物 (A) を含む増粘又はゲル形成剤であって、化合物 (A) が前記式 (I) ~ 式 (I V) で表される化合物である場合、さらに親水性添加剤 (C) としてポリオール及び／又はヒドロキシポリカルボン酸を含むことを特徴とする増粘又はゲル形成剤。

[請求項13] 化合物 (A) が、前記式 (I) で表される化合物 (ラセミ体) 及び前記式 (I I) で表される化合物である請求項 1 2 に記載の増粘又はゲル形成剤。

[請求項14] 化合物 (A) が、前記式 (I I I) で表される化合物である請求項 1 2 に記載の増粘又はゲル形成剤。

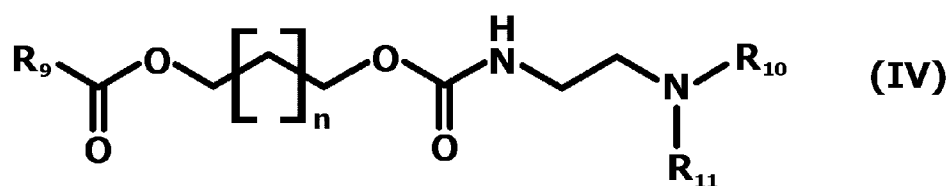
[請求項15] 化合物 (A) が、前記式 (I V) で表される化合物である請求項 1 2 に記載の増粘又はゲル形成剤。

[請求項16] 化合物 (A) が、前記式 (V) で表される化合物 (光学活性体又はラセミ体) 及び前記式 (V I) で表される化合物である請求項 1 2 に記載の増粘又はゲル形成剤。

[請求項17] 式 (I) で表される化合物 (ラセミ体) と式 (I I) で表される化合物との配合比 (前者／後者 (モル比)) が 0 / 1 0 0 より大きく 5 0 / 5 0 未満である請求項 1 3 記載の増粘又はゲル形成剤。

[請求項18] 下記式 (I V) で表される化合物。

[化13]



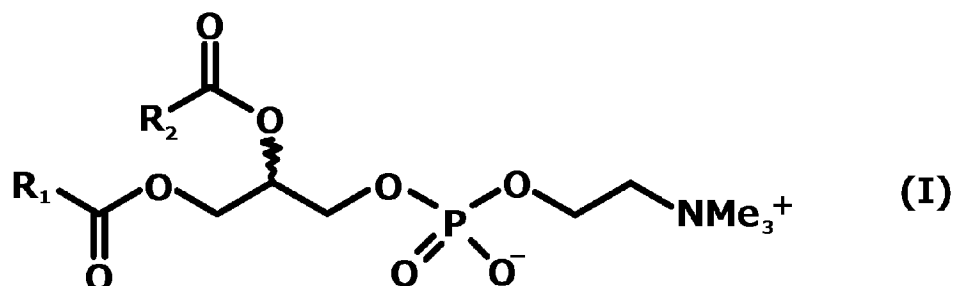
(上記式 (I V) 中、 R_9 はアルケニル基又は分岐鎖状アルキル基を

示し、 R_{10} 及び R_{11} は同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基を示し、 n は0～14の整数を示す)

[請求項19]

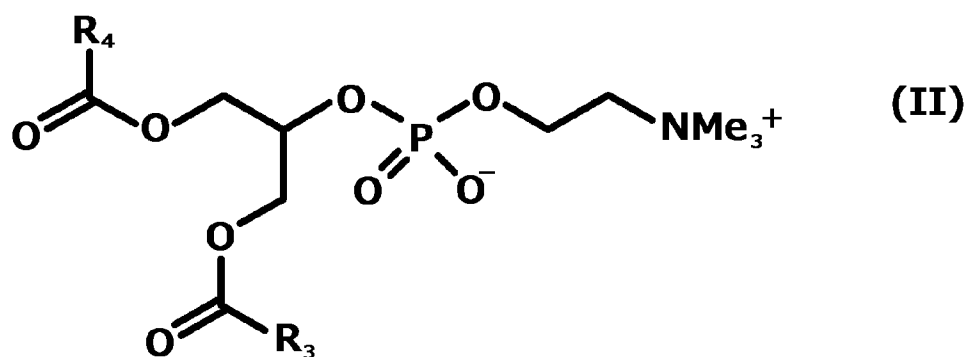
下記式(I)で表される化合物(ラセミ体)及び下記式(II)で表される化合物を含む組成物であって、式(I)で表される化合物(ラセミ体)と式(II)で表される化合物との配合比(前者/後者(モル比))が0/100より大きく50/50未満である組成物。

[化14]



(上記式(I)中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し(但し、 R_1 及び R_2 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、Meはメチル基を示す)

[化15]



(上記式(II)中、 R_3 及び R_4 は同一又は異なって、それぞれアルケニル基、分岐鎖状アルキル基、又は直鎖状アルキル基を示し(但し、 R_3 及び R_4 が同時に直鎖状アルキル基となることはない)、Meはメチル基を示す)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K8/55(2006.01)i, A61K8/365(2006.01)i, A61K8/42(2006.01)i, A61K8/60(2006.01)i, A61K8/86(2006.01)i, A61K47/24(2006.01)i, C07C271/20(2006.01)i, C07F9/09(2006.01)i, C09K3/00(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)

A61K8/55, A61K8/365, A61K8/42, A61K8/60, A61K8/86, A61K47/24, C07C271/20, C07F9/09, C09K3/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-020979 A (Daicel Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; paragraphs [0024] to [0030]; examples & WO 2012/008271 A1 & US 2013/0116212 A1 & EP 2594254 A1 & CN 103118659 A & KR 10-2013-0041946 A	1-5, 11, 12 6-10, 13-19
Y A	JP 63-139188 A (Chemie Linz AG), 10 June 1988 (10.06.1988), claims; page 3, lower right column, line 16 to page 4, upper left column, line 8; examples & DE 3638687 A1 & US 4814112 A & EP 267565 A1	1-5, 11, 12 6-10, 13-19

☒ 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
25 March, 2014 (25.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084077

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 2647395 A1 (A. NATTERMANN & CIE GMBH), 27 April 1978 (27.04.1978), entire text (Family: none)	1-19
A	WO 1994/019314 A1 (Nippon Shinyaku Co., Ltd.), 01 September 1994 (01.09.1994), entire text; particularly, claims; examples 1, 4 & JP 2924179 B2 & US 6020317 A & EP 685457 A1	1-19
A	JP 06-234726 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 23 August 1994 (23.08.1994), entire text; paragraph [0101] & EP 599265 A1	1-19
A	JP 2003-321319 A (Kewpie Corp.), 11 November 2003 (11.11.2003), entire text (Family: none)	1-19
P,A	Miko IMAI, et al., A new reverse worm-like micellar system from a lecithin, multivalent carboxylic acid and oil mixture, Journal of Colloid and Interface Science, 2013.08.01, Vol.403, p.77-83	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A61K8/55(2006.01)i, A61K8/365(2006.01)i, A61K8/42(2006.01)i, A61K8/60(2006.01)i,
A61K8/86(2006.01)i, A61K47/24(2006.01)i, C07C271/20(2006.01)i, C07F9/09(2006.01)i,
C09K3/00(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. A61K8/55, A61K8/365, A61K8/42, A61K8/60, A61K8/86, A61K47/24, C07C271/20, C07F9/09, C09K3/00

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

CAplus/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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
Y A	JP 2012-020979 A（株式会社ダイセル）2012.02.02, 特許請求の範囲、【0024】－【0030】、実施例 & WO 2012/008271 A1 & US 2013/0116212 A1 & EP 2594254 A1 & CN 103118659 A & KR 10-2013-0041946 A	1-5, 11, 12 6-10, 13-19
Y A	JP 63-139188 A（ヘミー・リンツ・アクチエンゲゼルシャフト）1988.06.10, 特許請求の範囲、第3頁右下欄第16行－第4頁左上欄第8行、実施例 & DE 3638687 A1 & US 4814112 A & EP 267565 A1	1-5, 11, 12 6-10, 13-19

☒ 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

2 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

川島 明子

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4 D

3 8 4 7

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	DE 2647395 A1 (A. NATTERMANN & CIE GMBH) 1978.04.27, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	WO 1994/019314 A1 (日本新薬株式会社) 1994.09.01, 全文、特に請求の範囲、実施例 1、4 & JP 2924179 B2 & US 6020317 A & EP 685457 A1	1-19
A	JP 06-234726 A (武田薬品工業株式会社) 1994.08.23, 全文、【0101】 & EP 599265 A1	1-19
A	JP 2003-321319 A (キューピー株式会社) 2003.11.11, 全文 (ファミリーなし)	1-19
P, A	Miko IMAI, et al., A new reverse worm-like micellar system from a lecithin, multivalent carboxylic acid and oil mixture, Journal of Colloid and Interface Science, 2013.08.01, Vol.403, p.77-83	1-19