

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4716632号  
(P4716632)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 69/732	(2006.01)
A61K 8/30	(2006.01)
A61K 8/00	(2006.01)
A61Q 19/00	(2006.01)
A61Q 19/10	(2006.01)
	C07C 69/732
	A61K 8/30
	A61K 8/00
	A61Q 19/00
	A61Q 19/10

請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-505861 (P2001-505861)
(86) (22) 出願日	平成12年4月5日(2000.4.5)
(65) 公表番号	特表2003-503330 (P2003-503330A)
(43) 公表日	平成15年1月28日(2003.1.28)
(86) 國際出願番号	PCT/US2000/009057
(87) 國際公開番号	W02001/000148
(87) 國際公開日	平成13年1月4日(2001.1.4)
審査請求日	平成19年4月5日(2007.4.5)
(31) 優先権主張番号	09/343,663
(32) 優先日	平成11年6月29日(1999.6.29)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	596121138 アイエスピー インベストメンツ イン コーポレイテッド I S P I N V E S T M E N T S I N C .アメリカ合衆国 デラウェア州 1980 1 ウィルミントン デラウェア アヴェ ニュー 300
(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 慎司
(74) 代理人	100119530 弁理士 富田 和幸
(74) 代理人	100072051 弁理士 杉村 興作

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヒマシ油と環状無水カルボン酸の高純度付加物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

無水マレイン酸とヒマシ油とを、モル比が0.5 : 1 ~ 2.5 : 1の割合で、温度75 ~ 120で反応時間4 ~ 24時間で反応させる工程(a)、およびその後の、反応を室温で少なくとも1週間継続し、残りの酸無水物の反応を確実にする工程(b)を含んで構成される、副反応のないヒマシ油と無水マレイン酸の付加物を製造する方法。

## 【請求項2】

前記工程(a)は100 ~ 120で6 ~ 8時間行われ、前記工程(b)は室温で1 ~ 2週間行われることを特徴とする請求項1記載の方法。

## 【請求項3】

付けたままのモードおよび洗い落とすモードの両方で使用する、高保湿性の体洗浄液であるスキンケア製品であって、請求項1に記載の方法によって得られた付加物を含むことを特徴とするスキンケア製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明が属する技術分野)

本発明は、ヒマシ油と環状無水カルボン酸の高純度付加物を含有し、ユーザに実際の肌感をもたらす、パーソナルケア製品、特にスキンケア組成物およびヘアケア組成物に関し、さらに上記のような有益な付加物を遊離した酸無水物なく製造する方法に関する。

## 【0002】

## (従来の技術)

ヒマシ油および脱水ヒマシ油と、無水マレイン酸との反応生成物は、文献に開示されている。しかし、これらは、通常、使用のために適切な特性を生成物に付与するために存在する他の成分を、例えば、エポキシ樹脂についての硬化剤、またはなめし革加脂剤、または塩化ビニルと他の水性ポリマー組成物の重合についての乳化剤、およびローリングミルについての潤滑剤として、反応混合物中に含む。例えば、S U 4 4 5 6 8 8 (1975年2月26日公開)は、多量の、特には約1~4%の遊離無水マレイン酸を含むヒマシ油と無水マレイン酸の反応生成物を含む塗料組成物を開示し、D E 3 2 0 2 4 0 8 (1983年8月4日公開)は、エポキシ樹脂についての可撓性付与剤としてヒマシ油および環状無水物付加物の使用を開示している。

10

## 【0003】

## (発明が解決しようとする課題)

したがって、本発明の目的は、遊離酸無水物のない、ヒマシ油と環状無水カルボン酸の高純度付加物、およびこのような有利な付加物を、重大な副反応を伴うことなく製造することである。

## 【0004】

本発明の別の目的は、パーソナルケア製品、特に実際の肌感が高く、保湿効果の高いスキンケア用製品、並びに、付けたままや洗い落とす適用での、ヘアケア、特にヘアコンディショニングを提供することである。その製品は、遊離酸無水物を含まないヒマシ油と環状無水カルボン酸の高純度付加物を含む。

20

## 【0005】

本発明のこれらのおよび他の目的は以下の説明から明らかである。

## 【0006】

本発明は、無水マレイン酸とヒマシ油とを、モル比が0.5:1~2.5:1の割合で、温度75~120で反応時間4~24時間で反応させる工程(a)、およびその後の、反応を室温で少なくとも1週間継続し、残りの酸無水物の反応を確実にする工程(b)を含んで構成される、副反応のないヒマシ油と無水マレイン酸の付加物を製造する方法を提供する。

## 【0007】

ヒマシ油に対する無水マレイン酸の好ましい割合は1:1である。好ましくは、工程(a)は約100で約6~8時間実施され、工程(b)は室温で約1~2週間実施される。工程(b)で必要な時間が減少するので、工程(a)の生成物を、バッチを繰り返しつつ、50~80で2~4時間保持すると好ましい。

30

## 【0008】

このような工程の生成物は、望ましい高純度であり、1:1の付加物は普通のガスクロマトグラフィ(GC)により検出可能な遊離酸無水物を含まない。

## 【0009】

本発明の付加物には、付けたままのモードや洗い落とすモードの両方に適している、パーソナルケア製品における商業的用途がある。これらは、ユーザーに実際の肌感および保湿効果をもたらす、スキンケアクレンジングおよびトリートメント製品、並びにヘアコンディショニング組成物を含む。

40

## 【0010】

## (発明の実施の形態)

ヒマシ油は、主に1つの脂肪酸を含む3つのトリグリセリドのうちの一つであり、約90%がリシノール酸、または12-ヒドロキシオレイン酸である。他の2つは、約80%がエレオステアリン酸であるキリ油と、約80%がリカン酸であるオイチシカ油である。リシノール酸のヒドロキシル基は典型的な第2級アルコールのように反応する。すなわち、脱離またはエステル化を受け得る。

## 【0011】

脱離は、生成物中に約60:40の非共役対共役のリノール酸異性体混合物を生じる脱水

50

反応であり、これを脱水ヒマシ油といい、乾性油として販売されている。共役リノール酸残渣は無水マレイン酸、マレイン酸またはフマル酸等のジエノフィルとのディールスアルダー反応に適している。脱水反応とディールスアルダー反応の両方は、本発明において望ましくない副反応と考えられる。架橋は別の望ましくない副反応であり、125～150の温度範囲で多くなる。

#### 【0012】

ヒマシ油のエステル化は無水物との反応により起こり得る。無水物が例えば無水マレイン酸または無水コハク酸等の環状無水物である場合、反応の間に形成されたカルボン酸基は生成物中に付着して残る。所定の温度で、出発材料と生成物との間で平衡が成立し、これより高い温度ではより多くの出発材料が観察される。例えば、100で、無水マレイン酸の平衡濃度はこのような反応では出発材料の1%である。室温では平衡はずっと望ましい生成物側にある。しかし、反応時間は非常に長い。10

#### 【0013】

本発明では、ヒマシ油と環状無水カルボン酸との反応は約75～120で適切に生じ、好ましくは、無水マレイン酸では約100、無水コハク酸では120である。反応は6～8時間で98～99%の転化率に達する。ゆっくり冷却し、1日または2日室温で放置すると、転化率は99%より高くなる。1週間またはそれ以上後には、定量的であり、すなわち、遊離の酸無水物はGCによっては検出不能である。

#### 【0014】

この反応は、重大な逆反応がおこるため、100でより長時間保持することにより、または、温度を上げることにより、無理に達成することはできない。さらに、反応温度があがると、望ましくない架橋が生成物中に観察され、これはサイズ専用クロマトグラフィ(S E C : size exclusion chromatography)により検出される。結局、エステルは脱離し、部分的に脱水ヒマシ油およびカルボン酸を生じ、マレイン酸の場合には上記のように、ディールスアルダー反応を受け得る。架橋は約125～150で観察され、ディールスアルダー反応は約150～170で観察される。したがって、無水マレイン酸との反応は120で4時間行うことができ、架橋は極僅かである。しかし、120で存在する遊離酸無水物の量は、100の場合(約0.8～1.2%)よりも、より多い(約1.5～2%)。そして、室温でそれが消失するのに必要な時間は相応してずっと長い。20

#### 【0015】

したがって、約75～120の反応温度が、約4～24時間の反応時間に対しては適切であると考えられる。しかし、無水カルボン酸に応じて約100～120の温度が、初めの反応時間が約6～8時間であり、次の室温での反応時間が約1～2週間であることに對して、非常に好ましい。30

#### 【0016】

##### (実施例)

本発明は、以下の実施例により例証され、実施例1～3は本発明の高純度付加物の製法を説明し、実施例4～5は、このような付加物を含有するスキンケア組成物を説明する。

#### 【0017】

##### 実施例1

2リットルの4口丸底フラスコに、加熱マントル/温度コントローラー、攪拌器、窒素取りチューブ、真空/大気取出チューブ、および冷水コンデンサーを取り付ける。このフラスコに1000.0g(1.066モル)のヒマシ油および104.5g(1.066モル)の無水マレイン酸を入れる(モル比1:1)。攪拌を開始し、メカニカルオイルポンプからの完全な真空を適用することによりこの系から空気を抜く。5分後、系を真空ポンプから外し、窒素を入れ、圧力を大気圧に戻す。この排気-入気工程をさらに2回繰り返す。1時間あたり0.1立方フィートの窒素掃気(スウィープ)にセットし、バッチを素早く100に加熱する。この温度を、2つの連続する試料のGCが98.0%またはそれ以上の転化率を示すまで、6～8時間保持する。このバッチを約70～90で濾過し、室温にゆっくり数時間かけて冷却する。1～2日後、転化率は99.0%またはそれ以4050

上であり、1～2週間後、99.9%より高い。すなわち、遊離の無水マレイン酸は、GCでは検出不可能である。

## 【0018】

## 実施例2

実施例1記載の装置に、150.0g(0.16モル)のヒマシ油および16.0g(0.16モル)の無水コハク酸を入れる。この系を、先の実施例で説明したように、窒素でパージし、120℃に素早く加熱する。4～6時間後、転化率は98～99%であり、このバッチを70～90℃で濾過する。これをゆっくり室温に冷却し、1～2日以内で転化率100%である。

## 【0019】

10

## 実施例3

実施例1記載の装置に、150.0g(0.16モル)のヒマシ油および42.6g(0.16モル)の2-ドデセン-1-イルスクシン(*ylsuccinic*)無水物を入れる(1:1のモル比)。この系を、実施例1で説明したように、窒素でパージし、120℃に素早く加熱する。8～12時間後、転化率は98～99%であり、このバッヂを70～90℃で濾過する。これをゆっくり室温に冷却し、2～4週間以内に転化率は99.9%より高くなる。

## 【0020】

## 実施例4

20

## 【表1】

肌の保湿剤

相	成分	処方A	処方B
A	脱イオン水	63.7	65.7
	Versene® NA	0.1	0.1
	Stabileze® QM	0.2	0.2
B	Ceraphyl® 230	4.0	4.0
	Ceraphyl® 494	6.0	6.0
	Ceraphyl® 368	10.0	10.0
	Cerasynt® 840	2.0	2.0
	Cerasynt® 945	6.0	6.0
C	脱イオン水	5.0	5.0
	10%NaOH溶液	0.5	0.5
D	実施例1の付加物	2.0	0.0
E	LiquaPar Optime	0.5	0.5
	合計	100.0	100.0

30

## 【0021】

## 調製：

室温、攪拌下に、相Aの水とVersene NAを合わせる。攪拌下にStabileze QMをゆっくり添加する。攪拌下に、70～75℃まで相Aの加熱を開始する。相Bの成分を合わせ、攪拌下に70～75℃に加熱する。両相が目標温度に達したとき、攪拌下に、相Bを相Aに添加する。添加を完了し、混合物が均一になると、ゆっくり相Cを添加する。一旦均一になると、熱を除去し、攪拌を維持する。相Dが在る場合には、相Dを50℃で添加する。相Eを40℃で添加する。攪拌を室温になるまで継続する。

40

50

## 【0022】

## 保湿性の測定

処方 A および処方 B の同量をボランティアの左右の前腕に塗布し、すり込む。測定は、S k i n c o n 2 0 0 を使用して行い、時間の関数として両部位と隣の未処理部位のコンダクタンスを測定する。コンダクタンスが大きい程、保湿性が高い。本発明の付加物がその処方からの実質的な保湿効果をもたらすことを示す処方 A と処方 B の間の差と同じように、処理部位と未処理部位の差は大きかった。

## 【0023】

## 【表2】

時間 (分)	コントロールA ( $\mu$ -mho)	処方A ( $\mu$ -mho)	コントロールB ( $\mu$ -mho)	処方B ( $\mu$ -mho)
10	8	45	12	31
20	10	31	6	24
30	10	27	13	23
40	8	37	6	22
50	15	28	11	26
60	7	27	11	24
70	17	28	17	23
80	15	21	15	25
90	16	36	15	30
110	8	29	11	24
130	6	19	6	20
160	7	17	5	11
180	9	18	7	13
220	9	19	7	13

10

## 【0024】

## 実施例 5

## 【表3】

20

30

**体の洗浄液**

相	成分	量(%)
A	脱イオン水	5.7
	Versene ® NA	0.1
	Gafquat ®755N	1.5
	Standopol ®ES-3	32.0
	Monamid ®CMA	5.0
	Softigen ® 767	6.0
	グリセリン	6.0
	クエン酸	0.1
	Stepan Mild LSB	24.1
B	大豆油	9.0
	パルミチン酸	4.5
	実施例1の付加物	5.0
C	Germaben ® II-E	1.0
	合計	100.0

10

20

30

**【0025】****調製：**

室温で、脱イオン水、Versene (登録商標) NA、Gafquat (登録商標) 755N、およびStandopol (登録商標) ES-3を合わせる。50まで加熱を開始し、Monamid (登録商標) CMAを添加する。残りの相Aの成分を添加し、70~75に加熱する。各成分を添加した後、攪拌して均一にする。相Bの成分を合わせ、70~75に加熱し、均一になるまで攪拌する。70で攪拌しつつ、相Bを相Aに添加する。バッチが均一になると、熱を切り、攪拌を続ける。相Cを40で添加する。室温になるまで攪拌する。

**【0026】**

保湿性の測定は、水と体の洗浄液処方の両方で前腕を洗浄した後、Skincon (登録商標) 200を使用して行った。

**【0027】****【表4】**

時間(分)	水 ( $\mu$ -mho)	体洗浄液 ( $\mu$ -mho)
0	9	11
20	46	61
40	17	54
60	20	55
80	24	52
100	17	42
120	17	41
140	18	34
180	16	41
210	20	31
240	19	38
270	18	37
300	22	36
330	19	36
360	21	34

## 【 0 0 2 8 】

要するに、ヒマシ油と環状無水カルボン酸の高純度付加物は、遊離の酸無水物がないことが特徴であり、スキンケアおよびヘアケア製品等のパーソナルケア製品での有利な用途を見出す。体の洗浄液としてのこのようなスキンケア組成物では、高保湿効果が、付けたままのモードや洗い落とすモードの両方で達成される。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**C 07C 67/08 (2006.01)** C 07C 67/08

(72)発明者 スティーヴン エイチ パーツ  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07945 メンダム イースト メイン ストリート  
80

(72)発明者 フランク エム ミクスザ  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07067 コロニア クリーヴランド アヴェニュー  
136

(72)発明者 エリオット ザッカー  
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア州 18458 ショホラ ビー ハロウ ロード アールア  
ール 1 ボックス 963

審査官 今井 周一郎

(56)参考文献 西獨国特許出願公開第03202408 (DE, A)  
米国特許第02551352 (US, A)  
特開昭59-062511 (JP, A)  
特開平03-106604 (JP, A)  
特開平06-211980 (JP, A)  
特開平07-157451 (JP, A)  
特開昭54-024818 (JP, A)  
特開平01-102012 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 69/732  
C07C 67/08  
C07C 69/66  
C07C 69/40  
C07C 69/34  
C07C 69/52  
C07C 69/60