



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C08G 77/395</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 94/05720</p> <p>(43) 国際公開日 1994年3月17日 (17.03.1994)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01279 (22) 国際出願日 1993年9月9日(09. 09. 93)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平4/240689 1992年9月9日(09. 09. 92) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社 (KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 井原 毅 (IHARA, Takeshi)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1-321 Wakayama, (JP) 矢野真司 (YANO, Shinji)[JP/JP] 〒649-62 和歌山県那賀郡岩出町大字中黒446-43 Wakayama, (JP) 喜多克己 (KITA, Katsumi)[JP/JP] 〒598 大阪府泉佐野市長滝1655 Osaka, (JP) 藤倉芳明 (FUJIKURA, Yoshiaki)[JP/JP] 〒320 栃木県宇都宮市山本町271-6 Tochigi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 有賀三幸, 外 (ARUGA, Mitsuyuki et al.) 〒103 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同ビル Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title : ORGANO(POLY)SILOXANE MODIFIED WITH PHOSPHORIC ESTER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p>		
<p>(54) 発明の名称 リン酸エステルで変性されたオルガノ(ポリ)シロキサラン及びその製造方法</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>An organo(poly)siloxane modified with a phosphoric ester (including alkali metal salts thereof) and suitable as an ingredient of cosmetics; and a process for producing the same which comprises reacting an organo(poly)siloxane having a group of the formula HO-R⁴O_q-R⁵-(OR⁶)_r- (wherein R⁴ to R⁶ represent each alkylene) in its molecule with phosphorous oxyhalide and then with an alkali solution. The modified organo(poly)siloxane can stably emulsify silicone oil generally used as the material of cosmetics irrespective of temperature and is excellent in compatibility with polar ingredients and in foaming power. Therefore it is suitable as an ingredient of, for example, skin care product, skin cleaning agent, hair care product and hair cleaning agent.</p>		

(57) 要約

本発明は、リン酸エステル（そのアルカリ金属塩等を含む）で変性された、化粧品配合成分として好適なオルガノ（ポリ）シロキサン。及び、その分子鎖中にHO-(R⁴O)_q-R⁵-(OR⁶)_r-（R⁴～R⁶＝アルキレン基）を有するオルガノ（ポリ）シロキサンとオキシハロゲン化リンとを反応させ、更にアルカリ溶液を反応させることによる、リン酸エステル（そのアルカリ金属塩等を含む）で変性されたオルガノ（ポリ）シロキサンの製造方法である。

このリン酸エステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンは、通常化粧品原料として使用されるシリコンオイルを温度に関係なく安定に乳化することができ、また極性成分との相溶性や起泡力も優れている。このため、皮膚化粧品、皮膚洗浄剤、毛髪化粧品、毛髪洗浄剤などの化粧料の配合成分として好適である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェッコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	FR	フランス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GB	イギリス	ML	マリ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド		

明 細 書

リン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサン及びその製造方法
技術分野

本発明は、化粧品（香料及び化粧品）の配合成分として有用なリン酸エステル変性オルガノ（ポリ）シロキサン、更には当該リン酸エステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンの製造にも適したリン酸エステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンの製造方法に関する。

背景技術

オルガノポリシロキサン（シリコーンオイル）は、べたつき感がなく安全性も高いことから、頭髮の仕上げ剤のほか、各種化粧品の成分として汎用されている。また、最近では、従来の化粧品用途に加え、香料をも含めた化粧品の配合成分としての適用が研究されている。このような用途に対応させるため、オルガノ（ポリ）シロキサンには、相溶性、耐薬品性、水への溶解性及び潤滑性などのより一層の向上が要求されている。

このような要求を満足するべく、さまざまな官能基を導入した変性オルガノポリシロキサン、例えば、アミノ変性、エポキシ変性、カルボン酸変性、メルカプト変性、アルコール変性、ポリエーテル変性、フロオルアルキル変性、アルキル変性、エステル変性及びアルコキシ変性オルガノポリシロキサンが研究、開発されている。

一方、有機ヒドロキシ化合物のリン酸エステル（そのアルカリ金属塩等を含む）が優れた界面活性能を有することが知られており、なかでもモノエステルの界面活性能がジエステルのそれに比べて格段に優れていることが知られている。例えば、長鎖アルキルアルコールのリン酸モノエステルのアルカリ金属塩又はアルカノールアミン塩は、水溶性で、かつその水溶液は起泡力、洗浄力が強いのに対し、リン酸ジエステルのそれらの塩は水に難溶で、起泡力もほとんど示さないばかりか、消泡性さえ示す。

これらの点及び上記した変性オルガノポリシロキサンの両方の性質を生かすものとして、米国特許5,070,171号及び5,093,452号には、115%リン酸、五酸化リン、ポリリン酸を用いて主鎖のシロキサン結合部（両末端を除く）のケイ素原

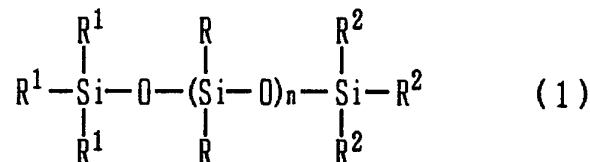
子に低級（炭素数3のもののみ）アルキレン基やポリアルキレンオキシ基を連結基としてリン酸エステル塩を導入したものが開示されている。

しかしながら、上記の如き従来の変性オルガノポリシロキサンは、香粧品の配合成分として十分に満足の行くものではなかった。例えば、ポリエーテル変性オルガノポリシロキサンは、ポリエーテル結合を有する非イオン活性剤の特徴である曇点現象があるため、乳化系における温度安定性が悪く、実用には不向きであるという問題がある。また、米国特許5,070,171号及び5,093,452号において開示されたものは、製造法の欠点からリン酸化率が低く更に活性剤として有用なモノエステル含有量が少ない混合物であり、かつアルキレン基が短鎖のため全体として親水性-疎水性のバランスがくずれ、界面活性が弱いため、やはり香粧品の配合成分としては不十分である。

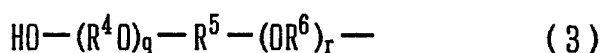
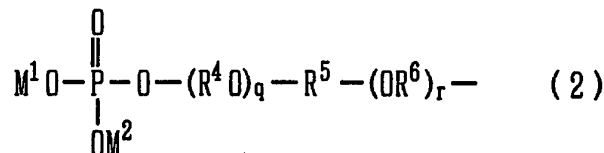
従って本発明の目的は、相溶性、乳化性、起泡力等に優れ、香粧品配合成分として好適な変性オルガノ（ポリ）シロキサンを提供することにある。また、本発明の目的は、当該変性オルガノ（ポリ）シロキサンの製造にも適用できる、変性オルガノ（ポリ）シロキサンの新規な製造方法を提供することにもある。

発明の開示

本発明は、次の一般式（1）

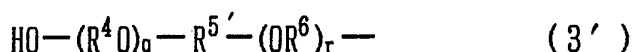
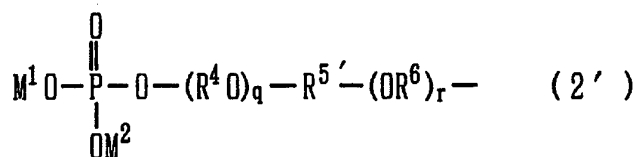


〔式中、Rは同一又は異なって炭素数1～22のアルキル基、アルコキシ基、次式（2）又は（3）



（式中、R⁴及びR⁶は炭素数2～4のアルキレン基を示し、R⁵は炭素数4～50のヒドロキシル基を含んでいてもよい直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、

M¹ 及び M² は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアミン又はアルカノールアミンを示し、q は 0～200 の数を、r は 0 又は 1 の数を示す) で示される基を示し、R¹ 及び R² は次式 (2') 若しくは (3')

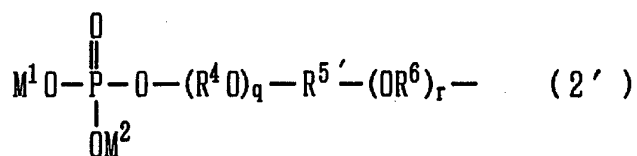


(式中、R⁴ 及び R⁶ は前記と同じものを示し、R^{5'} は炭素数 1～50 のヒドロキシル基を含んでいてもよい直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、q、r、M¹ 及び M² は前記と同じものを示す)

で示される基又は炭素数 1～22 のアルキル若しくはアルコキシ基を示すが、R¹、R² 及び R のうち少なくとも一つは式 (2) 又は (2') で表わされる基を示す。n は 0～1000 の数を示す]

で表わされるリン酸エステルで変性されたオルガノ (ポリ) シロキサンに係るものである。

また、本発明は、分子鎖中のケイ素原子に結合する基として 1 以上の基 HO-(R⁴O)_q-R^{5'}-(OR⁶)_r- (式中、R⁴、R^{5'}、R⁶、q 及び r は前記と同じものを示す) を有するアルコール変性オルガノ (ポリ) シロキサンとオキシハロゲン化リンとを反応させ、次いでリンとハロゲンの結合部を加水分解することを特徴とする、分子鎖中のケイ素原子に結合する基として 1 以上の次式:



(式中、R⁴、R^{5'}、R⁶、M¹、M²、q 及び r は前記と同じものを示す) で示される基を有するオルガノ (ポリ) シロキサンの製造方法に係るものである。

上記のリン酸エステルで変性されたオルガノ (ポリ) シロキサンは、起泡力、乳化性能に優れ、乳化系の温度安定性及び他のイオン成分との相溶性が良好であること、更に、上記の製法は他のリン酸エステル変性オルガノ (ポリ) シロキサ

ンの製造にも適用でき有用である。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られたジメチルポリシロキサンのIRスペクトルである。

図2は、実施例2で得られたジメチルポリシロキサンのIRスペクトルである。

図3は、実施例3で得られたジメチルポリシロキサンのIRスペクトルである。

図4は、実施例4で得られたジメチルポリシロキサンのIRスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

本発明における「オルガノ（ポリ）シロキサン」とは、高分子量のオルガノポリシロキサンから低分子量のオルガノシロキサンまでを含む意味である。また、本発明における「リン酸エステルで変性された」又は「リン酸エステル変性」という場合の「リン酸エステル」とは、そのものに加え、上記したようなリン酸エステルのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルキルアミン塩又はアルカノールアミン塩も含む意味である。

式(1)中の基Rは、炭素数1~22のアルキル基、アルコキシ基、式(2)、式(3)で表わされる基であるが、これらの中でも炭素数1~6のアルキル若しくはアルコキシ基、R⁵が炭素数4~15のアルキレン基である式(2)の基が好ましく、特にメチル基又はR⁵が炭素数6~12のアルキレン基である式(2)の基が好ましい。また、式(1)中のnは0~1000の数であるが、化粧品配合成分として用いる場合は、0~100、特に0~50、更に0~10のものが好ましい。式(2)、式(2')、式(3)又は式(3')中のR⁵又はR^{5'}としては炭素数4~15、特に6~12のものが好ましく、qは0~15、rは0が好ましく、また、式(2)中のM¹及びM²としては、水素原子又はアルカリ金属が特に好ましい。

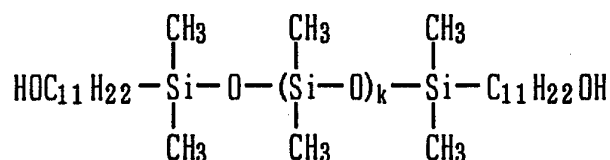
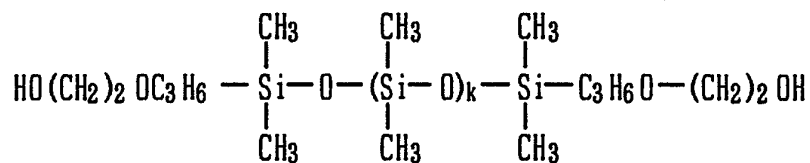
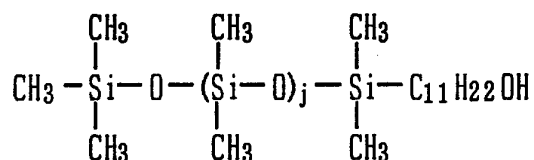
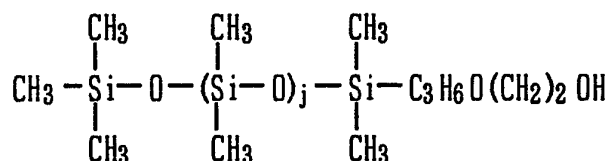
本発明方法に用いるオキシハロゲン化リンとしては、例えばオキシ塩化リン、オキシ臭化リン等が挙げられるが、特にオキシ塩化リンが好ましい。

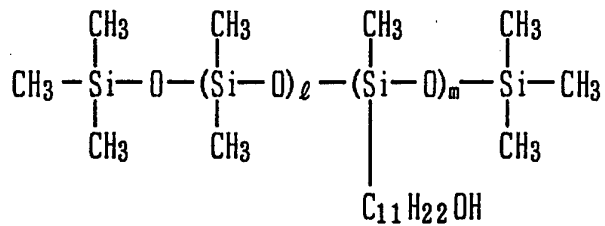
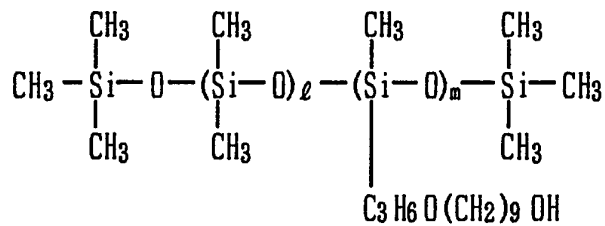
前記式(1)の化合物を包含するリン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサンは、次の如くして製造される。すなわち、分子鎖中のケイ素原子に結合する基として1以上の基(3)又は(3')を有するアルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサンとオキシハロゲン化リンとを反応させ、次いでリンとハ

ロゲンの結合部を加水分解することにより、分子鎖中のケイ素原子に結合する基(2)又は(2')を有するオルガノ(ポリ)シロキサンが製造される。

以下、製造工程ごとに本発明の製造方法を説明する。まず、分子鎖中のケイ素原子に結合する基として1以上の基(3)又は(3')を有するアルコール変性オルガノ(ポリ)シロキサン(以下、「アルコール変性オルガノ(ポリ)シロキサン」という)とオキシハロゲン化リンとを無溶媒又は溶媒中で反応させる。

本発明で用いるアルコール変性オルガノ(ポリ)シロキサンは、分子鎖中のいずれか1以上のケイ素原子に基(3)又は(3')が結合しているものであればよく、その結合部位は制限されない。したがって、一般に特定の置換基の結合部位により側鎖型、両末端型、片末端型及びT構造型などと称されるいずれの構造のものも使用することができる。このようなアルコール変性オルガノ(ポリ)シロキサンとしては、例えば、次式で示される構造のものを挙げるができる。





(式中、j、k、ℓ及びmは0～1000の数を示す)

このようなアルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサンは公知の方法で製造したものを使用することができるが、市販品をそのまま使用することもできる。この市販品としては、例えば、X-22-170、X-22-170A、X-22-170B、X-22-170D、X-22-160AS、KF6001、KF6002、KF6003、X-22-176B、X-22-176D、X-22-4015（以上、信越化学社製）、TSL-9105、TSF4705、TSF4751、XF42-220、XF42-811、XF42-831（以上、東芝シリコン社製）、PS197、PX101（以上、チッソ社製）を挙げることができる。

アルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサンとオキシハロゲン化リンとの反応方法は特に制限されないが、例えば、それぞれを適当な溶媒に溶解させたものを混合し、反応させる方法を適用することができる。

アルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサンを溶解させるために用いる溶媒としては、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、トルエン、ジエチルエーテルなどを挙げることができる。ここで用いる溶媒量は、アルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサン重量に対して10倍量以下が好ましく、3倍量以下が更に好ましい。また、オキシハロゲン化リンを溶解させるために用いる溶媒としては、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、トルエン、エーテルなどを挙げることができる。ここで用いる溶媒量は、オキシハロゲン化リン重量に対して20倍量以下が好まし

く、10倍量以下が更に好ましい。

アルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサンとオキシハロゲン化リンとの混合比は特に制限されないが、アルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサンが有するヒドロキシル基1当量に対して、オキシハロゲン化リンが0.5~2、好ましくは0.9~1.5当量となるように混合することが好ましい。

アルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサンとオキシハロゲン化リンの混合方法は特に制限されないが、例えば、必要に応じて攪拌しながら、オキシハロゲン化リン溶液中にアルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサン溶液を滴下する方法を適用することができる。

この場合の滴下方法は特に制限されず、例えば、全量を一括して若しくは適宜分割して滴下する方法又は少量ずつ滴下する方法を適用することができる。滴下時における反応系の温度は-50~10℃が好ましく、-30~0℃が更に好ましい。反応終了後、必要に応じて前記温度範囲内で1~5時間熟成操作をすることが好ましい。なお、反応系には副生する塩酸を中和するため、第3級アミン、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリンなどを共存させることもできる。

次に、前工程により生じた反応生成物のリンとハロゲンの結合部を加水分解するには、アルカリ溶液を、例えば上記と同様の滴下方法を適用して反応させる。

ここで用いるアルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミンなどの水溶液を挙げることができ、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、アルカリ溶液の濃度は特に制限されず、アルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサン及びオキシハロゲン化リンの濃度を考慮して適宜調節することができる。更に、反応系の温度は、上記と同じ温度範囲に設定保持することが好ましく、反応時間は1~15時間がよい。

このようにして反応を終了させた後、生成したリン酸エステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンを反応系から分別する。なお、得られたリン酸エステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンに対し、必要に応じて更に精製操作を付加することもできる。この精製操作は特に制限されず、例えば、1) 反応液中に、水及び非

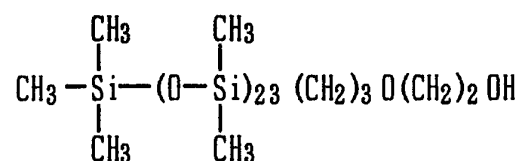
親水性溶媒、例えば、ブタノール、トルエンなど、更に必要に応じてエタノール、2-プロパノールなどの解乳化剤を加えて攪拌し、静置して分層させ、余剰のリン酸塩や副生する無機及び有機塩を含む水層を除去する方法；2) 反応液から溶剤を留去し、得られた残渣を水で洗浄することにより余剰のリン酸塩等を除去するか、又は前記残渣をエタノール、プロパノール、ブタノール、トルエン等の溶剤に溶解させることにより、析出した余剰のリン酸塩等をろ別して除去する方法；3) 生成したリン酸エステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンが有機溶剤に不溶のものの場合には、分別した水層にエタノール、アセトンなどの親水性溶媒を加えて目的物を沈殿させる方法を挙げることができる。

実施例

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

オキシ塩化リン 820 mg をテトラヒドロフラン 3 g に溶解させた溶液を、 -30°C まで冷却した。次に、この溶液に、次式；



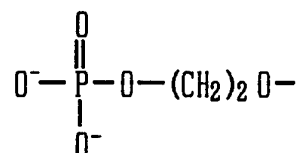
で示される構造の片末端アルコール変性ジメチルポリシロキサン（商品名 X-22-170A、アルコール当量 31；信越化学社製）10 g 及びトリエチルアミン 540 mg をテトラヒドロフラン 10 g に溶解させた溶液を、20 分かけて滴下し、反応させた。その後、反応系の温度を -20°C 以下に保持し、4 時間熟成させた。次に、反応液中に、水酸化ナトリウム 1.0 g をイオン交換水 3 g に溶解させた溶液を 20 分かけて滴下した。その後 0°C で 12 時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に、反応液にイオン交換水 50 g を加えた後、更にジエチルエーテルとエタノール混合溶媒を加え、反応生成物を抽出した。その後、有機溶媒層をイオン交換水で洗浄し、水層を除去した後、溶媒を減圧下で留去して本発明のリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサン 10 g を得た。このリン酸エ

で示される構造の両末端アルコール変性ジメチルポリシロキサン（商品名 X-22-160AS、アルコール当量 112；信越化学社製）50g 及びトリエチルアミン 10g をテトラヒドロフラン 40g に溶解させた溶液を、40分かけて滴下し、反応させた。その後、反応系の温度を -20℃ 以下に保持し、4時間熟成させた。次に、反応液中に、水酸化ナトリウム 20.7g をイオン交換水 40g に溶解させた溶液を 40分かけて滴下した。その後 0℃ で 12時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に、溶媒を留去したのちイオン交換水 300g を加え、不溶分をろ別した。その後、ろ液にエタノール 100ml を加え、生じた固形物をろ別し、本発明のリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサン 52g を得た。このジメチルポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコーンオイルに対し、0~50℃ の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

このものについて NMR 及び IR (KBr 法) による分析を行った。NMR の分析結果は次のとおりであり、図 2 に IR スペクトルを示す。

^{31}P -NMR (CDCl_3) ;

δ (ppm) 8.2



^1H -NMR (D_2O) ;

δ (ppm) 0.1 (broad s, 66H, Si-CH₃)

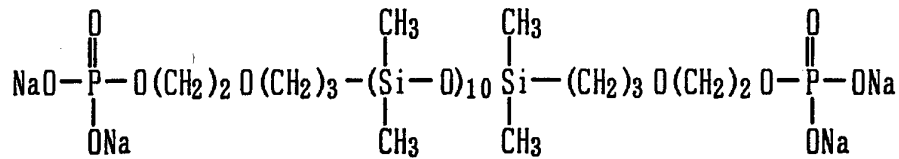
0.52 (m, 4H, -O-Si-CH₂-CH₂-)

1.55 (m, 4H, -O-Si-CH₂-CH₂-CH₂-O-)

3.6 (m, 8H, -CH₂-O-CH₂-)

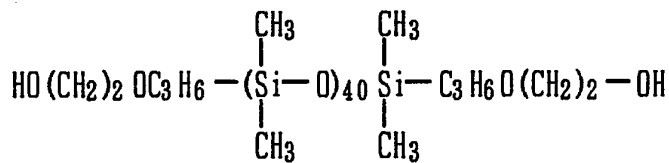
3.8 (m, 4H, -CH₂-O-P-)

これらの分析結果から、リン酸エステル変性ジメチルポリシロキサンの構造は次式で示されるものであると認められる。



実施例 3

オキシ塩化リン 7.8 g をテトラヒドロフラン 10 g に溶解させた溶液を、
-30℃まで冷却した。次に、この溶液に、次式；

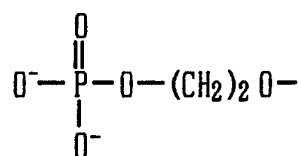


で示される構造の両末端アルコール変性ジメチルポリシロキサン（商品名KF 6002、アルコール当量35；信越化学社製）80g及びトリエチルアミン 5.0gをテトラヒドロフラン30gに溶解させた溶液を、50分かけて滴下し、反応させた。その後、反応系の温度を-20℃以下に保持し、4時間熟成させた。次に、反応液中に、水酸化ナトリウム10.6gをイオン交換水20gに溶解させた溶液を40分かけて滴下した。その後0℃で12時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に、溶媒を留去したのちイオン交換水で洗浄した（300g×3）のち、水を留去して、本発明のリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサン82gを得た。このジメチルポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対し、0～50℃の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

このものについてNMR及びIR（KBr法）による分析を行った。NMRの分析結果は次のとおりであり、図3にIRスペクトルを示す。

^{31}P -NMR ($\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$) ;

δ (ppm) 8.0



$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$) ;

δ (ppm) -0.2 (broad s, 246H, Si-CH₃)

0.35 (m, 4H,

-O-Si-CH₂-CH₂-CH₂-O-)

1.43 (m, 4H, -O-Si-CH₂CH₂CH₂-O-)

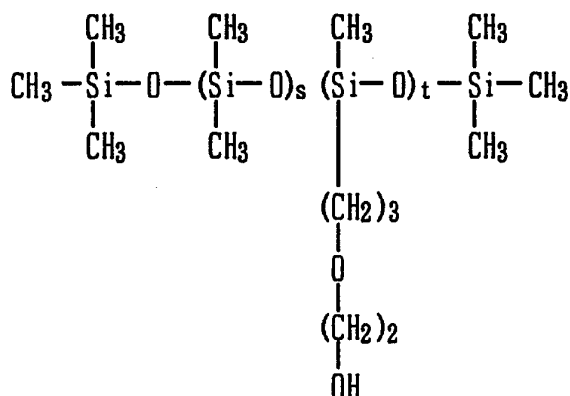
3.28 (m, 4H, -CH₂-O-CH₂CH₂O-P-)

3.44 (m, 4H, -CH₂O-CH₂CH₂O-P-)

3.73 (m, 4H, -CH₂O-P-)

比較例 1

次式 ;



(式中、 $s : t = 26 : 1$ である) で表されるアルコール変性ジメチルポリシロキサン (商品名 X-22-4015 ; 信越化学社製) 100g の溶液に五酸化リン 1.7g を固体の状態少量ずつ添加した。その後、少しずつ昇温して 70℃ にし、その温度を保持したまま 1 時間攪拌した。次に、100℃ まで昇温し、更に 4 時間攪拌を継続した。その後、室温になるまで放置したのち、20% 水酸化ナトリウム溶液を加え、反応液を中性にした。得られた生成物について $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CDCl}_3 + \text{エタノール}$) を測定したところ、2.4 ppm に未反応リン酸に基づくシグナルが、1.4 ppm にリン酸モノエステルに基づくシグナルが、1.0 ppm にリン酸ジエステルに基づくシグナルが、-8.3 ppm にピ

ロリン酸に基づくシグナルがあった。また、生成物を水洗したものについて¹H-NMR (CDC l₃) を測定したところ、リン酸転化率 (リン酸エステル化された-OHの当量数×100/当初の-OHの当量数) は30%以下であった。このジメチルポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対し、0~50℃の範囲内における乳化安定性が悪くまた、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も劣っていた。

比較例2

実施例2と同じ両末端アルコール変性ジメチルポリシロキサン (商品名X-22-160AS) 50gと五酸化リン3.5gを用い、比較例1と同様に処理した。得られた生成物についての³¹P-NMR (CDC l₃) 測定の結果、未反応リン酸:モノエステル:ジエステルのモル比が3:2:1であることを確認した。このジメチルポリシロキサンも比較例1のものと同様に、乳化安定性及び相溶性のいずれもよくなかった。

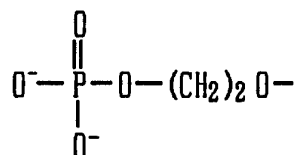
実施例4

オキシ塩化リン5.3gをテトラヒドロフラン10gに溶解させた溶液を、-30℃まで冷却した。次に、この溶液に、比較例1で用いたアルコール変性ジメチルポリシロキサン (商品名X-22-4015) 70g及びトリエチルアミン3.5gをテトラヒドロフラン30gに溶解させた溶液を、30分かけて滴下し、反応させた。その後、反応系の温度を-20℃以下に保持し、4時間熟成させた。次に、反応液中に、水酸化ナトリウム7.0gをイオン交換水15gに溶解させた溶液を30分かけて滴下した。その後0℃で12時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に、溶媒を留去したのちイオン交換水で洗浄した (300g×3) のち、水を留去して、リン酸エステル変性オルガノポリシロキサン69gを得た (リン酸エステル転化率95%以上)。このオルガノポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対し、0~50℃の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

このものについてNMR及びIR (KBr法) による分析を行った。NMRの分析結果は次のとおりであり、図4にIRスペクトルを示す。

^{31}P -NMR ($\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$) ;

δ (ppm) 7.87



^1H -NMR ($\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$) ;

δ (ppm) -0.10 (broad s, 15.5H, Si-CH₃)

0.33 (m, 2H, O-Si-CH₂-CH₂)

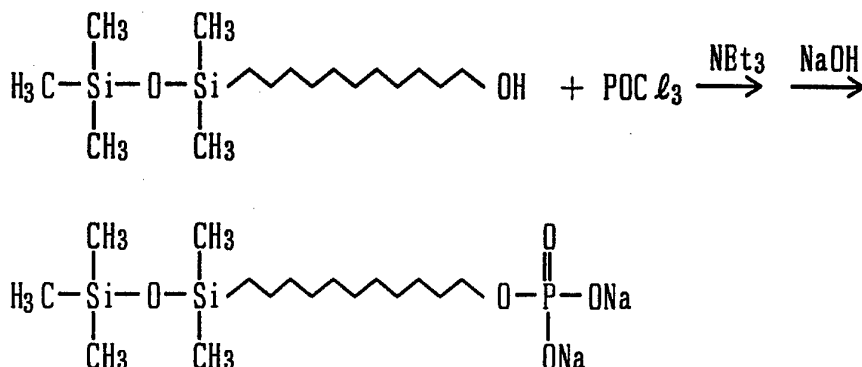
1.46 (m, 2H, O-Si-CH₂CH₂CH₂)

3.27 (m, 2H, -CH₂-O-CH₂CH₂-O-P)

3.35、3.44 (m, 2H, -CH₂OCH₂CH₂O-P)

3.53、3.73 (m, 2H, -CH₂O-P-)

実施例 5



オキシ塩化リン 1.3、2g をテトラヒドロフラン 20g に溶解させた溶液を -30℃ まで冷却した。次に、この溶液に公知の方法 (特開昭62-195389号) により合成した上記式の片末端アルコール変性ジメチルシロキサン 2.8、2g、トリエチルアミン 8.7g をテトラヒドロフラン 30g に溶解させた溶液を 20分 で滴下した。その後、反応温度を -20℃ 以下に保ちながら 4時間熟成させた。次に、反応液中に水酸化ナトリウム 17.5g をイオン交換水 30g に溶解した溶液を 20分 で滴下した。0℃ で 12時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に反応液にイオン交換水 70g、エーテルとエタノールの混合溶媒を加え、反応生成物を抽出した。その後有機層をイオン交換水で洗浄し、水層を除去したのち

溶媒を減圧留去し本発明のリン酸エステル変性ジメチルシロキサン 3.2 g を得た。

このリン酸エステルジメチルシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対して、0～50℃の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

^{31}P -NMR (CDCl₃) ;

δ (ppm) 8.0

^1H -NMR (CDCl₃) ;

δ (ppm) -0.03 (-O-Si(CH₃)₂-CH₂-)

-0.06 ((CH₃)₃Si-O)

0.5 (Si-CH₂)

1.2 (-CH₂-(CH₂)₈-CH₂-CH₂-O-P)

1.6 (-CH₂-CH₂-O-P)

3.8 (-CH₂-O-P)

IR ;

Si-O-Si 1050 cm⁻¹

Si-C 1245 cm⁻¹, 840 cm⁻¹

^{31}P -NMR (CDCl_3) ;

δ (ppm) 7.9

^1H -NMR (CDCl_3) ;

δ (ppm) 0.1 ($\text{Si}-\underline{\text{CH}_3}$)

0.5 ($\text{Si}-\underline{\text{CH}_2}$)

1.3 ($-\text{CH}_2- (\underline{\text{CH}_2})_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$)

1.7 ($-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$)

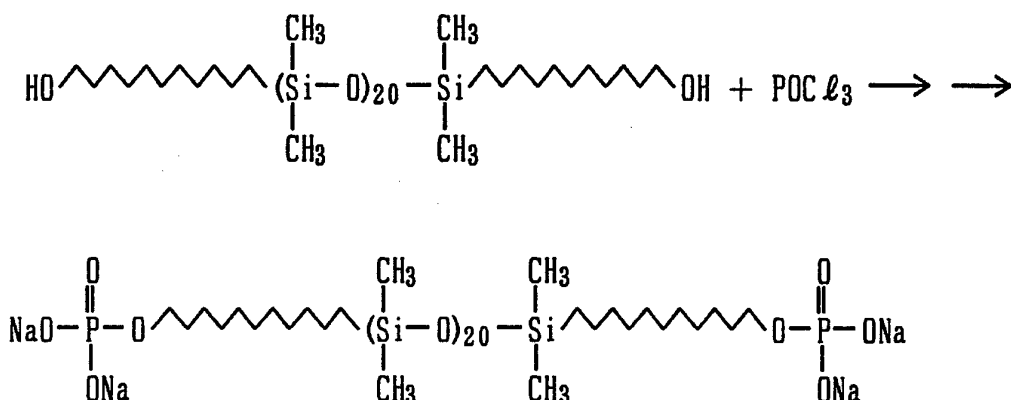
3.9 ($-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-\text{P}$)

IR ;

Si-O-Si 1020 cm^{-1}

Si-C 1260 cm^{-1} , 800 cm^{-1}

実施例 7



オキシ塩化リン6.5gをテトラヒドロフラン20gに溶解させた溶液を-30℃まで冷却した。次に、この溶液に公知の方法(特開昭62-195389号)により合成した上記式の両末端アルコール変性ジメチルポリシロキサン40.0g、トリエチルアミン4.3gをテトラヒドロフラン40gに溶解させた溶液を30分で滴下した。その後、反応温度を-20℃以下に保ちながら4時間熟成させた。次に、反応液中に水酸化ナトリウム8.5gをイオン交換水10gに溶解した溶液を20分で滴下した。0℃で12時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に反応液にイオン交換水100g、エーテルとエタノールの混合溶媒を加え、反応生成物を抽出した。その後有機層をイオン交換水で洗浄し、水層を除去したのち溶媒を減圧留去し本発明のリン酸エステル変性ジメチルポリシロ

キサン 4.1 g を得た。

このリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対して、0～50℃の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

^{31}P -NMR (CDC ℓ_3) ;

δ (ppm) 7.9

^1H -NMR (CDC ℓ_3) ;

δ (ppm) 0.1 (Si-CH₃)

0.5 (Si-CH₂)

1.2 (-CH₂- (CH₂)₈-CH₂-CH₂-O-P)

1.6 (-CH₂-CH₂-O-P)

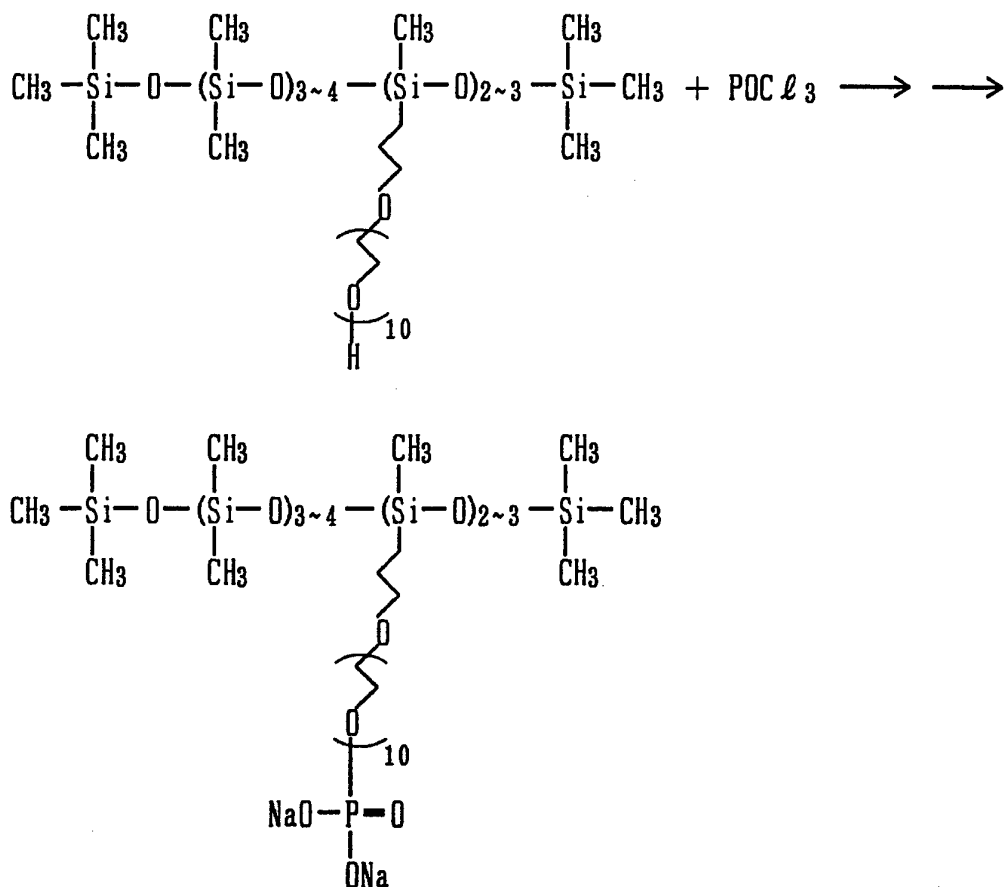
3.8 (-CH₂-O-P)

IR ;

Si-O-Si 1020 cm^{-1}

Si-C 1260 cm^{-1} , 800 cm^{-1}

実施例 8



オキシ塩化リン 11.0 g をテトラヒドロフラン 20 g に溶解させた溶液を -30°C まで冷却した。次に、この溶液に上記式のアルコール（ポリエーテル）変性ジメチルポリシロキサン（KF-355A, 信越化学（株）製）50.0 g、トリエチルアミン 7.3 g をテトラヒドロフラン 25 g に溶解させた溶液を 30 分で滴下した。その後、反応温度を -20°C 以下に保ちながら 4 時間熟成させた。次に、反応液中に水酸化ナトリウム 14.7 g をイオン交換水 20 g に溶解した溶液を 20 分で滴下した。 0°C で 5 時間攪拌を継続し、反応を終了させた。テトラヒドロフラン層を分取し、溶媒を減圧留去した後、さらにエタノールを加え不溶分を濾別した。その後エタノールを減圧留去し本発明のリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサン 57 g を得た。

このリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対して、 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相

た溶液を30分で滴下した。その後、反応温度を -20°C 以下に保ちながら4時間熟成させた。次に、反応液中に水酸化ナトリウム15.1gをイオン交換水20gに溶解した溶液を20分で滴下した。 0°C で12時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に反応液にイオン交換水100g、エーテルとエタノールの混合溶媒を加え、反応生成物を抽出した。その後有機層をイオン交換水で洗浄し、水層を除去したのち溶媒を減圧留去し本発明のリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサン52gを得た。

このリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対して、 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) ;

δ (ppm) 7.9

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ;

δ (ppm) 0.1 (Si-CH_3)

0.5 (Si-CH_2)

1.2 ($-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O-P}$)

1.6 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O-P}$)

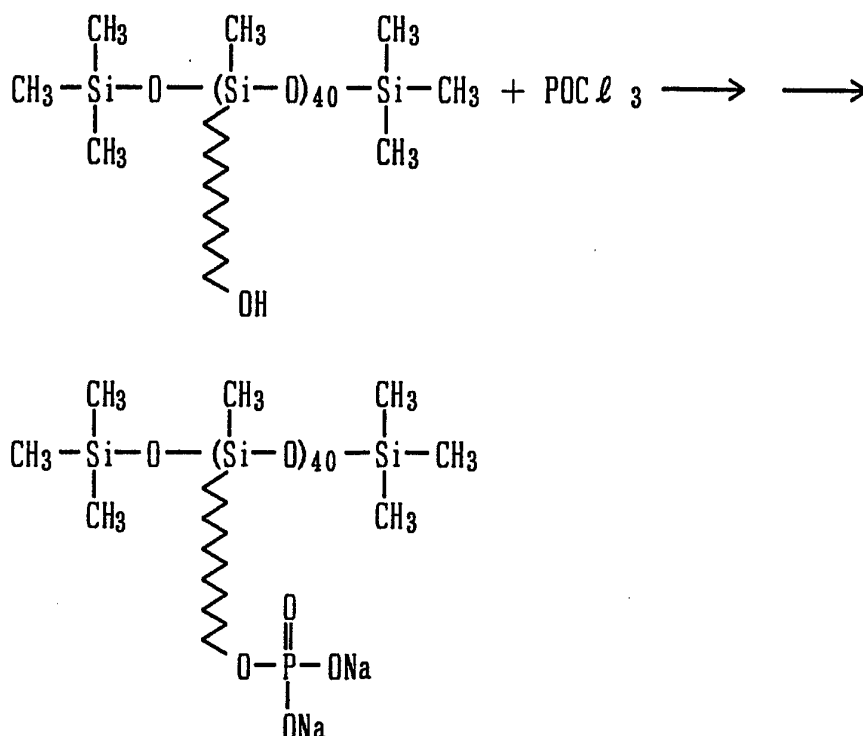
3.8 ($-\text{CH}_2-\text{O-P}$)

IR ;

Si-O-Si 1020 cm^{-1}

Si-C $1260\text{ cm}^{-1}, 800\text{ cm}^{-1}$

実施例 10



オキシ塩化リン23.7gをテトラヒドロフラン30gに溶解させた溶液を-30℃まで冷却した。次に、この溶液に公知の方法(特開昭62-195389号)により合成した上記式の両末端アルコール変性ジメチルポリシロキサン30.0g、トリエチルアミン15.6gをテトラヒドロフラン40gに溶解させた溶液を30分で滴下した。その後、反応温度を-20℃以下に保ちながら4時間熟成させた。次に、反応液中に水酸化ナトリウム30.9gをイオン交換水40gに溶解した溶液を20分で滴下した。0℃で12時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に反応液にイオン交換水100g、エーテルとエタノールの混合溶媒を加え、反応生成物を抽出した。その後有機層をイオン交換水で洗浄し、水層を除去したのち溶媒を減圧留去し本発明のリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサン42gを得た。

このリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対して、0~50℃の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

^{31}P -NMR (CDCl₃) ;

δ (ppm) 8. 0

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ;

δ (ppm) 0. 1 (Si-CH_3)

0. 5 (Si-CH_2)

1. 2 ($-\text{CH}_2- (\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O-P}$)

1. 6 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O-P}$)

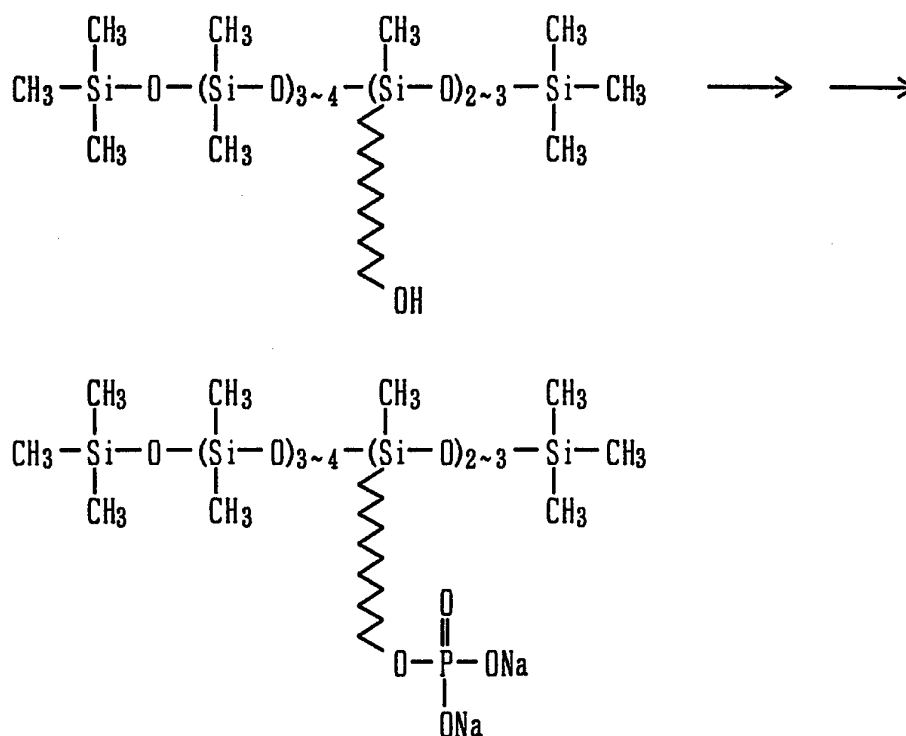
3. 8 ($-\text{CH}_2-\text{O-P}$)

IR ;

Si-O-Si 1020 cm^{-1}

Si-C 1260 cm^{-1} , 800 cm^{-1}

実施例 1 1



オキシ塩化リン 20. 1 g をテトラヒドロフラン 30 g に溶解させた溶液を -30°C まで冷却した。次に、この溶液に公知の方法 (特開昭62-195389号) により合成した上記式の両末端アルコール変性ジメチルポリシロキサン 50. 0 g、トリエチルアミン 13. 2 g をテトラヒドロフラン 40 g に溶解させた溶液を 30 分で滴下した。その後、反応温度を -20°C 以下に保ちながら 4

オキシ塩化リン13.2gをテトラヒドロフラン20gに溶解させた溶液を-30℃まで冷却した。次に、この溶液に公知の方法(特開昭62-195389号)により合成した上記式の片末端アルコール変性ジメチルシロキサン30.0g、トリエチルアミン8.7gをテトラヒドロフラン30gに溶解させた溶液を20分で滴下した。その後、反応温度を-20℃以下に保ちながら4時間熟成させた。次に、反応液中に水酸化ナトリウム17.5gをイオン交換水30gに溶解した溶液を20分で滴下した。0℃で12時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に反応液にイオン交換水70g、エーテルとエタノールの混合溶媒を加え、反応生成物を抽出した。その後有機層をイオン交換水で洗浄し、水層を除去したのち溶媒を減圧留去し本発明のリン酸エステル変性ジメチルシロキサン32gを得た。

このリン酸エステル変性ジメチルシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対して、0~50℃の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) ;

δ (ppm) 7.9

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ;

δ (ppm) 0.03 ($-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$)

0.06 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}$)

0.5 ($\text{Si}-\text{CH}_2$)

1.2 ($-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$)

1.5 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$),

($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$)

3.3 ($-\text{O}-\text{CH}_2$)

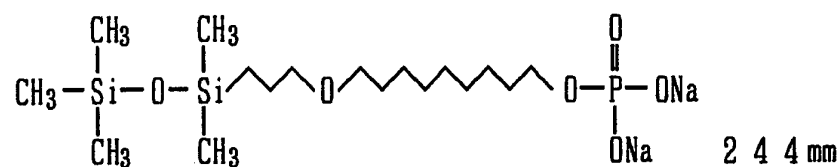
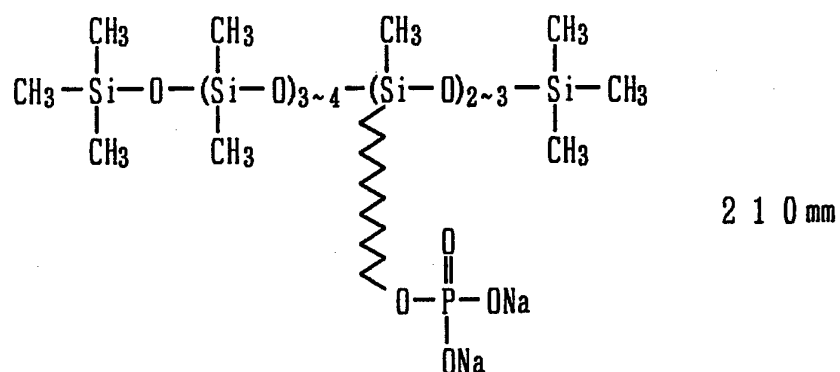
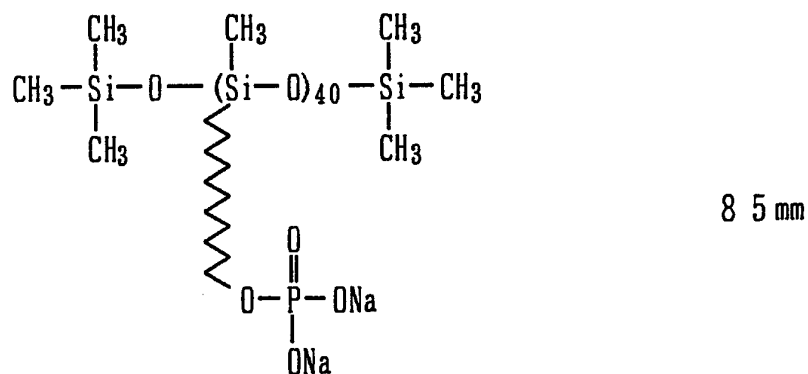
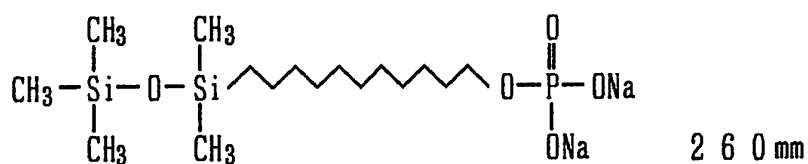
3.9 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$)

IR ;

Si-O-Si 1050 cm^{-1}

Si-C 1245 cm^{-1} , 840 cm^{-1}

試験例1



上記より長鎖アルキル基を導入すること、またシリコン鎖 (n) が10より小さいものがより起泡力が増大することが明らかになった。更に比較例の2つは、前記式 (2) の基に入らず、起泡性が悪いことがわかる。

サン 51 g を得た。

このリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対して、0～50℃の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

^{31}P -NMR (CDCl₃) ;

δ (ppm) 8.0

^1H -NMR (CDCl₃) ;

δ (ppm) 0.0 (CH₃-Si-O)

0.4 (Si-CH₂)

1.2 (-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-CH₂-O-P)

1.5 (O-CH₂-CH₂) , (-CH₂-CH₂-O-P)

3.4 (-O-CH₂)

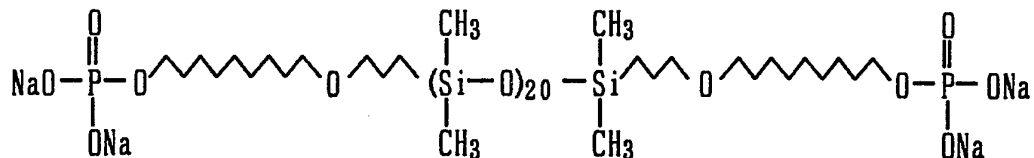
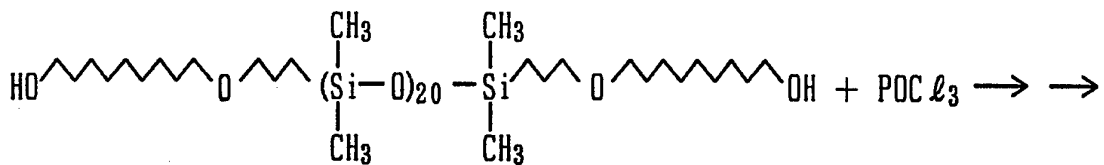
4.0 (-CH₂-O-P)

IR ;

Si-O-Si 1020 cm⁻¹

Si-C 1265 cm⁻¹, 800 cm⁻¹

実施例 14



オキシ塩化リン 7.9 g をテトラヒドロフラン 15 g に溶解させた溶液を -30℃まで冷却した。次に、この溶液に公知の方法 (特開昭62-195389号) により合成した上記式の両末端アルコール変性ジメチルポリシロキサン 50.0 g、トリエチルアミン 5.2 g をテトラヒドロフラン 40 g に溶解させ

た溶液を20分で滴下した。その後、反応温度を -20°C 以下に保ちながら4時間熟成させた。次に、反応液中に水酸化ナトリウム10.3gをイオン交換水20gに溶解した溶液を20分で滴下した。 0°C で12時間攪拌を継続し、反応を終了させた。次に反応液にイオン交換水70g、エーテルとエタノールの混合溶媒を加え、反応生成物を抽出した。その後有機層をイオン交換水で洗浄し、水層を除去したのち溶媒を減圧留去し本発明のリン酸エステル変性ジメチポリシロキサン52gを得た。

このリン酸エステル変性ジメチルポリシロキサンは、通常化粧品成分として使用されるシリコンオイルに対して、 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲内において温度に関係なく安定した乳化力を示した。また、水、低級アルコール等の極性溶媒などとの相溶性も優れていた。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) ;

δ (ppm) 8.0

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ;

δ (ppm) -0.1 ($\text{CH}_3\text{-Si-O}$)

0.4 (Si-CH_2)

1.2 ($-\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-P}$)

1.5 ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$) , ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-P}$)

3.3 ($-\text{O-CH}_2$)

4.0 ($-\text{CH}_2\text{-O-P}$)

IR ;

Si-O-Si 1020 cm^{-1}

Si-C 1260 cm^{-1} , 800 cm^{-1}

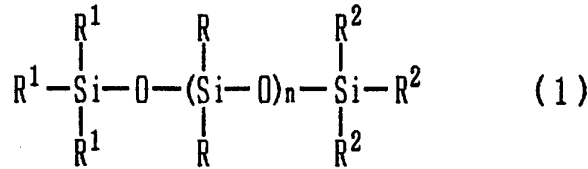
産業上の利用分野

本発明のリン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサンは、通常化粧品原料として使用されるシリコンオイルを温度に関係なく安定に乳化することができ、また極性成分との相溶性、起泡力も優れている。このため、本発明のリン酸エステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンは、皮膚化粧品、皮膚洗浄剤、毛髪化粧品、毛髪洗浄剤などの化粧品の配合成分として好適である。また、本発

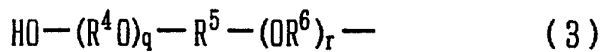
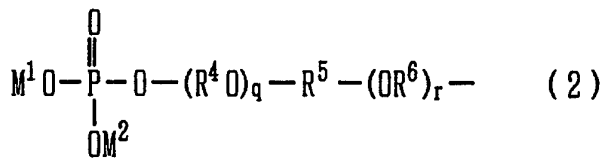
明の製造方法によれば、オルガノ（ポリ）シロキサンの所望の部位のケイ素原子にリン酸エステル又はその塩を容易に導入し、リン酸エステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンを得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 次の一般式 (1)

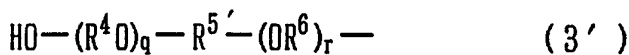
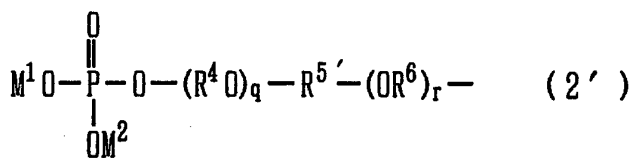


〔式中、Rは同一又は異なって炭素数1～22のアルキル基、アルコキシ基、次式(2)又は(3)



(式中、R⁴及びR⁶は炭素数2～4のアルキレン基を示し、R⁵は炭素数4～50のヒドロキシル基を含んでいてもよい直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、M¹及びM²は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアミン又はアルカノールアミンを示し、qは0～200の数を、rは0又は1の数を示す)

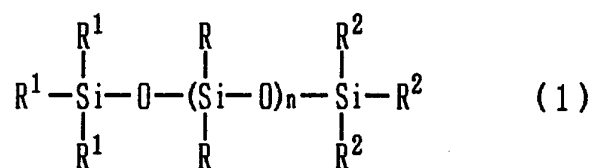
で示される基を示し、R¹及びR²は次式(2')若しくは(3')



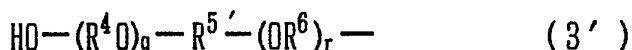
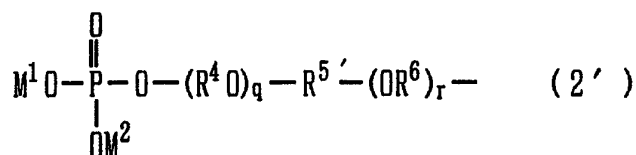
(式中、R⁴及びR⁶は前記と同じものを示し、R^{5'}は炭素数1～50のヒドロキシル基を含んでいてもよい直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、q、r、M¹及びM²は前記と同じものを示す)

で示される基又は炭素数1～22のアルキル若しくはアルコキシ基を示すが、R¹、R²及びRのうち少なくとも一つは式(2)又は(2')で表わされる基を示す。nは0～1000の数を示す]

- で表わされるリン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサン。
2. 式（2）、式（2'）、式（3）又は式（3'）で表わされる基において R^5 又は $R^{5'}$ が炭素数4～15のアルキレン基である請求項1記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサン。
 3. 式（2）、式（2'）、式（3）又は式（3'）で表わされる基において、 R^5 又は $R^{5'}$ が炭素数6～12のアルキレン基である請求項1記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサン。
 4. 式（2）、式（2'）、式（3）又は式（3'）で表わされる基において、 q が0～15で、 r が0である請求項1記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサン。
 5. 一般式（1）中、 R が炭素数1～6のアルキル基又はアルコキシ基である請求項1記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサン。
 6. 一般式（1）中の R の一方がメチル基であり、他方の R が式（2）又は（3）である場合、式（2）又は（3）で表わされる基における R^5 が炭素数6～12のアルキレン基である請求項1記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサン。
 7. 一般式（1）中、 n が0～100の数である請求項1記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ（ポリ）シロキサン。
 8. 次の一般式（1）



〔式中、 R は同一又は異なって炭素数1～22のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 R^1 及び R^2 は次式（2'）若しくは（3'）



(式中、 R^4 及び R^6 は炭素数 2～4 のアルキレン基を示し、 $R^{5'}$ は炭素数 1～50 のヒドロキシル基を含んでいてもよい直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 M^1 及び M^2 は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアミン又はアルカノールアミンを示し、 q は 0～200 の数を、 r は 0 又は 1 の数を示す)

で示される基又は炭素数 1～22 のアルキル若しくはアルコキシ基を示すが、 R^1 及び R^2 のうち少なくとも一つは式 (2') で表わされる基を示す。 n は 0～1000 の数を示す]

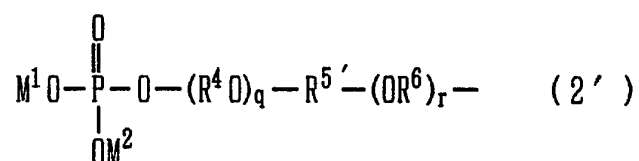
で表わされるリン酸エステルで変性されたオルガノ (ポリ) シロキサン。

9. 式 (2') 又は式 (3') で表わされる基において、 $R^{5'}$ が炭素数 4～15 のアルキレン基である請求項 8 記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ (ポリ) シロキサン。
10. 式 (2') 又は式 (3') で表わされる基において、 $R^{5'}$ が炭素数 6～12 のアルキレン基である請求項 8 記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ (ポリ) シロキサン。
11. 式 (2') 又は式 (3') で表わされる基において、 q が 0～15 で、 r が 0 である請求項 8 記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ (ポリ) シロキサン。
12. 一般式 (1) 中、 R が炭素数 1～6 のアルキル基又はアルコキシ基である請求項 8 記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ (ポリ) シロキサン。
13. 一般式 (1) 中の R がメチル基であり、式 (2') 又は (3') で表わされる基において $R^{5'}$ が炭素数 6～12 のアルキレン基である請求項 8 記載のリン酸エステルで変性されたオルガノ (ポリ) シロキサン。
14. 一般式 (1) 中、 n が 0～100 の数である請求項 8 記載のリン酸エステル

で変性されたオルガノ（ポリ）シロキサン。

15. 分子鎖中のケイ素原子に結合する基として1以上の基

$\text{HO}-(\text{R}^4\text{O})_q-\text{R}^{5'}-(\text{OR}^6)_r-$ (式中、 R^4 及び R^6 は炭素数 2~4 のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{5'}$ は炭素数 1~50 のヒドロキシル基を含んでいてもよい直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 q は 0~200 の数を、 r は 0 又は 1 の数を示す) を有するアルコール変性オルガノ（ポリ）シロキサンとオキシハロゲン化リンとを反応させ、次いでリンとハロゲンの結合部を加水分解することを特徴とする、分子鎖中のケイ素原子に結合する基として1以上の次式：



(式中、 R^4 、 $\text{R}^{5'}$ 、 R^6 、 q 及び r は前記と同じものを示し、 M^1 及び M^2 は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、アルキルアミン又はアルカノールアミンを示す)

で示される基を有するオルガノ（ポリ）シロキサンの製造方法。

16. オキシハロゲン化リンがオキシ塩化リンである請求項 15 記載のオルガノ（ポリ）シロキサンの製造方法。

図 1

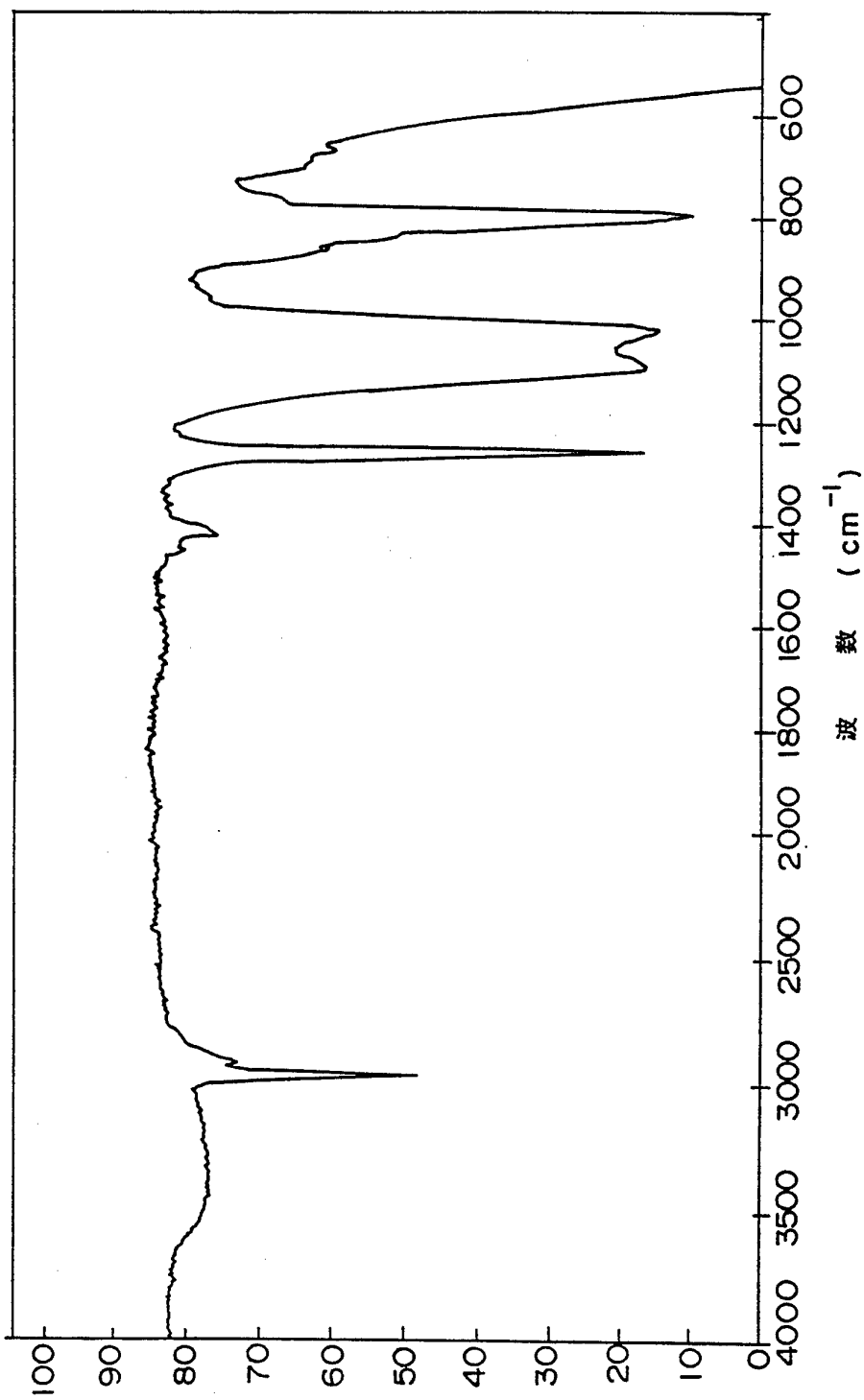


図 2

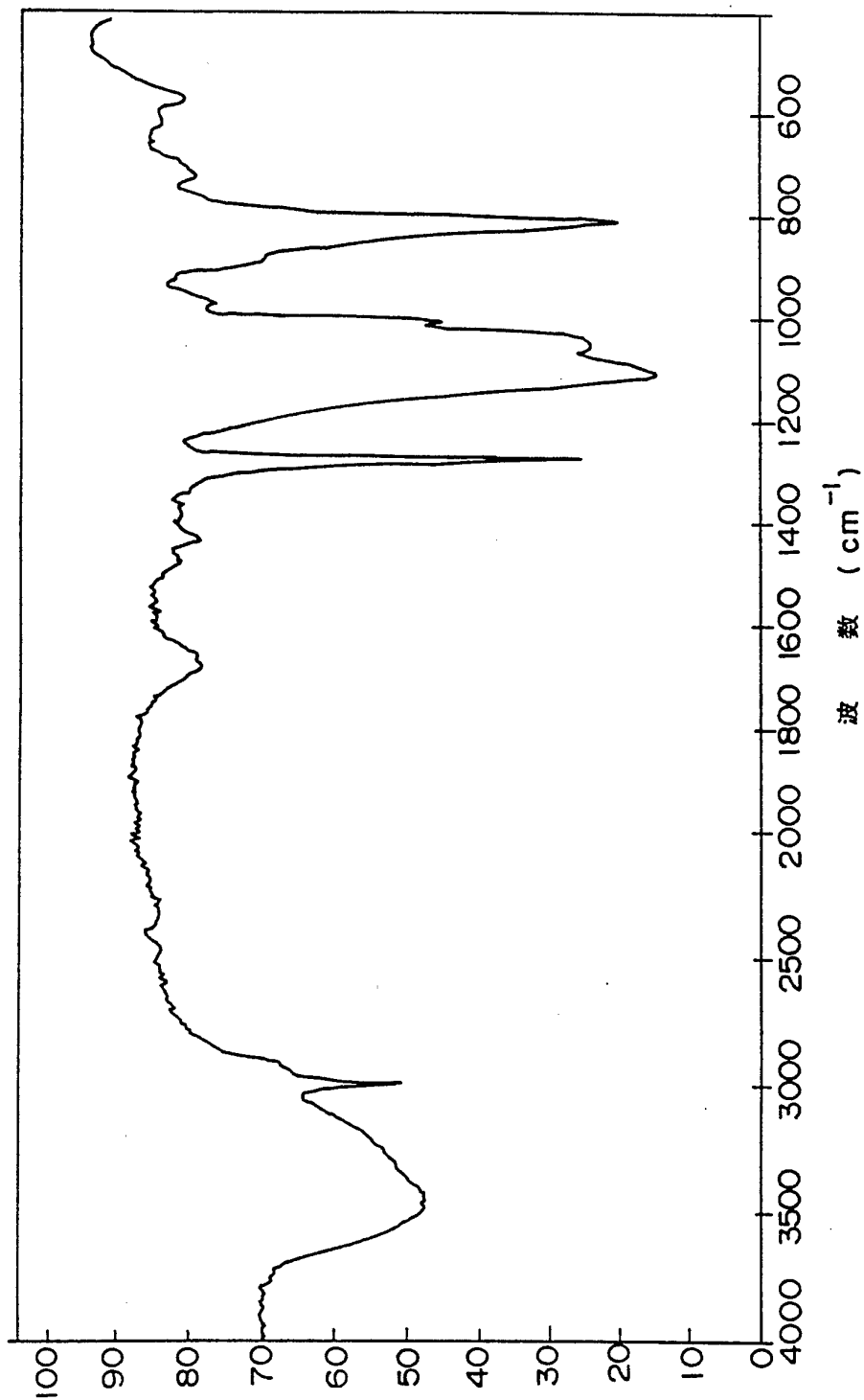


図 3

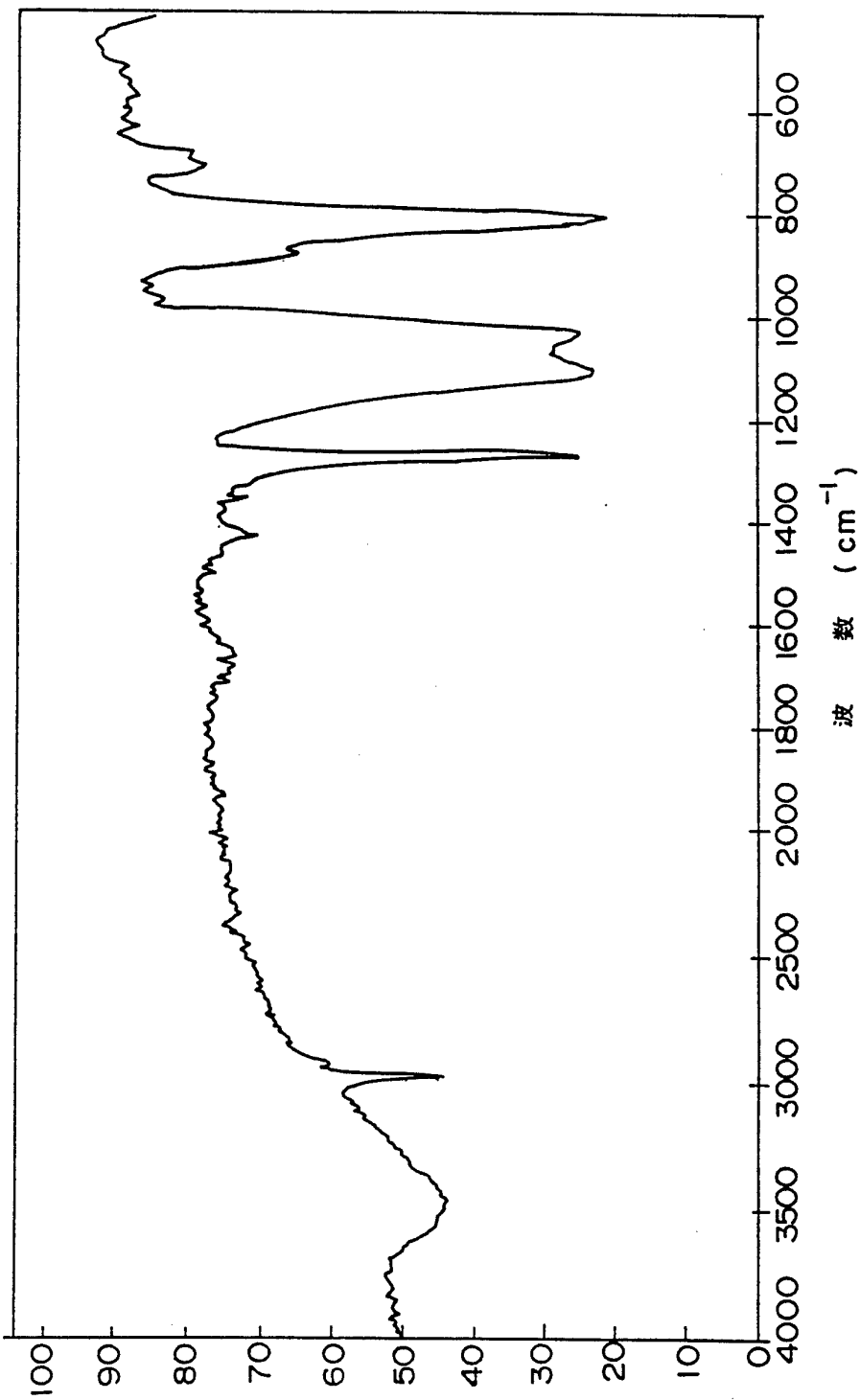
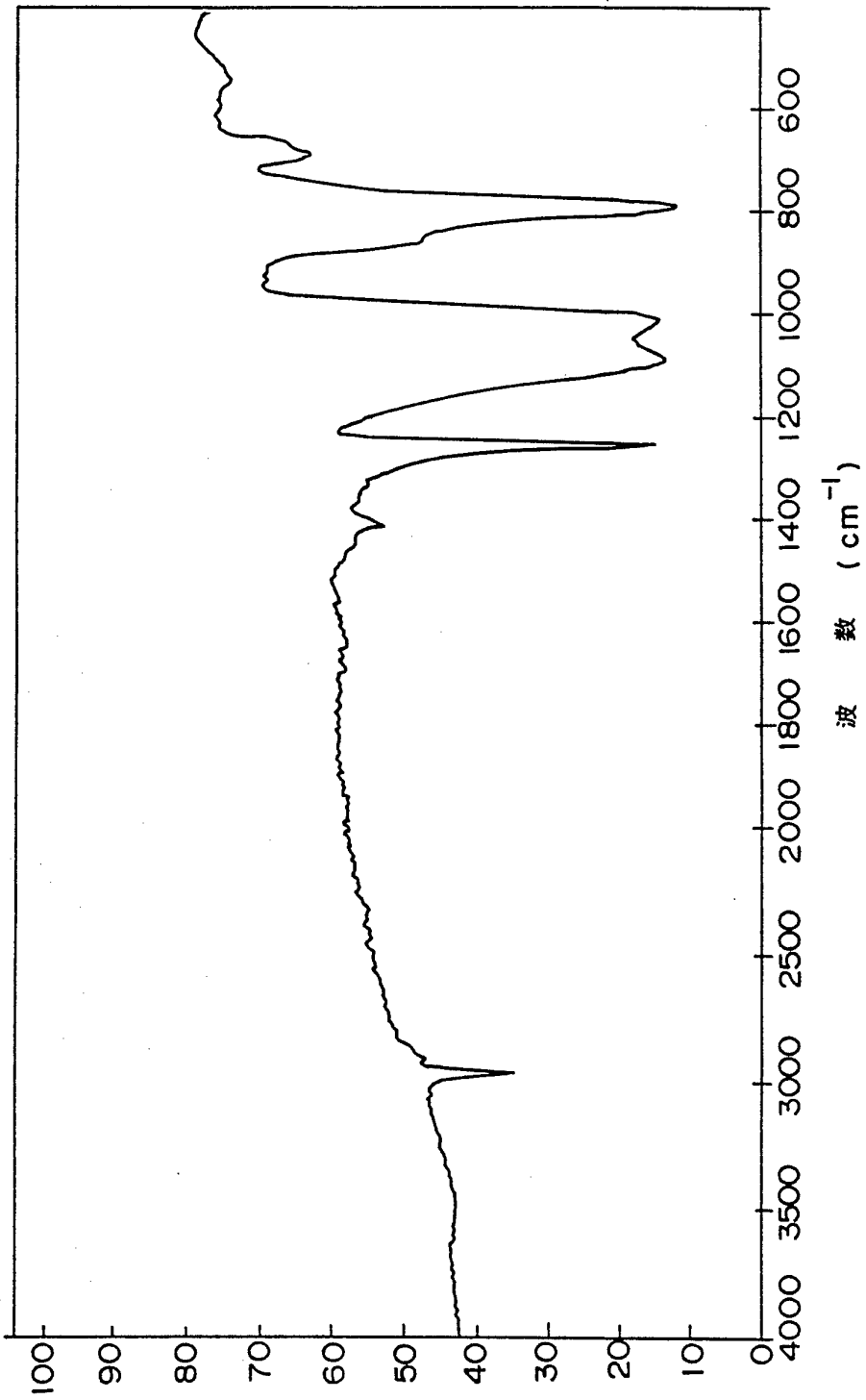


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁵ C08G77/395		
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)		
Int. Cl ⁵ C08G77/00-62, A61K7/00-50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 4-173748 (Sagami Chemical Research Center), June 22, 1992 (22. 06. 92), Claim (Family: none)	1-16
A	JP, A, 63-23976 (Toray Silicone Co., Ltd.), February 1, 1988 (01. 02. 88), Claim (Family: none)	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
September 29, 1993 (29. 09. 93)		October 19, 1993 (19. 10. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C08G77/395		
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 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C08G77/00-62, A61K7/00-50		
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		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 4-173748 (財団法人 相模中央化学研究所) 22. 6月. 1992 (22. 06. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP, A, 63-23976 (トーレ・シリコン株式会社) 1. 2月. 1988 (01. 02. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
29. 09. 93	19.10.93	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 保 倉 行 雄	4 J 8 3 1 9
	電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 5 7