

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5679215号  
(P5679215)

(45) 発行日 平成27年3月4日(2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日(2015.1.16)

(51) Int.Cl. F 1  
**C09K 3/00 (2006.01)** C09K 3/00 I03M  
 C09K 3/00 I03L

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-510154 (P2011-510154)	(73) 特許権者	899000057
(86) (22) 出願日	平成22年1月22日 (2010.1.22)		学校法人日本大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/000350		東京都千代田区九段南四丁目8番24号
(87) 国際公開番号	W02010/122694	(74) 代理人	110000774
(87) 国際公開日	平成22年10月28日 (2010.10.28)		特許業務法人 もえぎ特許事務所
審査請求日	平成25年1月4日 (2013.1.4)	(72) 発明者	橋崎 要
(31) 優先権主張番号	特願2009-105507 (P2009-105507)		東京都千代田区九段南四丁目8番24号
(32) 優先日	平成21年4月23日 (2009.4.23)		学校法人日本大学内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	齋藤 好廣
			東京都千代田区九段南四丁目8番24号
			学校法人日本大学内
		(72) 発明者	田口 博之
			東京都千代田区九段南四丁目8番24号
			学校法人日本大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 逆紐状ミセルから成るオイルゲル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) レシチン、(b) 糖類からなる逆紐状ミセルを形成するオイルゲル化剤。

【請求項 2】

前記(a) レシチンが、大豆レシチンまたは卵黄レシチンのいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のオイルゲル化剤。

【請求項 3】

前記(b) 糖類が、単糖類、オリゴ糖、多糖類、及びこれらのデオキシ体のうち少なくとも一つからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のオイルゲル化剤。

【請求項 4】

前記(a) レシチンと(b) 糖類との混合割合として、(a) レシチンと(b) 糖類の合計質量に対して、(b) 糖類を 0.1 質量% から 50 質量% 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のオイルゲル化剤。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のオイルゲル化剤と(c) オイル成分とを少なくとも含み逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物。

【請求項 6】

前記増粘ゲル状組成物が、化粧品、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油の少なくともいずれか一つであることを特徴とする請求項 5 に記載の増粘ゲル状組成物。

【請求項 7】

前記オイルゲル化剤と(c)オイル成分との混合割合として、オイルゲル化剤を増粘ゲル状組成物に対して1質量%から70質量%含有することを特徴とする請求項5または6に記載の増粘ゲル状組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、動植物油類、鉱物油類、炭化水素類、脂肪酸エステル類等のオイルを増粘又はゲル化して固化するオイルゲル化剤、および該オイル、オイルゲル化剤を含有する増粘ゲル状組成物に関する。

10

【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オイルを増粘又はゲル化して固化するオイルゲル化剤は、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。オイルゲル化剤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オイルをゲル化でき、得られたゲルが長期にわたり安定であることなどが挙げられる。さらに用途によっては、人体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を生成すること、得られたゲルの触感がよいことなども要求されている。

【0003】

従来、オイルゲル化剤としては、低分子ゲル化剤(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)、高分子ゲル化剤(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。低分子ゲル化剤は、オイル中で自己集合し、巨大な網目構造を形成することでオイルが非流動化しゲルを形成し、一方、高分子ゲル化剤は、それらが複雑に絡まり合い網目構造を形成することでオイルのゲル化を引き起こすものである。

20

【0004】

低分子ゲル化剤の1, 2, 3, 4 - ジベンジリデン - D - ソルビトールは、様々な種類のオイルをゲル化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。12 - ヒドロキシステアリン酸は、廃天ぷら油のゲル化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、アミノ酸誘導体のゲル化剤はオイル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など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に配合される他成分の品質の変化を招く恐れがある点でも問題がある。一方、高分子ゲル化剤のデキストリン誘導体では、ゲル化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ゲル化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。

30

【0005】

これらの問題を解決させるべく、レシチン、ショ糖脂肪酸エステル等の天然界面活性物質1, 2種、高級アルコール、グリセリン、オイルを加えたゲル状エマルジョン(特許文献1)が提案されているが、弾性が低いため液だれ等生じ易く取扱性が悪く、また高級アルコールおよ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う問題がある。また、人体にも安全なオイルゲル化剤として、 $\gamma$ -アミノラクタム誘導体を有効成分とするもの(特許文献2)が提案されているが、加熱溶解が必要であって、生体や環境に対する高い安全性、良好なゲル化能、使用感に優れ、取扱性のよさ等をすべて合わせ持つオイルゲル化剤は得られていない。

40

【0006】

一方、逆紐状ミセルによるオイルのゲル化も少数だが報告されている(非特許文献1 - 3)。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、オイル中で網目構造を形成するためにゲル化を引き起こすことが知られている。逆紐状ミセルという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

50

、上記したオイルゲル化剤にはない特長を有している。

【 0 0 0 7 】

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/各種オイルの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、胆汁酸塩(非特許文献3)、が報告されているに過ぎない。通常、レシチンはオイル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。

【 0 0 0 8 】

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/各種オイル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、水の代替物質であるエチレングリコールやホルムアミドは、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。また、胆汁酸塩は生体由来の界面活性剤であるが、皮膚や眼等に付着すると炎症を起こす可能性があり、生体や環境に対する高い安全性、良好なゲル化能、使用感に優れ、取扱性のよさ等をすべて合わせ持つオイルゲル化剤は今まで得られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 9 】

【特許文献1】特開平5 - 4 9 1 1号公報

【特許文献2】特開平10 - 2 6 5 7 6 1号公報

【非特許文献】

【 0 0 1 0 】

【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)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明は、逆紐状ミセルを形成するオイルゲル化剤および増粘ゲル状組成物として、生体や環境に対する高い安全性、優れた使用感、および良好なゲル化能が要求され、それらの全てを併せ持つオイルゲル化剤、および該オイルゲル化剤を用いた増粘ゲル状組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、レシチン/糖類が各種オイルのオイルゲル化剤として作用し、又これらのレシチン/糖類/各種オイルの3成分混合系を用いて、逆紐状ミセル構造を有する増粘ゲル状組成物を得ることができること、および該増粘ゲル状組成物は人体および環境に対して極めて安全で、良好なゲル化性能を有しかつ長期の安定性を有し、上記課題を解決できることを見出した。

【 0 0 1 3 】

そして、本発明者らは、レシチンと糖類を含有し逆紐状ミセルを形成するオイルゲル化剤、および該オイルゲル化剤と各種オイル成分とを含み逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物を発明するに至った。

【 0 0 1 4 】

即ち、本発明は、

[1] (a)レシチン、(b)糖類を含有し逆紐状ミセルを形成するオイルゲル化剤。

10

20

30

40

50

[2] 前記(a)レシチンが、大豆レシチンまたは卵黄レシチンのいずれかであることを特徴とする上記[1]に記載のオイルゲル化剤。

[3] 前記(b)糖類が、単糖類、オリゴ糖、多糖類、及びこれらのデオキシ体のうち少なくとも一つからなることを特徴とする上記[1]または[2]に記載のオイルゲル化剤。

[4] 前記(a)レシチンと(b)糖類との混合割合として、(a)レシチンと(b)糖類の合計質量に対して、(b)糖類を0.1質量%から50質量%含有することを特徴とする上記[1]~[3]のいずれかに記載のオイルゲル化剤。

[5] 上記[1]~[4]のいずれかに記載のオイルゲル化剤と(c)オイル成分とを少なくとも含み逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物。

[6] 前記増粘ゲル状組成物が、化粧品、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油の少なくともいずれか一つであることを特徴とする上記[5]に記載の増粘ゲル状組成物。 10

[7] 前記オイルゲル化剤と(c)オイル成分との混合割合として、オイルゲル化剤を増粘ゲル状組成物に対して1質量%から70質量%含有することを特徴とする上記[5]または[6]に記載の増粘ゲル状組成物。

【発明の効果】

【0015】

本発明の逆紐状ミセルを形成するオイルゲル化剤は、生体や環境に対し高い安全性を有する環境調和型であるという利点・効果を有するだけでなく、少量の添加で目的とするオイルをゲル化でき、各種化粧品、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油等のオイルゲル化剤として広く使用できる。又得られる増粘ゲル状組成物はチキソトロピー性を有し、液だれしにくくハンドリング性がよく、1年以上に亘る長期の安定性も備えるという効果を有している。増粘ゲル状組成物の透明性は、用いるオイルゲル化剤、増粘ゲル状組成物の調製条件などから、透明から半透明、白濁とその使用する用途に応じて調製もできる。更に逆紐状ミセル構造の内部に親水的な環境を有し、水溶性の成分・薬物や酵素等を内包できるという従来の増粘ゲル状組成物にはない特徴も備えている。 20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】逆ミセル構造図

【図2】小角X線散乱測定 of 散乱曲線図

【発明を実施するための形態】 30

【0017】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のオイルゲル化剤は、各種オイル成分を増粘又はゲル化させ逆紐状ミセルを形成することのできる材料である。本発明のオイルゲル化剤は、(a)レシチン、(b)糖類を含有し、各種(c)オイル成分が添加混合されると増粘又はゲル化し逆紐状ミセル構造を形成した増粘ゲル状組成物になる。

【0018】

逆紐状ミセル(Reverse worm-like micelle)は、界面活性剤の形成する自己集合体の一種である。界面活性剤は分子中に親水基と疎水基とを有する両親媒性物質であり、その基のバランスに応じて水、油中で自己集合体を形成するが、図1に示すとおり、逆球状ミセルが円筒状に成長した逆紐状ミセルは、一時的なネットワーク構造を形成し、高弾性のゲルを形成する。また、内部に親水的な環境を有しているために水溶性の成分・薬物や酵素等を内包することが可能である。 40

【0019】

本発明者らは、逆紐状ミセルについて鋭意研究を重ねた結果、逆紐状ミセルの成長を引き起こす物質には2つの条件が必要であることを見出した。一つは、レシチンのリン酸基と水素結合できる官能基を二つ以上持つこと、二つめは、若干の疎水性を有することであり、この二つを満たすものとして糖類に注目し、レシチンと糖類と各種オイルにより逆紐状ミセルを形成できることを見出した。

【0020】

本発明者らは得られた増粘又はゲル状調製物について、具体的にはレシチンとD-リボ 50

ースと n - デカンを混合することにより形成した増粘ゲル状調製物について、その構造を観察した。増粘ゲル状調製物は透明であり、又結晶構造をもたなく光学的には等方性であり、偏光像としては特徴的なパターンは現れない。小角 X 線散乱 ( S A X S ) 測定をした散乱曲線からは、明瞭な回折ピークが得られなかったことから規則構造を形成しておらず、本発明の増粘ゲル状組成物は、逆紐状ミセルを形成しているといえる。

また、本発明の増粘ゲル状組成物は、逆紐状ミセルを形成しているゆえに、増粘又はゲル化されるオイルにもよるが、オイル自体が透明であるならば透明なものである。

【 0 0 2 1 】

S A X S 測定は、ブルカー・エイエックスエス社製の N a n o - S T A R を用い、X 線源は C u K 線、出力は 4 5 k V / 1 2 0 m A で行った。全ての S A X S 測定は 2 5 で行った。

【 0 0 2 2 】

図 2 には、レシチン 2 質量%、D - リボース 0 . 2 質量%、n - デカン 9 7 . 8 質量%を混合した増粘ゲル状組成物 1 ( サンプル 1 ) と、レシチン 1 0 質量%、D - リボース 1 質量%、n - デカン 8 9 質量%を混合した増粘ゲル状組成物 2 ( サンプル 2 ) と、レシチン 2 0 質量%、D - リボース 2 質量%、n - デカン 7 8 質量%を混合した増粘ゲル状組成物 3 ( サンプル 3 ) との、小角 X 線散乱測定の散乱曲線 ( 散乱強度  $I ( q )$  ) と散乱ベクトル  $q$  の関係) を示す。ここで  $q = ( 4 / \lambda ) \sin \theta$ 、 $\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は X 線の波長である。これによれば、いずれの散乱曲線も明瞭な回折ピークを示さなかったことから、規則性構造を形成していないことがわかる。

この 3 つのサンプルの中で最もオイルゲル化剤濃度の低いサンプル 1 の散乱曲線では、両対数プロットの低  $q$  側の勾配が - 1 になっている。これは長い棒状の粒子、すなわち逆紐状ミセルの存在を示唆する。また ( 1 ) 式および ( 2 ) 式に基づく C r o s s - s e c t i o n プロットにより、逆紐状ミセルの断面半径 (  $r$  ) は 1 . 9 n m と求められた。

$$\ln qI(q) = \ln qI(0) - (1/2)R_c^2 q^2 \quad (1)$$

$$r = \sqrt{2}R_c \quad (2)$$

ここで、 $R_c$  は断面の回転半径である。また、測定範囲の制約のために逆紐状ミセルの正確な長さは算出できなかったが、( 3 ) 式を用いたシミュレーションから逆紐状ミセルの長さ (  $t$  ) は約 5 0 0 以上であることが示された。

$$I(q) = \int_0^{t/2} \frac{\sin^2(q(t/2)\cos\theta)}{q^2(t/2)^2 \cos^2\theta} \frac{4J_1^2(qr\sin\theta)}{q^2 r^2 \sin^2\theta} \sin\theta d\theta \quad (3)$$

ここで、 $J_1$  は一次のベッセル関数である。また、サンプル 2 およびサンプル 3 では低  $q$  側の散乱強度が減少し、傾きも緩やかになる傾向が認められた。この結果は、サンプル 2 およびサンプル 3 では、試料内の単位体積当たりの逆紐状ミセル量が増加していることを示している。すなわち、逆紐状ミセル同士が近接することで構造因子の寄与が強くなり、低  $q$  側の散乱強度が減少したと考えられる。

更に、本発明のオイルゲル化剤を用いてオイル成分を増粘又はゲル化させた増粘ゲル状組成物は、そのゲル化の状態、物性からすると、同様に逆紐状ミセルが形成されているといえる。

【 0 0 2 3 】

本発明のオイルゲル化剤としての ( a ) レシチンは、天然に存在するリン脂質の混合物であり、大豆由来の大豆レシチン、卵黄由来の卵黄レシチン、純度を高めた精製レシチン、酵素処理したりゾレシチン等の改質レシチンを用いることができる。レシチンは 2 本のアルキル鎖を持つ両性リン脂質であり、食品用乳化剤として、乳製品の乳化、チョコレート

トの粘度低下に、また医薬製剤などにも広く利用されている。又疎水性の両性界面活性剤であり、生体や環境に対する高い安全性を有している。本発明ではレシチンのなかでも大豆レシチン、卵黄レシチンを用いることが好ましい。

#### 【0024】

本発明のオイルゲル化剤としての(b)糖類は、糖質と同義であり、自然界に広く分布しており、ヒトの栄養素の中でも最も重要なもので、生体や環境に対して極めて高い安全性を有しており、単糖類、オリゴ糖、多糖類等がある。単糖類としては、グリセルアルデヒド、エリスロース、キシリトール、D-キシロース、D-リボース、D-ガラクトース、D-グルコース、D-ソルビトース、フルクトース等が例示できる。オリゴ糖としては、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース等、多糖類としては、アミロース、アミロペクチン、グリコーゲン、デキストラン等が例示できる。また、単糖類、オリゴ糖、多糖類のこれらの糖類のアルコール性水酸基が水素により置換されたデオキシ糖が例示できる。これらの中でも、リボ核酸の構成糖であり、食品添加物、甘味料としてのD-リボース、ブドウ糖としてのD-グルコース、ガラクトース、及びこれらのデオキシ糖が好ましいものとして例示できる。これらは自然界に広く分布しており、ヒトの栄養素ないし生体成分でもあるので、人体に対する毒性は全くなく、安全性も高く、かつ工業的にも安価で入手もしやすい。

10

#### 【0025】

本発明のオイルゲル化剤を構成する(a)レシチン(b)糖類との混合比率は、逆紐状ミセルが形成できる混合割合ならばいかなる範囲でもよい。(a)レシチンを1~70質量%、好ましくは1.5~45質量%、より好ましくは2~25質量%、(b)糖類を0.1~30質量%、好ましくは0.15~15質量%、より好ましくは0.2~5.2質量%とすることができる。オイルゲル化剤全量に対する(b)糖類の質量割合は、(c)オイル成分によっても異なるが、(b)成分/(a)成分+(b)成分の質量%で表わすと、実験的に下限は0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、実験的に上限は50質量%以下、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

20

#### 【0026】

本発明においてゲル化することのできる(c)オイル成分は、特に限定されるものではなく、動植物油類、鉱物油類、炭化水素類、脂肪酸エステル類等のオイルである。極性油のみ、非極性油のみ、あるいは極性油と非極性油の混合物であってもかまわない。具体的には、魚油、肝油、鯨油、ヘッド、ロード、馬油、羊油等の魚油、動物油、ヤシ油、パーム油、カカオバター、オリーブ油、菜種油、あまに油等の植物油の動植物油類；流動パラフィン、イソパラフィン、灯油、重油、イソオクタン、n-ヘプタン、n-デカン、シクロヘキサン等の炭化水素類；ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸類、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル等の脂肪酸エステル類等を挙げることができる。これらのオイルは、単独であっても2種以上の混合物であっても用いることができる。

30

#### 【0027】

オイルゲル化されるオイル中には、添加成分が増粘又はゲル化を妨げない範囲の濃度で、溶解、分散、乳化、懸濁あるいは混合されていてもよい。このような添加成分の例としては、化粧料、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油などの用途に応じて、界面活性剤、紫外線吸収剤、保湿剤、防腐剤、保存料、殺菌剤、酸化防止剤、流動性向上剤、香料、色素、酵素、生理活性物質等があり、有機化合物又は酸化チタン、タルク、マイカ、水等の無機化合物を挙げることができる。

40

#### 【0028】

本発明の(a)レシチン(b)糖類を含むオイルゲル化剤により(c)オイル成分をゲル化する際には、オイル成分に対してオイルゲル化剤を、増粘又はゲル化し逆紐状ミセルを形成することのできる範囲ならばいかなる量までも混合できる。オイル成分の混合割合としては、(a)レシチンを1~70質量%、好ましくは1.5~45質量%、より好ま

50

しくは2～25質量%、(b)糖類を0.1～30質量%、好ましくは0.15～15質量%、より好ましくは0.2～5.2質量%としたとき、(c)オイル成分は30～99質量%、好ましくは50～98質量%、より好ましくは70～97質量%とすることができる。

#### 【0029】

また、増粘ゲル状組成物に対するオイルゲル化剤の混合割合を、((a)成分+(b)成分)/((a)成分+(b)成分+(c)成分)の質量%で表わすと、下限は1質量%以上、好ましくは1.5質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、上限は70質量%以下、好ましくは50質量%以下であり、さらにより好ましくは30質量%以下である。この範囲に加え、オイル成分を添加混合し放置することにより、増粘ゲル状組成物を  
10 得ることができる。ゲル強度は、オイルゲル化剤の濃度および(a)レシチンと(b)糖類の混合割合により調整することが可能である。

#### 【0030】

本発明の増粘ゲル状組成物は、(a)レシチン(b)糖類を含有し、各種(c)オイル成分を添加し、必要に応じてその他の添加成分を添加し、均一に溶解することによって、ゲル化し逆紐状ミセル構造を形成することができる。増粘ゲル状組成物の調製例としては、(a)成分：レシチンの有機溶媒溶液と、(b)成分：糖類をそれぞれ必要量容器に封入し、攪拌し、完全に(b)成分：糖類を溶解させた後、減圧乾燥により有機溶媒を完全に蒸発させ、次いで(c)オイル成分を必要量加えてさらに一晚攪拌し、安定化のために  
20 容器を常温恒温槽で必要に応じて数日間静置することによって得ることができる。また、(a)レシチンと(b)糖類と各種(c)オイル成分の混合物を、加熱溶解し、室温まで冷却することによって調製することができる。このときの加熱は、混合物が溶解する温度ならいかなる温度でもかまわないが、好ましくは、50～80の範囲である。この際、レシチンの酸化防止のために窒素雰囲気下又は酸化防止剤を添加して行うことが好ましい。なお、増粘ゲル状組成物は、各成分の添加、混合、攪拌することにより直ちに生じるものであり、ゲル状物の安定化のための長時間の攪拌及び静置は、必要に応じて適宜設定すればよく、場合によっては必要のないものである。

#### 【0031】

増粘ゲル状組成物を調製する際に用いる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブチルアルコール等の低級アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール；アセトン、2-ブタノン、シクロヘキノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンのエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、臭化イソプロピル、臭化エチル、ジクロロベンゼン、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素類；水などがあるが、なかでも低級アルコールを用いるのが好ましい。また、これら有機溶媒は単独でも、組み合わせで使用してもかまわない。

#### 【0032】

本発明の増粘ゲル状組成物は、洗浄剤、化粧品、医薬、食品、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。なかでも洗浄剤、化粧品、医薬品の用途に特に適している。洗浄剤としては、食品用洗浄剤、食器洗浄剤、厨房用洗浄剤、洗顔料、ボディソープ、シャンプー、リンス等が挙げられる。化粧品として、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、  
40 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。

#### 【0033】

化粧品中には、通常的一般化粧品に使用される成分を配合することができる。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  
50

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。

【0034】

本発明のオイルゲル化剤に各種オイルが添加混合されて形成された増粘ゲル状組成物は、逆紐状ミセル構造を形成しているため、内部に親水的な環境を有し水溶性の成分・薬物や酵素等を内包することが可能である。この逆紐状ミセルは、ナノメータ・スケールの極めて微細な分子集合体であり、この逆紐状ミセルはレシチンと糖類との分子の極性基が内側を向き、疎水基が外側を向いて紐状に多数集合しているため、その内部は親水的な環境即ち小さなウオーター・プール（水相）が形成されている。内包することのできる水溶性の物質としては、例えば、保湿剤、美白剤、抗炎症剤、抗菌剤、ホルモン剤、ビタミン類、各種アミノ酸およびその誘導体や酵素、抗酸化剤、育毛剤などの薬効成分が挙げられる。

10

【0035】

本発明のオイルゲル化剤に各種オイルが添加混合されて形成された増粘ゲル状組成物に、オイルに対して難溶性ないし非溶性を示す水溶性の物質、水溶性薬剤、酵素を直接、またはその水溶液を接触、混合攪拌させると、水溶性の物質は逆紐状ミセルの内部に取り込まれ、増粘ゲル中に溶解せしめることができる。形成された増粘ゲル状組成物の透明性は、用いるオイルゲル化剤、増粘ゲル状組成物の調製条件などから、透明から半透明、白濁とその使用する用途に応じて調製できる。

20

【0036】

本発明のオイルゲル化剤は、種々のオイルに対するゲル化能が優れ、低濃度の添加でも長期にわたり安定なゲルを生成することができるとともに、特に高級炭化水素類のゲルはチキソトロピー性が優れ、かつ触感も“べたつき”などの欠点をもたない。しかも、本発明のオイルゲル化剤はレシチン、糖類という生体や環境に体する高い安全性、生分解性にも優れている材料成分からできており環境調和型のものである。

本発明のオイルゲル化剤は、さらに、上記以外の医薬部外品、インキ、塗料、潤滑油や、プラスチック、ゴム、金属等の加工分野のほか、農業、水産業、廃油処理等の分野でも用いることができる。

30

【実施例】

【0037】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。なお、配合量は特に指定がない限り質量%で示す。

【0038】

[増粘ゲル状組成物の評価]

粘度測定は、コーンプレート（直径が60、35mmでコーン角が1度と4度）とペルチェ温度コントローラを備えた回転レオメーター（RheoStress600、HAAKE社製）を用いて25℃恒温下で行った。なお、溶媒の蒸発を防止するためにソルベントトラップを用いて測定した。具体的には、コーンプレートと試料台の間に試料を挟みこみ、コーンプレートを一定方向に回転させて試料に段階的にずり速度を加えた。それぞれのずり速度ごとにずり応力を求めて、粘度 = ずり応力 / ずり速度の関係から粘度を算出した。

40

また、これに基づき、増粘ゲル化の状態を以下のように評価した。

ゲル化（100 Pa・s以上のもの）： 増粘（10 Pa・s以上100 Pa・s未満のもの）： × 増粘ゲル化が不十分（10 Pa・s未満のもの）

【0039】

[増粘ゲル状組成物の保存安定性]

保存安定性の確認は、実施例、比較例で調製した増粘ゲル状組成物を直径27.5mm、高さ70mmのサンプル瓶に封入し、25℃に設定した恒温槽中に6か月保存した後、増粘ゲル状組成物の分離状態を目視観察し、下記の基準により保存安定性を評価した。

良好である： 少量分離している： × 悪い

50



## 【 0 0 4 0 】

## [ 実施例 1 ~ 8 ]

( 増粘ゲル状組成物の配合 )

( a ) 成分のレシチンとして、大豆レシチン ( 商品名 「 L - -Phosphatidylcholine (Soy-95%) 」 Avanti Polar Lipids, Inc. 製 )、( b ) 成分の糖類として、D - リボース ( 関東化学 ( 株 ) 製 )、( c ) 成分として、n - デカン ( 関東化学 ( 株 ) 製 0 . 7 7 4 m P a ・ s ( 2 5 ) ) を、表 1 に示す配合組成として、増粘ゲル状組成物を調製した。各配合組成に応じて、実施例 1 ~ 8 とした。

## 【 0 0 4 1 】

( 増粘ゲル状組成物の調製 )

増粘ゲル状組成物の調製は、( a ) 成分：レシチンのメタノール溶液と、( b ) 成分：D - リボースをそれぞれ必要量ボトルに封入し、マグネチックスターラーを用いて攪拌した。完全に ( b ) 成分：D - リボースを溶解させた後、減圧乾燥によりメタノールを完全に蒸発させる。( c ) オイル成分を必要量加えてさらに一晩攪拌し、安定化のためにボトルを 2 5 の恒温槽で数日間静置することによって調製した。なお、以下の実施例 9 ~ 2 7、比較例 1 ~ 5 においても、増粘ゲル状組成物の調製は、これと同じ調製手段によった。

## 【 0 0 4 2 】

実施例 1 ~ 8 は、( a ) 成分：レシチンを 2 ~ 2 5 質量 % として増粘ゲル状組成物を調製したものである。これらのオイルゲル化剤中の D - リボースの割合、即ち ( b ) 成分 / ( ( a ) 成分 + ( b ) 成分 ) は、9 質量 % から 1 7 質量 %、増粘ゲル状組成物中のオイルゲル化剤の割合、即ち ( ( a ) 成分 + ( b ) 成分 ) / ( ( a ) 成分 + ( b ) 成分 + ( c ) 成分 ) は、2 質量 % から 3 0 質量 % である。増粘ゲルの状態は透明であり、いずれもゲル化 ないし であり、保存安定性も 良好であった。実施例 1 のゲルの状態は、増粘であるが、使用上は何ら問題とはならない状態であった。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 3 】

## [ 実施例 9 ~ 1 2 ]

( 増粘ゲル状組成物の配合 )

( a ) 成分のレシチンとして、大豆レシチン ( 商品名 「 L - -Phosphatidylcholine (Soy-95%) 」 Avanti Polar Lipids, Inc. 製 )、( b ) 成分の D - リボース ( 関東化学 ( 株 ) 製 )、( c ) 成分として、シクロヘキサン ( 関東化学 ( 株 ) 製 0 . 8 2 8 m P a ・ s ( 2 5 ) ) を、増粘ゲル状組成物を調製し実施例 9 とした。

次に ( c ) 成分をミリスチン酸イソプロピル ( 和光純薬工業 ( 株 ) 製 4 . 7 4 m P a ・ s ( 2 5 ) ) に変え、増粘ゲル状組成物を調製し実施例 1 0、( c ) 成分をパルミチン酸イソプロピル ( 和光純薬工業 ( 株 ) 製 6 . 0 9 m P a ・ s ( 2 5 ) ) に変え、増粘ゲル状組成物を調製し実施例 1 1、更に ( c ) 成分を流動パラフィン ( 関東化学 ( 株 ) 製 1 4 6 m P a ・ s ( 2 5 ) ) に変え、増粘ゲル状組成物を調製し実施例 1 2 とした。配合組成を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 4 】

実施例 9 ~ 1 2 のオイルゲル化剤中の D - リボースの割合、即ち ( b ) 成分 / ( ( a ) 成分 + ( b ) 成分 ) は 3 質量 % から 2 9 質量 %、増粘ゲル状組成物中のオイルゲル化剤の割合 ( ( a ) 成分 + ( b ) 成分 ) / ( ( a ) 成分 + ( b ) 成分 + ( c ) 成分 ) は 1 0 質量 % から 1 4 質量 % としたものである。増粘ゲルの状態は透明で、いずれもゲル化 であり、保存安定性も 良好ないし であった。実施例 1 2 は、保存安定性 であるが、通常の日安である 3 か月では半透明で安定しており、使用上は何ら問題とはならない状態であった。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 5 】

## [ 実施例 1 3 ~ 2 2 ]

( 増粘ゲル状組成物の配合 )

( a ) 成分のレシチンとして、大豆レシチン ( 商品名 「 L - -hosphatidylcholine (Soy-95

10

20

30

40

50

%)」Avanti Polar Lipids, Inc.製)、(b)成分を2-デオキシ-D-リボース(関東化学(株)製)とし、(c)成分として、n-デカン(関東化学(株)製)を、表1に示す配合組成として、増粘ゲル状組成物を調製した。各配合組成に応じて、実施例13~17とした。

次に(b)成分を2-デオキシ-D-グルコース(関東化学(株)製)に変え表2に示す配合組成として、増粘ゲル状組成物を調製した。各配合組成に応じて、実施例18~22とした。

【0046】

実施例13~17は、(a)成分：レシチンを5から25質量%とし、(b)成分：2-デオキシ-D-リボース、(c)成分：n-デカンをそれぞれ所要量用いて増粘ゲル状組成物を調製したものである。これらのオイルゲル化剤中の2-デオキシ-D-リボースの割合、即ち(b)成分/(a)成分+(b)成分)は11質量%から16質量%、増粘ゲル状組成物中のオイルゲル化剤の割合((a)成分+(b)成分)/(a)成分+(b)成分+(c)成分)は6質量%から30質量%としたものである。増粘ゲルの状態は透明で、いずれもゲル化 ないし であり、保存安定性も 良好であった。実施例13のゲルの状態は、増粘 であるが、使用上は何ら問題とはならない状態であった。評価結果を表1に示す。

【0047】

【表 1】

増粘ゲル状組成物		実施例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
(a)成分 (質量%)	レシチン	2	5	10	10	15	20	20	25	10	10	10	10	5	10	15	20	25
	D-リボース	0.2	0.6	1	1.2	2.4	2	3.2	5.2	4	2.4	2	0.3	0.6	1.4	2.4	3.2	4.8
(b)成分 (質量%)	2-デオキシ-D-リボース																	
	2-デオキシ-D-グルコース																	
(c)成分 (質量%)	D-デカン	97.8	94.4	89	88.8	82.6	78	76.8	69.8	86	87.6		94.4	88.6	82.6	76.8	70.2	
	シクロヘキサン ジステレンイソプロピル ハルミチン酸イソプロピル 流動パラフィン											89.7						
配合組成	増粘ゲル化の状態で	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
評価	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

【0048】

実施例18～22は、(a)成分：レシチンを5から25質量%とし、(b)成分：2-デオキシ-D-グルコース、(c)成分：n-デカンをそれぞれ所要量用いて表2のとおり増粘ゲル状組成物を調製したものある。

これらのオイルゲル化剤中の2-デオキシ-D-グルコースの割合、(b)成分/(a)成分+(b)成分)は11質量%から14質量%、増粘ゲル状組成物中のオイルゲル化剤の割合((a)成分+(b)成分)/(a)成分+(b)成分+(c)成分)は6質量%から29質量%としたものである。増粘ゲルの状態は、いずれもゲル化であり、保存安定性もすべて良好であり、いずれも透明であった。評価結果を表2に示す。

40

【0049】

実施例13～22によれば、(a)レシチンを5、10、15、20、25質量%とし、(b)2-デオキシ-D-リボース、又は(b)2-デオキシ-D-グルコース、(c)成分をn-デカンとしても、増粘ゲルの状態はいずれもゲル化ないし、保存安定性も6ヶ月以上にわたり良好である増粘ゲル状組成物であった。

【0050】

【実施例23～27】

(増粘ゲル状組成物の配合)

50

( a ) 成分：レシチンとして、大豆レシチン(商品名「L- -Phosphatidylcholine (Soy -95%)」Avanti Polar Lipids, Inc.製)、( b ) 成分をD - グルコース(和光純薬工業(株)製)、( c ) 成分として、n - デカン(関東化学(株)製)を、増粘ゲル状組成物を調製し実施例 2 3 とした。

次に、( b ) 成分を2 - デオキシ - D - ガラクトース(東京化成工業(株)製)とし、各配合組成に応じて、実施例 2 4、2 5 とした。

更に、( b ) 成分を6 - デオキシ - D - ガラクトース(東京化成工業(株)製)とし、各配合組成に応じて、実施例 2 6、2 7 とした。表 2 に配合組成を示す。

#### 【 0 0 5 1 】

実施例 2 3 は、( b ) 成分：D - グルコース、( c ) 成分：n - デカンをそれぞれ所要量用いて増粘ゲル状組成物を調製したもの、実施例 2 4、2 5 は、( b ) 成分：2 - デオキシ - D - ガラクトースを用いて増粘ゲル状組成物を調製したもの、実施例 2 6、2 7 は、( b ) 成分：6 - デオキシ - D - ガラクトースをそれぞれ所要量用いて増粘ゲル状組成物を調製したものである。

#### 【 0 0 5 2 】

実施例 2 3 ~ 2 7 での混合割合は、オイルゲル化剤中の糖類の割合( b ) 成分 / ( ( a ) 成分 + ( b ) 成分 ) は7 質量%から1 2 質量%、増粘ゲル状組成物中のオイルゲル化剤の割合( ( a ) 成分 + ( b ) 成分 ) / ( ( a ) 成分 + ( b ) 成分 + ( c ) 成分 ) は6 質量%から1 1 質量%としたもので、増粘ゲルの状態は透明で、いずれもゲル化 ないし、保存安定性も良好であった。なお、実施例 2 4、2 6 のゲルの状態は、増粘 であるが、使用上は何ら問題とはならない状態であった。評価結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 3 】

#### [実施例 2 8 ~ 3 2 ]

( 増粘ゲル状組成物の調製 )

増粘ゲル状組成物の調製は、実施例 4、9、1 0、1 1、1 2 において、( a ) 成分：レシチン、( b ) 成分：D - リボース、( c ) オイル成分をそれぞれ必要量ボトルに封入し、6 0 程度で加熱溶解し、室温まで冷却することによって調製した。その際、レシチンの酸化防止のために窒素雰囲気下で行った。

表 3 に示す配合組成として、増粘ゲル状組成物を調製した。各配合組成に応じて、実施例 2 8 ~ 3 2 とした。

#### 【 0 0 5 4 】

実施例 2 8 ~ 3 2 によれば、( a ) 成分：レシチンを1 0 質量%とし、( b ) 成分：D - リボース、( c ) 成分：n - デカン、シクロヘキサン、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、流動パラフィンをそれぞれ所要量用いて増粘ゲル状組成物を調製したもので、増粘ゲルの状態は、いずれもゲル化、保存安定性も良好であった。実施例 2 9 の増粘ゲルの状態は、増粘 であるが、使用上は何ら問題とはならない状態であった。なお、ゲルの透明性は、調製した増粘ゲル状組成物を直径 2 7 . 5 mm、高さ 7 0 mm のサンプル瓶に封入し、2 5 に設定した恒温槽中に6 か月保存した後、紫外可視分光光度計( V - 5 3 0、日本分光(株)製)を用い、波長 5 5 0 nm で、透過率を測定した。透過率 1 0 0 ~ 9 0 %、8 9 ~ 5 0 %、4 9 % 以下により、透明：1、半透明：2、白濁：3 として評価したものである。評価結果を表 3 に示す。

透明性は、いずれも透明又は白濁であり、増粘ゲル状組成物として用いる用途に応じた透明性を提供できる。

#### 【 0 0 5 5 】

#### [比較例 1 ~ 5 ]

( 増粘ゲル状組成物の配合 )

( a ) 成分：レシチンとして、大豆レシチン(商品名「L- -Phosphatidylcholine (Soy -95%)」Avanti Polar Lipids, Inc.製) 1 0 質量%、( c ) 成分として、n - デカン(関東化学(株)製) 9 0 質量%を配合組成として、増粘ゲル状組成物を調製し比較例 1 とした。( c ) 成分をシクロヘキサン(関東化学(株)製)に変えた以外は比較例 1 と同じにして

、増粘ゲル状組成物を調製し比較例 2 とした。(c) 成分をミリスチン酸イソプロピル(和光純薬工業(株)製)に変えた以外は比較例 1 と同じにして、増粘ゲル状組成物を調製し比較例 3 とした。(c) 成分をパルミチン酸イソプロピル(和光純薬工業(株)製)に変えた以外は比較例 1 と同じにして、増粘ゲル状組成物を調製し比較例 4 とした。又(c) 成分を流動パラフィン(関東化学(株)製)に変えた以外は比較例 1 と同じにして、増粘ゲル状組成物を調製し比較例 5 とした。

【0056】

比較例 1 ~ 5 は、(b) 成分の糖類を用いていないため、増粘ゲルは形成し得ないものであった。配合組成と評価結果を表 2 に示す。これに対して、本発明では、実施例で示すようにオイル成分(c) n - デカンでは、25 で 0.774 mPa・s のところ 250 万倍の増粘度が得られ、シクロヘキサンでは、25 で 0.828 mPa・s のところ 600 万倍の増粘度、ミリスチン酸イソプロピルでは、25 で 4.74 mPa・s のところ 6 万倍の増粘度、パルミチン酸イソプロピルでは、25 で 6.09 mPa・s のところ 4 万倍の増粘度、流動パラフィンでは、25 で 146 mPa・s のところ 7,000 倍の増粘度が簡単に得られた。なお、(b) 成分の糖類と(c) オイル成分とでも、増粘ゲルは形成し得ないものであった。

【0057】

【表 2】

増粘ゲル状組成物		実施例										比較例				
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	1	2	3	4	5
配合組成	(a)成分 (質量%)	5	10	15	20	25	10	5	10	5	10	10	10	10	10	10
	(b)成分 (質量%)	0.6	1.2	2	2.8	4	1	0.6	1.4	0.4	1					
	(c)成分 (質量%)	94.4	88.8	83	77.2	71	89	94.4	88.6	94.6	89	90	90	90	90	90
評価	増粘ゲル化の状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

【表 3】

増粘ゲル状組成物		実施例					
		28	29	30	31	32	
配合組成	(a)成分 (重量%)	レシチン	10	10	10	10	10
	(b)成分 (重量%)	D-リボース 2-デオキシ-D-リボース 2-デオキシ-D-グルコース D-グルコース 2-デオキシ-D-ガラクトース 6-デオキシ-D-ガラクトース	1.2	4	2.4	2	0.3
	(c)成分 (重量%)	n-デカン シクロヘキサン ミリスチン酸イソプロピル パルミチン酸イソプロピル 流動パラフィン	88.8	86	87.6	88	89.7
評価	増粘ゲル化の状態		◎	○	◎	◎	◎
	保存安定性		◎	◎	◎	◎	◎
	透明性		1	3	1	1	1

10

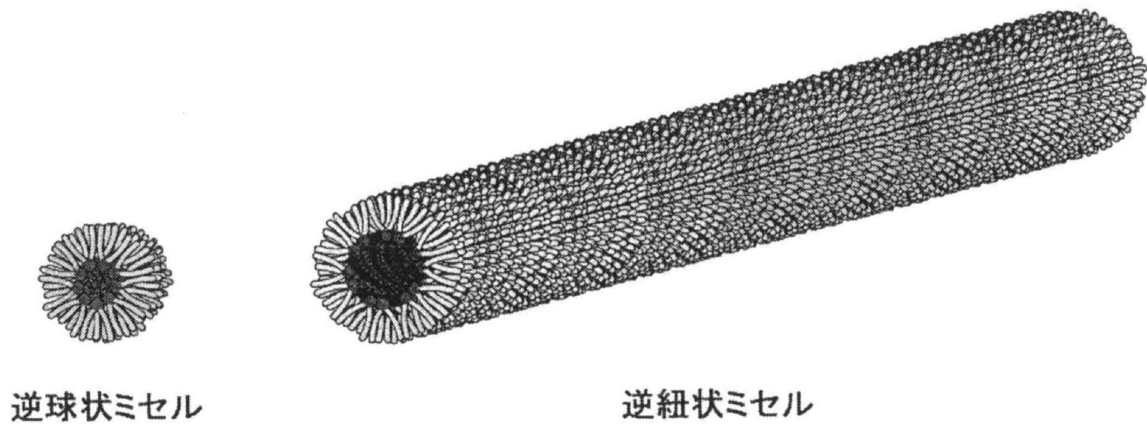
## 【産業上の利用可能性】

【0059】

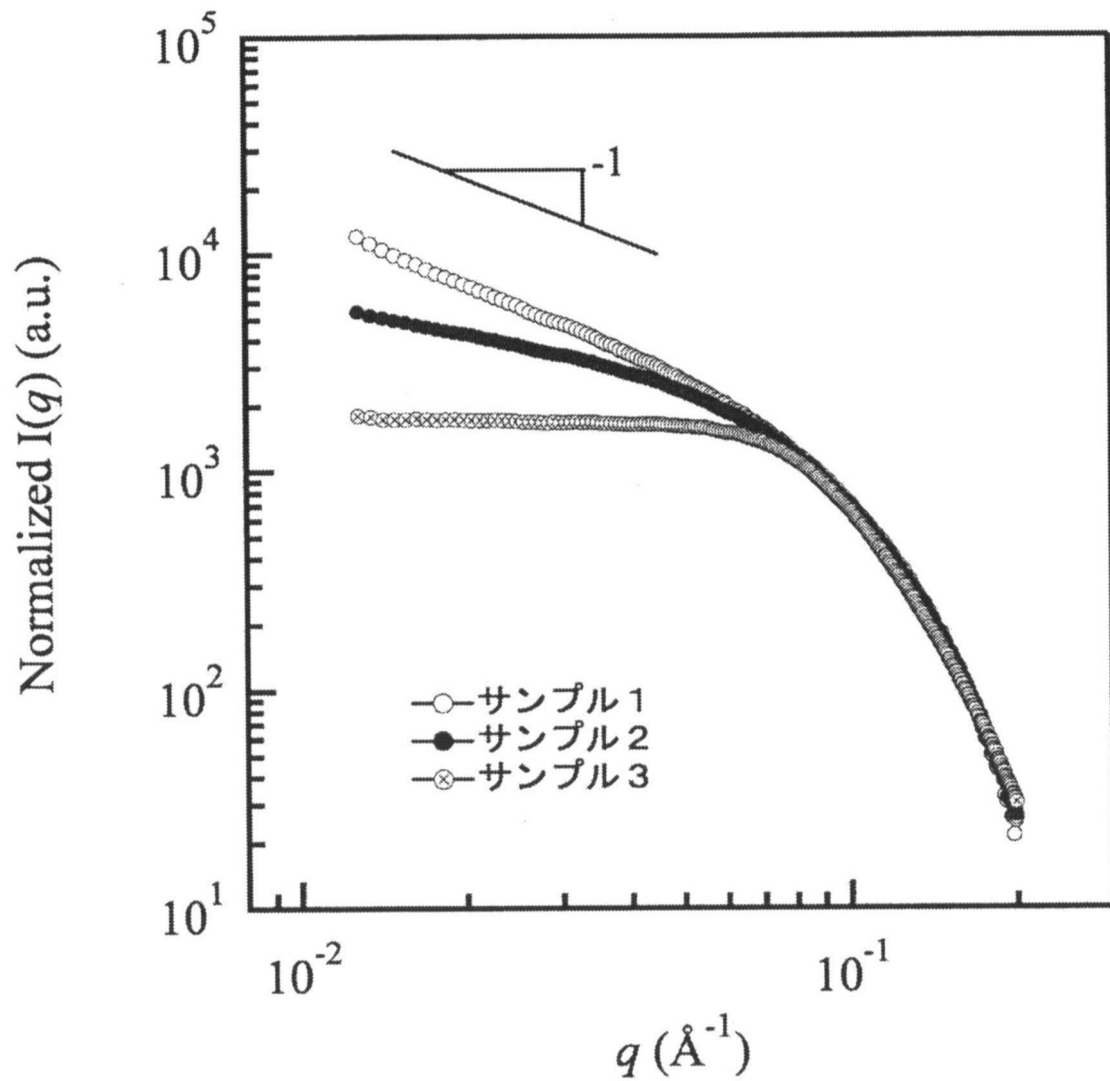
20

本発明によれば、レシチン/糖類/各種オイルの3成分混合系により逆紐状ミセルを形成することのできるオイルゲル化剤が提供できる。逆紐状ミセルが形成された増粘ゲル状組成物は、逆紐状ミセルの内部に親水的な環境を有・BR>オ、水溶性の成分・薬物や酵素などを内包でき、各種化粧品、医薬品、食品等のオイルゲル化剤として広く使用できる。更に、該オイルゲル化剤を用いることにより形成する増粘ゲル組成物は、チキソトロピー性を有し、ハンドリング性がよく、長期安定性もよいものである。

【図1】



【図2】



小角 X 線散乱測定 of 散乱曲線



## フロントページの続き

審査官 中野 孝一

- (56)参考文献 特開昭62-095132(JP,A)  
特開昭62-095131(JP,A)  
特開平04-100535(JP,A)  
特開昭56-070826(JP,A)  
SHCHIPUNOV, Yurii A., The branching of reversed polymer-like micelles of lecithin by sugar-containing surfactants, Journal of Colloid and Interface Science, 1999年, Vol.211, No.1, p.81-88  
LUI SI, P. L., Organogels from water-in-oil microemulsions, Colloid and Polymer Science, 1990年, Vol.268, p.356-374  
TUNG, Shih-Huang, A new reverse wormlike micellar system: mixtures of bile salt and lecithin in organic liquids, J. AM. CHEM. SOC., 2006年, Vol.128, p.5751-5756  
SHCHIPUNOV, Yu. A., Lecithin organogel A micellar system with unique properties, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001年, Vol.183-185, p.541-554

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K3/00、  
C10M101/00-177/00、  
A23D7/00-9/06、  
A23L1/00-1/035、  
A61K8/00-9/72、  
A61K47/00-47/48、  
A61Q1/00-90/00、  
C09D1/00-11/20、  
C09D101/00-201/10