

[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 200580005224.0

[51] Int. Cl.

C08G 77/34 (2006.01)

A61K 8/89 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 2 月 28 日

[11] 公开号 CN 1922242A

[22] 申请日 2005.2.16

[21] 申请号 200580005224.0

[30] 优先权

[32] 2004.2.17 [33] JP [31] 040120/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/002840 2005.2.16

[87] 国际公布 WO2005/085325 日 2005.9.15

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.17

[71] 申请人 陶氏康宁东丽株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田村诚基 金田康宏

[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 30 页

[54] 发明名称

生产纯化的液态中链烷基改性的聚二甲基硅
氧烷的方法和化妆品

[57] 摘要

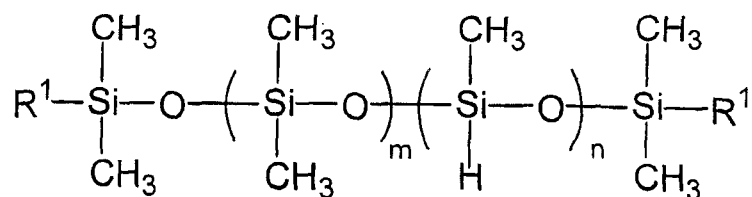
制备不具有特殊(令人不悦)气味且基本上无味的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物的方法,该方法包括下述步骤:[A]通过在含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷和 4-18 个碳原子的 α -烯烃之间进行氢化硅烷化反应,合成液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷;和 [B]通过在氢化催化剂存在下进行氢化反应,对前一步骤 [A] 中获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物进行除味处理。

1. 制备液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物的方法，该方法包括下述步骤：

[A]通过在式(1)的含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷和具有 4-18 个碳原子的 α -烯烃之间进行氢化硅烷化反应，合成以下给出的通式(2)表示的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷；和

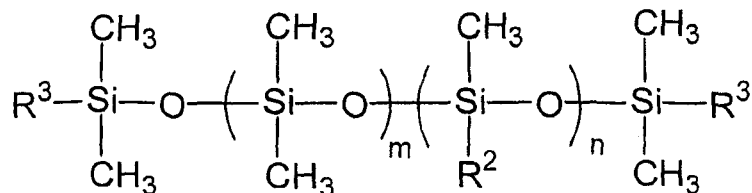
[B]通过在氢化催化剂存在下进行氢化反应，对前一步骤[A]中获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物进行除味处理；

通式(1)



其中 R^1 表示氢原子或甲基；“m”是 0-6 的整数；和“n”是 0-3 的整数；然而，当“n”为 0 时，至少一个 R^1 代表氢原子；

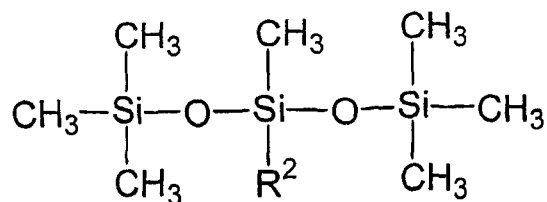
通式(2)



其中 R^2 表示具有 4-18 个碳原子的烷基； R^3 是以上 R^2 所代表的基团或者甲基；和“m”与“n”是与以上对于通式(1)定义的相同的数；然而，当“n”为 0 时，至少一个 R^3 是与对于 R^2 所定义的相同的基团。

2. 权利要求 1 的制备液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物的方法，其中在步骤[A]中，通过在 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷和具有 4-18 个碳原子的 α -烯烃之间进行氢化硅烷化反应，合成以下给出的通式(3)的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷；

通式(3)



其中 R^2 与以上通式(2)中定义的相同。

3. 权利要求 1 或 2 的制备液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物的方法, 进一步包括在步骤[B]之前和/或之后, 通过在减压条件下使液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物和/或氢化产物与气态氮气接触, 从所述液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物和/或氢化产物中汽提轻质物质的步骤。

4. 一种化妆品材料, 其含有通过权利要求 1-3 任何一项的方法生产的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物。

5. 由油包水乳液制备的化妆品材料, 所述油包水乳液具有通过权利要求 1-3 任何一项的方法生产的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物形式的加油剂。

6. 由油包水乳液制备的化妆品材料, 其包含: (a) 0.1-95 质量%的加油剂, 所述加油剂是通过权利要求 1-3 任何一项的方法获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷; (b) 0.1-25 质量%的 HLB 值小于或等于 7 的表面活性剂; 和 (c) 4.9-95 质量%的水。

生产纯化的液态中链烷基改性的 聚二甲基硅氧烷的方法和化妆品

技术领域

本发明涉及生产液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物的方法和由其制备的化妆品，特别地，本发明涉及通过氢化反应使粗的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷进行除味处理，制备液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物的方法。本发明还涉及化妆品材料，其含有通过前述方法获得的无味的纯化产物。

背景技术

用(除甲基以外的)烷基改性的聚二甲基硅氧烷兼有硅氧烷和烷烃二者的性能，且特征在于优良的特性，例如润滑性、保湿剂(蒸汽阻挡)性能、吸附残余物性能等。

烷基改性的二甲基聚硅氧烷，特别是用含有4-18个碳原子的烷基(下文称为“中链烷基”)改性的那些液态聚二甲基硅氧烷的处理性能优于用长链烷基改性的石蜡类二甲基硅氧烷，当在化妆产品的乳化体系中用作加油剂时，拥有优良的可乳化性和乳液稳定性，且证明具有良好的施加触感和防水性。因此，期望这种烷基改性的二甲基硅氧烷在制备香波、漂洗、头发处理和防晒产品、保湿霜或类似产品中具有广泛的应用(参见，例如日本未审专利申请公布[Kokai] 2003-12466和2003-48813)。

一般地，通过在铂催化剂存在下引起在具有氢化甲硅烷基(Si-H基)的聚二甲基硅氧烷和 α -烯烃之间的氢化硅烷化反应(加成反应)，从而合成烷基改性的聚二甲基硅氧烷。

然而，通过以上所述的方法合成的烷基改性的聚二甲基硅氧烷的特征在于特殊(相当令人不悦)的气味。这一气味的来源之一是在合成过程中过量地使用的 α -烯烃作为残渣保留在反应产物(粗产物)内，并

且当氧化时生成气味。

由于在用中链烷基改性的液态聚二甲基硅氧烷的合成过程中供反应所使用的 α -烯烃的碳原子数相对小,即4-18,因此,即使某些量的这种 α -烯烃残留在反应产物(粗产物)内,也可通过真空加热从产物中将其除去。

然而,即使从产物(即液态烷基改性的聚二甲基硅氧烷)中完全除去 α -烯烃(低于检测下限),仍然感觉到令人不悦的气味,而且这种令人不悦的气味倾向于随着时间流逝而增加。

若与这种令人不悦的气味有关的问题没有得到解决,则用中链烷基改性的液态聚二甲基硅氧烷不可能在化妆品中使用,这是因为这种气味会负面影响香味质量,且这会显著限制这种产品的实际应用范围。

基于上述信息完成本发明。

本发明的第一个目的是提供制备液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物的方法,所述产品不含特殊(令人不悦)的气味且基本上无味。

本发明的第二个目的是提供制备液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物的方法,所述产品无味且随着时间流逝不放出令人不悦的气味。

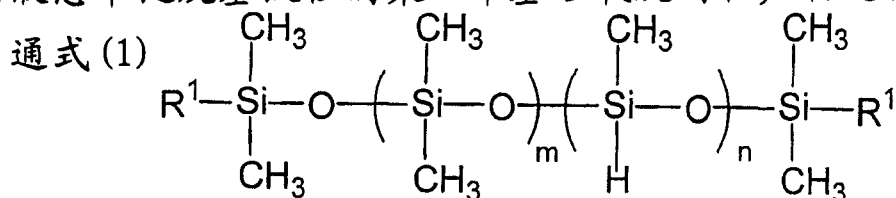
本发明的第三个目的是提供化妆品,它不产生因存在液态烷基改性的聚二甲基硅氧烷导致的特殊(令人不悦)的气味。

发明公开

本发明的制备方法包括:

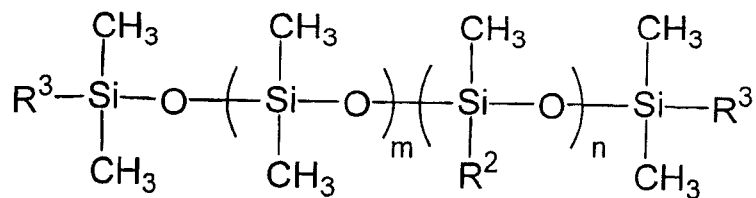
[A]通过在通式(1)的含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷和4-18个碳原子的 α -烯烃之间进行氢化硅烷化反应,合成以下给出的通式(2)表示的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷;和

[B]通过在氢化催化剂存在下进行氢化反应,对前一步骤[A]中获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物进行除味处理:



(其中 R^1 表示氢原子或甲基; “m” 是 0-6 的整数; 和 “n” 是 0-3 的整数。然而, 当 “n” 为 0 时, 至少一个 R^1 代表氢原子)。

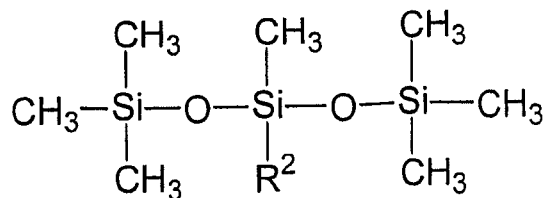
通式 (2)



(其中 R^2 表示具有 4-18 个碳原子的烷基; 两个 R^3 均是以上 R^2 所代表的基团或者甲基; 和 “m” 与 “n” 是与以上对于通式 (1) 定义的相同的数。然而, 当 “n” 为 0 时, 至少一个 R^3 是与对于 R^2 所定义的相同的基团)。

在本发明方法的步骤 [A] 中, 优选通过在 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-七甲基三硅氧烷和具有 4-18 个碳原子的 α -烯烃之间进行氢化硅烷化反应, 合成以下给出的通式 (3) 的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷。

通式 (3)



[其中 R^2 与以上通式 (2) 中定义的相同]。

希望应用到步骤 [A] 的氢化硅烷化反应的 α -烯烃含有 4-12 个碳原子。此外, 更优选使用 6-12 个碳原子的 α -烯烃。甚至更优选使用具有 6-10 个碳原子的 α -烯烃。最优选使用具有 8 个碳原子的 α -烯烃。

在本发明方法的步骤 [B] 之前和/或之后进行的工艺中, 推荐通过在减压条件下使液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的氢化硅烷化作用粗产物和/或氢化反应产物与气体氮接触, 从这些产物中除去残留的轻质组分。

本发明的化妆品的特征在于含有通过本发明方法获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物。本发明的化妆品优选包含将

通过本发明方法获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物作为加油剂的油包水型乳液。

优选本发明的化妆品包含：(a) 0.1 - 95 质量%的加油剂(它是通过本发明方法获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷)；(b) 0.1 - 25 质量%的 HLB 值小于或等于 7 的表面活性剂；和 (c) 4.9 - 95 质量%的水。

发明效果

(1) 本发明的方法使得可制备液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物，它不含特殊(令人不悦)的气味且基本上无味。

(2) 本发明的方法使得可制备液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物，它不含特殊(令人不悦)的气味且随着时间流逝保持无味。

(3) 本发明的化妆品不释放出因存在液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷引起的特殊(令人不悦)的气味，

发明详述

更详细地进一步描述本发明。

本发明的方法包括通过步骤[A]合成液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷，和步骤[B]通过进行氢化反应对步骤[A]中获得的粗的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷进行除味处理，制备纯化的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的工艺。

通过本发明方法获得的纯化产物是“液态”形式的中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷。术语“液态”是指在 20℃ 的温度下，产物具有流动性。

<步骤[A]>

步骤[A]是通过在前述通式(1)的含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷与具有 4 - 18 个碳原子的 α -烯烃之间进行氢化硅烷化反应，合成前述通式(2)的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的工艺。

在代表应用到氢化硅烷化反应中的含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷的上述通式(1)中， R^1 表示氢原子或甲基；“m”是整数 0 - 6；和“n”是整数 0 - 3。然而，当“n”等于 0 时，至少一个 R^1 是氢原子。

含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷的优选实例是 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-七甲基三硅氧烷。

优选应用到氢化硅烷化反应中的 α -烯烃含有 4 - 18 个碳原子, 优选 4 - 12 个碳原子, 更优选 6 - 12 个碳原子, 仍进一步优选 6 - 10 个碳原子, 和最优选 8 个碳原子。

若在 α -烯烃内的碳原子数低于推荐下限, 则不可能合成具有充足的烷基改性效果的烷基改性的聚二甲基硅氧烷。另一方面, 若在 α -烯烃内的碳原子数超过推荐上限, 则不可能获得当该产品用作乳化用加油剂时处于乳液状态下的具有优良的处理性和稳定性的液态烷基改性的聚二甲基硅氧烷。

当在制备乳液中将含有 6 - 10 个碳原子, 特别是 8 个碳原子的 α -烯烃用作加油剂时, 可合成具有优良的乳液稳定性、令人愉悦的施用触感和防水性能的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷。

从相同的角度考虑, 优选应用到氢化硅烷化反应中的 α -烯烃具有非支化的直链分子链且优选包括 1-辛烯。

可通过常规方法, 在有或无溶剂的情况下, 进行合成液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的氢化硅烷化反应。

适合于该反应的溶剂可用下述为代表: 乙醇、异丙醇或类似的醇; 甲苯、二甲苯或类似的芳烃; 二噁烷、THF 或类似的醚; 脂族烃、氯化烃或类似的有机溶剂。

尽管可在不存在催化剂的情况下进行氢化硅烷化反应, 但优选存在催化剂以缩短反应时间和可在低的温度下进行反应。适合于该反应的催化剂可例举铂、钨、铑、钇、铈、镱或类似的化合物。这些中最优选的是铂类化合物, 这是因为它们具有高的催化活性。铂类催化剂的实例为下述: 氯铂酸; 金属铂; 在载体, 例如氧化铝、二氧化硅、炭黑等上的金属铂; 铂-乙烯基硅氧烷络合物、铂-膦络合物、铂-亚磷酸酯络合物和铂醇盐催化剂或类似的络合物。当使用铂类催化剂时, 它们应当含有用量为 0.5 - 100ppm 的金属铂。

通常, 氢化硅烷化反应应当在 50 - 150℃ 的温度下进行, 且反应

时间范围通常为 10 分钟 - 24 小时, 优选 1 - 10 小时。

通过氢化硅烷化反应合成的通式 (2) 的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷是粗产物。

在对应于前述中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的通式 (2) 中, R^2 是具有来自于 α -烯烃的碳原子数的烷基, 所述碳原子数的范围应当为 4 - 18, 优选 4 - 12, 更优选 6 - 12, 甚至更优选 6 - 10, 和最优选 8。在上式中, R^3 表示与以上对于 R^2 定义的相同的基团或甲基; 和 “m” 与 “n” 是与以上对于通式 (1) 定义的相同的数。当 “n” 等于 0 时, 至少一个 R^3 是 R^2 表示的基团。

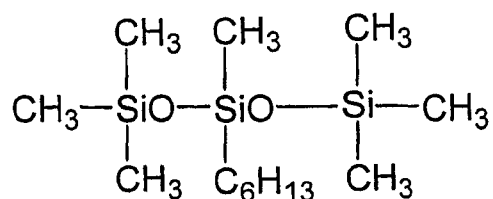
液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的合适实例是以上提及的通式 (3) 所示的改性的聚二甲基硅氧烷。

通过在前述 α -烯烃与 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-七甲基三硅氧烷 (优选的含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷) 之间引起氢化硅烷化反应, 合成通式 (3) 的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷。

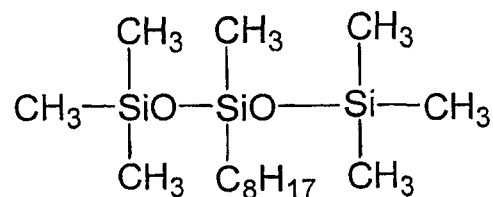
在前述通式 (3) 中, R^2 与以上对于通式 (2) 的定义相同。

前述通式 (3) 表示的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的具体实例可例举式 (I) 到 (VII) 表示的化合物。

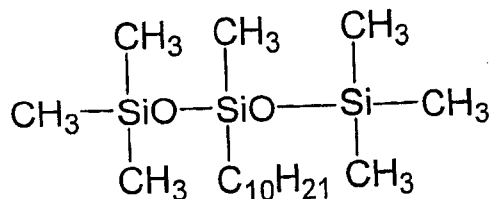
(I)



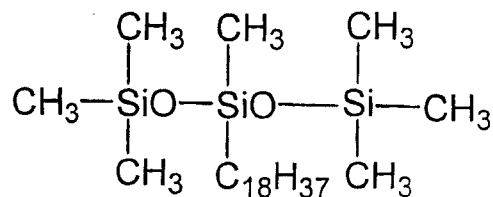
(II)



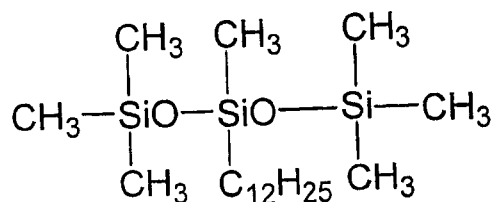
(III)



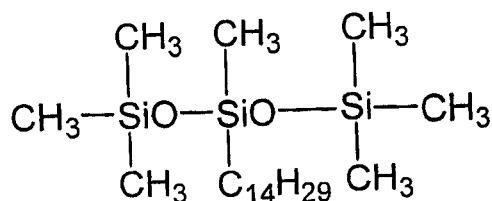
(VII)



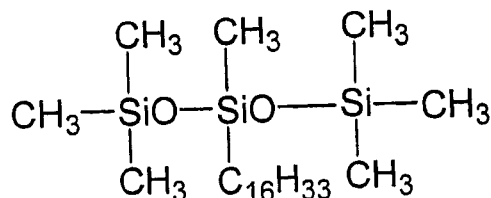
(IV)



(V)



(VI)



在氢化硅烷化工艺中,作为副反应可能发生 α -烯烃内双键的内部重排,所述副反应可产生不参与氢化甲硅烷基的加成反应的副产物。

另一方面,若目标产物含有高度反应性的氢化甲硅烷基,则它变得不稳定。因此,通常调节 α -烯烃和含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷的进料,以便获得与氢化甲硅烷基相比过量的不饱和基团。由于这一原因,作为氢化硅烷化反应结果获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物必然含有未反应的 α -烯烃和内部重排的烯烃。然而,由于在本发明方法中使用的 α -烯烃具有相对低的碳原子数(即具有相对低的沸点),因此可容易地除去前述副产物。

由于在本发明方法中使用的含氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷具有相对低的分子量，和因此高的挥发性，所以通过过量地添加它来完成氢化硅烷化反应后，可除去含有未反应的含氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷和内部重排的烯烃的轻质组分。

下述说明涉及除去轻质组分的工艺(汽提步骤)，所述轻质组分含有未反应的 α -烯烃或含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷以及内部重排的烯烃。

<步骤[B]>

步骤[B]是通过在氢化催化剂存在下对步骤[A]获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物进行氢化以除味的工艺。

在氢化催化剂存在下进行借助氢化反应的除味处理。

适合于前述反应的氢化催化剂可例举镍、钨、铂、铑、钴、铬、铜、铁或前述金属的化合物。可通过任意的载体，例如活性炭、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、沸石等承载催化剂。此外，在合成工艺(氢化硅烷化反应)中所使用的铂催化剂也可原样地使用。可单独或组合两种或更多种使用氢化催化剂。

可在有或无溶剂的情况下进行氢化反应。

在氢化反应中任意地使用的溶剂选自对反应保持中立的那些溶剂。以下是这种溶剂的具体实例：乙醇和异丙醇、或类似的醇；二噁烷、THF 或类似的醚；脂族烃、氯化烃、水等。可单独或组合两种或更多种使用这些溶剂。此外，在合成中(即，在氢化硅烷化反应中)使用且构成反应溶液组分的溶剂也可原样地使用。

可在常压或增加的压力下进行氢化反应。实际上，在加压的氢气(氢气压力范围为 0.1-20MPa，即 1-200kg/cm²)下进行反应。在 0-200℃ 的温度下进行反应。为缩短反应时间，50-170℃ 的温度是最合适的。

可以间歇工艺或者连续工艺形式进行氢化反应。在间歇工艺中，反应时间取决于诸如催化剂用量、反应温度等因素，但一般地，反应持续 3-12 小时。

在间歇工艺中,氢化反应的终点可视为在反应持续额外 1-2 小时之后观察到氢气压力不再下降时的时刻。若氢气压力在反应过程中下降,则推荐重复引入氢气并维持氢气压力在增加的压力下,以便缩短反应时间。

在完成氢化反应之后,通过使用滤纸、硅藻土或活性炭,在加压的氮气氛围内分离氢化反应催化剂(它是氢化硅烷化催化剂,若它存在于反应体系内的话)。

<汽提工艺>

在本发明的方法中,在步骤[B]之前和/或之后,希望通过使液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物和/或氢化产物与气态氮气接触,并在减压下蒸馏该物质,从而对该产物进行轻质物质的汽提。

在本发明的上下文中,除了在氢化硅烷化反应(即在步骤[A]中)和/或在氢化反应(步骤[B])中所使用的反应溶剂以外,术语“轻质物质”(所述轻质物质通过汽提工艺蒸馏)还覆盖过量地使用且在步骤[A]之后保留在反应产物内的未反应的 α -烯烃或含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷,以及构成副产物的内部重排的烯烃和烯烃水合物。

可在步骤[B]之前通过处理液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物,或者在完成步骤[B]之后通过处理液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的氢化作用产物,进行汽提工艺(蒸馏轻质物质)。视需要,可在这两种情况下,即在步骤[B]之前和之后进行汽提工艺。

根据蒸馏轻质物质的一个实例,将含有轻质物质的粗产物或者氢化作用产物装载在配有回流冷却管道、氮气供应管道等的烧瓶内。在供应氮气到烧瓶内的过程中,降低压力,和升高温度。然而,在蒸馏轻质物质的过程中,压力和温度保持恒定。

在本发明的方法中,减压条件对应于 0.1-10.0kPa,加热条件对应于 50-170℃,和处理时间范围可以是 10 分钟-24 小时。

<液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物>

通过由前述步骤[A]、步骤[B]和视需要的汽提工艺组成的本发明方法获得通式(2)所示的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化

产物。

若乳化通过本发明方法获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物,则所得乳液可随着时间流逝且在宽范围的温度下(优选在低温环境下,即小于或等于 10℃)保持稳定。

刚制备的乳液产生清洁的使用感觉,且当施加时,证明具有良好的可铺展性和形成均匀涂布膜的能力。由于前述涂布膜拥有良好的防水性,因此它赋予含有该乳液的化妆物质持久的效果。

在通过步骤[B]中进行的氢化反应对前述纯化产物进行除味处理之后,该产物不含特殊(令人不悦)的气味,且基本上变得无味,因此适合于与各种化妆品用原材料共混。

在通过本发明方法获得的纯化产物当中,最适合于作为化妆物质用原材料的产品是以上提及的通式(3)表示的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷。

<化妆品>

本发明涉及的化妆品的特征在于含有通过本发明方法获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物。

关于本发明的化妆品,推荐它由本发明的纯化产物在其内用作加油剂(油状组分)的油包水型乳液组成。

构成油包水型乳液的合适的化妆品可包括下述组分:

(a) 0.1-95 质量%的加油剂,所述加油剂含有通过本发明方法获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷;

(b) 0.1-25 质量%的 HLB 小于或等于 7 的表面活性剂; 和

(c) 4.9-95 质量%的水。

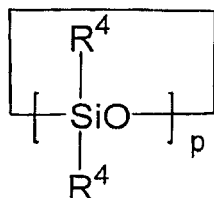
下文中前述类型的化妆品将被称为“油包水型乳化化妆品”。

<组分(a)>

本发明的油包水型乳化化妆品中的组分(a)是必不可少的组分,其含有通过本发明方法获得的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷[下文被称为“烷基改性的硅氧烷的纯化产物(a1)”]。可任意使用其它加油成分。

也可与烷基改性的硅氧烷的纯化产物(a1)一起使用挥发性硅氧烷[下文称为“另一加油成分”]作为组分(a)的成分。前述挥发性硅氧烷可用以下给出的通式(4)的环状硅氧烷(a2)为代表。

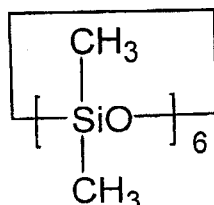
式(4)



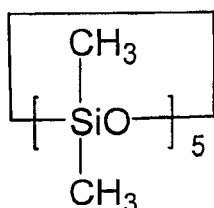
在通式(4)中, 每一 R^4 可独立地表示通式 $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ 的烃基(其中“x”是1或大于1的整数)、氢原子和含羟基或苯基的基团, 其中优选苯基或甲基; “p”是3至12, 优选4至6的整数。

优选的环状硅氧烷(a2)的具体实例是以下各式(VIII)-(X)表示的化合物:

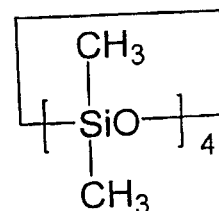
(VIII) 十二甲基环六硅氧烷



(IX) 十甲基环五硅氧烷

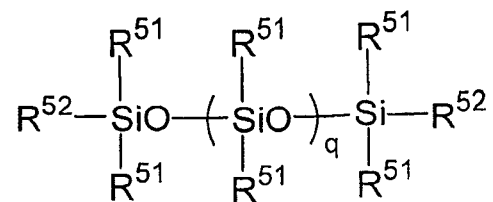


(X) 八甲基环四硅氧烷



组分(a)中另一油状成分可以是以下通式(5)所示类型的链状硅氧烷(a3):

通式(5):



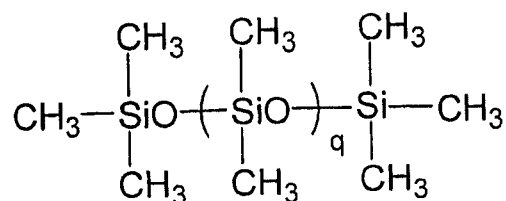
在上式(5)中, 每一 R^{51} 可独立地表示三甲基甲硅烷氧基或含有甲基或苯基的基团。含有苯基的基团可用苯基、甲苯基、二甲苯基或类似的芳基; 或者苄基、苯乙基或类似的芳烷基为代表。优选使用含有甲基或苯基的基团。

在上式(5)中, 每一 R^{52} 可独立地表示以上对于 R^{51} 定义的基团(例如, 含有甲基或苯基的基团或三甲基甲硅烷氧基)、氢原子、羟基、乙烯基或具有 1-4 个碳原子的烷氧基。优选甲基。

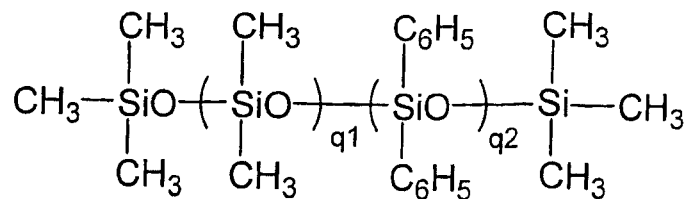
为了选择各种聚合度的链状硅氧烷(a3), 可使用重复指数“q”(它是 0 或者大于 0 的整数), 这取决于油包水型乳化化妆品所要求的特性。

合适的链状硅氧烷(a3)可用式(XI)的二甲基聚硅氧烷、式(XII)的甲基苯基聚硅氧烷、1, 3, 3, 5-四甲基-1, 1, 5, 5-四苯基三硅氧烷和 1, 3, 5-三甲基-1, 1, 3, 5, 5-五苯基三硅氧烷为代表。

式(XI)



式(XII)



(其中“q1”和“q2”是 0 或者大于 0 的整数)。

组分(a)中的另一加油成分可例举除了环状硅氧烷(a2)和链状硅

氧烷(a3)以外的硅油, 液态异链烷烃类烃, 酯类烃, 链烷烃类烃, 角鲨烷, 羊毛脂衍生物, 高级醇, 鳄梨油, 棕榈油, 牛油, 霍霍巴油, 聚亚烷基二醇聚醚, 及其羧酸低聚酯化合物, 萜烯油等。

异链烷烃类烃可以是在常压下沸点范围为 60-260℃的那些。这种异链烷烃类烃的实例是下述: Exxon Corp. 的 Isopar®-A、-C、-D、-E、-G、-H、-K、-L 和 -M; Shell Corp. 的 Shelsol®-71; Phillips Petroleum Corp. 的 Soltol®100、130 和 220。

酯类烃可例举肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、2-乙基己酸鲸蜡酯、2-乙基己酸异鲸蜡酯、三-2-乙基己酸甘油酯、三羟甲基丙烷三-2-乙基己酸酯、甘油三(辛基-癸酸酯)、三异硬脂酸甘油酯、羟基硬脂酸 2-乙基己酯、季戊四醇四(2-乙基己酸酯)、二辛酸辛戊二醇酯、肉豆蔻酸辛基十二烷酯、棕榈酸辛酯、棕榈酸异辛酯、硬脂酸辛酯、硬脂酸异辛酯、硬脂酸丁酯、肉豆蔻酸肉豆蔻酯、硬脂酸硬脂基酯、异壬酸异壬酯、异壬酸异癸酯、异壬酸异十三烷酯、异壬酸 2-乙基己酯、异硬脂酸异丙酯、异硬脂酸 2-乙基癸酯、异硬脂酸丙二醇酯、聚乙二醇二异硬脂酸酯、季戊四醇四异硬脂酸酯、异棕榈酸辛酯、新戊酸异鲸蜡酯、新戊酸辛基十二烷酯、乳酸辛基十二烷酯、己二酸二异丁酯、琥珀酸二-2-乙基己酯、辛戊二醇二-2-乙基己酸酯、聚甘油单异硬脂酸酯、聚甘油二异硬脂酸酯、聚甘油三异硬脂酸酯、聚甘油四异硬脂酸酯、月桂酸己酯、二聚酸二异丙酯等。

当本发明的油包水型乳化化妆品中的组分(a)中除烷基改性的硅氧烷的纯化产物(a1)外还含有另一加油剂(加油成分)时, 以组分(a)的总含量计, 应当以大于 0.1 质量%, 优选大于 1 质量%, 和甚至更优选大于 5 质量%的用量使用前述纯化产物(a1)。

若与组分(a)的总量相比, 仅仅以极小的用量使用烷基改性的硅氧烷的纯化产物(a1), 则所制备的乳化化妆品将不具有令人愉悦的使用感觉和充足的可铺展性, 同时化妆品的施加膜将不显示出充足的抗水性和防水性能。

当环状硅氧烷(a2)用作组分(a)的成分时, 以组分(a)的总含量计,

应当以 5 - 95 质量%的用量添加它。

此外,当组分(a)含有链状硅氧烷(a3)时,以组分(a)的总含量计,应当以 0.5 - 95 质量%的用量使用它。

在本发明的油包水型乳液化妆品中组分(a)的含量范围可以是 0.1 - 95 质量%,优选范围为 0.1 - 60 质量%。

若组分(a)的含量低于推荐下限(即,加油剂的含量太低),则这不仅是由纯化的烷基改性的硅氧烷(a1)赋予化妆产品优良性质性能的障碍,而且使得乳化的化妆品本身不能充分显示出其性能特征。另一方面,若组分(a)的含量超过 95 质量%(过多含量的加油剂),则这将损害良好的使用感觉。

<组分(b)>

在本发明的油包水型乳液化妆品中的表面活性剂(b)是 HLB(亲水-亲油平衡)值小于或等于 7 的那些。若表面活性剂的 HLB 值超过 7,则油包水型乳液化妆品将具有极高的亲水性能,且这使得不能获得稳定的化妆品。

根据下式计算表面活性剂的 HLB 值:

$$HLB=A \times 0.89 + 1.11$$

其中“A”是浊点。

(测量浊点“A”的方法)

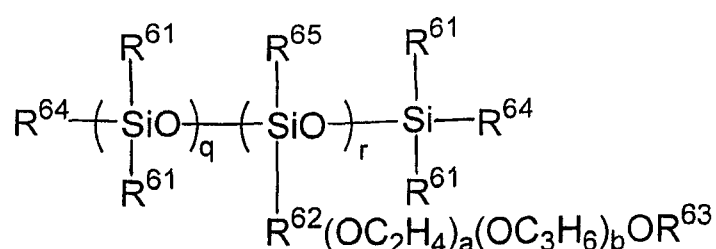
通过 Ichiro Nishi 在“Handbook of Surface-Active Agents”的第 324 - 325 页(Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd. (1965))中所述的已知方法,如下所述地测量浊点“A”。

称取 2.5g 脱水样品,并(通过使用 25ml 量瓶)添加 98% 乙醇,直到体积达到 25ml。之后,通过移液吸管取出 5ml 所制备的混合物,置入 50ml 烧杯内,并在通过使用 25ml 滴定管逐滴添加 2% 苯酚化水溶液的过程中,在 25℃下通过磁搅拌器搅拌。测量终点确定为液体变得浑浊时的点,将这一滴定所要求的 2% 苯酚水溶液的用量(以 ml 为单位)表示为浊点“A”。

构成组分(b)且 HLB 值小于或等于 7 的表面活性剂可用下述化合物

为代表：脱水山梨醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单异硬脂酸酯、脱水山梨醇三硬脂酸酯或类似的脱水山梨醇脂肪酸酯；甘油单硬脂酸酯、甘油单油酸酯或类似的甘油脂肪酸酯；POE(5)氢化蓖麻油、POE(7.5)氢化蓖麻油、和 POE(10)氢化蓖麻油或类似的聚氧乙烯氢化蓖麻油、聚醚改性的硅氧烷等。最优选以下给出的通式(6)表示的聚醚改性的硅氧烷：

通式(6)



在通式(6)中，每一 R^{61} 可独立地表示氢原子或任选取代或未取代的单价烃基。这种任选取代或未取代的单价烃基可以以甲基、乙基、丙基或类似烷基；乙烯基、烯丙基或类似链烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基或类似芳基；苄基、苯乙基或类似芳烷基；氯代丙基、3,3,3-三氟丙基或类似卤代烷基为代表。优选氢原子或甲基。

在上式中， R^{62} 代表具有 1-20 个碳原子，优选 3-6 个碳原子的二价烃基。这种二价烃基可例举亚烷基和亚烷基-亚芳基。优选亚烷基。

R^{63} 代表氢原子、单价烃基或乙酰氧基。更优选下述：氢原子、具有 1-4 个碳原子的烷基或乙酰氧基，但最优选氢原子、甲基或丁基。

在上式中，“a”和“b”分别是平均值大于或等于 0，优选 0-60 的数，其中 $a+b \geq 3$ 。

R^{64} 和 R^{65} 表示与对于 R^{61} 所定义的相同的氢原子，和任选取代的单价烃基，或者表示 $-\text{R}^{62}(\text{OC}_2\text{H}_4)_a(\text{OC}_3\text{H}_6)_b\text{OR}^{63}$ 基；“q”是平均值大于或等于 0 的数；“q”优选范围为 1-500；“r”是平均值大于或等于 0 的数；优选范围为 1-100。

在聚醚改性的硅氧烷分子中，以平均大于或等于 1 的量存在前述

$-R^{62} (OC_2H_4)_a (OC_3H_6)_b OR^{63}$ 基。前述聚醚改性的硅氧烷的平均分子量范围为 250 - 1,000,000。

聚醚改性的硅氧烷(它最适合于用作组分(b))是其中在通式(6)中 R^{61} 是氢原子或甲基, “q” 是平均值范围为 1 - 500 的数, “r” 是平均值范围为 1 - 100 的数; “a” 和 “b” 是平均值范围为 0 - 35 的数的那些。由 Nippon Unicar Co., Ltd. 生产具有这种结构的聚酯改性的硅氧烷, 且以 “SIL WET SS-2805”、 “SIL WET SS-2803” 形式市售。

可单独或以两种或更多种的混合物形式使用 HLB 值小于或等于 7 的前述表面活性剂作为组分(b)。

一般来说, 在本发明的油包水型乳液化妆品中, 组分(b)的含量范围为 0.1 - 25 质量%, 和优选范围为 0.5 - 10 质量%。

若以小于推荐下限的用量包含组分(b), 则不可能获得制备稳定乳液所要求的组合物。另一方面, 若组分(b)的含量超过推荐上限, 则所得油包水型乳液化妆品将变得发粘且将丧失清新感觉和良好的使用感觉。

<组分(c)>

作为组分(c)包含在本发明的油包水型乳液化妆品中的水主要构成内相(水相)且可包括适合于使用的净化水。用作组分(c)的一些水可存在于外相(油相)内。

组分(c)通常以 4.9-95 质量%, 优选 25 - 90 质量%, 和最优选 50 - 90 质量%的用量包含在本发明的油包水型乳液化妆品中。

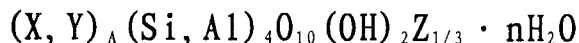
若组分(c)的含量低于推荐下限, 则不可能获得良好的使用感觉。另一方面, 若组分(c)的含量超过推荐上限, 则将难以获得高效率 and 性能的乳化化妆品。

本发明的油包水型乳液化妆品可含有有机改性的粘土材料。对有机改性的粘土材料没有特别限制, 和可将在制备化妆品材料中通常使用的那些加入到该组合物中。最优选的有机改性的粘土材料是用水膨胀性季铵盐类表面活性剂处理的阳离子改性的粘土材料。

水膨胀性季铵盐类表面活性剂可用属于例如绿土组的层状硅酸盐

类矿物,和粘土矿物,例如具有三层结构且用以下给出的通式(7)表示的胶态水合硅酸铝为代表:

通式(7):

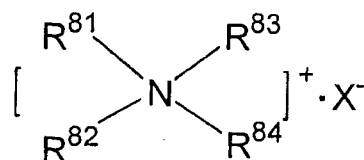


(其中 X 表示 Al、Fe(III)、Mn(III) 和 Cr(III); Y 表示 Mg、Fe(II)、Ni、Zn 和 Li; Z 表示 K、Na 和 Ca; “A” 是范围为 2-3 的数)。

具体地说,前述矿物可包括蒙脱石、滑石粉、锂蒙脱石或类似的天然矿物或蒙脱石组的合成产物(其中在式(7)中的(OH)基被氟取代;这种产品在商业上已知为 Kunipia、Smecton(Kunimine Industries Co., Ltd. 的所有产品), Veegum (Banda Build Company 的产品)和 Laponit(Laporte Industries Ltd. 的产品)形式); 钠-硅酸-云母钠或锂带云母或类似的合成云母(在商业上由 Topy Industries Co., Ltd. 以 Dymonite 和氟代四硅酸云母形式生产)等。可单独或结合两种或更多种使用前述水膨胀性粘土矿物。

处理水膨胀性粘土矿物所使用的季铵盐类阳离子表面活性剂是用下述通式(8)表示的化合物:

通式(8):



(其中 R^{81} 表示具有 10-22 个碳原子的烷基或苄基; R^{82} 表示甲基或具有 10-22 个碳原子的烷基, R^{83} 和 R^{84} 独立地表示具有 1-3 个碳原子的烷基或具有 1-3 个碳原子的羟烷基。在上式中, X 表示卤素原子或甲基硫酸盐残基)。

式(8)的化合物的具体实例是下述: 十二烷基三甲基氯化铵、肉豆蔻基三甲基氯化铵、鲸蜡基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、烷基三甲基氯化铵、二十二烷基三甲基氯化铵、肉豆蔻基二甲基乙基氯化铵、鲸蜡基二甲基乙基氯化铵、硬脂基二甲基乙基氯化铵、烷基二甲基乙基氯化铵、二十二烷基二甲基乙基氯化铵、肉豆蔻基二乙基甲

基氯化铵、鲸蜡基二乙基甲基氯化铵、硬脂基二乙基甲基氯化铵、烷基二乙基甲基氯化铵、二十二烷基二乙基甲基氯化铵、苜基二甲基肉豆蔻基氯化铵、苜基二甲基鲸蜡基氯化铵、苜基二甲基硬脂基氯化铵、苜基二甲基二十二烷基氯化铵、苜基甲基乙基鲸蜡基氯化铵、苜基甲基乙基硬脂基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、双二十二烷基二羟乙基氯化铵，其中使用溴代替氯的与以上相同的化合物，二棕榈基丙基乙基甲基硫酸铵等。可选择使用一种或数种这样的季铵盐类阳离子表面活性剂。

用季铵盐类阳离子表面活性剂处理的阳离子改性的粘土类矿物在商业上例如以“Benton 38”(National Red Co.的产品)、“Veegum Ultra”(由Vanderbilt Co.生产)形式生产。

视需要，在处理水膨胀性粘土矿物中，可结合前述季铵盐类阳离子表面活性剂与非离子表面活性剂。

这种非离子表面活性剂可以环氧乙烷加成类表面活性剂、多元醇脂肪酸酯类表面活性剂、非离子改性的表面活性剂等为代表。

前述环氧乙烷加成类表面活性剂的具体实例是下述：聚氧乙烯 2 - 30mol 加成(下文称为 POE(2 - 30))油基醚、POE(2 - 35)硬脂基醚、POE(2 - 20)月桂基醚、POE(1 - 20)烷基苯基醚、POE(6 - 18)二十二烷基醚、POE(5 - 25)2-癸基十五烷基醚、POE(3 - 20)2-癸基十四烷基醚、POE(3 - 20)2-癸基十四烷基醚、POE(8 - 16)2-辛基癸基酯或类似的乙基类表面活性剂；POE(4 - 60)氢化蓖麻油、POE(3 - 14)脂肪酸单酯、POE(6 - 30)脂肪酸二酯、POE(5 - 20)脱水山梨醇脂肪酸醚或类似的酯类表面活性剂；POE(2 - 30)甘油基单异硬脂酸酯、POE(10 - 60)甘油基三异硬脂酸酯、POE(7 - 50)氢化蓖麻油单异硬脂酸酯、POE(12 - 60)氢化蓖麻油三异(triiso)或类似的醚-酯类表面活性剂。

多元醇脂肪酸酯类表面活性剂的具体实例是下述：十甘油基四油酸酯、六甘油基三异硬脂酸酯、四甘油基二异硬脂酸酯、二甘油基二异硬脂酸酯或类似的聚甘油基脂肪酸酯、甘油基单异硬脂酸酯、甘油基单油酸酯等。

非离子改性的硅氧烷表面活性剂可具体地例举二甲基聚硅氧烷-聚氧化烯共聚物或类似的改性硅氧烷。

除了在油相(它是本发明的油包水型乳液化妆品的外部(连续)相)内的组分(a)(它是一种加油组分)和有机改性的粘土矿物(任意组分)以外,该组合物还可含有其它任意的添加剂,条件是这些添加剂对本发明的效果没有有害影响。例如,前述添加剂可包括通常与常规的化妆品、外部治疗制剂等共混的物质。它们可包括油溶性聚合物、粉末、粒状聚合物或类似物。

除了组分(c)以外,水相(它是本发明的油包水型乳液化妆品的内相)也可结合一些任意的添加剂。水相中的这种组分可包括通常与化妆品、药物和治疗性物质结合使用的那些添加剂,例如维生素B族、维生素C、它们的衍生物、泛酸及其衍生物、生物素和类似的维生素或者其它水溶性物质;谷氨酸钠、精氨酸、天冬氨酸、柠檬酸、酒石酸、乳酸或类似的缓冲剂;EDTA或类似的螯合剂;水溶性紫外吸收剂、各种着色剂等。可没有特殊限制地使用这些物质。

本发明的油包水型乳液化妆品的内相(水相)也可由通过分散加油剂微粒制备的水包油(O/W)类乳液组成。本发明的范围还涵盖具有如上所述乳液作为内相(分散颗粒)的乳化的组合物(O/W/O乳液)。

在不损害本发明效果的范围内,本发明的油包水型乳液化妆品可与多元醇、其衍生物、和改进保湿效果的保湿剂共混。

以下是前述多元醇及其衍生物的实例:乙二醇、丙二醇、三亚甲基二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、四亚甲基二醇、2,3-丁二醇、五亚甲基二醇、2-丁烯-1,4-二醇、己二醇、辛二醇或类似的双官能醇;甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇或类似的三价醇;季戊四醇或类似的四价醇;木糖醇或类似的五价醇;山梨醇、甘露醇或类似的六价醇;二甘醇、双丙甘醇、三甘醇、聚丙二醇、三甘油、四甘油、聚甘油或类似的多价醇共聚物;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单苯醚、乙二醇单己醚、乙二醇单-2-甲基己醚、乙二醇异戊基醚、乙二醇苄醚、乙二醇异丙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二

乙醚、乙二醇二丁醚或类似的二价醇烷基醚；二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、二甘醇甲乙醚、三甘醇单甲醚、三甘醇单乙醚、三甘醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单异丙基醚、双丙甘醇甲醚、双丙甘醇乙醚、双丙甘醇丁醚或类似的二价醇烷基醚；乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单苯醚乙酸酯、乙二醇二己二酸酯、乙二醇二琥珀酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单苯醚乙酸酯或类似的二价醇乙基乙酸酯；苯二甲醇、鲨油醇、鲨肝醇或类似的甘油单烷基醚；山梨醇、麦芽糖醇、麦芽三糖、甘露糖醇、蔗糖、赤藓醇、葡萄糖、果糖、淀粉分解葡萄糖、麦芽糖、木糖醇、淀粉分解葡萄糖-还原醇或类似的糖醇。除了糖醇以外，还可使用下述醇：POE 四氢糠醇、POP 丁醚、POP.POE 丁醚、聚氧丙烯甘油醚、POP 甘油醚、POP 甘油醚磷酸、POP.POE 季戊四醇等。

保湿剂可以硫酸软骨素、透明质酸、硫酸粘多糖、charronic 酸、atelocollagen、胆甾烯基-12-羟基硬脂酸酯、乳酸钠、胆汁酸单盐、dl-吡咯烷酮羧酸单盐、短链可溶性胶原、Rosa Roxburghii Extract、Achillea Milefolium Extract 等为代表。

在不损害令人愉悦的使用感觉的范围内，本发明的油包水乳液化妆品也可与各种水溶性聚合物结合。这种聚合物可以天然、半合成或合成水溶性聚合物以及无机水溶性聚合物为代表。

天然水溶性聚合物可以阿拉伯胶、黄蓍胶、半乳聚糖、瓜耳胶、角豆树胶、刺梧桐树胶、卡拉胶、果胶、琼脂、楔栌子(marmelo)、藻类胶体(褐藻提取物)、淀粉(大米、玉米、土豆和小麦)、甘草酸或植物来源的类似的水溶性聚合物；黄原胶、葡聚糖、琥珀酰葡聚糖、支链淀粉、酪蛋白、清蛋白和明胶或动物来源的类似的水溶性聚合物为代表。

前述水溶性聚合物可以羧甲基淀粉、甲基羟丙基淀粉或类似的淀

粉类水溶性聚合物；甲基纤维素、硝化纤维素、乙基纤维素、甲基羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、纤维素硫酸钠、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素钠(CMC)、结晶纤维素、粉化纤维素或类似的纤维素类水溶性聚合物；藻酸钠、藻酸丙二醇酯或类似的藻酸类水溶性聚合物为代表。

复合水溶性聚合物可例举聚乙烯醇、聚乙烯基甲醚、聚乙烯基吡咯烷酮、羧乙烯基聚合物(商品名“Carbopol”)或类似的乙烯基类水溶性聚合物；分子量为20,000、4,000和6,000的聚乙二醇，或类似的聚氧乙烯类水溶性聚合物；聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物类水溶性聚合物；聚丙烯酸钠、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酰胺或类似的丙烯酰基类水溶性聚合物；聚乙烯亚胺、阳离子聚合物等。

无机水溶性聚合物可以硼润土、硅酸AlMg(商品名“Veegum”)、合成锂皂石、锂蒙脱石、硅酸酐等为代表。

除了前述额外的组分以外，在不损害本发明效果的范围内，所述油包水型乳液化妆品可掺入各种阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂等。

本发明的油包水型乳液化妆品可用作皮肤化妆品、头发化妆品或类似物。

可根据常规方法制备本发明的油包水型乳液化妆品。例如，可通过均匀混合含有烷基改性的硅氧烷的纯化产物(a1)的组分(a)(即加油剂)与组分(b)(表面活性剂)，于是获得初步的混合物，在搅拌下将其与作为组分(c)逐渐添加的水结合，然后均匀地搅拌所得混合物，来制备这种化妆品。

视需要，可将其它任意的组分加入到或者前述(a)和(b)的初步混合物中或者乳化之后的产物中。

实施例

参考实践实施例，更详细地描述本发明，然而，所述实践实施例不应当解释为限制本发明的范围。

<实践实施例 1>

(1) 步骤[A]

在由玻璃制备并配有搅拌器、回流冷凝器、温度计和氮气供料管道的反应器中装载 1000 质量份 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷和 0.100 质量份 10% 氯铂酸的乙醇溶液(催化剂)。在加热过程中搅拌各组分,并在液体达到 74℃ 的稳定温度之后,开始逐滴添加 1-辛烯。所得氢化硅烷化反应引起产生热量。逐滴添加全部用量(555 质量份)的 1-辛烯,同时调节供料速率,以便溶液温度不超过 120℃。一旦完成该逐滴添加,中断搅拌。1 小时之后,从反应混合物中取样,混合该样品与氢氧化钾的水/乙醇溶液,且当氢气的生成终止时确定氢化硅烷化反应完成。

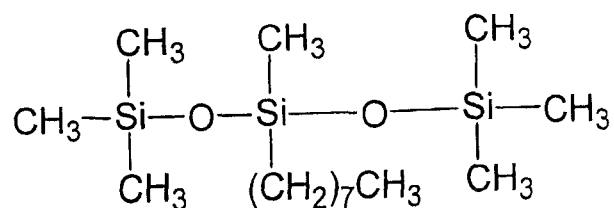
随后,将用量为 1.55 质量份的碳酸氢钠加入到反应混合物(85℃)中,并通过搅拌混合物 30 分钟进行中和。

使反应器内部减压,同时供应气态氮气,升高温度到 120℃,并通过在 1.3kPa 的压力下持续 1 小时蒸馏(汽提步骤)除去低沸点组分(轻质组分)。

冷却所得反应产物到室温,恢复大气压,并混合该产物与 10 质量份硅藻土,并进行压滤,于是分离固体物质(分离催化剂)。滤液包括 1300 质量份以下给出的式(i)表示的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的粗产物(下文称为粗产物(1A))。

在制备之后,所得粗产物(1A)为具有令人不悦气味的外观均匀的淡黄色透明液体。

化学式(i)



(2) 步骤[B]:

在容量为 1 升且配有电磁搅拌器的不锈钢高压釜中装载 400 质量份粗产物(1A), 16 质量份阮内镍催化剂, 26 质量份 THF, 和 0.5 质量份净化水。在内部气体(气相)完全用气体氢气替代之后, 升高氢气压

力到 8.0MPa。在搅拌体系内容物的同时，逐渐加热它们，然后通过 140℃ 下进行 6 小时的氢化反应，从而进行除味。

(3) 后处理步骤(分离催化剂和汽提)

冷却步骤[B]所得反应产物到 60℃，并吹出氢气且用气态氮气替代。

随后，通过压滤从反应产物中除去阮内镍催化剂。

将所得滤液装载在配有回流冷凝器和氮气供应管线的容量为 1 升的两颈烧瓶内。在供应氮气过程中，使烧瓶内部抽真空，升高温度到 120℃，在 1.3kPa 的压力下持续 1 小时除去低沸点组分(轻质物质)，并浓缩滤液，产生 350 质量份前述化学式(i)的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物(下文称为纯化产物(1B))。

所得纯化产物(1B)具有均匀、无色的透明液体外观，完全没有刚制备后令人不悦的气味，和为基本上无味的产品。

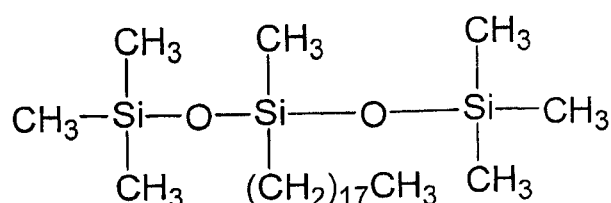
<实践实施例 2>

(1) 步骤[A]:

借助与实践实施例 1 的步骤[A]相同的氢化硅烷化反应、中和处理、除去低沸点物质并过滤固体物质(除去催化剂)，生产 2120 质量份以下给出的化学式(ii)的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物(粗产物(2A))，所不同的是使用 1360 质量份 1-十八碳烯代替 1-辛烯。

所得粗产物(2A)具有均匀、淡黄色的透明液体外观，刚制备后具有令人不悦的气味。

化学式(ii)



(2) 步骤[B]:

类似于实践实施例 1 的步骤[B]进行通过氢化除味的工序，所不同的是使用 400 质量份粗产物(2A)代替粗产物(1A)。

(3) 后处理步骤(分离催化剂和汽提):

类似于实践实施例 1 的相应工艺进行步骤[B]中获得的反应产物的后处理(分离催化剂和汽提), 于是获得 345 质量份前述化学式(ii)的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物(下文称为纯化产物(2B))。

所得纯化产物(2B)具有均匀、无色的透明液体外观, 没有刚制备后令人不悦的气味, 和是基本上无味的产品。

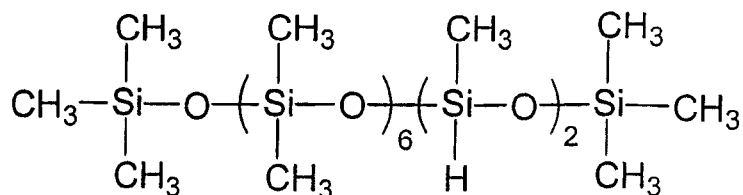
<实践实施例 3>

(1) 步骤[A]:

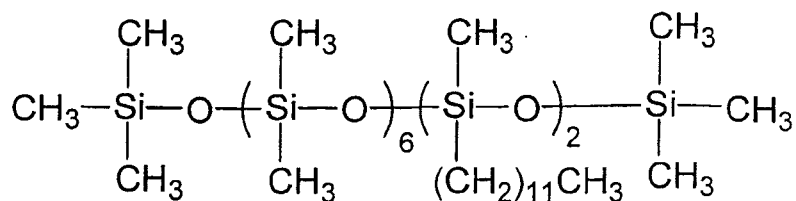
借助与实践实施例 1 的步骤[A]相同的氢化硅烷化反应、中和处理、除去低沸点物质并过滤固体物质(除去催化剂), 生产 1150 质量份以下给出的化学式(iv)的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物(粗产物(3A)), 所不同的是使用 278 质量份 1-十二碳烯代替 1-辛烯, 且使用 1000 质量份以下给出的化学式(iii)的含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷代替 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-七甲基三硅氧烷。

所得粗产物(3A)具有均匀、淡黄色的透明液体外观, 从刚制备后具有令人不悦的气味。

化学式(iii)



化学式(iv)



(2) 步骤[B]:

类似于实践实施例 1 的步骤[B]进行通过氢化除味的工序, 所不同的是使用 400 质量份粗产物(3A)代替粗产物(1A)。

(3) 后处理步骤(分离催化剂和汽提):

类似于实践实施例 1 的相应工艺进行步骤[B]中获得的反应产物

的后处理(分离催化剂和汽提),于是获得 350 质量份前述化学式(iv)的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物(下文称为纯化产物(3B))。

所得纯化产物(3B)具有均匀、无色的透明液体外观,没有刚制备后令人不悦的气味,和是基本上无味的产品。

[评价随着时间流逝的气味]

在容器内密封实践实施例 1-3 中获得的纯化产物(1B)-(3B)和未除味的粗产物(1A)-(3A)。在 70℃下保持密封容器的内容物 30 天之后,打开容器,评价内容物气味的存在与程度。

评价结果表明,在纯化产物(1B)-(3B)内基本上不存在令人不悦的气味且随着时间流逝没有出现。

与纯化产物相反,粗产物(1A)-(3A)产生强烈、令人不悦的气味,所述气味随着时间流逝而增加。

<实践实施例 4(保湿霜)>

通过按以下所示的比例均匀地混合组分(6)-(11)和组分(13),获得油相组分(具有任意组分的加油剂)。在独立的操作中,结合组分(1)与组分(2)、(4)和(5)。配混所得混合物与组分(12),并溶解在组分(3)内,于是产生水相组分。结合所得水相组分与油相组分。通过在均化混合器内均匀地处理产物来调节乳化颗粒,结果制备了含有本发明的油包水型乳液化妆品的保湿霜。

[组成]

(1)净化水:余量

(2)甘氨酸:1.0 质量%

(3)1,3-丁二醇:5.0 质量%

(4)海藻糖:3.0 质量%

(5)“Dynamite”甘油:5.0 质量%

(6)由实践实施例 1 获得的纯化产物(1B)组成的烷基改性的硅氧烷的纯化产物(a1):10.0 质量%

(7)十甲基环五硅氧烷:6.0 质量%

(8)八甲基环四硅氧烷: 4.0 质量%

(9)HLB=5.0 且用前述通式(6)表示的聚酯改性的硅氧烷(其中 R^{61} 、 R^{64} 和 R^{65} 是甲基, R^{62} 是具有 3 个碳原子的亚烷基, R^{63} 是氢原子, “a” = 8, “b” = 0, “q” = 80, 和 “r” = 5): 2.0 质量%

(10)有机改性的粘土矿物“Benton 27”(National Red Company): 3.0 质量%

(11)维生素 E-乙酸酯: 1.0 质量%

(12)对羟基苯甲酸甲酯: 适量

(13)香料: 适量

<实践实施例 5>

以与实践实施例 4 相同的方式制备含有本发明的油包水型乳液化妆品的保湿霜,所不同的是用 10.0 质量%由实践实施例 2 的纯化产物(2B)获得的烷基改性的硅氧烷(a1)替代前述第(6)项组分。

<实践实施例 6>

以与实践实施例 4 相同的方式制备含有本发明的油包水型乳液化妆品的保湿霜,所不同的是用 10.0 质量%由实践实施例 3 的纯化产物(3B)获得的烷基改性的硅氧烷(a1)替代前述第(6)项的组分。

根据实践实施例 4-6 获得的保湿霜(本发明的油包水型乳液化妆品)拥有优良的使用感觉(清新且清洁)和铺展性,显示出保护化妆品避免劣化的效果,证明具有优良的防水性,在高温下的稳定性,以及在宽温度范围内(-10 到 40℃)内的优良保存稳定性。

<实践实施例 7(O/W/O 型霜)>

根据以下给出的组成由组分(1)-(10)制备 O/W 乳液之后,将前述 O/W 乳液加入到通过均匀地分散组分(11)-(15)制备的油相组分内,并借助分散混合器,在其内均匀地分散,生产 O/W/O 型乳液形式的霜。所得乳液证明具有良好的稳定性和优良的使用感觉。

[组成]

(1)聚氧乙烯氢化蓖麻油: 2.0 质量%

(2)二十二烷醇: 6.0 质量%

(3) 液态石蜡: 12.0 质量 %

(4) 凡士林: 3.0 质量 %

(5) 维生素 E-乙酸酯: 1.0 质量 %

(6) 离子交换水: 余量

(7) 1,3-丁二醇: 5.0 质量 %

(8) 抗坏血酸: 0.5 质量 %

(9) 熊果苷: 2.0 质量 %

(10) 苯氧基乙醇: 适量

(11) HLB=3.5 且用前述通式 (6) 表示的聚酯改性的硅氧烷 (其中 R^{61} 、 R^{64} 和 R^{65} 是甲基, R^{62} 是具有 3 个碳原子的亚烷基, R^{63} 是氢原子, “a” = 10, “b” = 4, “q” = 300, 和 “r” = 10): 2.0 质量 %

(12) 有机改性的粘土矿物 “Benton 38” (National Red Company): 3.0 质量 %

(13) 十甲基环五硅氧烷: 3.0 质量 %

(14) 由实践实施例 1 获得的纯化产物 (1B) 制备的烷基改性的硅氧烷的纯化产物 (a1): 8.0 质量 %

(15) 香料: 适量

<实践实施例 8>

以与实践实施例 7 相同的方式制备含 O/W/O 乳液的霜, 所不同的是用 8.0 质量 % 由实践实施例 2 的纯化产物 (2B) 获得的烷基改性的硅氧烷的纯化产物 (a1) 替代组分 (14)。

<实践实施例 9>

以与实践实施例 7 相同的方式制备含 O/W/O 乳液的霜, 所不同的是用 8.0 质量 % 由实践实施例 3 的纯化产物 (3B) 获得的烷基改性的硅氧烷的纯化产物 (a1) 替代组分 (14)。

根据实践实施例 7-9 获得的霜 (本发明的油包水型乳液化妆品) 拥有优良的使用感觉 (清新且清洁) 和铺展性, 显示出保护化妆品避免劣化的效果, 证明具有优良的防水性, 在高温下的稳定性, 以及在宽温度范围内 (-10 到 40℃) 内的优良保存稳定性。

<实践实施例 10 (W/O 型防晒剂)>

根据以下给出的组成，混合油相组分(1) - (5)，并加热混合物到 55℃。在独立的工艺中，由水相组分(6) - (12)制备混合物，并将所制备的混合物加热到 55℃。在缓慢搅拌的条件下，逐滴添加前述水相组分的混合物到油相组分的混合物中。当添加完水相组分时，缓慢冷却产物到 40℃并搅拌。结果以稳定的 W/O 型乳液形式制备防晒剂。

[组成]

(1) 十甲基环五硅氧烷: 9.5 质量 %

(2) HLB=2.5 且用以上给出的通式(6)表示的聚酯改性的硅氧烷(其中 R^{61} 、 R^{64} 和 R^{65} 是甲基， R^{62} 是具有 3 个碳原子的亚烷基， R^{63} 是氢原子，“a” = 10，“b” = 0，“q” = 400，和“r” = 8): 3.5 质量 %

(3) 羊毛脂酸异丙酯: 1.0 质量 %

(4) 羊毛脂醇/矿物油: 3.5 质量 %

(5) 由实践实施例 1 的纯化产物(1B)获得的烷基改性的硅氧烷的纯化产物(a1): 2.0 质量 %

(6) 净化水: 余量

(7) 丙二醇: 5.0 质量 %

(8) 氯化钠: 0.8 质量 %

(9) 羧乙烯基聚合物: 0.3 质量 %

(10) pH 调节剂: 适量

(11) 防腐剂: 适量

(12) 香料: 适量

<实践实施例 11>

以与实践实施例 10 相同的方式获得构成 W/O 型乳液的防晒剂，所不同的是用由实践实施例 2 的纯化产物(2B)获得的烷基改性的硅氧烷(a1)替代 2.0 质量 % 的第(5)项组分的纯化产物(a1)。

<实践实施例 12>

以与实践实施例 10 相同的方式获得构成 W/O 型乳液的防晒剂，所不同的是用由实践实施例 3 的纯化产物(3B)获得的烷基改性的硅氧烷

(a1)替代 2.0 质量%的第(5)项组分的纯化产物(a1)。

根据实践实施例 10-12 获得的防晒剂(本发明的油包水型乳液化妆品)拥有优良的使用感觉(清新且清洁)和铺展性,显示出保护化妆品避免劣化的效果,证明具有优良的防水性,在高温下的稳定性,以及在宽温度范围内(-10 到 40℃)内的优良保存稳定性。

<实践实施例 13(W/O 型防晒剂)>

根据以下给出的组成,混合油相组分(1)-(10),并加热混合物到 65-70℃。在独立的工艺中,由水相组分(11)-(12)制备混合物,并将所制备的混合物加热到 65-70℃。在缓慢搅拌的条件下,逐滴添加前述水相组分的混合物到油相组分的混合物中。当添加完水相组分时,缓慢冷却产物到 25℃并搅拌。结果以稳定的 W/O 型乳液形式制备防晒剂。

[组成]

(1)高度聚合的二甲基聚硅氧烷(纯胶料形式): 1.0 质量%

(2)十甲基环五硅氧烷: 12.0 质量%

(3)由实践实施例 1 的纯化产物(1B)获得的烷基改性的硅氧烷的纯化产物(a1): 12.0 质量%

(4)HLB 值为 6.0 且用以上给出的通式(6)表示的聚酯改性的硅氧烷(其中 R^{61} 、 R^{64} 和 R^{65} 是甲基, R^{62} 是具有 3 个碳原子的亚烷基, R^{63} 是氢原子, “a” = 7, “b” = 0, “q” = 85, 和 “r” = 8): 1.5 质量%

(5)羊毛脂醇: 0.75 质量%

(6)甘油单硬脂酸酯: 1.75 质量%

(7)双丙甘醇: 5.0 质量%

(8)HLB 值为 1.0 且用以上给出的通式(6)表示的聚酯改性的硅氧烷(其中 R^{61} 、 R^{64} 和 R^{65} 是甲基, R^{62} 是具有 3 个碳原子的亚烷基, R^{63} 是丁基, “a” = 0, “b” = 13, “q” = 4, 和 “r” = 2): 3.0 质量%

(9)氧化钛(MT-100 Tayca Co., Ltd.): 8.0 质量%

(10)对羟基苯甲酸酯: 0.2 质量%

(11)净化水: 54.6 质量%

(12)氯化钠: 0.2 质量 %

<实践实施例 14>

以与实践实施例 13 相同的方式获得构成 W/O 型乳液的防晒剂, 所不同的是用由实践实施例 2 的纯化产物 (2B) 获得的烷基改性的硅氧烷 (a1) 替代 12.0 质量 % 的第 (3) 项组分的纯化产物 (a1)。

<实践实施例 15>

以与实践实施例 13 相同的方式获得构成 W/O 型乳液的防晒剂, 所不同的是用由实践实施例 3 的纯化产物 (3B) 获得的烷基改性的硅氧烷 (a1) 替代 12.0 质量 % 的第 (3) 项组分的纯化产物 (a1)。

根据实践实施例 13-15 获得的防晒剂 (本发明的油包水型乳液化妆品) 拥有优良的使用感觉 (清新且清洁) 和铺展性, 显示出保护化妆品避免劣化的效果, 证明具有优良的防水性, 在高温下的稳定性, 以及在宽温度范围内 (-10 到 40℃) 内的优良保存稳定性。

工业实用性

本发明的方法使得可制备不具有令人不悦的气味且基本上无味的液态中链烷基改性的聚二甲基硅氧烷的纯化产物。

可在化妆品、外部治疗物质和治疗药物的制备中使用通过本发明方法获得的纯化产物作为皮肤化妆品、头发化妆品、外部皮肤制剂等的成分。