

(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 1 月 9 日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/007366 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/48 (2006.01) A61K 8/87 (2006.01) 中央区修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068501 (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, 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, 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.
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 5 日(05.07.2013)
- (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 2012-152948 2012 年 7 月 6 日(06.07.2012) JP
- (71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 小澤 仁(OZAWA, Hitoshi); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友精化株式会社内 Osaka (JP). 増田 剛(MASUDA, Tsuyoshi); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 西川 佑亮(NISHIKAWA, Yusuke); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MODIFIED POLYALKYLENE OXIDE

(54) 発明の名称: ポリアルキレンオキシド変性物

(57) Abstract: A modified polyalkylene oxide which is obtained by reacting a polyalkylene oxide compound (A), a polyether monoalcohol (B) and a diisocyanate compound (C). The compound (A) is a polyethylene oxide represented by formula (II). $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (II) (In formula (II), n represents an integer of 130-680.) The compound (B) is a polyether monoalcohol which has a structure wherein one end of a random copolymer of ethylene oxide and propylene oxide is an OH group and the other end is a linear alkyl group having 15-24 carbon atoms, and wherein if a is the mole number of added ethylene oxide and b is the mole number of added propylene oxide, (a/b) is 1-2. The compound (C) is at least one diisocyanate compound that is selected from the group consisting of compounds represented by formula (IV). $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (IV) (In formula (IV), R^2 represents a methyl diphenylene group, a hexamethylene group, a methyl dicyclohexylene group, a 3-methyl-3, 5, 5-trimethyl cyclohexylene group, a dimethyl phenylene group or a tolylene group.)

(57) 要約: ポリアルキレンオキシド化合物 (A)、ポリエーテルモノアルコール (B)、およびジイソシアネート化合物 (C) を反応させて得られるポリアルキレンオキシド変性物であって、(A) が、式 (I I): $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (I I) (式中、n は 130~680 の整数を示す) で表されるポリエチレンオキシドであり、(B) が、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダム共重合体の、一端が OH 基であり、もう一端が炭素数 15~24 の直鎖のアルキル基である構造を有し、かつ、当該エチレンオキシドの付加モル数を a、プロピレンオキシドの付加モル数を b とするとき、(a/b) が 1~2 である、ポリエーテルモノアルコールであり、(C) が、式 (I V): $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (I V) (式中、 R^2 はメチルジフェニレン基、ヘキサメチレン基、メチルジシクロヘキシレン基、3-メチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシレン基、ジメチルフェニレン基またはトリレン基を示す) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種のジイソシアネート化合物である、ポリアルキレンオキシド変性物。

WO 2014/007366 A1

明 細 書

発明の名称： ポリアルキレンオキシド変性物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアルキレンオキシド変性物に関する。

背景技術

[0002] 近年、特に化粧品等の増粘剤として、従来のポリアクリル酸系の増粘剤に代わって、非イオン性で疎水性基の凝集によって増粘するタイプのポリウレタン系増粘剤が注目を集めている。

[0003] これらのポリウレタン系増粘剤は、その末端に有する疎水性基の会合により増粘する。また、非イオン性のため耐塩性やイオン性界面活性剤との併用にも優れる他に、新たなレオロジー特性を付与できる特長を有する。

[0004] その技術としては、末端の疎水基の鎖長が長くなるほど増粘性が高くなることが知られている（非特許文献1）。

[0005] ポリウレタン系増粘剤としては、例えば、少なくとも1，500の分子量を有する親水性ポリエステル基で連結された3個の疎水性基を有し、かつそれらの疎水性基の少なくとも2個が末端基にあるもの（特許文献1）や、

（a）少なくとも1種の水溶性ポリエーテルポリオール、

（b）少なくとも1種の水不溶性の有機ポリイソシアネート、

（c）イソシアネートと反応性の水素原子を含む化合物と、有機モノイソシアネートとから選ばれた、少なくとも1種の一官能性の疎水性有機化合物、および

（d）少なくとも1種の高価アルコールまたは多価エーテルアルコールの反応により得られるものが知られている（特許文献2、特許文献3）。

[0006] また、少なくとも1つの他の極性基を有する一価アルコール、多価アルコールとして三価アルコールを含有することを特徴としたポリウレタン系増粘剤（特許文献4）や、疎水性基として分岐鎖または2級の炭化水素基を有するポリエーテルモノアルコールを用いた粘性調整剤も知られている（特許文

献5)。

[0007] これら従来技術により得られるポリウレタン系増粘剤については、前記非特許文献に記載のごとく、末端のアルコールの炭素数が増えるに従い、その疎水基の会合力が強くなって増粘効果が大きくなる。しかしながら、末端アルコールの炭素数が増えるに従い、水との親和性が悪くなり水溶液のベタツキ感が生じやすく、例えば、化粧料に増粘剤として添加した場合に使用感が重くなる等の問題があった。また、分子鎖末端が疎水基に変性されているため、水との親和性が低く水溶液が白濁する等の課題があった。また、当該白濁を避けるため、疎水基の割合を少なくする等して水溶液の透明性を向上させる場合もあるが、この場合カチオン系界面活性剤（特にヘアケア製品によく用いられる）を添加したときに粘度が低下するという問題があった。

[0008] また、ポリウレタン系増粘剤は非イオン性であるため、カチオン系界面活性剤と併用してもポリアクリル酸系増粘剤の場合と異なり、カチオンとアニオンの相互作用による凝集物の析出は通常起こらない。しかし、カチオン系界面活性剤と併用すると、増粘液の透明性が劣って外観が悪化するといった問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭54-80349号公報

特許文献2：米国特許第4, 155, 892号明細書

特許文献3：米国特許第4, 079, 028号明細書

特許文献4：特表平7-501094号公報

特許文献5：特開平9-71766号明細書

非特許文献

[0010] 非特許文献1：J. Coating Technology Vol. 64, No. 804, pp. 87-94 (1992)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、カチオン系界面活性剤と併用した時でも透明性に優れ、高粘度の水溶液が得られるポリアルキレンオキシド変性物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のポリアルキレンオキシド化合物の末端に、特定のジイソシアネート化合物によって、エチレンオキシド／プロピレンオキシドのランダム共重合体とモノアルコールからなる特定のポリエーテルモノアルコールを結合した構造のポリアルキレンオキシド変性物であれば、増粘剤として用いることができ、特にカチオン系界面活性剤との併用時においても透明性に優れること、また、少量で高粘性を示すことを見出し、さらに改良を重ねて本発明を完成した。

すなわち、本発明は、例えば以下の項に記載の主題を包含する。

[0013] 項 1.

ポリアルキレンオキシド化合物 (A)、

ポリエーテルモノアルコール (B)、および

ジイソシアネート化合物 (C)

を反応させて得られるポリアルキレンオキシド変性物であって、

(A) が、式 (I I) :



(式中、n は 130～680 の整数を示す) で表されるポリエチレンオキシドであり、

(B) が、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダム共重合体の、一端がOH基であり、もう一端が炭素数15～24の直鎖のアルキル基である構造を有し、かつ、当該エチレンオキシドの付加モル数をa、プロピレンオキシドの付加モル数をbとするとき、(a/b) が1～2である、ポリエーテルモノアルコールであり、

(C) が、式 (I V) :



(式中、 R^2 はメチルジフェニレン基、ヘキサメチレン基、メチルジシクロヘキシレン基、3-メチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシレン基、ジメチルフェニレン基またはトリレン基を示す)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種のジイソシアネート化合物である、
ポリアルキレンオキシド変性物。

項2.

(A)が、数平均分子量6,000~30,000のポリエチレンオキシドである、項1に記載のポリアルキレンオキシド変性物。

項3.

(B)が、
aが5~10の整数であり、bが5~8の整数である
ポリエーテルモノアルコールである、
項1又は2に記載のポリアルキレンオキシド変性物。

項4.

(B)が、数平均分子量が800~3,000のポリエーテルモノアルコールである、項1~3のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物。

項5.

ジイソシアネート化合物(C)が、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよび1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群より選択される少なくとも1種である、項1~4のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物。

項6.

(A)1モルに対して、(B)を1~2モルの割合で反応させて得られる、項1~5のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物。

項7.

項1~6のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物を(好ましくは0.01~5質量%)含有する化粧品組成物。

項8.

さらにカチオン系界面活性剤を（好ましくは0.1～2質量％）含有する、項7に記載の化粧料組成物。

項9

項1～6のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物を用いて調製した成型品。

項10

成型品がシート又はフィルムである項9記載の成型品。

発明の効果

[0014] 本発明のポリアルキレンオキシド変性物は、特にカチオン系界面活性剤と併用しても透明性に優れ、且つ粘度が低下しないため、本発明のポリアルキレンオキシド変性物を用いることで、透明で高粘度の水溶液を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は実施例1で得られたポリアルキレンオキシド変性物（2質量％水溶液）のせん断速度と水溶液粘度の関係を示す。

[図2]図2は比較例3で得られたポリアルキレンオキシド変性物（2質量％水溶液）のせん断速度と水溶液粘度の関係を示す。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のポリアルキレンオキシド変性物は、特定のポリアルキレンオキシド化合物（A）、特定のポリエーテルモノアルコール（B）、および特定のジイソシアネート化合物（C）を反応させて得られる。なお、以下これらの成分を単に（A）、（B）、又は（C）と表記することがある。

[0017] （A）は、式（11）：



（式中、 n は130～680の整数を示す）で表されるポリエチレンオキシドである。

[0018] 当該ポリエチレンオキシドの数平均分子量としては、好ましくは6,000～30,000程度であり、より好ましくは、11,000～20,000

0程度である。

[0019] (A) の数平均分子量が6, 000以上であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の透明性が悪くなるおそれが少ない。また、数平均分子量が30, 000以下であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液粘度が低下するおそれが小さい。

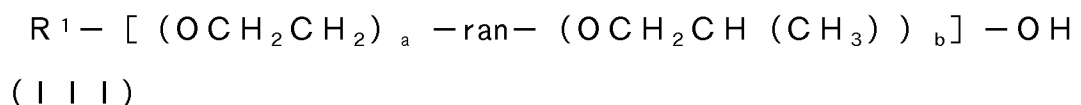
[0020] ここでの(A) ポリエチレンオキシドの数平均分子量は、JIS K 1557-1:2007 (プラスチック-ポリウレタン原料ポリオール試験方法-第1部: 水酸基価の求め方) A法により求められる水酸基価 O_1 から以下の式にて求められる。すなわちポリエチレンオキシドの両末端を水酸基として、その数平均分子量は以下の式により求められる。

$$\text{数平均分子量} = (56, 100 \times 2) / O_1$$

[0021] (B) は、エチレンオキシド (EO) およびプロピレンオキシド (PO) のランダム共重合体の、一端がOH基であり、もう一端が炭素数15~24の直鎖のアルキル基 (以下当該アルキル基を R^1 と記載する場合がある) である構造を有するポリエーテルモノアルコールである。そして、当該エチレンオキシドの付加モル数をa、プロピレンオキシドの付加モル数をbとしたとき、その比 (a/b) は1~2の範囲にある。

[0022] 当該ポリエーテルモノアルコールは、“エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドが、付加モル数の比 (a/b) が1~2 (好ましくは1.1~1.5) でランダムに共重合しており、炭素数15~24の直鎖のアルキル基を有する、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノアルキルエーテル”である、ということもできる。

[0023] (B) は、炭素数15~24の直鎖のアルキル基を R^1 として、以下の式 (I I I)



で表すことができる。

[0024] ここで、 $[(OCH_2CH_2)_a - \text{ran} - (OCH_2CH(CH_3))_b]$ は、

構成単位である (OCH_2CH_2) と ($\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$) とがランダム共重合していることを表す。そして、それぞれの構成単位の重合度が a および b であることを表す。なお、このことから解るとおり、「ran」は、 $[\alpha_i - \text{ran} - \beta_j]$ との表記により、構成単位 α および β が、それぞれ重合度 i および j でランダム共重合していることを表す。

- [0025] (B) における (a/b) は、前記の通り 1～2 であり、好ましくは 1.1～1.5 である。当該比が 1 未満の場合、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水への溶解性が低下して、当該水溶液の透明性も悪化するために好ましくない。2 を超えると、当該水溶液粘度が低下するうえ、特にカチオン性界面活性剤と併用した場合に透明性が悪化するために好ましくない。
- [0026] また、 a は 5～10 の整数であることが好ましい。また、 b は 5～8 の整数であることが好ましい。 a は 5～10 の整数であり、 b が 5～8 の整数であることが、より好ましい。 a が 5 以上であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液粘度が、より高まり得る。 a が 10 以下であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液の透明性が、より高まり得る。 b が 5 以上であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液の透明性が、より高まり得る。 b が 8 以下であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液粘度が、より高まり得る。
- [0027] R^1 は、上記の通り炭素数 15～24 の直鎖のアルキル基であり、好ましくは炭素数 16～22 の直鎖のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 16～20 の直鎖のアルキル基である。炭素数が 15 以上であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液粘度が、より向上し得る。炭素数が 24 以下であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液の透明性が、より向上し得る。
- [0028] (B) は、直鎖の 1 価飽和アルコールに、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドのランダム共重合体 (ポリアルキレンオキシド) が付加した構造を有する。
- [0029] 仮に、ここでのプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドのランダム共

重合体が、例えば、プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドのブロック共重合体である場合には、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水への溶解性が低下し水溶液の透明性が悪化するため好ましくない。

[0030] (B) は、例えば、直鎖の 1 価飽和アルコールにエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを付加重合させることにより得ることができる。当該直鎖の 1 価飽和アルコールは、炭素数 15～24（好ましくは 16～22、より好ましくは 16～20）の直鎖状の飽和アルコールである。

[0031] 直鎖の 1 価飽和アルコールにエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを付加重合させる方法としては通常の方法を用いることができる。例えば、過酸化物やアゾ基を含むポリマー開始剤を用いるラジカル重合や、連鎖移動反応を起こしやすいチオール基等を導入したポリマー連鎖移動剤を利用することにより付加重合させることができる。

[0032] (B) の数平均分子量は 800～3,000 であることが好ましく、1,000～2,500 であることがより好ましい。数平均分子量が 800 以上であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液の粘度が、より向上し得る。数平均分子量が 3,000 以下であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液が、カチオンの存在下においても粘度の低下がより起こりにくい。

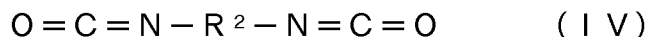
[0033] ここでの (B) の数平分子量は、JIS K 1557-1:2007（プラスチック—ポリウレタン原料ポリオール試験方法—第 1 部：水酸基価の求め方）A 法により求められる水酸基価 O_1 から以下の式にて求められる。すなわちポリエチレンオキシドの片末端を水酸基として、その数平均分子量は以下の式により求められる。

$$\text{数平均分子量} = (56, 100) / O_1$$

[0034] (B) の使用量は、(A) 1 モルに対して 1～2 モルの割合が好ましく、1.1～2 モルがより好ましく、1.5～2 モルがさらに好ましい。(B) の使用量が (A) 1 モルに対して 1 モル以上であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液粘度が、より低下しにくい。ポリエーテルモノ

アルコールの使用量が（Ａ）１モルに対して２モル以下であると、得られるポリアルキレンオキシド変性物を水に溶解した場合、水溶液の透明性がより向上し得る。

[0035] （Ｃ）は、式（ⅠⅤ）：



で表されるジイソシアネート化合物である。R²は、メチルジフェニレン基、ヘキサメチレン基、メチルジシクロヘキシレン基、３－メチルー３，５，５－トリメチルシクロヘキシレン基、ジメチルフェニレン基またはトリレン基を示す。

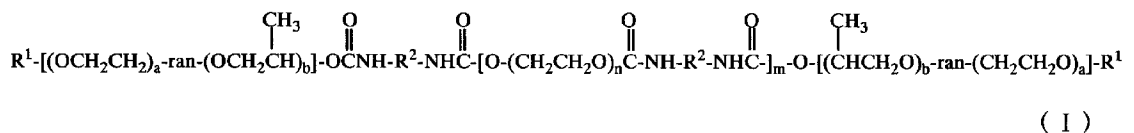
[0036] （Ｃ）としては、具体的には、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤⅠ）、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤⅠ）、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート（ＨＭＤⅠ）、３－イソシアネートメチルー３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（ＩＰＤⅠ）、１，８－ジメチルベンゾール－２，４－ジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート（ＴＤⅠ）等が挙げられる。これらのジイソシアネート化合物の中でも、得られるポリアルキレンオキシド変性物の耐候性、透明性が優れる観点から、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート（ＨＭＤⅠ）、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤⅠ）が好ましい。これらのジイソシアネート化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] 前記ジイソシアネート化合物の使用割合は、（Ａ）と（Ｂ）の末端水酸基の合計モル数（〔－ＯＨ〕のモル数）を１とした場合に、イソシアネート化合物のイソシアネート基のモル数（〔－ＮＣＯ〕のモル数）が０．８～１．２であることが好ましく、０．９～１．１であることがより好ましい。すなわち、（Ａ）と（Ｂ）の合計末端水酸基１モルに対して、イソシアネート化合物のイソシアネート基が０．８～１．２モルであることが好ましく、０．９～１．１モルであることがより好ましい。当該使用割合が、０．８モル以上であれば、未反応のポリエーテルモノアルコールの残存量が多くなりにく

く、得られるポリアルキレンオキシド変性物の水溶液の粘度が、より低下しにくい。使用割合が1.2モル以下であれば、水への溶解性がより向上し得る。

[0038] 本発明のポリアルキレンオキシド変性物は、上述の通り、(A)、(B)および(C)を反応させて得られるものであり、以下の式(1)で示す化合物がその主成分であると考えられる。

[0039] [化1]



[0040] 式(1)中、 R^1 、 R^2 、 a 、 b 、および $[(OCH_2CH_2)_a-ran-(OCH_2CH(CH_3))_b]$ 、並びに n は上記に同じである。また、 m は1～4の整数を示す。

[0041] ポリアルキレンオキシド化合物(A)とポリエーテルモノアルコール(B)とジイソシアネート化合物(C)とを反応させる方法としては、例えば、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド等の反応溶媒に溶解や分散させて反応させる方法；固体を粉末状に粉碎(粉末状)もしくは液状に溶融して両者を均一に混合した後、所定の温度に加熱して反応させる方法等が挙げられる。工業的実施の見地からは、各原料を加熱溶融した状態で連続的に供給し多軸押出機中で混合、反応させる方法が好ましい。前記反応の温度としては、好ましくは70～210℃、より好ましくは90～180℃、さらに好ましくは100～160℃である。反応時間は、反応温度や用いるポリアルキレンオキシド化合物、ポリエーテルモノアルコールおよびジイソシアネート化合物の種類等に応じて、反応が完結するように適宜設定することができる。ここでの反応時間は、多軸押出機中での以下の方法により求められる平均滞留時間をいう。平均滞留時間は、微量の着色剤(例えば粉碎した赤色チヨーク、青色5号)をポリアルキレンオキシド化合物、ポリエーテルモノアルコール、ジイソシアネート化合物と同時に多軸押出機に供給し、吐出物の

色の変化を観察し一番色が濃い部分が吐出された時間で測定する。平均滞留時間は0.5～5.0分の間、好ましくは1.0～3.5分、より好ましくは1.5～3.0分になるよう、供給量と回転数、スクリューの形状により調整される。

[0042] また、ポリアルキレンオキシド変性物を製造する際、反応を促進させる観点から、反応系中にトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクトエート、トリエチレンジアミン等の反応促進剤を少量添加することもできる。前記反応促進剤の使用量は、ポリアルキレンオキシド化合物に対して、好ましくは200～2,000質量ppm、より好ましくは500～1,000質量ppmである。

[0043] かくして、ポリアルキレンオキシド化合物とポリエーテルモノアルコールとジイソシアネート化合物とを押出し機等の適当な反応器中で混合して反応させることにより、ポリアルキレンオキシド変性物を得ることができる。得られたポリアルキレンオキシド変性物は、主に、一般式(I)において、ポリアルキレンオキシド化合物とジイソシアネート化合物が繰り返し重合した $m=1\sim4$ 程度の混合物として得られる。そして、それらは分離することなく使用することができる。

その割合はGPC等により分離されて確認できる。特に、 $m=1\sim2$ のものが主生成物となる。

[0044] 得られたポリアルキレンオキシド変性物は、特に化粧料の製造に好ましく用いる事ができる。化粧料の製造工程内に添加し、溶解することもできる。その添加割合は好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.05～3質量%の範囲である。即ち、本発明は、ポリアルキレンオキシド変性物を含む化粧料組成物も包含し、中でも前記割合でポリアルキレンオキシド変性物を含む化粧料組成物が好ましい。含有割合が0.01質量%以上であると、増粘効果が、より好ましく発揮され得る。5質量%以下であると、ゲル化のおそれが、より低減される。また、予め、水；塩化ナトリウム等の塩や界

面活性剤を含む水溶液；ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール等の水溶液；ポリエチレングリコール200等へ、希釈してから用いる事も出来る。例えば、5～50質量%となるように希釈してから用い得る。また、溶解時間の短縮を図るために粉碎してから用いることもでき、例えば中位粒子径が約100 μ m程度になるように粉碎すると良い。粉碎方法は限定されないが、液体窒素を用いた冷凍粉碎法が最適に用いられる。なお、ここでの中位粒子径は、乾式篩分け法（JIS Z8815）により求められる中位径をいい、具体的には、樹脂（ポリアルキレンオキシド変性物）50gを秤量し、これをJIS標準篩（JIS Z8801）を使用して篩分けした後に篩毎に秤量し、その結果に基づいて求められる積算質量が50%になる点の粒子径をいう。

[0045] また、本発明にかかるポリアルキレンオキシド変性物は、イオン性を有さないためノニオン系、アニオン系、カチオン系界面活性剤や塩類との併用時にもその粘度変化が殆んどない。特に従来併用が困難であったカチオン系界面活性剤との併用に優れ、カチオン系界面活性剤との併用時であっても、その透明性は高いまま維持される。カチオン系界面活性剤としては特に限定されないが、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セトステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、臭化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベヘニン酸アミドプロピルジメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸ジメチルアミノプロピルアミド、ラノリン誘導体第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0046] また、特に制限はされないが、本発明にかかるポリアルキレンオキシド変性物の数平均分子量は、10000以上であることが好ましく、より好ましくは10000～50000、さらに好ましくは12000～45000、

よりさらに好ましくは15000～40000である。なお、ここでの数平均分子量は、下記実施例の「GPC測定」において記載する条件でGPC測定を行って算出される値である。

[0047] 本発明は、本発明に係るポリアルキレンオキシド変性物に加え、上記のような界面活性剤や塩類（特にカチオン系界面活性剤）をも含む組成物を好ましく包含する。当該組成物における界面活性剤や塩の含有量は、例えば0.1～2質量%、さらには0.2～1.5質量%、が挙げられる。また、当該組成物は、特に化粧品組成物であることが好ましく、中でもヘアケア用組成物であることがより好ましい。化粧品組成物やヘアケア用組成物とする場合には、常法に従って行うことができ、その他の成分を含ませることもできる。その他の成分としては、特に制限されず、通常化粧品に用いられる例えばグリコール等の保湿剤やポリリジン等の抗菌剤成分、着色剤、その他香料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、植物抽出エキス等を加えることができる。

[0048] 本発明のポリアルキレンオキシド変性物の2質量%水溶液の粘度は、コーンプレート型レオメーター（ティー・エイ・インスツルメント社製AR2000）により、コーン（60mm、コーン角度1度）を用いて、温度25℃における剪断速度が0.001～1,000[1/s]の範囲の粘度を測定することによって求められる。特に制限はされないが、本発明のポリアルキレンオキシド変性物の2質量%水溶液の粘度は、上記方法にて求めた、剪断速度1[1/s]の場合の粘度が100～300[Pa・s]程度のものが好ましい。なお、コーンプレート型レオメーターを用いることにより、従来のB型粘度計を用いた測定に比して、より詳細にその粘性挙動を把握することができる。

[0049] 本発明にかかるポリアルキレンオキシド変性物の透明性は、紫外－可視分光光度計にて、ポリアルキレンオキシド変性物の1質量%水溶液を、光路長1cmの石英ガラスセルに充填した時の、425nmでの光線透過率によって評価できる。好ましくは当該方法で求めた透過率が70%以上であり、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。70%以上

であると、化粧料として用いた場合の透明性がより向上する。一方、従来のポリアクリル酸系の増粘剤を用いた場合は、90%以上の透明性を有する水溶液が得られるが、ヘアケア製品等に有用なカチオン系界面活性剤と併用すると、ポリマーが析出して不均一になり減粘するために好ましくない。

[0050] 本発明にかかるポリアルキレンオキシド変性物は、ニーダー、ロール、押出機、ホットプレス等の装置を用いて、様々な成型品に加工することもできる。特に、柔軟性を有するシート、フィルムなどの成型品に好ましく加工することができる。成型時に香料や界面活性剤を添加することも可能である。本発明にかかるポリアルキレンオキシド変性物から得られる成型品は水に溶けやすいという性質を有する。特に、本発明にかかるポリアルキレンオキシド変性物から製造されるシートやフィルムは、水溶性であり、少量の水分にも容易に溶解し得る。このようなシートやフィルムは、水、化粧水、乳液等により皮膚上で素早く溶解し密着性も良いため、例えばパック剤等の化粧用材料として好適に用いることができる。あるいはまた、下水に流した場合も素早く溶解するため、例えば掃除用のトイレタリー製品等にも好適に用いることができる。

[0051] また他の熱可塑性樹脂と成型時に溶融混合することによる成型も可能で、樹脂表面の親水性、スベリ性を向上させるために用いることも可能である。

実施例

[0052] 以下に、製造例、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら製造例および実施例に限定されるものではない。

[0053] 評価方法

(1) 水溶液粘度

ポリアルキレンオキシド変性物6.0gを、294gのイオン交換水またはカチオン系界面活性剤である塩化ステアリルトリメチルアンモニウムを1質量%含有する水溶液に投入し、30℃、300rpmの条件で3時間攪拌してポリアルキレンオキシド変性物の2質量%溶液を得た。

[0054] 得られた溶液を、コーンプレート型レオメーター（ティー・エイ・インス

ツルメント社製AR2000)により、コーン(60mm、コーン角度1度)を用いて、温度25℃において、剪断速度0.001~1,000[1/s]の範囲の水溶液粘度を測定した。

[0055] (2) 透明性

上記(1)と同様の方法で得られた、ポリアルキレンオキシド変性物を2質量%含有する水溶液、並びにポリアルキレンオキシド変性物を2質量%および1.0質量%ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドを含有する水溶液、の各4.5mlを遠心分離機(1,800rpm)により気泡を除去し、紫外-可視分光光度計(UV-3150:島津製作所)により、425nmにおける光線透過率を測定し、透明性の評価とした。

[0056] (3) GPC測定

ポリアルキレンオキシド変性物0.5gをDMF 49.5gに加熱溶解させ、以下のGPCにてその分子量(PE0換算)と分布を求めた。なお、PE0はポリエチレンオキシドの略であり、PE0換算とは、GPCの分子量マーカーとして各既知分子量のPE0を用いて検量線を作成し、当該検量線を用いてポリアルキレンオキシド変性物の分子量を算出したことを意味する。

キャリアー: DMF(LiBr 0.1mmol/L)

カラム: TOSOH TSKgel MultiporeHxL-M × 3本

(排除限界2000000: ポリスチレン)

ポンプ流量: 0.6mL/min

[0057] (4) 中位粒子径測定

乾式篩分け法(JIS Z8815)により、中位粒子径を求めた。具体的には、樹脂50gを秤量し、これをJIS標準篩(JIS Z8801)を使用して篩分けした後に篩毎に秤量し、その結果に基づいて積算質量が50%になる点の粒子径を求めた。

[0058] 実施例1

80℃に保温された攪拌機をついた貯蔵タンクAに、十分に脱水した数平均分子量20,000のポリエチレンオキシド100質量部とポリエーテル

ステアリルアルコール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{O}-[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{-ran-}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_6]\text{-H}$ (青木油脂株式会社製 ブラウノン SA50/50 数平均分子量 1,000) 7.4質量部およびジオクチルスズジラウレート0.2質量部の割合で投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌して均一な混合物とした。

[0059] これとは別に、30℃に保温された貯蔵タンクBにジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートを投入し、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。

[0060] 定量ポンプを用いて、貯蔵タンクAの混合物を200[g/分]の速度で、貯蔵タンクBのジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートを4.24[g/分]の速度にて110～140℃に設定したスクリュウ外径26mmの2軸押出機(L/D=40)に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い、押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して、ポリアルキレンオキシド変性物を得た。

[0061] 得られたポリアルキレンオキシド変性物は、GPC測定によれば、おおよそ、式(1)における $m=1$ が55%、 $m=2$ が25%、 $m=3$ が15%、 $m=4$ が5%からなる混合物で、その数平均分子量は36,700であった。得られたペレットを液体窒素に浸漬した後に中位粒子径100 μm になるように粉砕して評価に供した。

[0062] 使用した原料および評価結果を各々、表1および表2に示す。

[0063] 実施例2

80℃に保温された攪拌機をついた貯蔵タンクAに、十分に脱水した数平均分子量11,000のポリエチレンオキシド100質量部とポリエーテルステアリルアルコール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{O}-[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{-ran-}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_6]\text{-H}$ (青木油脂株式会社製 ブラウノン SA50/50 数平均分子量 1,000)

14.0質量部およびジオクチルスズジラウレート0.2質量部の割合で投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌して均一な混合物とした。

[0064] これとは別に、30℃に保温された貯蔵タンクBに1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを投入し、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。

[0065] 定量ポンプを用いて、貯蔵タンクAの混合物を250[g/分]の速度で

、貯蔵タンクBの1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを5.93 [g/分]の速度にて110~140℃に設定したスクリュー外径26mmの2軸押出機(L/D=40)に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い、押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して、ポリアルキレンオキシド変性物を得た。得られたポリアルキレンオキシド変性物は、GPC測定によれば、およそ、式(1)におけるm=1が60%、m=2が25%、m=3が10%、m=4が5%からなる混合物で、その数平均分子量は20,000であった。得られたペレットを液体窒素に浸漬した後に中位粒子径100μmになるように粉砕して評価に供した。

[0066] 使用した原料および評価結果を各々、表1および表2に示す。

[0067] 実施例3

80℃に保温された攪拌機をついた貯蔵タンクAに、十分に脱水した数平均分子量20,000のポリエチレンオキシド100質量部とポリエーテルセチルアルコール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}-[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{-ran-}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_8]\text{-H}$ (日油株式会社製 ユニセーフ10P-8 数平均分子量 1,150) 8.3質量部およびジオクチルスズジラウレート0.2質量部の割合で投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌して均一な混合物とした。

[0068] これとは別に、30℃に保温された貯蔵タンクBにジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートを投入し、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。

[0069] 定量ポンプを用いて、貯蔵タンクAの混合物を220 [g/分]の速度で、貯蔵タンクBのジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートを4.59 [g/分]の速度にて110~140℃に設定したスクリュー外径26mmの2軸押出機(L/D=40)に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い、押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して、ポリアルキレンオキシド変性物を得た。得られたポリアルキレンオキシド変性物は、GPC測定によれば、およそ、式(1)におけるm=1が55%、m=2が20%、m=3が15%、m=4が10%からなる混合物で、その数平均分子量は39,000であった。得られたペレットを

液体窒素に浸漬した後に中位粒子径 $100\ \mu\text{m}$ になるように粉砕して評価に供した。

[0070] 使用した原料および評価結果を各々、表 1 および表 2 に示す。

[0071] 比較例 1

80℃に保温された攪拌機をついた貯蔵タンク A に、十分に脱水した数平均分子量 20,000 のポリエチレンオキシド 100 質量部とポリエーテルステアリルアルコール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{O}-[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{-ran-}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_7]\text{-H}$ (青木油脂株式会社製 ブラウノン SA30/70 数平均分子量 900)

6.7 質量部およびジオクチルスズジラウレート 0.2 質量部の割合で投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌して均一な混合物とした。

[0072] これとは別に、30℃に保温された貯蔵タンク B にジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートを投入し、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。

[0073] 定量ポンプを用いて、貯蔵タンク A の混合物を 200 [g/分] の速度で、貯蔵タンク B のジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートを 4.29 [g/分] の速度にて 110~140℃に設定したスクリュウ外径 26 mm の 2 軸押出機 (L/D=40) に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い、押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して、ポリアルキレンオキシド変性物を得た。得られたポリアルキレンオキシド変性物は、GPC 測定によれば、およそ、式 (1) における $m=1$ が 55%、 $m=2$ が 30%、 $m=3$ が 10%、 $m=4$ が 5% からなる混合物で、その数平均分子量は 35,500 であった。得られたペレットを液体窒素に浸漬した後に中位粒子径 $100\ \mu\text{m}$ になるように粉砕して評価に供した。

[0074] 使用した原料および評価結果を各々、表 1 および表 2 に示す。

[0075] 比較例 2

80℃に保温された攪拌機をついた貯蔵タンク A に、十分に脱水した数平均分子量 11,000 のポリエチレンオキシド 100 質量部とポリエーテルベヘニルアルコール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{O}-[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{-ran-}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_1]\text{-H}$ (東邦

化学株式会社製 ベパール BEP-0115 数平均分子量 1,040)
13.6質量部およびジオクチルスズジラウレート0.2質量部の割合で投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌して均一な混合物とした。

[0076] これとは別に、30℃に保温された貯蔵タンクBに1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを投入し、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。

[0077] 定量ポンプを用いて、貯蔵タンクAの混合物を250[g/分]の速度、貯蔵タンクBの1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを5.78[g/分]の速度にて110～140℃に設定したスクリー外径26mmの2軸押出機(L/D=40)に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い、押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して、ポリアルキレンオキシド変性物を得た。得られたポリアルキレンオキシド変性物は、GPC測定によれば、およそ、式(1)における $m=1$ が50%、 $m=2$ が35%、 $m=3$ が10%、 $m=4$ が5%からなる混合物で、その数平均分子量は21,200であった。得られたペレットを液体窒素に浸漬した後に中位粒子径100 μm になるように粉砕して評価に供した。

[0078] 使用した原料および評価結果を各々、表1および表2に示す。

[0079] 比較例3

80℃に保温された攪拌機をついた貯蔵タンクAに、十分に脱水した数平均分子量20,000のポリエチレンオキシド100質量部とポリエーテルステアリルエーテル $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}-\text{H}$ (日油株式会社製 ノニオンS-220 分子量 1,150) 3.2質量部およびジオクチルスズジラウレート0.2質量部の割合で投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌して均一な混合物とした。

[0080] これとは別に、30℃に保温された貯蔵タンクBにジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートを投入し、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。

[0081] 定量ポンプを用いて、貯蔵タンクAの混合物を250[g/分]の速度、貯蔵タンクBのジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートを2.43[g/分]の速度にて110～140℃に設定したスクリー外径2

6 mmの2軸押出機（ $L/D=40$ ）に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い、押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して、ポリアルキレンオキシド変性物を得た。得られたポリアルキレンオキシド変性物は、GPC測定によれば、およそ、式（1）における $m=1$ が55%、 $m=2$ が15%、 $m=3$ が25%、 $m=4$ が5%からなる混合物で、その数平均分子量は31,100であった。得られたペレットを液体窒素に浸漬した後に中位粒子径100 μm になるように粉砕して評価に供した。

[0082] 使用した原料および評価結果を各々、表1および表2に示す

[0083] 比較例4

80℃に保温された攪拌機をついた貯蔵タンクAに、十分に脱水した数平均分子量4,000のポリエチレンオキシド100質量部とポリエーテルステアリルアルコール $CH_3(CH_2)_{17}O-[(CH_2CH_2O)_8-ran-(CH_2CH(CH_3)O)_6]-H$ （青木油脂株式会社製 ブラウノン SA50/50 数平均分子量 1,000）36.0質量部およびジオクチルスズジラウレート0.2質量部の割合で投入し、窒素ガス雰囲気下で攪拌して均一な混合物とした。

[0084] これとは別に、30℃に保温された貯蔵タンクBにジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートを投入し、窒素ガス雰囲気下で貯蔵した。

[0085] 定量ポンプを用いて、貯蔵タンクAの混合物を200 [g/分]の速度、貯蔵タンクBのジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートを16.57 [g/分]の速度にて110～140℃に設定したスクリュウ外径26 mmの2軸押出機（ $L/D=40$ ）に連続的に供給し、押出機中で混合、反応を行い、押出機出口からストランドを出し、ペレタイザーによりペレット化して、ポリアルキレンオキシド変性物を得た。得られたポリアルキレンオキシド変性物は、GPC測定によれば、およそ、式（1）における $m=1$ が50%、 $m=2$ が35%、 $m=3$ が10%、 $m=4$ が5%からなる混合物で、その数平均分子量は9,500であった。得られたペレットを液体窒素に浸漬した後に中位粒子径100 μm になるように粉砕して評価に供し

た。

[0086] 使用した原料および評価結果を各々、表 1 および表 2 に示す。

[0087] また、実施例 1 および比較例 3 の粘度測定結果について、それぞれ図 1 および図 2 に示す。

[0088] なお、表 1 中 M_n は数平均分子量を示す。表 1 中、 n 、 m 、 a 、 b 、 R^1 等の記載は、上記の式 (I) ~ (IV) のものと共通する。

[0089] 実施例 4

実施例 1 で得られたポリアルキレンオキシド変性物を 160℃ に設定したホットプレス（ゴンノ水圧機製作所製 40 t プレス、圧力：4.9 MPa・G）を用いて、10 cm × 10 cm × 0.01 cm のシートに成型した。

[0090] 得られたシートを中心で 180 度に半分に折り曲げても破断されることはなく、十分な柔軟性と強度を有していた。

また、得られたシートを 5 cm × 5 cm の大きさに切断し、300 ml ビーカー中に保持された 25℃ のイオン交換水 200 ml に浸漬したところ 10 秒後に完全に溶解することを確認した。

[0091]

[表1]

	ポリアルキレンオキサイド ¹⁾ (A)			ポリエーテルアルコール (B)			仕込 モル比 B/A	ジイ シアネート ²⁾ (C)	NCO/OH	ポリアルキレンオキサイド ¹⁾ 変性物 混合割合 [%]				
	種類	n	分子量	E0	P0	E0/P0				m=1	m=2	m=3	m=4	Mn
				モル数 (a)	モル数 (b)	モル比 a/b								
実施例 1	Poly-E0	450	20000	8	6	1.3	18	HMDI	1.00	55	25	15	5	36,700
実施例 2	Poly-E0	250	11000	8	6	1.3	18	HDI	1.00	60	25	10	5	20,000
実施例 3	Poly-E0	450	20000	10	8	1.3	16	HMDI	1.00	55	20	15	10	39,000
比較例 1	Poly-E0	450	20000	4	7	0.6	18	HMDI	1.00	55	30	10	5	35,500
比較例 2	Poly-E0	250	11000	15	1	15.0	22	HDI	1.00	50	35	10	5	21,200
比較例 3	Poly-E0	450	20000	20	0	—	18	HMDI	0.60	55	15	25	5	31,100
比較例 4	Poly-E0	90	4000	8	6	1.3	18	HMDI	1.00	50	35	10	5	9,500

1) Poly-E0 : ポリエチレンオキサイド

2) HMDI : ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート, HDI : 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート

[表2]

	2質量%水溶液粘度 [Pa・s] (水)								2質量%水溶液粘度 [Pa・s] (1%スアリルトリメチルアミンモノクロライド)							
	0.001 [1/s]	0.01 [1/s]	0.1 [1/s]	1 [1/s]	10 [1/s]	100 [1/s]	1000 [1/s]	透過率 [%]	0.001 [1/s]	0.01 [1/s]	0.1 [1/s]	1 [1/s]	10 [1/s]	100 [1/s]	1000 [1/s]	透過率 [%]
実施例 1	400	430	410	160	21	2.5	0.67	91.5	400	430	410	400	21	2.5	0.67	91.5
実施例 2	650	600	600	250	45	15	1.2	88.7	650	600	600	250	45	15	1.2	88.7
実施例 3	350	350	330	110	15	1.5	0.35	87.5	350	350	330	110	15	1.5	0.35	87.5
比較例 1	700	650	630	200	58	25	3.5	56.5	700	650	630	200	58	25	3.5	56.5
比較例 2	350	350	330	120	15	1.5	0.07	85.5	350	350	330	120	15	1.5	0.07	85.5
比較例 3	2100	2200	2150	130	11	1.1	0.15	88.5	8.2	10.1	7.8	5.4	2.6	1.2	0.5	88.5
比較例 4	650	650	630	250	80	25	12	65.5	650	650	630	250	80	25	12	65.5

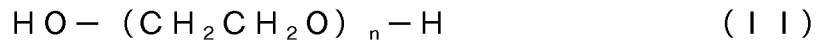
請求の範囲

[請求項1]

ポリアルキレンオキシド化合物 (A)、
 ポリエーテルモノアルコール (B)、および
 ジイソシアネート化合物 (C)

を反応させて得られるポリアルキレンオキシド変性物であって、

(A) が、式 (I I) :

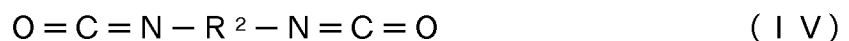


(式中、nは130～680の整数を示す) で表されるポリエチレンオキシドであり、

(B) が、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダム共重合体の、一端がOH基であり、もう一端が炭素数15～24の直鎖のアルキル基である構造を有し、かつ、当該エチレンオキシドの付加モル数をa、プロピレンオキシドの付加モル数をbとすると、(a/b)が1～2である、

ポリエーテルモノアルコールであり、

(C) が、式 (I V) :



(式中、R²はメチルジフェニレン基、ヘキサメチレン基、メチルジシクロヘキシレン基、3-メチルー3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシレン基、ジメチルフェニレン基またはトリレン基を示す) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種のジイソシアネート化合物である、

ポリアルキレンオキシド変性物。

[請求項2]

(A) が、数平均分子量6,000～30,000のポリエチレンオキシドである、請求項1に記載のポリアルキレンオキシド変性物。

[請求項3]

(B) が、

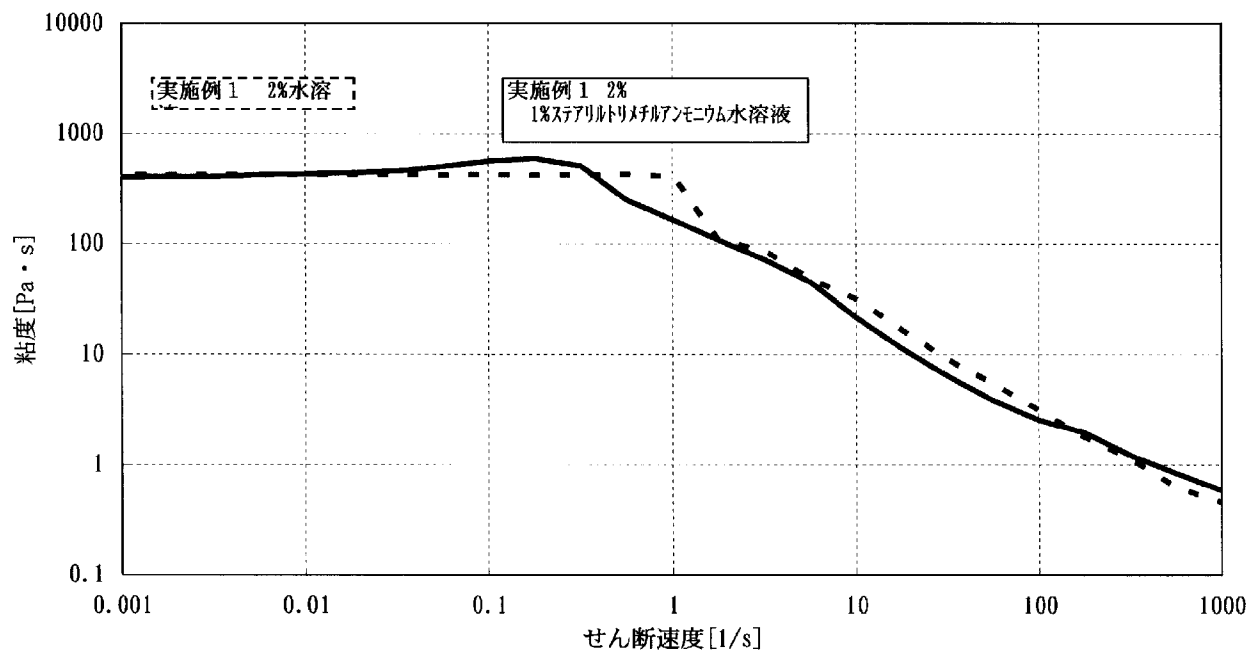
aが5～10の整数であり、bが5～8の整数である

ポリエーテルモノアルコールである、

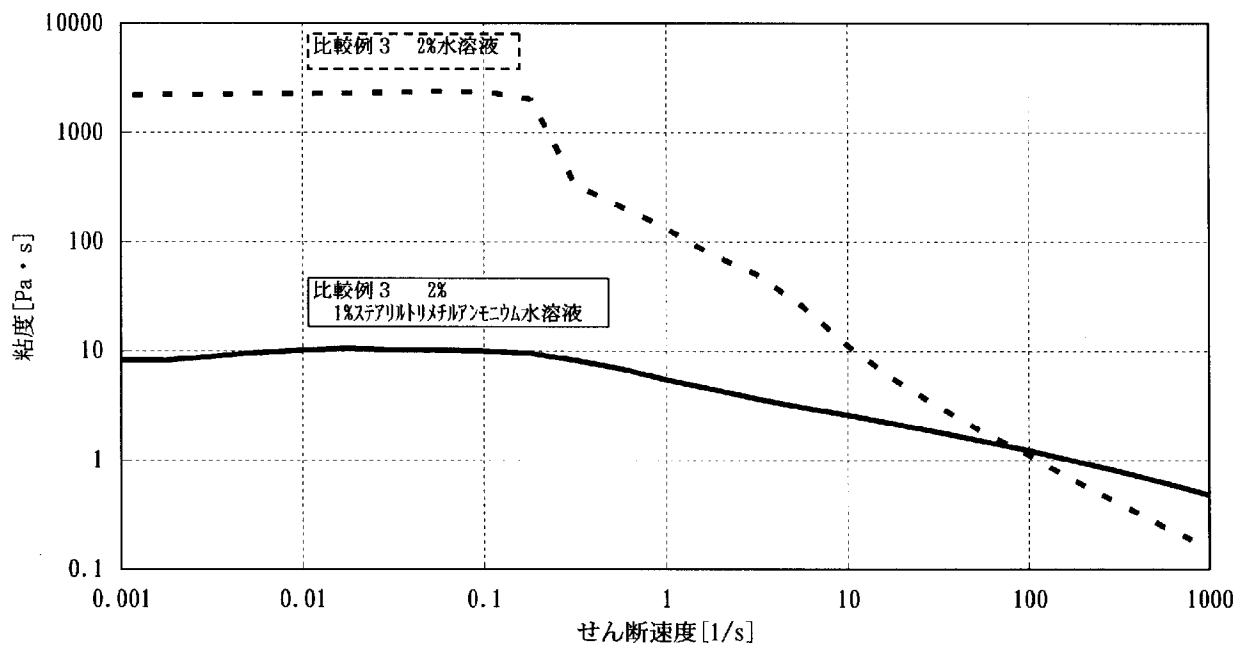
請求項 1 又は 2 に記載のポリアルキレンオキシド変性物。

- [請求項4] (B) が、数平均分子量 800～3,000 のポリエーテルモノアルコールである、請求項 1～3 のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物。
- [請求項5] ジイソシアネート化合物 (C) が、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよび 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1～4 のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物。
- [請求項6] (A) 1 モルに対して、(B) を 1～2 モルの割合で反応させて得られる、請求項 1～5 のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物。
- [請求項7] 請求項 1～6 のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物を含む化粧料組成物。
- [請求項8] さらにカチオン系界面活性剤を含有する、請求項 7 に記載の化粧料組成物。
- [請求項9] 請求項 1～6 のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド変性物を用いて調製した成型品。
- [請求項10] 成型品がシート又はフィルムである請求項 9 に記載の成型品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/48(2006.01) i, A61K8/87(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)

C08G18/00-18/87, C09K3/00-3/10, A61K8/87

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-303056 A (San Nopco Ltd.), 31 October 2000 (31.10.2000), claims 1 to 3; paragraphs [0014], [0032] to [0051] (Family: none)	1-10
A	JP 2000-248046 A (San Nopco Ltd.), 12 September 2000 (12.09.2000), claims 1 to 4; paragraphs [0034] to [0062] (Family: none)	1-10
A	JP 2003-212950 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 30 July 2003 (30.07.2003), claims 1, 2; paragraphs [0043] to [0044] (Family: none)	1-10

☒ 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
17 July, 2013 (17.07.13)

Date of mailing of the international search report
30 July, 2013 (30.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-1688 A (San Nopco Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims 1 to 3; paragraphs [0038] to [0053] (Family: none)	1-10
A	JP 2009-1687 A (San Nopco Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims 1 to 3; paragraphs [0038] to [0051] (Family: none)	1-10
A	JP 54-80349 A (Rohm and Haas Co.), 27 June 1979 (27.06.1979), claims 1 to 24; page 18, upper column & US 4079028 A	1-10
A	JP 7-76614 A (Bayer AG.), 20 March 1995 (20.03.1995), claims 1 to 3; paragraphs [0015] to [0017] & US 5594087 A & EP 639595 A1	1-10
A	JP 8-253548 A (Bayer AG.), 01 October 1996 (01.10.1996), claims 1 to 9; paragraphs [0019] to [0023] & US 5612408 A & EP 725097 A1	1-10
A	JP 9-71766 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 18 March 1997 (18.03.1997), claims 1 to 10; paragraphs [0045] to [0059] & US 5753731 A & EP 761780 A2	1-10
A	JP 2002-69430 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 08 March 2002 (08.03.2002), claims 1 to 7; paragraphs [0125] to [0129] (Family: none)	1-10
A	WO 2008/041347 A1 (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims 1 to 4; paragraphs [0112] to [0126] & JP 2008-81701 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08G18/48(2006.01)i, A61K8/87(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. C08G18/00-18/87, C09K 3/00-3/10, A61K8/87

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-303056 A（サンノプロ株式会社） 2000.10.31, 請求項 1 - 3, 【0014】、【0032】 - 【0051】 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2000-248046 A（サンノプロ株式会社） 2000.09.12, 請求項 1 - 4, 【0034】 - 【0062】 （ファミリーなし）	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 7 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

久保田 英樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 7 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-212950 A (旭電化工業株式会社) 2003.07.30, 請求項 1, 2, 【0043】 - 【0044】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2009-1688 A (サンノプロ株式会社) 2009.01.08, 請求項 1 - 3, 【0038】 - 【0053】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2009-1687 A (サンノプロ株式会社) 2009.01.08, 請求項 1 - 3, 【0038】 - 【0051】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 54-80349 A (ローム・アンド・ハース・コンパニー) 1979.06.27, 特許請求の範囲 1 - 24, 第18頁上欄 & US 4079028 A	1-10
A	JP 7-76614 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1995.03.20, 請求項 1 - 3, 【0015】 - 【0017】 & US 5594087 A & EP 639595 A1	1-10
A	JP 8-253548 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1996.10.01, 請求項 1 - 9, 【0019】 - 【0023】 & US 5612408 A & EP 725097 A1	1-10
A	JP 9-71766 A (旭電化工業株式会社) 1997.03.18, 請求項 1 - 10, 【0045】 - 【0059】 & US 5753731 A & EP 761780 A2	1-10
A	JP 2002-69430 A (旭電化工業株式会社) 2002.03.08, 請求項 1 - 7, 【0125】 - 【0129】 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2008/041347 A1 (日本ポリウレタン工業株式会社) 2008.04.10, 請求の範囲 1 - 4, [0112] - [0126] & JP 2008-81701 A	1-10