

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580008339.5

[51] Int. Cl.

*C08G 77/04 (2006.01)*

*A61K 8/89 (2006.01)*

*A61Q 5/06 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1934168A

[22] 申请日 2005.3.10

[21] 申请号 200580008339.5

[30] 优先权

[32] 2004.3.16 [33] US [31] 60/553,450

[86] 国际申请 PCT/US2005/007967 2005.3.10

[87] 国际公布 WO2005/090444 英 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.15

[71] 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 D·M·欣特曼 J·B·霍斯特曼

L·A·斯塔克 - 卡斯莱

G·M·维贝尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

烷基 - 苯基倍半硅氧烷树脂组合物

[57] 摘要

公开了一种组合物，其包含粉末和烷基 - 苯基倍半硅氧烷树脂。这些组合物尤其可用于各种个人或医疗护理用组合物，以提高在局部施加之后粉末的耐久性和亲和性。

1. 一种组合物，其包含：

(A) 粉末，和

(B) 烷基-苯基倍半硅氧烷树脂，其包括至少 60mol% 具有通式  $(R'SiO_{3/2})_x (C_6H_5SiO_{3/2})_y$  的甲硅烷氧基单元，其中  $x$  和  $y$  的数值为 0.05-0.95，和  $R'$  是具有 2-8 个碳原子的单价烃基。

2. 权利要求 1 的组合物，其中烷基-苯基倍半硅氧烷树脂包括下述单元：

(i)  $(R^1_3SiO_{1/2})_a$

(ii)  $(R^2_2SiO_{2/2})_b$

(iii)  $(R^3SiO_{3/2})_c$

(iv)  $(SiO_{4/2})_d$

(v)  $(R'SiO_{3/2})_x$  和

(vi)  $(C_6H_5SiO_{3/2})_y$ ，

其中

$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  独立地为具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、醇基或氨基，

$R'$  是具有 2-8 个碳原子的单价烃基，

$a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  的数值为 0-0.4，

$x$  和  $y$  的数值为 0.05-0.95，

条件是  $x+y$  的数值等于或大于 0.60，和  $a+b+c+d+x+y=1$ 。

3. 权利要求 1 的组合物，其中  $R'$  是丙基。

4. 权利要求 1 的组合物，进一步包含：

(C) 挥发性硅氧烷或有机溶剂。

5. 一种个人护理用产品，其包含权利要求 1 的组合物。

6. 权利要求 5 的个人护理用产品，其中该个人护理用产品是化妆品。

7. 权利要求 6 的个人护理用产品，其中化妆品是口红或粉底。

8. 一种家庭护理用产品，其包含权利要求1的组合物。
9. 一种机动车护理用产品，其包含权利要求1的组合物。
10. 一种医疗护理用产品，其包含权利要求1的组合物。

## 烷基-苯基倍半硅氧烷树脂组合物

### 相关申请的交叉参考

[0001]没有。

### 发明领域

[0002]本发明提供含粉末和烷基-苯基倍半硅氧烷树脂的组合物。可将本发明的组合物掺入到各种个人、家庭、机动车或医疗护理用组合物中，以便在局部施加之后提高粉末的耐久性和亲和性。

### 发明背景

[0003]通式  $R_nSiO_{(4-n)/2}$  的硅氧烷树脂，其中 R 是烷基和 n 通常小于 1.8，是一族重要的硅氧烷聚合物，因为它们在许多商业应用，例如粘合剂组合物和涂料应用中使用。发现被称为 MQ 树脂的一个特别亚组的硅氧烷树脂(因为它们主要包括通式  $R_3SiO_{1/2}$  的“M”单元和通式  $SiO_2$  的“Q”单元)在化妆配方中是有用的。特别地，MQ 树脂常用于“延长的磨耗(extended wear)”或“抗转移(transfer resistant)”化妆配方中。在这些配方中，在施加之后，MQ 树脂提高颜料或其它配方活性成分对皮肤的亲和性，从而产生更长久和因此延长的磨耗的产品。

[0004]在 US6071503、US6074654、US6139823、US6340466、W097/17058 和 W097/17059 中可找到使用 MQ 树脂的抗转移化妆组合物的代表性实例，这些专利公开了含有机硅氧烷树脂和流体二有机硅氧烷树脂与挥发性载体的结合物的组合物。

[0005]US5330747 教导了使用由含三甲基甲硅烷基封端的树脂共聚物、硅烷醇封端的聚二有机硅氧烷流体和含苯基的聚硅氧烷流体的压敏粘合剂组合物得到的成膜剂，具有提高的耐久性的化妆品。

[0006]US5800816 公开了一种具有改进的抗转移的化妆组合物，其包含：a)约 0.1-60wt%三甲基化氧化硅，b)约 0.1-60wt%在 25℃下粘度为 0.5-100 厘泊的挥发性溶剂，c)0.1-60wt%在 25℃下粘度为 200

- 1,000,000 厘泊的非挥发性油, d) 0.1-80wt%的化妆品可接受的载体。

[0007]US5837223 和 US6036947 教导了抗转移高光泽的化妆棒状组合物, 其包含以组合物的总重量计, a) 10-70% 在 25℃ 下粘度为 0.5-20 厘泊的挥发性溶剂, b) 0.5-40% 的 guerbet 酯, 和 c) 0.1-20% 的甲硅烷氧基硅酸酯聚合物。

[0008]GB2319527 公开了基于高分子量聚二有机硅氧烷化合物的释放芳香的非挥发性聚硅氧烷, 其中该聚合物中的至少一个或多个有机取代基是衍生于芳香醇的基团。

[0009]日本已审专利公开 1994-72085 教导了具有改进的耐水性和耐久性的化妆组合物, 其含有有机硅氧烷树脂、挥发性硅油和化妆粉末。

[0010]在皮肤护理配方中, 需要改进的硅氧烷树脂, 所述硅氧烷树脂提供至少与目前在化妆品配方中使用的 MQ 树脂相当的延长的磨损和抗转移性能, 但具有改进的光泽(即非消光)。此外, 需要改进苯基倍半硅氧烷树脂在常用个人护理溶剂内的溶解度。

[0011]发明人已发现, 通过结合烷基 ( $R'SiO_{3/2}$ ) 单元和苯基 ( $C_6H_5SiO_{3/2}$ ) 甲硅烷氧基单元的改进的硅氧烷树脂。所得硅氧烷树脂(下文称为烷基-苯基倍半硅氧烷树脂)改进在局部施用到皮肤上之后粉末的亲水性。特别地, 含本发明的烷基-苯基倍半硅氧烷树脂的化妆品配方比单独的苯基倍半硅氧烷树脂具有改进的耐久性。

#### 发明概述

[0012]本发明涉及包含下述物质的组合物:

(A) 粉末, 和

(B) 烷基-苯基倍半硅氧烷树脂, 其包括至少 60mol% 具有通式  $(R'SiO_{3/2})_x (C_6H_5SiO_{3/2})_y$  的甲硅烷氧基单元, 其中  $x$  和  $y$  的数值为 0.05-0.95, 和  $R'$  是具有 2-8 个碳原子的单价烷基。

[0013]可将本发明的组合物掺入到各种个人、家庭、机动车或医疗护理用组合物中。烷基-苯基倍半硅氧烷树脂改进在局部施用含本

发明组合物的配方之后粉末或颜料在皮肤上的耐久性和亲和性。

### 发明详述

[0014]

本发明涉及包含下述物质的组合物：

(A) 粉末，和

(B) 烷基 - 苯基倍半硅氧烷树脂，其包括至少 60mol% 具有通式  $(R'SiO_{3/2})_x (C_6H_5SiO_{3/2})_y$  的甲硅烷氧基单元，其中  $x$  和  $y$  的数值为 0.05-0.95，和  $R'$  是具有 2-8 个碳原子的单价烃基。

[0015] 组分 (A) 是粉末，它在此处定义为粒度为 0.02-50 微米的干燥粒状物。该粒状物可被着色或者未着色 (例如白色)。合适的粉末包括羟基氯化铀、钛酸酯化云母、煅制氧化硅、球形氧化硅珠、聚甲基丙烯酸甲酯珠、微粉化特氟隆、氮化硼、丙烯酸酯聚合物、硅酸铝、淀粉辛烯基琥珀酸铝、膨润土、硅酸钙、纤维素、白垩、玉米淀粉、硅藻土、漂白土、甘油基淀粉、锂蒙脱石、水化氧化硅、高岭土、硅酸镁铝、碳酸镁、氢氧化镁、氧化镁、硅酸镁、三硅酸镁、麦芽糖糊精、蒙脱石、微晶纤维素、大米淀粉、氧化硅、滑石、云母、二氧化钛、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌、新癸酸锌、松香酸锌、硬脂酸锌、聚乙烯、氧化铝、硅镁土、碳酸钙、硅酸钙、葡聚糖、高岭土、尼龙、氧化硅甲硅烷基化物 (silica silylate)、蚕丝粉末、serecite、大豆粉、氧化锡、氢氧化钛、磷酸三镁、胡桃壳粉末、或其混合物。以上提及的粉末可以单独或结合用卵磷脂、氨基酸、矿物油、硅油或各种其它试剂表面处理，这种处理涂布粉末的表面并使得颗粒本质上疏水。

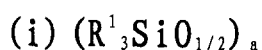
[0016] 粉末组分 (A) 还包括各种有机和无机颜料。有机颜料通常是各种芳族类型，其中包括偶氮、靛青类、三苯基甲烷、蒽醌和黄嘌呤染料 (表示为 D&C 和 FD& C 蓝、褐、绿、橙、红、黄等)。无机颜料通常由检定的着色添加剂的不溶金属盐 (称为 Lakes 或铁的氧化物) 组成。粉状着色剂，例如炭黑、铬或铁的氧化物，群青、焦磷酸锰、铁蓝和二氧化钛、通常作为与着色颜料的混合物形式使用的珠光剂，或者通常作为与着色颜料的混合物形式使用且常用于化妆工业的一些有

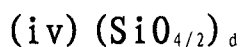
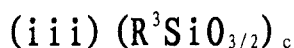
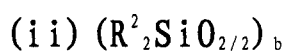
机染料可加入到该组合物中。也可添加粉状无机或有机填料。这些粉状填料可选自滑石、云母、高岭土、锌或钛的氧化物，钙或镁的碳酸盐、氧化硅、球形二氧化钛、玻璃或陶瓷珠，衍生于具有 8-22 个碳原子的羧酸的金属皂、非膨胀合成聚合物粉末、膨胀粉末和来自天然有机化合物例如谷类淀粉(它可以交联或者可以不交联)的粉末。尤其可提及滑石、云母、氧化硅、高岭土、尼龙粉末(尤其 ORGASOL)、聚乙烯粉末、特氟隆、淀粉、氮化硼、共聚物微球，例如 EXPANCEL (Nobel Industrie)、POLYTRAP 和有机硅树脂粉末或微珠(例如获自 Toshiba 的 TOSPEARL)。

[0017]组分(B)是一种烷基-苯基倍半硅氧烷树脂，其包括至少 60mol%具有通式  $(R'SiO_{3/2})_x (C_6H_5SiO_{3/2})_y$  的甲硅烷氧基单元，其中  $x$  和  $y$  的数值为 0.05-0.95，和  $R'$  是具有 2-8 个碳原子的单价烃基。此处所使用的  $x$  和  $y$  表示在烷基-苯基倍半硅氧烷树脂内存在的  $(R'SiO_{3/2})$  和  $(C_6H_5SiO_{3/2})$  甲硅烷氧基单元(即 T-烷基和 T-苯基甲硅烷氧基单元)相对于彼此的摩尔分数。因此， $(R'SiO_{3/2})$  和  $(C_6H_5SiO_{3/2})$  甲硅烷氧基单元的摩尔分数各自可独立地在 0.05-0.95 间变化。然而，所存在的  $(R'SiO_{3/2})$  和  $(C_6H_5SiO_{3/2})$  甲硅烷氧基单元的组合必需总计占在烷基-苯基倍半硅氧烷树脂内存在的所有甲硅烷氧基单元的至少 60mol%，或者 80mol%，或者 95mol%。

[0018] $R'$ 可以是直链或支链烷基，例如乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基。优选  $R'$  是丙基。

[0019]烷基-苯基倍半硅氧烷树脂可含有额外的甲硅烷氧基单元，例如本领域通常已知且还在此处分别作为 M、D、T 和 Q 单元使用的 (i)  $(R^1_3SiO_{1/2})_a$ ，(ii)  $(R^2_2SiO_{2/2})_b$ ，(iii)  $(R^3SiO_{3/2})_c$  或 (iv)  $(SiO_{4/2})_d$  单元。存在于烷基-苯基倍半硅氧烷树脂内的每一单元的含量可表达为存在于烷基-苯基倍半硅氧烷树脂内的所有甲硅烷氧基单元的总摩尔数的摩尔分数。因此，本发明的烷基-苯基倍半硅氧烷树脂包括下述单元：





其中

$R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  独立地为具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、醇基 (carbinol) 或氨基,

$R'$  是具有 2-8 个碳原子的单价烃基,

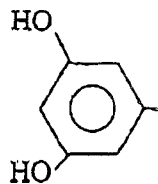
$a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $d$  的数值为 0-0.4,

$x$  和  $y$  的数值为 0.05-0.95,

条件是  $x+y$  的数值等于或大于 0.60, 和  $a+b+c+d+x+y=1$ 。

[0020] 在烷基-苯基倍半硅氧烷树脂的单元内的  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  独立地为具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、醇基或氨基。烷基可例举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和辛基。芳基可例举苯基、萘基、苜基、甲苯基、二甲苯基、联苯基、甲基苯基、2-苯乙基、2-苯基-2-甲基乙基、氯代苯基、溴代苯基和氟代苯基, 其中芳基典型地为苯基。

[0021] 对于本发明的目的来说, “醇基” 定义为含有至少一个与碳键合的羟基 (COH) 的任何基团。因此, 醇基可含有大于一个 COH 基, 例如



[0022] 不含芳基的醇基具有至少 3 个碳原子, 或者含有芳基的醇基具有至少 6 个碳原子。具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基可例举具有通式  $R^4OH$  的基团, 其中  $R^4$  是具有至少 3 个碳原子的二价烃基, 或者具有至少 3 个碳原子的二价烃氧基。 $R^4$  基可例举亚烷基, 例如  $-(CH_2)_x-$ , 其中  $x$  的数值为 3-10,  $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2-$  和  $-OCH(CH_3)(CH_2)_x-$ , 其中  $x$  的数值为 1-10。



[0023]具有至少6个碳原子的含芳基的醇基可例举具有通式 $R^5OH$ 的基团,其中 $R^5$ 是亚芳基,例如 $-(CH_2)_x C_6H_4-$ ,其中 $x$ 的数值为0-10, $-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_x C_6H_4-$ ,其中 $x$ 的数值为0-10, $-(CH_2)_x C_6H_4(CH_2)_x-$ ,其中 $x$ 的数值为1-10。含芳基的醇基典型地具有6-14个原子。

[0024]氨基可以是伯、仲或叔胺。胺可例举具有通式 $-R^6NH_2$ 或 $-R^6NHR^7NH_2$ 的基团,其中 $R^6$ 是具有至少2个碳原子的二价烃基,和 $R^7$ 是具有至少2个碳原子的二价烃基。 $R^6$ 基典型地为具有2-20个碳原子的亚烷基。 $R^6$ 可例举亚乙基、亚丙基、 $-CH_2CHCH_3-$ 、亚丁基、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、亚戊基、亚己基、3-乙基亚己基、亚辛基和亚癸基。

[0025] $R^7$ 典型地为具有2-20个碳原子的亚烷基。 $R^7$ 可例举亚乙基、亚丙基、 $-CH_2CHCH_3-$ 、亚丁基、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、亚戊基、亚己基、3-乙基亚己基、亚辛基和亚癸基。

[0026]典型的氨基是 $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ 和 $-CH_2(CH_3)CHCH_2(H)NCH_3$ 、 $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 、 $-CH_2CH_2NH_2$ 、 $-CH_2CH_2NHCH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 $-(CH_2CH_2NH)_3H$ 和 $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHC_4H_9$ 。

[0027]典型地, $R^1$ 是甲基, $R^2$ 是甲基或苯基,和 $R^3$ 是甲基。

[0028]烷基-苯基倍半硅氧烷树脂中的任何单独的D、T或Q硅氧烷单元也可含有羟基和/或烷氧基。常常在具有通式 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ 的硅氧烷树脂中发现这种含有羟基和/或烷氧基的硅氧烷单元。在这些硅氧烷树脂中的羟基典型地来自于在硅氧烷单元上的可水解基团与水的反应。当使用烷氧基硅烷前体时,烷氧基来自于不完全水解,或者来自于醇与可水解基团的交换。典型地,存在于烷基-苯基倍半硅氧烷树脂中的全部羟基的重量百分数为最多10%,或者5%,或者3%。典型地,存在于烷基-苯基倍半硅氧烷树脂中的全部烷氧基的重量百分数为最多20%,或者最多10%,或者最多5%。

[0029]没有限制烷基-苯基倍半硅氧烷树脂的分子量,但典型地数均分子量( $M_n$ )范围为5,00-10,000,或者1,000-5,000。

[0028]可通过本领域已知的制备通式 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ 的硅氧烷树脂的任何一种方法,来制备本发明的烷基-苯基倍半硅氧烷树脂,其中R

是烷基或芳基， $n$ 通常小于1.8。因此，可通过共水解烷基硅烷和苯基硅烷来制备烷基-苯基倍半硅氧烷树脂，其中烷基硅烷和苯基硅烷各自具有存在于硅烷分子内的三个可水解基团，例如卤素或烷氧基。例如，可通过共水解丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷或苯基三丙氧基硅烷与苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷或苯基三丙氧基硅烷，获得烷基-苯基倍半硅氧烷树脂。或者，可共水解丙基三氯硅烷与苯基三氯硅烷，产生本发明的烷基-苯基倍半硅氧烷树脂。典型地，在醇或烃溶剂内进行共水解。适合于这些目的的醇包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、甲氧基乙醇、乙氧基乙醇或类似的醇。也可同时使用的烃类溶剂的实例包括甲苯、二甲苯、或类似的芳烃；己烷、庚烷、异辛烷或类似的直链或部分支化的饱和烃；和环己烷或类似的脂族烃。

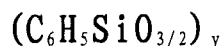
[0031]在共水解烷基硅烷和苯基硅烷的过程中，可通过使为在所得树脂内产生所需甲硅烷氧基单元而选择的额外的有机硅烷反应，将以上所述的额外的M、D、T和Q单元引入到烷基-苯基倍半硅氧烷树脂内。例如，使甲氧基三甲基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、三甲氧基甲基硅烷、四甲氧基硅烷(或者各自相应的乙氧基或氯代硅烷)反应将分别引入M、D、T或Q单元到烷基-苯基倍半硅氧烷树脂内。选择存在于共水解反应内的这些额外的硅烷量以满足以上所述的摩尔分数定义。

[0032]或者，可使用本领域已知的进行M、D、T和Q硅氧烷单元反应的任何方法，通过使烷基倍半硅氧烷和苯基倍半硅氧烷树脂反应，制备烷基-苯基倍半硅氧烷树脂。例如，可通过在催化剂存在下的缩合反应，使烷基倍半硅氧烷树脂和苯基倍半硅氧烷树脂反应。典型地，起始树脂包含在芳烃或硅氧烷溶剂内。合适的缩合反应催化剂是碱催化剂，其中包括金属氢氧化物，例如氢氧化钾和氢氧化钠；金属盐，例如硅烷醇化物、羧酸盐和碳酸盐；氨；胺；和钛酸酯，例如钛酸四丁酯；及其组合。典型地，通过加热反应混合物到范围为50-140℃的温度，或者100-140℃，从而进行硅氧烷树脂的反应。可以以间歇、

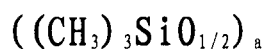
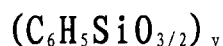
半连续或连续的工艺进行该反应。

[0033]本发明的烷基-苯基倍半硅氧烷树脂可例举：

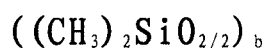
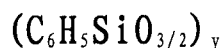
含下述单元的丙基-苯基倍半硅氧烷树脂：



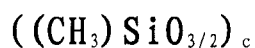
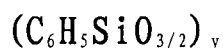
含下述单元的丙基-苯基倍半硅氧烷树脂：



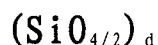
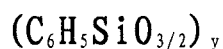
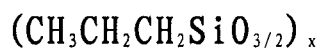
含下述单元的丙基-苯基倍半硅氧烷树脂：



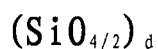
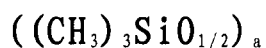
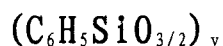
含下述单元的丙基-苯基倍半硅氧烷树脂：



含下述单元的丙基-苯基倍半硅氧烷树脂：

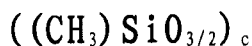
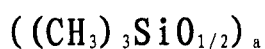


含下述单元的丙基-苯基倍半硅氧烷树脂：

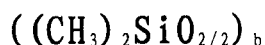
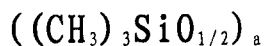
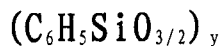
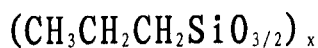


含下述单元的丙基-苯基倍半硅氧烷树脂：

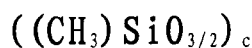
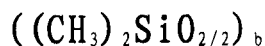
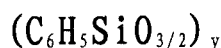
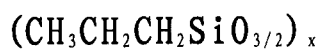




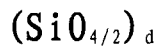
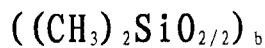
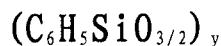
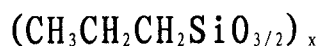
含下述单元的丙基 - 苯基倍半硅氧烷树脂:



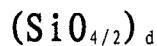
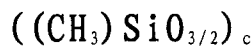
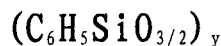
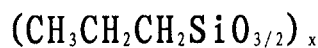
含下述单元的丙基 - 苯基倍半硅氧烷树脂:



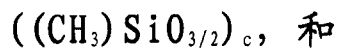
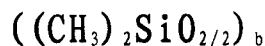
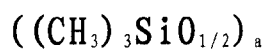
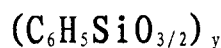
含下述单元的丙基 - 苯基倍半硅氧烷树脂:



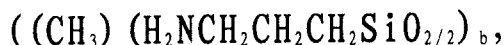
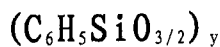
含下述单元的丙基 - 苯基倍半硅氧烷树脂:



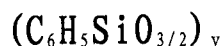
含下述单元的丙基 - 苯基倍半硅氧烷树脂:



含下述单元的丙基-苯基倍半硅氧烷树脂:



含下述单元的丙基-苯基倍半硅氧烷树脂:



其中 a、b、c 和 d 的数值为 0-0.4, x 和 y 的数值为 0.05-0.95, 条件是 x+y 的数值等于或大于 0.60, 和 a+b+c+d+x+y 的数值=1。

[0034] 任选地, 可将烷基-苯基倍半硅氧烷树脂溶解在组分 (C) 溶剂内。可选择挥发性硅氧烷或有机溶剂作为任选的组分 (C) 用以溶解或分散烷基-苯基倍半硅氧烷树脂, 之后与 (A) 粉末混合。可选择任何挥发性硅氧烷或有机溶剂, 条件是组分 (B) 可用所选溶剂分散或与之混溶。挥发性硅氧烷溶剂可以是环状聚硅氧烷、直链聚硅氧烷或其混合物。一些代表性的挥发性直链聚硅氧烷是六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十四甲基六硅氧烷和十六甲基七硅氧烷。一些代表性挥发性环状聚硅氧烷是六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷和十二甲基环六硅氧烷。有机溶剂可以是酯, 醇, 例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇或正丙醇, 酮, 例如丙酮、甲乙酮或甲基异丁基酮; 芳烃, 例如苯、甲苯或二甲苯; 脂族烃, 例如庚烷、己烷或辛烷; 二元醇醚, 例如丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇正丁醚、丙二醇正丙醚或乙二醇正丁醚, 乙酸酯, 例如乙酸乙酯或乙酸丁酯, 卤代烃, 例如二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷或二氯甲烷、氯仿、二甲亚砷、二甲基甲酰胺、乙腈、四氢呋喃或脂族烃, 例如石油溶剂、溶剂油、异十二烷、庚烷、己烷或石脑油。典型地, 溶剂是十甲基环五硅氧烷或异十二烷。

[0035] 不存在对进行组分 A) 和 B) 的混合所需的特殊要求或条件。因此, 可使用进行这种组合物的混合已知的任何方法。组分 A) 和 B)

可任选地包含在以上作为组分 C)所述的溶剂内。可以以间歇、半连续或连续工艺进行混合。

[0036]在混合物内组分 A)与组分 B) (即 A/B)的重量比可从 99:1 变化到 1:99, 或者 85:15 到 15:85。

[0037]烷基-苯基倍半硅氧烷树脂可用于各种个人、家庭、机动车或医疗护理用组合物中。因此,它们可用于止汗剂、除味剂、护肤霜、皮肤护理洗剂、保湿剂、面部处理剂,例如痤疮或皱纹除去剂、个人和面部清洁剂、防晒剂、指甲抛光剂、化妆品、彩色化妆品、粉底、胭脂、口红、唇膏、眼线膏、染眉毛油和粉末。此外,预期本发明的组合物可结合各种其它组分,以制备以下所述的个人护理产品。这些组分包括配制这种个人护理用产品常用的额外的表面活性剂、保湿剂、颜料、防晒剂、香料、润肤剂。

[0038]烷基-苯基倍半硅氧烷树脂尤其可用于提高在局部施加化妆品或化妆品配方之后颜料的耐久性和亲和性。

#### 实施例

[0039]列出下述实施例进一步阐述本发明的组合物和方法,但不打算解释为限制本发明。实施例中的所有份数和百分数以重量为基础,且所有的测量在约 23°C 下进行,除非有相反指示。

[0040]使用在树脂内存在的甲硅烷氧基单元的符号 M、D、T 和 Q,描述这些实施例的代表性烷基倍半硅氧烷树脂。下标进一步描述在该甲硅烷氧基单元上存在的烷基或苯基取代基。此处所使用的 Pr 是  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , Ph 是  $\text{C}_6\text{H}_5-$ , 和 NH<sub>2</sub> 是  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。下标描述在树脂内的甲硅烷氧基单元的摩尔分数。因此,每一甲硅烷氧基单元的摩尔分数为 0.50 的烷基-苯基硅氧烷树脂在此处表示为  $\text{T}^{\text{Pr}}_{0.50}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.50}$ 。

#### 实施例 1

由甲氧基硅烷制备的  $\text{T}^{\text{Pr}}_{0.50}\text{T}^{\text{Ph}}_{0.50}$  硅氧烷树脂

[0041]在 4 颈反应烧瓶内装入 991.50g 苯基三甲氧基硅烷、821.60g 丙基三甲氧基硅烷和 0.52g FC-24。该烧瓶配有空气驱动的搅拌叶片、温度计和具有冷凝器的 Dean Stark 分水器。然后,在 5 秒内

添加 323.26g 水，并加热该混合物以除去所形成的甲醇。当除去 80% 的甲醇时，添加 747.93g 甲苯，产生 60wt% 的混合物。重新开始加热以除去挥发物。在除去大多数甲醇之后，添加 162.15g 水，以进一步水解任何残留的甲氧基。加热反应混合物到回流 (75 - 115°C)，以除去甲醇和水。在冷却所得树脂混合物之后，添加 3.38g 碳酸钙以中和所存在的 FC-24，接着添加 4g 硫酸镁，以除去任何痕量的水。过滤该混合物，以除去盐并在 150 - 155°C 的油浴温度和 0.4mmHg (53.3Pa) 下，在旋转蒸发器上汽提。所得树脂在室温下是透明无色的固体。

### 实施例 2

由氯代硅烷制备的  $T_{0.70}^{Pr}T_{0.30}^{Ph}$  树脂

[0042] 在 5 升 4 颈反应烧瓶内装入 2136.52g 去离子水和 214.00g 2-丙醇，并采用加热煲加热到 70°C。在 2L Erlenmeyer 烧瓶内装入 483.63g 甲苯、291.70g 苯基三氯硅烷  $PhSiCl_3$  和 572.10g 丙基三氯硅烷  $PrSiCl_3$ 。然后将 Erlenmeyer 烧瓶内的试剂经滴液漏斗加入到反应烧瓶内，同时通过使用冰水浴在添加过程中维持温度 74 - 78°C 并改变添加速度。在加完之后，缓慢冷却反应混合物。采用加热煲使冷却速度减慢，但不施加热量。在 50°C 下，将反应产物转移到 4 升分液漏斗中，除去水相。将留在分液漏斗内的材料转移到 3 升三颈圆底烧瓶内，然后通过共沸除去其余的水。然后使用 50.78g 去离子水和 21.61g 2-丙醇进行共沸洗涤。再次通过共沸除去水。分析所得混合物的酸含量，表明基于溶液为 148ppm HCl。然后在 125 - 130°C 和 0.3mmHg (40Pa) 下，借助旋转蒸发器，从所得反应混合物中经 1 小时除去挥发物。将所得树脂溶解在乙酸丁酯内，产生 75wt% 固体的树脂溶液。

### 实施例 3

由氯代硅烷制备的  $T_{0.90}^{Pr}T_{0.10}^{Ph}$  树脂

[0043] 借助实施例 2 的工序，通过添加 182.90g 甲苯、103.76g  $PhSiCl_3$  和 784.20g  $PrSiCl_3$  的混合物到在反应烧瓶中的 2278.82g 去离子水和 229.10g 2-丙醇的混合物中，制备这一树脂。用乙酸丁酯稀释所得树脂到 75wt% 的固体。

[0044] 这些材料通过 NMR 和 GPC 来表征, 在 Leneta 图表上评价其光泽度和在挥发性溶剂内的 35% 固体下的粘性, 评价在粉底(彩色化妆品)中的耐久性。在表 1 中可发现 NMR 的表征, 且可在表 2 中找到应用结果。

#### 实施例 4

由甲氧基硅烷制备的  $T^{Pr}_{0.45}T^{Ph}_{0.45}D^{NH_2}_{0.05}M_{0.05}$  硅氧烷树脂

[0045] 在四颈反应烧瓶内装入 446.15g 苯基三甲氧基硅烷、369.6g 丙基三甲氧基硅烷、47.85g  $Me(EtO)_2Si(PrNH_2)$  和 376.38g 二甲苯。该烧瓶配有空气驱动的搅拌叶片、温度计和冷凝器。然后, 添加 116.0g 水, 并加热该混合物以除去所形成的醇。添加 44.0g  $Me_3SiOEt$ 、78.26g 水和 10.55g 1.0M 的  $KOH(aq)$ , 并在 Dean Stark 分水器中汽提掉水和醇, 同时在回流下加热。汽提分离后, 添加 10.77g 1.0M  $HCl$ , 以中和  $KOH$ 。在除去大部分醇和水之后, 过滤该材料, 以除去盐, 并在 155-160°C 的油浴温度和 0.6mmHg (80Pa) 下在旋转蒸发器上汽提 1 小时。所得树脂在室温下是透明的无色固体。

#### 实施例 5

$T^{Pr}_{0.30}T^{Ph}_{0.70}$  树脂

[0045] 使用与实施例 2 相类似的工序制备这一树脂。

#### 实施例 6

$T^{Pr}_{0.32}T^{Ph}_{0.31}D^{NH_2}_{0.05}M_{0.33}$

[0046] 使用与实施例 4 相类似的工序制备这一树脂。

表 1: NMR 和 GPC 表征结果

实施例#	NMR 表征	wt%OR	wt%OH	Mn	Mw	多分散度 Mw/Mn
对比例 1	$T^{Pr}_{1.0}$		7.0%	3470	11400	3.3
对比例 2	$T^{Ph}_{1.0}$			1440	2120	1.47
实施例 1	$T^{Pr}_{0.492}T^{Ph}_{0.502}$	1.8%	5.0%	2077	5156	2.48
实施例 2	$T^{Pr}_{0.692}T^{Ph}_{0.306}$	1.8%	7.0%	2068	5171	2.50
实施例 3	$T^{Pr}_{0.897}T^{Ph}_{0.103}$	1.7%	7.2%	2256	6736	2.99
实施例 4	$T^{Pr}_{0.46}T^{Ph}_{0.45}D^{NH_2}_{0.05}M_{0.03}$	0.3%	0.1%	2750	6200	2.3
实施例 5	$T^{Pr}_{0.30}T^{Ph}_{0.70}$			1860	3250	1.75
实施例 6	$T^{Pr}_{0.32}T^{Ph}_{0.31}D^{NH_2}_{0.05}M_{0.33}$	1.2%	0.2%	1270	1620	1.3



表 2: 应用结果

实施例#	60° 光泽	粘性	粉底耐久性 - ΔE (颜色变化)
没有树脂-负对照	55		9.2
对比例 1	78.4	非常粘	11.0
对比例 2	93.7	没有粘性	11.12
实施例 1	89.3	没有粘性	9.5
实施例 2	86.3	略粘	14.61
实施例 3	80.8	非常粘	17.3
实施例 4	90.1	没有粘性	3.8
实施例 5	89.3	略粘	5.87
实施例 6	67	没有粘性	11.4

### 粉底配方

#### [0047] 颜料预混物

50wt % DC 245 流体

13.16wt% Carde AS 二氧化钛 (辛酰基硅烷处理)

11.41wt% Carde AS 红色氧化铁 (辛酰基硅烷处理)

18.26wt% Carde AS 黄色氧化铁 (辛酰基硅烷处理)

7.17wt% Carde AS 黑色氧化铁 (辛酰基硅烷处理)

#### 工序:

- 1) 将 DC 245 流体置入 Waring Blender 内
- 2) 添加二氧化钛并通过按压脉冲按钮 2 秒混合总计 15 秒
- 3) 添加红色氧化铁并混合它与二氧化钛
- 4) 继续与其它颜料混合
- 5) 当所有材料分散时, 高速混合并切碎 30 秒, 以研磨颜料
- 6) 将预混物置入圆的玻璃罐内并放置在桶辊上 6 小时。

#### A 相

20.50wt% 颜料预混物

7.50wt% DC5225C

8wt%在溶剂内的 50%树脂固体

B 相

54.80wt%的 DI 水

1.0wt%NaCl

0.20wt%失水山梨醇聚氧乙烯(20)醚月桂酸酯

用于油性粉底内液体水的工序:

1) 在辊上放置颜料分散体 1 小时。

2) 称取树脂和溶剂, 制备 50% 固体的稀释液。使用烘箱和滚轮混合。

3) 利用双刮刀、涡流形式的混合作用, 组合 A 相内的成分, 混合直到均匀。

4) 使用磁搅拌器, 在独立的烧杯内组合 B 相内的成分, 混合直到均匀。

5) 增加 A 相的混合速度到 1376rpm, 并通过滴液漏斗非常缓慢地添加 B 相。这一添加应当花费 10 分钟。

继续混合额外 10 分钟。

粉底耐久性方法: 加德纳磨耗试验机

1. 将胶原切割成 3.5" × 3" 的小片, 将每一片放置在每一 3" × 2.5" 的聚碳酸酯块上, 并放置在湿度腔室内过夜。这一腔室必须处于恒定的 98% 相对湿度水平下。

2. 从腔室中取出胶原和块。用 Scotch 胶带将胶原固定到块上, 注意不要将任何胶带置于块表面的上部。

3. 添加约 1g 粉底到胶原上, 在该块的上部使之成珠粒。使用 #8 迈耶绕线棒涂布器, 通过在粉底珠粒上放置绕线棒, 并向下铺涂到块的底部, 从而用粉底涂布胶原。最终的涂层重量应当为约 0.2g。可能需要重复这一操作, 以获得合适的涂层重量。从块料的侧面上除去任

何材料。

4. 使在胶原上的样品干燥。干燥时间随不同样品而不同。全部样品在测试之前必须没有任何湿气。使用分光光度计或色度计，相对于起始基线颜色，测量在胶原上的样品的颜色。L\*、a\*和 b\*表示在三维空间内着色物体的位置。

5. 将块以胶原面向上的方式放置在加德纳磨耗试验机上，从而确保块在测试仪内。Velcro 的柔软侧附着在攻击块 (insult block)，以便磨蚀或攻击在胶原上的粉底样品。攻击块摩擦经过粉底样品。一次攻击由一次向后和向前的运动组成。攻击在胶原上的粉底样品 20 次。可在一定的时间间隔处停止该机器，以测量颜色。

6. 在粉底样品被攻击 20 次之后，以 L\*、a\*和 b\*形式读取颜色，并计算颜色变化  $\Delta E$  (参见下述方程式)。可改变攻击的次数，涂层重量和反复次数，以配合待测试的材料的需要。这取决于操作者的判断。

$\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 和  $\Delta b^*$ =在磨耗之后的数值 - 在磨耗之前在起始基线处的数值

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

在较大的  $\Delta E$  情况下，除去更多的粉底，因此粉底不那么耐久。