



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118434709 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 02

(21) 申请号 202280085502.1

(22) 申请日 2022.12.23

(30) 优先权数据

2021-210861 2021.12.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047560 2022.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120690 JA 2023.06.29

(71) 申请人 陶氏东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 杉浦常仁 脇田万里 谷口裕子

谈立易 神崎康枝 永山敬

瀬戸口洋

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int. Cl.

C07C 69/007 (2006.01)

A61K 8/89 (2006.01)

A61Q 1/12 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

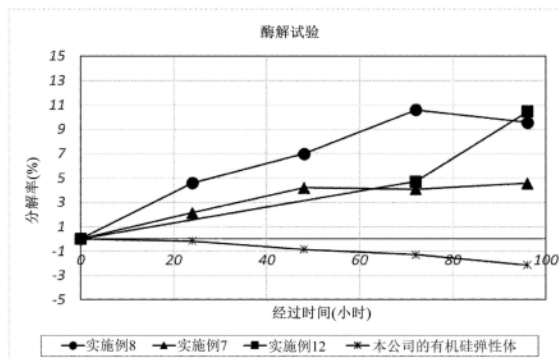
权利要求书4页 说明书31页 附图3页

(54) 发明名称

含有反应性基团的聚己内酯化合物、使用其的新型有机硅弹性体粒子以及化妆品组合物其他用途

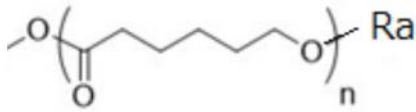
(57) 摘要

本发明提供一种有机硅弹性体粒子、作为其合成反应原料有用的、具备特定结构的含有反应性基团的聚己内酯化合物以及这些的制造方法,该有机硅弹性体粒子在调配到化妆品组合物等中时,能够实现与现有的有机硅弹性体粒子同等以上的触感和使用感,且具备对生物降解性的活性交联结构。一种具有两个以上改性聚己内酯结构的含有反应性基团的聚己内酯化合物(具体而言,选自上述(甲基)丙烯酰基改性聚己内酯化合物以及烯基改性聚己内酯化合物的化合物)以及其作为有机硅弹性体粒子的原料的用途,该改性聚己内酯结构具有如下结构式(1):{式中,n为1~5的范围的数,Ra为特定的(甲基)丙烯酰基末端基团或烯基末端基团}。



1. 一种含有反应性基团的聚己内酯化合物,其中,分子内具有两个以上由下述结构式(1):

[化学式1]



(1)

{式中,n为1~5的范围的数,Ra为 $-R^1-CR^2=CH_2$ (R^1 为羰基或包含一个羰基的二价连接基团, R^2 为氢原子或甲基)所示的(甲基)丙烯酸酯基末端基团以及烯基末端基团}所示的改性聚己内酯结构。

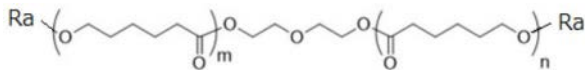
2. 根据权利要求1所述的含有反应性基团的聚己内酯化合物,其中,在分子内具有2~4个范围的由下述结构式(1)所示的改性聚己内酯结构,且在分子内具有2~20个范围的己内酯单元 $\{-C(=O)-C_5H_{10}-O-\}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的含有反应性基团的聚己内酯化合物,其中,在下述结构式(1)中的官能团Ra中, R^1 为选自羰基或包含一个羰基且碳原子数1~20的有机基团或含有硅的有机基团中的二价连接基团。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的含有反应性基团的聚己内酯化合物,其中,由选自下述结构式(1-1)~(1-5)中的一种以上的结构式表示:

结构式(1-1):

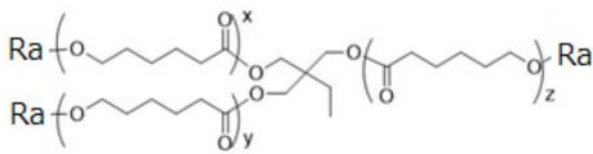
[化学式2]



(1-1)

结构式(1-2):

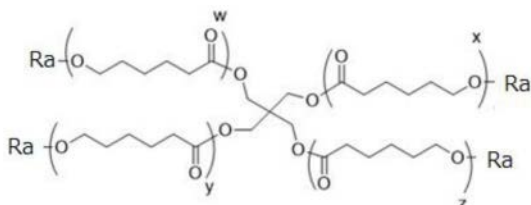
[化学式3]



(1-2)

结构式(1-3):

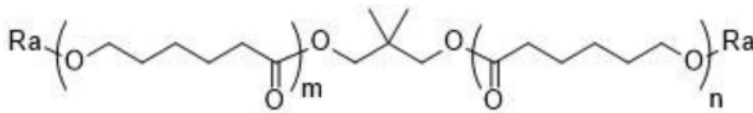
[化学式4]



(1-3)

结构式 (1-4) :

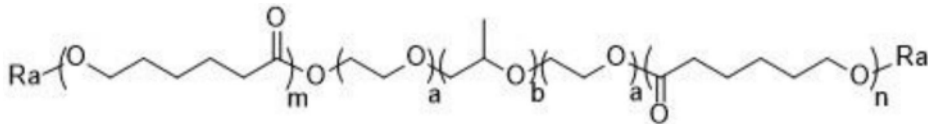
[化学式5]



(1-4)

结构式 (1-5) :

[化学式6]



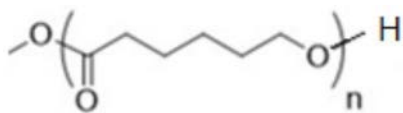
(1-5)

(式中,Ra为与所述相同的基团;m、n各自独立地为1~5的范围的数,m+n为2~20的范围的数;w、x、y、z各自独立地为1~5的范围的数,x+y+z为3~20的范围的数,w+x+y+z为4~20的范围的数)。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的含有反应性基团的聚己内酯化合物,其为有机硅弹性体粒子的合成原料。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的含有反应性基团的聚己内酯化合物的制造方法,其特征在于,将分子内具有两个以上具有下述结构式(1'):

[化学式7]



(1')

(式中,n为1~5的范围的数)的具有多元醇末端结构的聚己内酯结构的聚己内酯化合物与

由 $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1-\text{CR}^2=\text{CH}_2$ (R^1 为 CH 和 $\text{C}(=\text{O})$ 之间的化学键或碳原子数1~20的二价有机基团, R^2 为氢原子或甲基)所示的(甲基)丙烯酰氯化合物和烯酰氯化合物在碱性催化剂的存在下进行反应,以及使乙烯基硅氮烷在酸性催化剂的存在下进行反应。

7. 一种有机硅弹性体粒子,其中,有机硅弹性体粒子中的至少两个硅原子具有通过选自权利要求1~4中任一项所述的含有反应性基团的聚己内酯化合物的自由基聚合反应以及与硅原子键合氢原子的氢化硅烷化反应中的一种以上的反应进行交联的结构。

8. 根据权利要求7所述的有机硅弹性体粒子,其中,有机硅弹性体粒子内进一步具有由 $-(\text{R}^1_2\text{SiO})_n-$

(式中, R^1 为碳原子数1~20的非取代或经卤素原子取代的碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~22的芳基或羟基,n为1~1000的范围的数)

所示的聚有机硅氧烷结构。

9. 根据权利要求7或8所述的有机硅弹性体粒子,至少包含:(A)选自下述(a1)成分和(a2)成分中的至少一种反应性有机聚硅氧烷:

(a1) 在分子内具有至少三个选自含有甲基丙烯酰氧基的有机基团以及含有丙烯酰氧基的有机基团中的至少一种以上的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷;和

(a2) 在分子内具有至少三个硅原子键合氢原子的有机聚硅氧烷;

(B) 权利要求1~4中任一项所述的含有反应性基团的聚己内酯化合物;以及

(C) 选自自由基聚合引发剂以及氢化硅烷化反应催化剂中的一种以上的固化剂,

所述有机硅弹性体粒子通过使交联反应性有机硅乳化粒子在水中交联反应而成,所述交联反应性有机硅乳化粒子能够通过选自自由基聚合反应以及与硅原子键合氢原子的氢化硅烷化反应中的一种以上的反应进行交联的交联反应性有机硅组合物在水中乳化而成。

10. 根据权利要求7~9中任一项所述的有机硅弹性体粒子,其中,通过激光衍射散射法测定的平均一次粒径为0.5~20 μm 。

11. 根据权利要求7~10中任一项所述的有机硅弹性体粒子,其中,将用来形成有机硅弹性体粒子的交联反应性有机硅组合物固化成片状而测定的JIS-A硬度在10~80的范围。

12. 根据权利要求7~10中任一项所述的有机硅弹性体粒子,其中,具备其表面的一部分或全部由选自有机聚硅氧烷树脂、二氧化硅以及其他有机硅弹性体粒子中的一种以上所包覆的结构。

13. 根据权利要求7~10中任一项所述的有机硅弹性体粒子,其中,有机硅弹性体粒子具有介孔结构。

14. 根据权利要求7~10中任一项所述的有机硅弹性体粒子,其中,有机硅弹性体粒子中含有在40 $^{\circ}\text{C}$ 下为液状的油剂。

15. 根据权利要求7~14中任一项所述的有机硅弹性体粒子,其特征在于,具备生物降解性。

16. 根据权利要求7~14中任一项所述的有机硅弹性体粒子,其中,有机硅弹性体粒子中的具有通过含有反应性基团的聚己内酯化合物的自由基聚合或氢化硅烷化反应形成的部分结构的二价有机基团对于生物降解性反应是活性的,并且在生物降解性环境中,在有机硅弹性体粒子中的硅原子之间形成的交联结构至少一部分断裂,并且有机硅弹性体粒子的初级粒子具备伴随非交联结构的聚有机硅氧烷的产生而破碎的性质。

17. 一种含有权利要求7~16中任一项所述的有机硅弹性体粒子的化妆原料。

18. 一种含有权利要求7~16中任一项所述的有机硅弹性体粒子的化妆品组合物。

19. 一种含有权利要求7~16中任一项所述的有机硅弹性体粒子的有机树脂添加剂。

20. 一种含有权利要求7~16中任一项所述的有机硅弹性体粒子的有机树脂。

21. 一种权利要求7~16中任一项所述的有机硅弹性体粒子的制造方法,其包含以下工序(I)~(II):

工序(I):

将(A)选自下述(a1)成分和(a2)成分的至少一种反应性有机聚硅氧烷:

(a1) 在分子内具有至少三个选自含有甲基丙烯酰氧基的有机基团以及含有丙烯酰氧基的有机基团中的至少一种以上的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷;和

(a2) 在分子内具有至少三个硅原子键合氢原子的有机聚硅氧烷;

(B) 权利要求1~4中任一项所述的含有反应性基团的聚己内酯化合物;以及

(C)选自自由基聚合引发剂以及氢化硅烷化反应催化剂中的一种以上的固化剂在水中乳化,形成交联反应性有机硅乳化粒子;

工序(II):

在(C)固化剂的存在下,固化在工序(I)中得到的交联反应性有机硅乳化粒子,从而得到有机硅弹性体粒子。

22.根据权利要求21所述的有机硅弹性体粒子的制造方法,其中,在工序(I)中,成分(A)的至少一部分为(a1)在分子内具有至少三个选自含有甲基丙烯酰氧基的有机基团以及含有丙烯酰氧基的有机基团中的至少一种以上含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷。

含有反应性基团的聚己内酯化合物、使用其的新型有机硅弹性体粒子以及化妆品组合物其他用途

技术领域

[0001] 本发明提供一种作为选自自由基聚合和氢化硅烷化反应的合成反应用原料有用的含有反应性基团的聚己内酯化合物以及这些的制造方法。进一步地,本发明涉及一种新型有机硅弹性体粒子,该新型有机硅弹性体粒子具备来自该反应性基团聚己内酯化合物的硅原子间交联结构,并且能够赋予化妆品优异的触感和使用感。另外,由于该新型有机硅弹性体粒子具备对生物降解性的活性交联结构,因此在自然界中,通过微生物等的降解反应,可以期待其初级粒子随着非交联结构硅氧烷分子的产生而破碎的性质,可以期待其作为生物降解性的有机硅弹性体粒子的行为。进一步地,本发明还涉及一种包含该有机硅弹性体粒子的化妆原料、化妆品组合物、

[0002] 有机树脂添加剂其他用途以及该有机硅弹性体粒子的制造方法。

背景技术

[0003] 有机硅弹性体粒子是通过固化加成反应固化性有机硅组合物或缩合反应固化性有机硅组合物而得到的,并且尽管其粒径和吸油性根据制造方法而不同,但其被广泛用作化妆原料或热塑性树脂的应力缓和剂等。例如,作为分散性优异、亲油性高且保存稳定性优异的有机硅粒子,本案申请人提出了专利文献1所记载的有机硅粒子,该有机硅粒子的每单位质量的与硅原子键合氢原子的含量少,是使包含己烯基等碳原子数4~20的烯基的有机硅粒子形成用交联性组合物固化而成的,包含碳原子数4~20的亚烷基。

[0004] 另一方面,本案申请人注意到现有的有机硅弹性体粒子中的固有问

[0005] 题。也就是说,尽管现有的有机硅弹性体粒子是经过基于氢化硅烷化反应等的有机聚硅氧烷原料的交联反应而形成的,但该交联结构是化学稳定

[0006] 的,假定这些有机硅弹性体粒子释放到自然界中,与所谓的塑料微粒一样,不可否认的是,至少在短时间内保持不被分解而继续残留在自然界中的可能性。因此,为了降低对地球环境的风险,在市场上可能存在对有机硅弹性体粒子的潜在需求,该有机硅弹性体粒子具备能够顺利地取代或替代已有的有机硅弹性体粒子的性能,且能够期待高度的生物降解性。

[0007] 鉴于所涉及的潜在的市场需求,本案申请人等提出了专利文献2中记载的具有由具有通过乙酸乙烯酯的自由基聚合形成的部分结构的二价有机基团交联的结构有机硅弹性体粒子。该有机硅弹性体粒子可以期待高度的生物降解性,且与现有的有机硅弹性体粒子相比,经时凝聚性得到了抑制,赋予了更小的平均二次粒径,因此分散性优异,成功实现了作为化妆原料等的操作作业性、保存稳定性以及向体系的调配稳定性优异的特性。

[0008] 然而,在作为化妆原料使用的基础上,仍然需要能够赋予与现有的有机硅弹性体粒子相同或进一步优异的触感,且能够期待高度的生物降解性的有机硅弹性体粒子。

[0009] 另一方面,聚己内酯化合物通过使 ϵ -己内酯开环加成聚合而合成,除了成膜材料以外,还期待作为生物降解性原料的性质。另外,专利文献3中公开了包含聚己内酯结构和

聚硅氧烷结构的(AB)_n型的嵌段共聚物。然而,具有该聚己内酯结构的有机硅弹性体粒子没有记载也没有暗示,具有由-C(=O)-CH=CH₂或-C(=O)-CH=CH(CH₃)所示的末端基团的(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物也没有公开。

[0010] 另一方面,非专利文献1~3中公开了使具有多元醇末端结构的聚己内酯化合物与丁酰氯等反应,但未公开分子内具有多个且聚合度较低的聚己内酯结构、且其全部末端结构为(甲基)丙烯酰基末端基团、可以通过聚硅氧烷结构间的交联反应或与含有(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷的自由基聚合反应而形成有机硅弹性体粒子的特定结构的(甲基)丙烯酰基改性聚己内酯化合物。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:国际专利公开W02017/191798

[0014] 专利文献2:国际专利申请PCT/JP2021/46142

[0015] 专利文献3:日本特开2002-146026号(日本专利第3512399号)公报非专利文献

[0016] 非专利文献1:带正电荷的聚己内酯膜材料的制备和生物材料应用(岩松晃平等著、2017年日本大学理工学部学术讲演会预稿集、1125~1126页)

[0017] 非专利文献2:Temperature-responsive cross-linked poly((-caprolactone) membrane that functions near body temperature(Koichiro Uto等著、Journal of Controlled Release 110(2006)408-413)

[0018] 非专利文献3:A novel degradable polycaprolactone networks for tissue (HaeYong Kweon等著、Biomaterials 24(2003)801-808)

发明内容

[0019] 发明所要解决的问题

[0020] 本发明是为了解决上述课题而完成的,本发明提供一种有机硅弹性体粒子、作为其合成反应的原料有用的具备特定结构的含有反应性基团的聚己内酯化合物以及这些的制造方法,该有机硅弹性体粒子在调配到化妆品组合物等中时,能够实现与现有的有机硅弹性体粒子同等以上的触感和使用感,且具备对生物降解性的活性交联结构。

[0021] 进一步地,本发明的目的在于提供一种通过使用该有机硅弹性体粒子使使用感等优异的化妆原料、有机树脂添加剂其他用途。另外,本发明的目的在于提供一种包含该有机硅弹性体粒子并且使用感等优异的化妆品组合物。

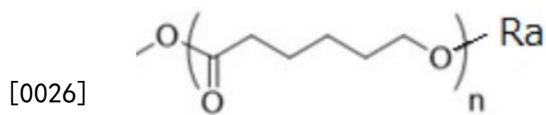
[0022] 进一步地,本发明的目的在于提供一种有机硅弹性体粒子、其合成材料以及这些的用途,该有机硅弹性体粒子除了具有与现有的有机硅弹性体粒子同等以上的性能之外,还能够期待生物降解性,因此降低了对地球环境的潜在风险,能够在工业上持续且稳定地使用,并且能够向重视对地球环境影响的需求者和一般消费者宣传具备生物降解性的环保材料。

[0023] 用于解决问题的方案

[0024] 为了解决上述课题,本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过用作具有两个以上的分子内具有下述结构式(1)的改性聚己内酯结构的含有反应性基团的聚己内酯化合物及其有机硅弹性体粒子的原料能够解决上述课题,从而完成了本发明,其中,结构式(1)如

下:

[0025] [化学式1]



(1)

[0027] {式中, n 是 1 ~ 5 的范围的数, R_a 是由 $-C(=O)-R^1-CR^2=CH_2$ (R^1 是羰基或包含一个羰基的二价连接基, R^2 是氢原子或甲基) 所示的 (甲基) 丙烯酰基末端基团和烯基末端基团}。需要说明的是, 上述反应性基团是指具有自由基聚合性或氢化硅烷化反应性的、选自 (甲基) 丙烯酸改性基团和烯基改性基团中的一种以上的反应性官能团, 换言之, 本发明所涉及的含有反应性基团的聚己内酯化合物中包含 (甲基) 丙烯酸改性聚己内酯化合物以及烯基改性聚己内酯化合物这两者。

[0028] 同样地, 本发明人等发现上述问题可以通过有机硅弹性体粒子、包含该有机硅弹性体粒子的化妆原料、有机树脂添加剂、化妆品或有机树脂来解决, 从而完成了本发明, 该有机硅弹性体粒子具有有机硅弹性体粒子内的至少两个硅原子通过所述含有反应性基团的聚己内酯化合物的自由基聚合反应和氢化硅烷化反应, 更具体地, 选自 (甲基) 丙烯酰基改性聚己内酯化合物的自由基聚合反应以及烯基改性聚己内酯化合物的与硅原子键合氢原子的氢化硅烷化反应中的一种以上的反应而交联的结构。

[0029] 发明的效果

[0030] 以本发明所涉及的含有反应性基团的聚己内酯化合物作为原料得到的有机硅弹性体粒子, 在调配到化妆品组合物等中时, 可以实现与现有的有机硅弹性体粒子同等以上的触感和使用感。进一步地, 通过使用本发明所涉及的有机硅弹性体粒子, 可以提供含有该有机硅弹性体粒子的化妆原料、有机树脂添加剂其他用途。进一步地, 通过包含本发明所涉及的有机硅弹性体粒子的化妆品组合物, 可以提供使用感等优异的化妆品。

[0031] 进一步地, 本发明所涉及的有机硅弹性体粒子具有通过二价有机基团交联的结构, 该二价有机基团具有在有机硅弹性体粒子中, 构成聚有机硅氧烷链的至少两个硅原子间通过本发明所涉及的含有反应性基团的聚己内酯化合物的自由基聚合或氢化硅烷化反应形成的部分结构, 但具有该部分结构的二价有机基团对生物降解性反应是活性的, 在生物降解性环境中, 设计为在有机硅弹性体粒子内的硅原子间形成的交联结构至少一部分断裂, 并且有机硅弹性体粒子的初级粒子具备伴随非交联结构的聚有机硅氧烷的产生而破碎的性质。因此, 期待本发明所涉及的有机硅弹性体粒子具备生物降解性, 除了能够降低对地球环境的风险以外, 还能够向重视对地球环境的影响的需求者和一般消费者宣传这些是可以以相当的安全感使用的环保材料。

附图说明

[0032] [图1] 是本发明的有机硅弹性体粒子 No. 1 (实施例 5) 用数字显微镜 (装置名: KEYENCE 制型号 VH-6000 观察的摄像。

[0033] [图2] 是本发明的有机硅弹性体粒子 No. 3 (实施例 7) 用数字显微镜 (装置名: KEYENCE 制型号 VH-6000) 观察的摄像。

[0034] [图3]是本发明的实施例8、7、12的有机硅弹性体粒子与以往的有机硅弹性体产品(对比实验)的酶分解试验结果。

具体实施方式

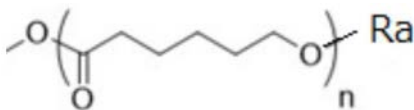
[0035] 在本说明书中,术语“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸或甲基丙烯酸”,在表述为“(甲基)丙烯酸改性”的情况下,是指该改性基团可以是丙烯酸改性基团和甲基丙烯酸改性基团中的一种或两种。同样地,术语“(甲基)丙烯酰氧基”是指“甲基丙烯酰氧基或丙烯酰氧基”,并且“含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团”是指可以是含有甲基丙烯酰氧基的有机基团以及含有丙烯酰氧基的有机基团中的一种或两种。

[0036] [含有反应性基团的聚己内酯化合物]

[0037] 本发明所涉及的含有反应性基团的聚己内酯化合物是选自(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物以及烯基改性聚己内酯化合物中的一种以上的化合物,其设计为根据本发明所涉及的新型有机硅弹性体粒子的反应性原料,并且是通过其自由基聚合反应以及与硅原子键合氢原子的氢化硅烷化反应,在有机硅弹性体粒子中提供在构成聚有机硅氧烷链的至少两个硅原子之间通过具有特定部分结构的二价有机基团交联的结构成分。

[0038] 具体而言,本发明的含有反应性基团的聚己内酯化合物的特征在于,在分子内具有下述结构式(1):

[0039] [化学式2]



[0040]

(1)

[0041] 的具有两个以上改性聚己内酯结构。由于这种化合物在其末端具有两个以上(甲基)丙烯酰基改性基团或烯基改性基团,通过氢化硅烷化反应或自由基聚合反应在有机硅弹性体粒子中形成交联结构,当将所得的有机硅弹性体粒子用作化妆原料时,期待不会损害其使用感或触感,且在两个硅原子之间形成的交联结构具有生物降解性。

[0042] 此处,式中的n是该结构中的己内酯单元 $\{-C(=O)-C_5H_{10}-O-\}$ 的重复单元数,为1~5的范围的数,可以为1~3的范围的数。本发明所涉及的含有反应性基团的聚己内酯化合物设计为有机硅弹性体粒子中的硅原子间的交联剂,各结构中的己内酯单元数比较小,即便作为分子整体的己内酯单元的重复单元数也比较小,因此具有不会大幅损害来自有机硅弹性体粒子的有机聚硅氧烷主链的触感或使用感的优点。

[0043] 式中的Ra是由 $-C(=O)-R^1-CR^2=CH_2$ 所示的(甲基)丙烯酰基末端基团或烯基末端基团。此处, R^1 为羰基或含有一个羰基的二价连接基团,优选为选自羰基 $(-C(=O)-)$ 、包含羰基的碳原子数1~20的二价有机基团以及包含羰基的二价含有硅原子基团中的基团。另外, R^2 为氢原子或甲基,分别提供丙烯酰基改性基团、甲基丙烯酰基改性基团以及烯基改性基团。

[0044] 本发明的含有反应性基团的聚己内酯化合物是至少两个硅原子间的交联剂,因此需要在分子内具有至少两个选自反应性的(甲基)丙烯酸改性基团和烯基改性基团中的反应性基团。因此,本发明的含有(甲基)反应性基团的聚己内酯化合物在其分子内必须具有

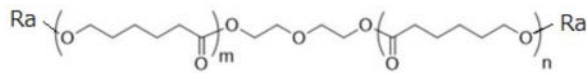
两个以上的上述结构,可以在2~4个的范围内具有。这是因为,作为工业规模的反应性生产原料,成为该结构的前体的多元醇性(醇性)的具有羟基末端的聚己内酯化合物比较容易得到。

[0045] 本发明的含有反应性基团的聚己内酯化合物,除了上述各结构中的己内酯单元数的重复单元数比较小以外,分子内的己内酯单元的重复单元数之和优选为2~20的范围,可以为2.5~15的范围、3.0~12的范围。如果该含有反应性基团的聚己内酯化合物分子中的己内酯单元的重复单元数超过上述上限,则来自聚己内酯结构的性质强烈地反映在所得的有机硅弹性体粒子中,这可能不利地影响化妆品等的触感和使用感。

[0046] 更具体而言,本发明的含有反应性基团的聚己内酯化合物可以是选自由下述结构式(1-1)~(1-5)中的一种以上的结构式所示的化合物。需要说明的是,各化合物具有两个、三个以及四个由下述结构式(1)所示的改性聚己内酯结构。

[0047] 结构式(1-1):

[0048] [化学式3]

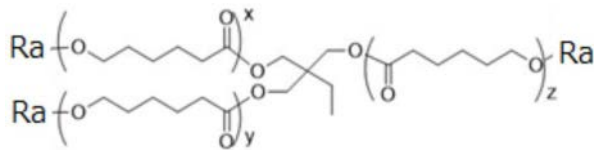


[0049]

(1-1)

[0050] 结构式(1-2):

[0051] [化学式4]

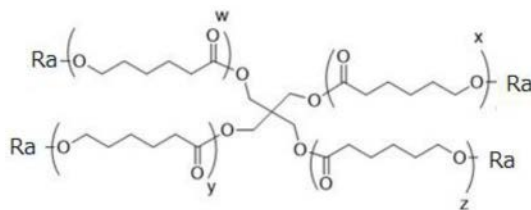


[0052]

(1-2)

[0053] 结构式(1-3):

[0054] [化学式5]

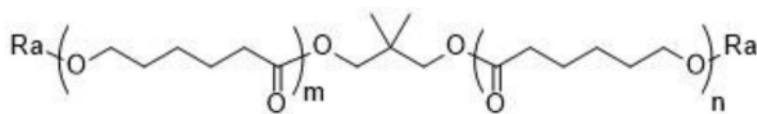


[0055]

(1-3)

[0056] 结构式(1-4):

[0057] [化学式6]

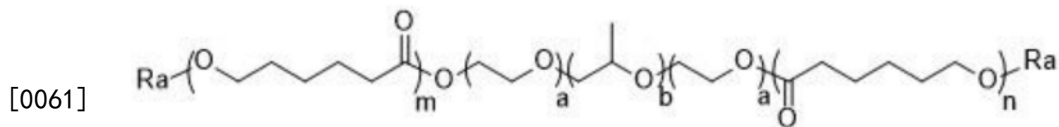


[0058]

(1-4)

[0059] 结构式(1-5):

[0060] [化学式7]



(1-5)

[0062] 各式中,Ra为与上述相同的基团。

[0063] 在结构式(1-1)中,m、n各自独立地为1~5的范围的数,m+n为2~20的范围的数,m+n可以为2.5~15的范围的数,也可以为3~10的范围的数。

[0064] 在结构式(1-2)或(1-3)中,w、x、y、z可以各自独立地为1~5的范围的数,x+y+z可以为3~20的范围的数,w+x+y+z可以为4~20的范围的数。进一步地,x+y+z可以为3~7的范围的数,w+x+y+z可以为4~10的范围的数。

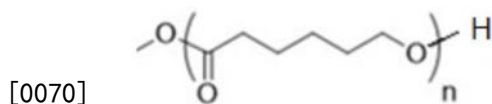
[0065] 在结构式(1-4)中,m、n各自独立地为1~5的范围的数,m+n为2~20的范围的数,m+n可以为2.5~15的范围的数,也可以为3~10的范围的数。

[0066] 在结构式(1-5)中,m、n各自独立地为1~5的范围的数,m+n为2~20的范围的数,m+n可以为2~15的范围的数,也可以为2~10的范围的数。进一步地,a+b可以为1~500的范围的数,也可以为2~350的范围的数。

[0067] 这样的含有反应性基团的聚己内酯化合物,更具体而言,选自(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物以及烯基改性聚己内酯化合物的化合物,可以通过使作为前体的具有多元醇末端结构的聚己内酯化合物与(甲基)丙烯酰氯化合物和烯酰氯化合物在碱性催化剂的存在下反应而得到,进而可以通过使其与四甲基二乙基二硅氮烷(以下有时称为“乙基硅氮烷”)在酸性催化剂的存在下反应而得到。

[0068] 具体而言,本发明所涉及的含有反应性基团的聚己内酯可以通过具有两个以上在分子内具有下述结构式(1'):

[0069] [化学式8]



(1')

[0071] (式中,n为1~5的范围的数。)

[0072] 的具有多元醇末端结构的聚己内酯结构的聚己内酯化合物与由 $C1-C(=O)-R^1-CR^2=CH_2$ (R^1 是CH和C(=O)间的化学键或碳原子数1~20的二价有机基团, R^2 为氢原子或甲基)所示的(甲基)丙烯酰氯化合物和烯酰氯化合物在碱性催化剂的存在下反应而得到,进而可以通过使乙基硅氮烷在酸性催化剂的存在下反应而得到。聚己内酯化合物与(甲基)丙烯酰氯化合物和烯酰氯化合物以及乙基硅氮烷的反应比为,相对于聚己内酯化合物的多元醇末端结构(-OH)的物质的量(摩尔数), (甲基)丙烯酰氯化合物和烯酰氯化合物以及乙基硅氮烷为1当量~稍过量的物质的量(摩尔数)的量。

[0073] 可用于该反应的碱性催化剂没有特别限制,可以是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠等无机碱等的碱金属盐;三乙胺、吡啶、二甲基氨基吡啶等胺化合物或含氮杂环化合物。可利用的酸性催化剂没有特别限制,可以是三氟甲磺酸、硫酸、

盐酸等。

[0074] 该反应可以在有机溶剂中进行,作为可以使用的有机溶剂,可以列举出:丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮;甲酰胺、乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺;二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、二氯苯、三氟甲苯、六氟-2-丙醇等卤代烃;二甲基亚砜(DMSO)、二乙基亚砜、苄基苯基亚砜等亚砜;二乙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、四氢呋喃(THF)、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、环戊基甲基醚等醚;乙酸乙酯等酯;乙腈、苄腈等腈;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃以及这些的两种以上的混合液等。

[0075] 在该反应中,为了抑制合成的含有反应性基团的聚己内酯化合物(例如,(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物)进一步发生自由基聚合反应,体系中可以包含一种以上的阻聚剂。例如,可以包含选自受阻酚类阻聚剂、对苯二酚类阻聚剂(代表性的是对苯二酚单甲醚、MEHQ等)以及邻苯二酚类阻聚剂中的一种以上。

[0076] 该反应条件应根据合成量以及反应装置等适当选择,但优选在氮气等惰性气体流通下一边搅拌包含上述聚己内酯化合物、碱性催化剂以及任意的阻聚剂的混合溶液,一边滴加(甲基)丙烯酰氯化合物和烯酰氯化合物以及乙烯基硅氮烷。需要说明的是,反应结束后,特别优选将目标含有反应性基团的聚己内酯化合物和乙烯基硅氮烷进行分液,减压蒸馏除去不需要的有机溶剂而进行纯化。

[0077] [有机硅弹性体粒子]

[0078] 以下,对于本发明的有机硅弹性体粒子,特别是对于包含化妆原料的其用途、其制造方法以及包含这些的化妆品组合物和有机树脂(包含涂料/涂布剂),进行详细地说明。

[0079] 本发明的有机硅弹性体粒子通过有机硅弹性体粒子内的至少两个硅原子选自:

[0080] (i)作为含有反应性基团的聚己内酯化合物的上述(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物的自由基聚合反应;和

[0081] (ii)作为含有反应性基团的聚己内酯化合物的上述烯基改性聚己内酯化合物的与硅原子键合氢原子的氢化硅烷化反应

[0082] 中的一种以上的反应而具有交联的结构来特征化。

[0083] 更具体而言,本发明的有机硅弹性体粒子是通过选自自由基聚合反应和氢化硅烷化反应的交联反应而得到的,并且各自具有以下结构特征。

[0084] [自由基聚合反应型的有机硅弹性体粒子]

[0085] 其特征在于,通过在自由基聚合引发剂的存在下使分子内具有三个以上键合于硅原子的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团等的硅原子键合自由基反应性的官能团的有机聚硅氧烷与上述的(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物进行自由基聚合而得到,有机硅弹性体粒子内的至少两个硅-硅之间具备通过(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物的末端(甲基)丙烯酸改性基团与硅原子键合自由基反应性官能团的自由基聚合反应而形成的交联结构。

[0086] [氢化硅烷化反应型的有机硅弹性体粒子]

[0087] 其特征在于,通过在氢化硅烷化反应催化剂存在下使分子内具有三个以上硅原子键合氢原子的有机聚硅氧烷(=有机氢聚硅氧烷)与烯基改性聚己内酯化合物进行氢化硅烷化反应而得到,有机硅弹性体粒子内的至少两个硅-硅之间具备通过烯基改性聚己内酯化合物的烯基末端改性基团与硅原子键合氢原子的氢化硅烷化反应(加成反应)而形成的

交联结构。

[0088] 本发明的有机硅弹性体粒子,进一步优选具有由

[0089] $-(R^1_2SiO)_n-$

[0090] (式中, R^1 为碳原子数1~20的非取代或经卤素原子取代的碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~22的芳基或羟基, n 为1~1000的范围的数)

[0091] 所示的聚有机硅氧烷结构。这是来自下述成分(A)的线性聚硅氧烷结构,其赋予有机硅弹性体粒子合适的硬度和柔韧性。

[0092] 在工业上, R^1 优选各自独立地为甲基或苯基, n 优选为50~800的范围的数,更优选为75~750的范围的数。

[0093] 本发明的有机硅弹性体粒子优选通过交联反应固化交联反应性有机硅乳化粒子而得到。特别优选地,本发明的有机硅弹性体粒子由其制造工艺规定,一种有机硅弹性体粒子,至少包含选自:

[0094] (A)选自下述(a1)成分和(a2)成分的至少一种反应性有机聚硅氧烷:

[0095] (a1)在分子内具有至少三个选自含有甲基丙烯酰氧基的有机基团以及含有丙烯酰氧基的有机基团中的至少一种以上的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷,和

[0096] (a2)在分子内具有至少三个硅原子键合氢原子的有机聚硅氧烷;

[0097] (B)上述含有反应性基团的聚己内酯化合物;以及

[0098] (C)自自由基聚合引发剂和氢化硅烷化反应催化剂中的一种以上的固化剂,通过在水中使交联反应性有机硅乳化粒子进行交联反应而成,该交联反应性有机硅乳化粒子通过选自自由基聚合反应以及与硅原子键合氢原子的氢化硅烷化反应中的一种以上的反应,在水中乳化可交联的交联反应性有机硅组合物而成。

[0099] 另外,通过这种制造工艺得到的有机硅弹性体粒子,特别是用作化妆原料时,有时可以进一步改善化妆品的外观和延展性以及触感,并且通过该制造方法得到的粒子倾向于能够更好地解决本发明的问题。这样,用于实现本发明的技术效果的优选方式之一能够通过制造工艺来规定且适当。

[0100] 本发明所涉及的有机硅弹性体粒子,对其平均一次粒径没有特别限定,但对化妆品赋予平滑的触感以及舒适的使用感,且不会产生外观不良等,从作为化妆原料的保存稳定性和调配稳定性的观点考虑,通过激光衍射散射法测定的平均粒径优选为0.5~20 μ m,更优选为0.5~15 μ m的范围。需要说明的是,有机硅弹性体粒子的粒径可以根据交联反应性有机硅乳化粒子以及得到的有机硅弹性体粒子的破碎/分级工序进行控制。

[0101] 作为本发明所涉及的有机硅弹性体粒子的形状,例如可列举出球状、正球状、椭圆状、不定形状,特别优选球状、正球状。以后述的水性悬浮液的形态制作,通过使用真空干燥机、热风循环式烘箱、喷雾干燥机进行干燥的方法可以轻易地得到球状的有机硅弹性体粒子。

[0102] 另外,在本发明中,优选将用于形成有机硅弹性体粒子的交联反应性有机硅组合物固化成片状的情况下,通过JIS K6301中规定的JIS A硬度计测定,优选在10~80的范围。如果将交联反应性有机硅组合物固化成片状而测定的橡胶片的JIS-A硬度在所述范围内,则得到的有机硅弹性体粒子的凝聚性得到充分地抑制,容易成为富有流动性、分散性、干燥

感、平滑性、柔软的触感的粒子,进一步地,通过选择所述的JIS-A硬度,能够在某种程度上设计或预测调配于化妆品的情况下的使用感、触感以及操作作业性,另外,能够改善调配于有机树脂的情况下的应力缓和性。在将本发明所涉及的有机硅弹性体粒子用于化妆原料或有机树脂的应力缓和剂的情况下,特别优选使用所述JIS-A硬度为30~80、特别是50~80的范围的有机硅弹性体粒子。

[0103] 任选地,本发明的有机硅弹性体粒子可以具有这样的结构:其部分或全部表面由选自有机聚硅氧烷树脂、二氧化硅以及其他有机硅弹性体粒子中的一种以上包覆。通过该包覆,有时可以期待凝聚性的进一步降低、吸油性的控制、触感的改善等。

[0104] 任选地,本发明的有机硅弹性体粒子可以是具有微孔的介孔结构。

[0105] 任选地,本发明的有机硅弹性体粒子可以含有在40°C下为液体的油剂。该油剂可以通过在后述的交联反应性有机硅组合物中一起乳化而容易地含有在有机硅弹性体粒子内,通过含有该油剂,可以期待凝聚性的进一步降低、吸油性的控制、触感的改善等。

[0106] 任选地,本发明的有机硅弹性体粒子还可以进一步具有在构成该粒子的至少两个硅原子之间,通过与碳原子数2~20的烯基参与的氢化硅烷化反应而形成的碳原子数2~20的亚烷基交联的结构。这些结构可以通过并用含有烯基的有机聚硅氧烷、有机氢聚硅氧烷以及氢化硅烷化反应性催化剂容易地实现。另外,例如通过使用己烯基等碳原子数4以上的烯基,通过同时具有该硅亚烷基结构,有时可以期待凝聚性的进一步降低、吸油性的控制、触感的改善等。但是,当主要目的是生物降解性时,本发明的有机硅弹性体粒子优选实质上不含包含硅亚烷基的结构。

[0107] [用于形成有机硅弹性体粒子的交联反应性有机硅组合物]

[0108] 更具体而言,本发明的有机硅弹性体粒子可通过使包含以下成分的交联反应性有机硅组合物通过选自自由基聚合反应以及与硅原子键合氢原子的氢化硅烷化反应中的一种以上反应交联(固化)而得到。

[0109] (A) 选自下述(a1)成分和(a2)成分的至少一种反应性有机聚硅氧烷:

[0110] (a1) 在分子内具有至少三个选自含有甲基丙烯酰氧基的有机基团以及含有丙烯酰氧基的有机基团中的至少一种以上的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷,和

[0111] (a2) 在分子内具有至少三个硅原子键合氢原子的有机聚硅氧烷;

[0112] (B) 上述含有反应性基团的聚己内酯化合物;以及

[0113] (C) 选自自由基聚合引发剂以及氢化硅烷化反应催化剂中的一种以上的固化剂。

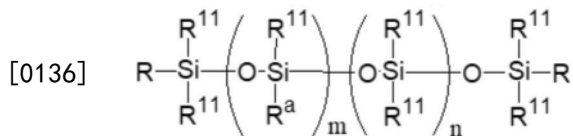
[0114] 需要说明的是,交联(固化)反应是选自自由基聚合反应和氢化硅烷化反应中的一种以上的反应,这些反应可以同时进行,但是从反应控制的观点考虑,优选选择任一种来形成有机硅弹性体粒子。即,上述组合物可以是包含以下两种反应类型和成分的组合物。

[0115] [自由基聚合反应型的有机硅弹性体粒子形成用组合物]

[0116] 包含(a1)分子内具有至少三个选自含有甲基丙烯酰氧基的有机基团以及含有丙烯酰氧基的有机基团中的至少一种以上的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷;

[0117] (B1) 作为含有反应性基团的聚己内酯化合物的上述(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物;以及

- [0118] (c1) 自由基聚合引发剂
- [0119] 的交联反应性有机硅组合物。
- [0120] [氢化硅烷化反应型的有机硅弹性体粒子形成用组合物]
- [0121] 包含(a2)在分子内具有至少三个硅原子键合氢原子的有机聚硅氧烷;
- [0122] (B2)作为含有反应性基团的聚己内酯化合物的上述烯基改性聚己内酯化合物;以及
- [0123] (c2) 氢化硅烷化反应催化剂
- [0124] 的交联反应性有机硅组合物。
- [0125] 成分(a1)是分子内具有至少三个含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷,其结构没有特别限定,可以是选自直链状、环状、网状、有一部分支链的直链状中的一种以上的结构,特别优选直链状的有机聚硅氧烷。另外,成分(a)的粘度优选能够使上述交联性组合物在水中分散的粘度。具体而言,在25°C下,优选在20~100,000mPa·s的范围内,特别是,优选在20~10,000mPa·s的范围内。
- [0126] 从有机硅弹性体粒子的触感、分散性以及操作作业性的观点考虑,成分(a1)优选为由式: $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ 所示的二甲基硅氧烷单元的含量为除了分子末端的硅氧烷单元以外的全部硅氧烷单元的90摩尔以上的直链状有机聚硅氧烷。同样地,从改善得到的有机硅弹性体粒子的吸油性等的观点考虑,可以利用汽提等预先从成分(a1)去除低聚合度(聚合度3~20)的环状或链状有机聚硅氧烷。
- [0127] 进一步地,在成分(a1)是直链状有机聚硅氧烷的情况下,当本发明所涉及的有机硅弹性体粒子置于生物降解性的环境中时,在有机硅弹性体粒子由于交联结构的断裂而破碎时,其容易分解成非交联且直链状的有机聚硅氧烷,具有易于降低环境负担和环境风险的优点。
- [0128] 由于(a1)成分通过与(B1)成分的自由基反应而形成交联结构,因此需要在分子内平均具有至少三个以上的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团。在分子中平均仅具有两个以下的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的情况下,不能形成足够的交联结构,并且有时无法得到实用的有机硅弹性体粒子。
- [0129] 更具体而言,含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团是通过二价有机基团键合至硅原子的(甲基)丙烯酰氧基,可举例示出由:
- [0130] $-\text{R}^2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$
- [0131] {式中, R^2 为碳原子数1~20的亚烷基或 $(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_q$ 所示的二价连接基(式中的p、q分别为1~20的范围的数), R^3 为氢原子或甲基。}
- [0132] 所示的一种或两种以上的官能团。
- [0133] 式中的作为 R^2 的亚烷基在工业上可以是碳原子数2~10的亚烷基,可举例示出亚丙基、亚丁基、亚己基等。另外, $(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_q$ 所示的二价连接基是具备硅氧烷转化器结构的二价连接基团,工业上可举例示出p、q各自独立地为3~6的数的连接基团。
- [0134] 优选的是,成分(a1)优选为由下述结构式所示的直链状有机聚硅氧烷。
- [0135] [化学式9]



[0137] 式(1)中, R^{11} 各自独立地为未取代或经卤素原子取代的碳原子数1~20的烷基(例如,甲基等)、碳原子数6~22的芳基(例如,苯基等)或羟基,工业上优选为甲基或苯基。 R^a 为上述的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团,特别优选为通过上述的亚烷基或具备硅氧烷转化器结构的二价连接基团键合硅原子的(甲基)丙烯酰氧基。 R 为独立地由 R^{11} 或 R^a 所示的基团。 m 为1以上的数, n 为1以上的数。其中,因为成分(a)在分子内包含至少三个由 R^a 所示的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团,因此当 $m=1$ 时, R 必须均为 R^a 。即,由上述结构式所示的直链状有机聚硅氧烷,在其硅氧烷分子的单末端部位和侧链部位、仅侧链部位、两末端部位和侧链部位的任一个上具有由 R^a 所示的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团,可以是分子内包含至少三个含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷,且优选。

[0138] $m+n$ 是除末端硅氧烷结构以外的直链状有机聚硅氧烷分子的硅氧烷聚合度,从作为原料的操作作业性、乳化性以及生物降解时破碎成微细的直链状硅氧烷分子的观点考虑, $m+n$ 优选为10~800的范围,更优选为20~600的范围,特别优选为30~500的范围。另外,成分(a)的粘度在25℃下,特别优选为20~10,000mPa·s的数。

[0139] 成分(a2)是通过氢化硅烷化反应与成分(B2)交联的有机聚硅氧烷成分,其特征在于在分子内具有至少三个硅原子键合氢原子,对于其氢原子在分子中的键合位置没有特别限制。

[0140] 除了氢原子以外,作为成分(a2)所含有的与硅原子键合的有机基团,可举例示出甲基、乙基、丙基、丁基以及辛基等烷基,优选为甲基。另外,作为成分(a2)的有机氢聚硅氧烷的分子结构,可举例示出直链状、支链状以及支链状环状中的任意一种或这些的一种以上的组合。需要说明的是,硅键合氢原子在一分子中的数量为所有分子的平均值。

[0141] 特别地,在成分(a2)是直链状有机聚硅氧烷(有机氢聚硅氧烷)的情况下,当本发明所涉及的有机硅弹性体粒子置于生物降解性的环境中时,在有机硅弹性体粒子由于交联结构的断裂而破碎时,其容易分解成非交联性且直链状的有机聚硅氧烷,具有易于降低环境负担和环境风险的优点。

[0142] 成分(a2)在25℃下的粘度为1~1,000mPa·s,优选为5~500mPa·s。如果25℃下的成分(b)的粘度小于1mPa·s,则成分(a2)容易从包含其的交联性组合物中挥发,如果超过1,000mPa·s,则包含这样的成分(a2)的交联性组合物的固化时间会变长,或者有时成为固化不良的原因。这样的成分(a2)没有特别限定,例如可举例示出两末端三甲基甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷、两末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢聚硅氧烷、环状甲基氢聚硅氧烷以及环状甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物。

[0143] 此处,作为成分(B2)的烯基改性聚己内酯化合物中所含的碳碳双键(A1k)和(a2)成分的硅原子键合氢原子含量(H)的摩尔比(=氢化硅烷化反应中的反应比)的H/A1k的值优选在0.7~1.2的范围内。上述H/A1k的下限优选为0.80以上、0.85以上、0.90以上、0.95以上,上限为1.15以下,进一步优选为1.10以下、1.05以下。如果H/A1k的上限超过上述值,则

在反应后容易残留未反应的硅原子键合氢原子,反之, $H/A1k$ 上限小于上述值时,在反应后容易残留未反应的成分(B)以及其烯基改性末端基团。这些是固化反应性基团,因此当大量残留于粒子中时,有时会成为经时地在粒子间发生交联反应的原因,关于得到的含有油剂的有机硅弹性体粒子,有时会成为凝聚、分散不良、进而在残留有反应性氢原子的情况下经时地产生可燃性的氢气的原因。特别优选的是,当 $H/A1k$ 的值在 $0.9 \sim 1.1$,特别是接近 1.0 时,固化反应性基团被完全消耗而交联反应结束,能够有效地抑制粒子间的经时凝聚。

[0144] 成分(B)是含有反应性基团的聚己内酯化合物(具体而言,选自上述(甲基)丙烯酸酯基改性聚己内酯化合物以及烯基改性聚己内酯化合物的化合物),是赋予本发明所涉及的有机硅弹性体粒子的特征性交联结构的成分(A)的交联剂,且是本身通过自由基聚合形成聚合物或共聚物结构的自由基可聚合单体成分(单体)。该交联部分,无论是氢化硅烷化反应型还是自由基聚合型,都不会大幅损害所得到的有机硅弹性体粒子的触感和使用感,且对生物降解性反应具有活性,在生物降解性环境中,有机硅弹性体粒子内的硅原子间形成的交联结构至少部分断裂,有机硅弹性体粒子的初级粒子具有伴随非交联结构的聚有机硅氧烷的产生而破碎的性质。此处,当如上所述的成分(A)是直链状聚有机硅氧烷时,由于生物降解性反应,有机硅弹性体粒子容易破碎为直链状聚有机硅氧烷分子,并分解成微细的液体成分,而不是像大粒子塑料那样分解成具有微小粒径的固体粉末,因此不容易发生由食物链引起的生物浓缩以及在环境中的累积/沉积问题,并期待对地球环境的影响或负担小。

[0145] 成分(B)的用量需要根据用于得到本发明的有机硅弹性体粒子的成分(A)的种类和交联反应,进行如下选择。

[0146] 在通过上述的成分(a1)和成分(B1)的自由基聚合反应形成有机硅弹性体粒子的情况下,相对于成分(a1)中的含有(甲基)丙烯酸酯氧基的有机基团的含量,成分(B1)的含量的物质质量比优选在 $0.5 \sim 30$ 的范围内,优选在 $1 \sim 20$ 的范围内,更优选在 $3 \sim 15$ 的范围内,特别优选在 $5 \sim 10$ 的范围内。如果成分(B)的用量在上述范围内,则可以在聚有机硅氧烷结构间得到来自适度的平均长度的(甲基)丙烯酸酯改性聚己内酯化合物的交联结构,因此可以在粒子中实现适度的硬度以及低粘性且光滑的表面状态,且可以改善其触感和使用感。另一方面,如果成分(B)的用量小于上述下限,则有时交联会不充分。另外,如果成分(B)的用量超过上述上限,则在固化反应期间容易发生乳化破坏等,有时无法得到有机硅弹性体粒子。

[0147] 在通过上述的成分(a2)和成分(B2)的氢化硅烷化反应形成有机硅弹性体粒子的情况下,成分(B2)的用量优选以 $H/A1k$ 值为上述范围的方式组成设计的,该 $H/A1k$ 是在其烯基改性末端基团中包含的碳碳双键(A1k)与成分(a2)的硅原子键合氢原子的含量(H)的摩尔比(=氢化硅烷化反应中的反应比)。

[0148] 成分(C)是固化剂,根据成分(A)以及反应体系的选择,选自(c1)自由基聚合引发剂以及(c2)氢化硅烷化反应催化剂。

[0149] 成分(c1)是自由基引发剂,是促进上述成分(a1)和成分(B1)的自由基聚合反应或自由基共聚反应的成分,作为自由基引发剂,可以使用通常在自由基聚合法中使用的以往公知的化合物,具体而言,举例示出了2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)以及2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等偶氮类化合物;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯以及过氧化-2-乙基己酸叔己酯等有机过氧化

物;过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过硫酸盐。该自由基引发剂可以单独使用一种,另外,也可以混合使用两种以上。

[0150] 相对于上述的成分(a1)和成分(B1)合计100质量份,作为成分(c1)的自由基引发剂的用量优选在0.1~5质量份的范围内。特别地,当成分(c1)是过硫酸钾等水溶性的过硫酸盐时,通过在水中乳化通过自由基聚合反应的交联反应性有机硅组合物而成的交联反应性有机硅乳化粒子在水中进行交联反应的情况下,具有极其容易添加和反应的优点。进一步地,在自由基聚合反应结束时,以伴随反应的停止和pH调整的溶液的中和为目的,特别优选以0.1~5质量份的范围添加氨基甲基丙二醇等。

[0151] 将成分(c1)添加到交联性组合物的时机,可以根据有机硅弹性体粒子的形成方法来选择,可以提前添加到组合物中,也可以是从不同的喷雾管线供给成分(a1)或成分(B),添加到其中任一个而混合于喷雾中的形态。本发明中的有机硅弹性体粒子优选经由经过在水中的乳化而形成的水性悬浮液,成分(c1)也可以预先添加到交联反应性有机硅组合物中,也可以另外将包含成分(c1)的乳化物添加到水中。

[0152] 在上述的交联反应性有机硅组合物的聚合反应时,可任意添加链转移剂。作为该链转移剂,具体而言,列举了2-巯基乙醇、丁基硫醇、正十二烷基硫醇、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、具有巯基丙基的聚二甲基硅氧烷等巯基化合物;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、溴化丁基以及3-氯丙基三甲氧基硅烷等卤化物。

[0153] 任选地,在上述交联反应性有机硅组合物的聚合反应时,为了调整粒子的硬度,也可以并用将(甲基)丙烯酸末端改性基和烯基末端改性基制成单末端的形式的改性聚己内酯化合物。作为这样的(甲基)丙烯酸单末端改性,可以列举出(株)Daicel制造:PLACCEL FM1等。

[0154] 成分(c2)为氢化硅烷化反应催化剂,为促进上述的交联性组合物中存在的(甲基)丙烯酰基末端基团中包含的碳碳双键和硅原子键合氢原子的加成反应(氢化硅烷化反应)的催化剂。优选的氢化硅烷化反应催化剂是包含铂系金属的氢化硅烷化反应催化剂,具体而言,可举例示出:氯铂酸、醇改性氯铂酸、氯铂酸的烯烃络合物、氯铂酸和酮的络合物、氯铂酸和乙烯基硅氧烷的络合物、四氯化铂、铂细粉、在氧化铝或二氧化硅载体担载固体铂而成的物质、铂黑、铂的烯烃络合物、铂的烯基硅氧烷络合物、铂的羰基络合物、包含这些铂系催化剂的甲基丙烯酸甲酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、有机硅树脂等热塑性有机树脂粉末的铂系催化剂。特别是,可以优选使用氯铂酸和二乙烯基四甲基二硅氧烷的络合物、氯铂酸和四甲基四乙烯基环四硅氧烷的络合物、铂二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物和铂四甲基四乙烯基环四硅氧烷络合物等铂烯基硅氧烷络合物。需要说明的是,作为促进氢化硅烷化反应的催化剂,可以使用铁、钨、铁/钨等非铂系金属催化剂。

[0155] 成分(c2)在交联性组合物中的添加量只要为催化剂量即可,通常,相对于上述的交联性组合物的总质量,优选为成分(c2)含有的铂系金属量成为1~1,000ppm的范围的量,进一步优选为成为5~500ppm的范围的量。需要说明的是,也可以根据本发明人等在日本特开2014-122316号公报中提出的方法来减少有机硅弹性体粒子中的铂金属量。

[0156] 将成分(C2)添加到交联性组合物的时机,可以根据有机硅弹性体粒子的形成方法来选择,可以提前添加到组合物中,也可以是从不同的喷雾管线供给成分(a2)或成分(B),添加到其中任一个而混合于喷雾中的形态。本发明中的含有油剂的有机硅弹性体粒子优选

经由经过在水中的乳化而形成的水性悬浮液,成分(C2)也可以预先添加到交联反应性有机硅组合物中,也可以另外将包含成分(C2)的乳化剂添加到水中。

[0157] 上述的交联反应性有机硅组合物也可以包含以氢化硅烷化反应抑制剂为代表的固化延迟剂。所涉及的固化延迟剂可举例示出:乙炔系化合物、烯炔化合物、有机氮化合物、有机磷化合物以及脲化合物。作为具体的化合物,可举例示出:2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇以及1-乙炔基-1-环己醇(ETCH)等炔醇;3-甲基-3-三甲基硅烷氧基-1-丁炔、3-甲基-3-三甲基硅烷氧基-1-戊炔、3,5-二甲基-3-三甲基硅烷氧基-1-己炔、3-甲基-3-戊炔-1-炔以及3,5-二甲基-3-己炔-1-炔等烯炔化合物;1-乙炔基-1-三甲基硅烷氧基环己烷、双(2,2-二甲基-3-丁炔氧基)二甲基硅烷、甲基(三(1,1-二甲基-2-丙炔氧基))硅烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷以及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己炔基环四硅氧烷等烯基硅氧烷。其添加量相对于成分(a)每100质量份在0.001~5质量份的范围内,但可以根据使用的固化延迟剂的种类、使用的氢化硅烷化反应催化剂的特性和使用量等来适当设计。

[0158] 从防止意料之外的副反应等观点考虑,上述交联反应性有机硅组合物可以包含一种以上的阻聚剂。例如,可以包含选自受阻酚类阻聚剂、对苯二酚类阻聚剂以及邻苯二酚类阻聚剂中的一种以上。其用量可以适当选择,但相对于上述成分(A)~(C)的和,阻聚剂的合计浓度优选为50质量ppm以下,更优选为30质量ppm以下。

[0159] 该交联反应性有机硅组合物在不损害本发明的技术效果的范围内,可以包含上述成分以外的成分。例如可包含:正己烷、环己烷、正庚烷等脂肪烃;甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃;四氢呋喃、二丙醚等醚类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类等有机溶剂;酚类、醌类、胺类、磷类、亚磷酸酯类、硫类或硫醚类等抗氧化剂;三唑类或二苯甲酮类等光稳定剂;磷酸酯类、卤素类、磷类或锑类等阻燃剂;由阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂等组成的一种以上的抗静电剂;染料;颜料等。

[0160] 本发明的有机硅弹性体粒子还可以任意地具有(i)其表面的一部分或全部由选自有机聚硅氧烷树脂、二氧化硅以及其他的有机硅弹性体粒子中的一种以上覆盖的结构;(ii)介孔结构;(iii)含有在40°C下为液体的油剂的结构;以及(iv)通过碳原子数2~20的硅亚烷基进行交联的结构,也可以组合使用赋予这些结构的任意成分。进一步地,考虑到生物降解这一点,也可以含有橄榄油等具有生物降解性的油剂。

[0161] [有机硅弹性体的硬度]

[0162] 尽管无法直接测定有机硅弹性体粒子的硬度,但是可以通过固化作为其原料的用来形成有机硅弹性体粒子的交联性有机硅组合物来间接测定其硬度。具体而言,可以将交联反应性有机硅组合物在水中不乳化的状态下固化成片状,针对该有机硅弹性体片,通过JIS K6301中规定的JIS A硬度计测定硬度。本发明所涉及的有机硅弹性体的硬度根据交联性有机硅组合物的种类、(a)/(b)成分的用量以及交联密度而有所不同,但优选为10~80的范围。另外,优选的硬度如上所述。

[0163] [有机硅弹性体粒子的形成及其制造方法]

[0164] 本发明所涉及的有机硅弹性体粒子的制造方法,可列举出包括在固化剂(C)的存在下,固化通过在水中乳化用于形成上述有机硅弹性体粒子的交联性有机硅组合物而成的交联反应性有机硅乳化粒子,得到球形的有机硅弹性体粒子的工序的方法。

[0165] 更具体而言,本发明所涉及的有机硅弹性体粒子可以使用包括以下工序(I)和(II)的制造方法来制备,且优选。

[0166] 工序(I):

[0167] 将(A)至少一种选自上述成分(a1)和成分(a2)的反应性有机聚硅氧烷、

[0168] (B)含有反应性基团的聚己内酯化合物以及

[0169] (C)选自自由基聚合引发剂以及氢化硅烷化反应催化剂中的一种以上的固化剂

[0170] 在水中乳化,形成交联反应性有机硅乳化粒子;

[0171] 工序(II):

[0172] 在(C)固化剂的存在下,固化在工序(I)中得到的交联反应性有机硅乳化粒子,从而得到有机硅弹性体粒子。

[0173] 可以利用混合器等的机械力均匀混合用于形成有机硅弹性体粒子的交联性有机硅组合物。另外,考虑到生物降解性方面,也可以用橄榄油等具有生物降解性的油剂来进行稀释。

[0174] 在本方法中,可以通过在表面活性剂水溶液中使上述的交联性有机硅组合物乳化并固化,得到有机硅弹性体粒子。另外,可以通过调整乳化粒径来容易地调整粒径。作为该表面活性剂,可举例示出:非离子类、阴离子类、阳离子类、甜菜碱类以及聚乙烯醇等水溶性聚合物。根据表面活性剂的种类和含量,得到的有机硅弹性体粒子的粒径不同。为了制备粒径小的有机硅弹性体粒子,该表面活性剂的添加量相对于交联性有机硅组合物100质量份,优选在0.5~50质量份的范围内。

[0175] 为了使上述的交联性有机硅组合物以交联反应性有机硅乳化粒子的形态均匀地分散在水中,优选使用乳化机。作为该乳化机,可举例示出:均质混合机、桨式混合机、亨舍尔混合机、均相分散器(homo-disper)、胶体磨机、旋桨式搅拌器、均质机、管线式连续乳化器、超声乳化器、真空混炼机。

[0176] 接着,通过加热或室温下放置通过上述的方法制备的交联反应性有机硅乳化粒子的水性分散液,使该水分散液中的交联反应性有机硅乳化粒子固化,可以制备有机硅弹性体粒子的水性分散液。在加热所涉及的水性分散液的情况下,从氢化硅烷化反应性或自由基聚合反应性的观点考虑,其加热温度优选为100℃以下,特别优选为10~95℃。另外,作为加热包含交联反应性有机硅乳化粒子的水性分散液的方法,例如,可列举出:直接加热该水性分散液的方法、将该水性分散液添加至热水中的方法。通过该交联反应的液状的交联反应性有机硅粒子在水中固化,并形成有机硅弹性体粒子的水性分散液。

[0177] 所得到的本发明的有机硅弹性体粒子可以直接用作水性分散体(水性悬浮液)。特别是可以以该水性悬浮液的形态用于化妆原料等中,且优选。在水性溶液作为分散介质调配于化妆品(例如,毛发化妆品等)的情况下,有时通过以包含本发明的有机硅弹性体粒子的水性分散液的形式进行调配,使有机硅弹性体粒子可以容易地均匀分散,可以实现期望的性能和使用感。

[0178] 优选地,通过从有机硅弹性体粒子的水性分散液中去除水,可以分离出本发明所涉及的有机硅弹性体粒子。作为从该水性分散液中去除水的方法,例如,可列举出使用真空干燥机、热风循环式烘箱、喷雾干燥器进行干燥的方法。需要说明的是,喷雾干燥器的加热/干燥温度需要基于有机硅弹性体粒子的耐热性、交联温度等来适当设定。需要说明的是,为

为了防止得到的微粒的二次凝聚,优选将有机硅弹性体粒子的温度控制为其玻璃化转变温度以下。如此得到的有机硅弹性体粒子可以用旋风分离器、袋过滤器等回收。需要说明的是,作为该操作的预处理,可以利用加热脱水、过滤分离、离心分离、倾析等方法浓缩分散液,如有需要也可以用水清洗分散液。

[0179] 根据需要,本发明的有机硅弹性体粒子可以进行表面处理,有时可以进一步改善本发明的有机硅弹性体粒子的凝聚抑制效果。进一步地,也可以通过其他公知的亲水性处理剂或疏水性处理剂等进行表面处理。任意地,如上所述,得到的有机硅弹性体粒子可进一步用二氧化硅等无机细粒子、有机硅树脂等包覆其表面的一部分或全部。另外,根据需要,可以使用机械力破碎或粉碎得到的有机硅弹性体粒子,或者可以使用公知的技术将其分级。

[0180] [化妆原料以及化妆品组合物]

[0181] 本发明的有机硅弹性体粒子可用作化妆原料,在调配于化妆品组合物等的情况下,柔软且在改善化妆品等的触感和使用感的效果更加优异,在作为化妆原料等的操作作业性、保存稳定性以及调配到体系中的稳定性显著优异。

[0182] 特别地,与公知的有机硅粒子相比,本发明的有机硅弹性体粒子具有优异的使用感和触感,在配方设计中的自由度高,且调配到化妆品中时,经时的吸收油性原料而不出现增稠或触感变化,涂布到皮肤或毛发上时,抑制了化妆品的油腻感和发粘,赋予了平滑的延展性以及柔和的触感或滋润感,且提高了与皮肤的融合感等,具有优异的使用感的优点。除此以外,与其他粉末或现有的有机硅弹性体粒子相比,在本发明的有机硅弹性体粒子与紫外线防护成分组合使用的情况下,能够在不损害化妆品的触感和使用感的基础上改善其紫外线防护效果。

[0183] 进一步地,本发明的有机硅弹性体粒子具有与以往公知的有机硅弹性体粒子同等以上的性能,同时对生物降解性反应具有活性,在生物降解性环境中,在有机硅弹性体粒子内的硅原子间形成的交联结构至少部分地断裂,有机硅弹性体粒子的初级粒子具备伴随非交联结构的聚有机硅氧烷的产生而破碎的性质,因此是对地球环境的风险以及环境负荷小的材料。进一步地,可以取代以往公知的有机硅弹性体粒子来使用,通用性极其优异。

[0184] 包含本发明的有机硅弹性体粒子的化妆品组合物,其种类没有特别限定,但可举例示出:肥皂、沐浴露、洗面奶等清洁用化妆品;化妆水、乳霜/乳液、面膜等基础化妆品;香粉、粉底等底妆化妆品;口红、腮红、眼影、眼线、睫毛膏等眼妆化妆品;指甲油等彩妆化妆品;洗发水、护发素、整发液、生发剂、养发剂、染发剂等头发用化妆品;香水、古龙水等的芳香性化妆品;牙膏;浴用剂;脱毛剂、剃须用乳液、止汗剂/除臭剂、防晒霜等特殊化妆品。另外,作为这些化妆品组合物的剂型,可举例示出:水性液状、油性液状、乳液状、乳霜状、泡沫状、半固态状、固态状、粉状。另外,也可以通过喷雾来使用这些化妆品组合物。

[0185] 在这些化妆品组合物中,上述的有机硅弹性体粒子的含量优选在化妆品组合物中的0.5~99.0质量%的范围内,特别优选在1.0~95质量%的范围内。这是因为,在上述的有机硅弹性体粒子的含量超过上述的范围的上限的情况下,会失去作为化妆品的效果,另外,如果小于上述范围的下限,则化妆品组合物的使用感等就难以改善。

[0186] 本发明的有机硅弹性体粒子,关于在日本特开平07-316014号公报、国际专利公开W02017/191798、日本特开平02-243612号公报、日本特开2011-105663号公报、日本特开

2011-168634号公报、日本特开2011-102354号公报以及日本特开2014-122316号公报中提出的包含有机硅粒子(有机硅橡胶粉等)或有机硅复合粒子的化妆品组合物(特别是各配方例),可以取代这些有机硅类粒子的一部分或全部来使用,有时能够进一步改善在这些专利文献中提出的化妆品组合物的使用感和生产效率。需要说明的是,本发明的有机硅弹性体粒子作为包含可调配的有机硅粒子(有机硅橡胶粉末等)或有机硅复合粒子的化妆品组合物的示例并不限于上述示例,可以设计通过本领域技术人员的一般的技术方案,将市售化妆品中的有机硅粒子的一部分或全部通过本发明的有机硅弹性体粒子来取代的配方。

[0187] 进一步地,本发明的有机硅弹性体粒子,关于上述的专利文献等所公开的化妆品组合物的用途及配方,可以取代并应用这些有机硅系粒子的一部分或全部,且这些使用包含在本申请发明的范围内。作为一个示例,本发明的有机硅弹性体粒子选择与国际专利公开W02017/191798中公开的物品同样的方法以及量的范围,可以组合使用化妆品用介质(水性介质或油性介质)、油性介质(包含油剂、挥发性油剂)、水、着色剂、颜料、抗紫外线成分、醇类、水溶性高分子、皮膜形成剂、油剂、油溶性凝胶剂、有机改性粘土矿物、表面活性剂、树脂、盐类、保湿剂、防腐剂、抗菌剂、抗氧化剂、pH调节剂、螯合剂、清凉剂、抗炎症剂、美肤用成分(美白剂、细胞活化剂、皮肤粗糙改善剂、血液循环促进剂、皮肤收敛剂以及抗脂溢剂等)、维生素类、氨基酸类、核酸、激素、包合物等、生理活性物质、医药有效成分、香料等的任意成分,且优选。

[0188] 特别地,本发明的有机硅弹性体粒子与以往公知的有机硅粒子、由倍半硅氧烷包覆的有机硅复合粒子、含有油剂的有机硅粒子相比,具有同等以上的使用感、触感、操作作业性、保存稳定性、分散性以及高吸油特性,特别地,在

[0189] (1) 包含油剂等油性介质(油性化妆原料)的化妆品组合物和配方;

[0190] (2) 包含亲油性的抗紫外线成分(例如对甲氧基肉桂酸辛酯等)的化妆品组合物和配方;

[0191] (3) 包含着色剂或颜料等无机粉体的化妆品组合物和配方中,

[0192] 能够实现特别合适的外观、使用感等。这些具体的配方在下述实施例中更具体地详细叙述。

[0193] 除此之外本发明的有机硅弹性体粒子由于可以容易地设计水性分散体,因此即便在水性化妆品组合物和配方中,配方设计的自由度以及调配稳定性优异,能够实现舒适的使用感。这些具体的配方在下述实施例中更具体地详细叙述。

[0194] 关于制造本发明的化妆品,能够通过将如上述的本发明的化妆品原料和其他化妆品原料简单地均匀混合而容易地制造。作为混合方式,可以使用通常化妆品的制造所使用的各种的混合装置、混炼装置。作为所涉及的装置,例如,可举例示出:均质混合机、桨式混合机、亨舍尔混合机、均相分散机、胶体混合机、螺旋桨搅拌器、均质机、管线式连续乳化器、超声乳化器、真空混炼机。

[0195] [有机树脂添加剂以及有机树脂、涂料、涂布剂]

[0196] 由于本发明的有机硅弹性体粒子具有上述特性,因此作为有机树脂添加剂也是非常有用的。具体而言,本发明的有机硅弹性体粒子对于有机树脂的均匀分散性以及所期望的应力缓和特性等优异,且即便长时间保管也不易出现凝聚,因此操作作业性和保存稳定性显著优异。进一步地,改善了调配有该有机硅弹性体粒子的有机树脂固化而成的构件、涂

膜或涂布皮膜的柔软性(包含涂层的柔软性)、耐久性以及对基材的密合/随动性,特别是可挠性和耐热冲击性优异,因此作为用于电子材料的高功能性有机树脂、涂料或涂布剂是极其有用的。

[0197] [有机树脂]

[0198] 作为包含本发明的有机硅弹性体粒子的有机树脂,可优选举例示出固化性有机树脂组合物或热塑性树脂。其中,固化性树脂适于半导体基板等电子材料。更具体而言,作为固化性有机树脂组合物,可举例示出:酚醛树脂、甲醛树脂、二甲苯树脂、二甲苯-甲醛树脂、酮-甲醛树脂、呋喃树脂、尿素树脂、酰亚胺树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂、不饱和聚酯树脂、苯胺树脂、砜-酰胺树脂、有机硅树脂、环氧树脂、这些树脂的共聚树脂,也可以将这些固化性树脂组合两种以上。特别是,作为固化性树脂,优选为选自自由环氧树脂、酚醛树脂、酰亚胺树脂以及有机硅树脂组成的组中的至少一种。作为该环氧树脂,只要是含有缩水甘油基、脂环式环氧基的化合物即可,可举例示出:邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂树脂、聚乙烯酚醛型环氧树脂、二苯基甲烷型环氧树脂、二苯基砜型环氧树脂、三苯酚烷烃型环氧树脂、甲酚-萘酚共缩合型环氧树脂,联苯基乙烯型环氧树脂、茚型环氧树脂、茈型环氧树脂、螺香豆酮型环氧树脂、降冰片烯型环氧树脂、萘烯型环氧树脂、苯酚环己烷型环氧树脂、卤化环氧树脂,含酰亚胺基的环氧树脂、含顺丁烯二酰亚胺基的环氧树脂、烯丙基改性环氧树脂、有机硅改性环氧树脂。另外,作为该酚醛树脂,可举例示出:聚乙烯酚型、苯酚酚醛清漆型、萘酚型、萘烯型、苯酚二环戊二烯型、苯酚芳烷基型、萘酚芳烷基型、三苯酚烷烃型、二环戊二烯型、甲酚/萘酚共缩合型、二甲苯/萘酚共缩合型。另外,作为有机硅树脂,可举例示出:使环氧树脂与有机硅树脂中的硅烷醇基或者硅原子键合烷氧基进行反应而成的环氧改性有机硅树脂。作为这样的固化性树脂的固化机理,可举例示出:热固化型、紫外线或者放射线等高能射线固化型、湿气固化型、缩合反应固化型、加成反应固化型。另外,这样的固化性树脂在25°C下的性状没有限定,可以是液状或者因加热而软化的固体状中的任一方。

[0199] 包含本发明的有机硅弹性体粒子的有机树脂中,作为其他任意的成分,可以调配固化剂、固化促进剂、填充剂、光敏剂、高级脂肪酸金属盐、酯系蜡、增塑剂等。作为该固化剂,可举例示出:羧酸、磺酸等有机酸及其酐;有机烃基化合物;具有硅烷醇基、烷氧基或卤代基的有机硅化合物;一级或二级的氨基化合物,也可以将这些组合两种以上。另外,作为该固化促进剂,可举例示出:三级胺化合物、铝或锆等的有机金属化合物;磷等有机磷化合物;其他的异环型胺化合物、硼化合物、有机铵盐、有机铈盐、有机过氧化物、氢化硅烷化用催化剂。另外,作为该填充剂,可举例示出:玻璃纤维、石棉、氧化铝纤维、以氧化铝和二氧化硅为成分的陶瓷纤维、硼纤维、氧化锆纤维、碳化硅纤维、金属纤维、聚酯纤维、芳纶纤维、尼龙纤维、酚纤维、天然的动植物纤维等纤维状填充剂;熔融二氧化硅、沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、煅烧二氧化硅、氧化锌、煅烧粘土、炭黑、玻璃珠、氧化铝、滑石、碳酸钙、粘土、氢氧化铝、硫酸钡、二氧化钛、氮化铝、碳化硅、氧化镁、氧化铍、高岭土、云母、氧化锆等粉体状填充剂,也可以将这些组合两种以上。在环氧系树脂的情况下,特别优选包含胺系的固化剂。

[0200] 本发明的有机硅弹性体粒子既可以作为添加剂调配于上述以外的热塑性树脂,还可以用作表面润滑剂或应力缓和剂等的物理特性的改性剂或光散射剂等的光学特性的改

性剂。热塑性树脂的种类没有特别限制,可以是选自由聚碳酸酯系树脂、聚酯系树脂、聚醚系树脂、聚乳酸系树脂、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯系共聚物等的聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、苯乙烯系共聚物、四氟乙烯等氟系高分子、聚乙烯基醚类,纤维素系高分子组成的组中的至少一种的聚合物,或将这些进行组合而成的复合树脂。对于本发明的有机硅树脂包覆有机硅弹性体粒子,可以使用双轴/单轴挤出机、捏合机等混合装置均匀地分散于这些热塑性树脂(包含母料)中,可以成型为膜状等期望的形状加以利用。

[0201] 本发明的有机硅弹性体粒子的添加量可以根据有机树脂所需的物性来合理选择,但一般情况下,相对于有机树脂100质量份为0.1~30质量份的范围,也可以为0.5~10质量份的范围。这是因为,当该粒子的添加量小于上述下限时,有时对于树脂等的应力缓和特性等性能变得不充分,存在如下倾向:得到的有机树脂固化物的可挠性和耐热冲击性降低,特别是,吸湿后的耐热冲击性降低。另一方面是因为,当上述粒子的添加量超过上述上限时,有时调配后的有机树脂、涂料/涂布剂增稠而操作作业性会降低,除此以外,存在得到的有机树脂固化物的机械的特性降低的倾向。

[0202] 进一步地,本发明的有机硅弹性体粒子在调配于有机树脂的情况下,其应力缓和作用优异,因此可以调配于印刷电路板用的环氧树脂等而形成预浸料,进一步地,可以形成使铜箔的单面具备含有本发明的有机硅弹性体粒子的树脂层的、印刷电路板用的带有含填料粒子的树脂层的铜箔,从而实现用于覆铜层叠板(CCL)的用途。

[0203] [涂料、涂布剂]

[0204] 作为包含本发明的有机硅弹性体粒子的涂料/涂布剂可举例示出:常温固化型、常温干燥型、加热固化型,另外,根据其性状可举例示出:水性、油性、粉状,进一步地,根据载体的树脂可举例示出:聚氨酯树脂涂料、丁醛树脂涂料、长油性邻苯二甲酸树脂涂料、醇酸树脂涂料、由氨基树脂和醇酸树脂组成的氨基醇酸树脂涂料、环氧树脂涂料、丙烯酸树脂涂料、酚树脂涂料、有机硅改性环氧树脂涂料、有机硅改性聚酯树脂涂料、有机硅树脂涂料。

[0205] 本发明的有机硅弹性体粒子的添加量根据涂料/涂布剂所需的物性来合理选择,但为了均一地赋予所得的涂膜柔和的消光性,相对于涂料的固体成分100质量份,优选在0.1~150质量份的范围内,进一步优选在0.1~100质量份的范围内,特别是优选在0.1~50质量份的范围内、0.1~20质量份的范围内。当该粒子的添加量小于上述下限时,有时对涂膜的消光性、密合性以及应力缓和特性等性能会不充分,如果上述粒子的添加量超过上述上限,则有时调配后的有机树脂、涂料/涂布剂增稠而操作作业性会降低。

[0206] 在包含本发明的有机硅弹性体粒子的涂料/涂布剂中,也可以含有:甲醇、乙醇等醇;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂等酯;N,N-二甲基甲酰胺等酰胺;己烷、庚烷、辛烷等烯烃;甲苯、二甲苯等芳香烃等有机溶剂;增强性二氧化硅等公知的无机填充剂、有机填充剂、固化促进剂、硅烷偶联剂、炭黑等颜料、染料、抗氧化剂、由高分子化合物组成的增稠剂、阻燃剂、耐候性赋予剂。

[0207] [作为环境友好的材料]

[0208] 如上所述,本发明的有机硅弹性体粒子与以往的非生物降解性的热塑性树脂粒子、有机硅粒子材料不同,在生物降解性环境中,可以期待在有机硅弹性体粒子内的硅原子间形成的交联结构至少一部分断裂,有机硅弹性体粒子的初级粒子伴随着非交联结构的聚有机硅氧烷的产生而破碎的生物降解性的性质。因此,除了可以作为应对塑料微粒等限制

的低环境负担和环境风险的“环保型”化妆原料、工业原料使用之外,还值得期待作为具备生物降解性的“环保型”的原材料向重视对地球环境的影响的需求者和普通消费者进行宣传。

[0209] 实施例

[0210] 本发明所涉及的含有反应性基团的聚己内酯化合物(具体而言,选自上述(甲基)丙烯酸基改性聚己内酯化合物以及烯基改性聚己内酯化合物的化合物)、使用该化合物作为原料的有机硅弹性体粒子及其制造方法将通过实施例和比较例进行详细说明。但是,本发明不仅限于这些实施例。实施例中的粘度为25°C下的值。另外,各有机硅粒子的特性通过如下方式测定。需要说明的是,在实施例等中未特别说明的情况下,有机硅粒子是指由有机硅固化物组成的粒子(固化有机硅粒子)的总称,不包含乳浊液。

[0211] [乳浊液粒子的平均一次粒径]

[0212] 通过激光衍射式粒度分布测定器(Beckman Coulter公司的LS-230)测定添加自由基聚合引发剂之前以及添加氢化硅烷化催化剂之前的乳浊液,将其中位直径(与累积分布的50%相当的粒径、50%粒径)设为平均粒径。

[0213] [有机硅粒子(粉末)的平均二次粒径]

[0214] 将乙醇作为分散介质,利用激光衍射式粒度分布测定器(Malvern Panalytical公司的Mastersizer 3000)测定固化有机硅粒子的粒径,得到固化有机硅粒子在乙醇中的中位直径(与累积分布的50%相当的粒径、D90、 μm)、算术分散度(表示粒径分布的分散程度、SD、 μm^2)的值。测定试样在300mL的杯中使用搅拌叶片和超声波振动机分散固化有机硅粒子(1g)和乙醇(100mL)。

[0215] 实施例、比较例中使用的(A)成分如下所述。需要说明的是,“Me”表示甲基。

[0216] (a2-1)由结构式:

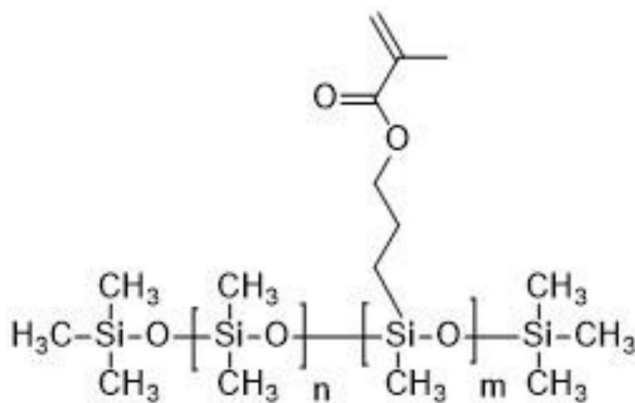
[0217] $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{34}-(\text{Me}(\text{H})\text{SiO})_{16}-\text{SiMe}_3$

[0218] 所示的、两末端由三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物

[0219] (a1-1)由下述结构式:

[0220] [化学式10]

[0221]



[0222] (式中, $m=4$, $n=267$)

[0223] 所示的甲基丙烯酸改性有机硅聚合物(25°C下的粘度为1524mPas),其合成例如下所述。

[0224] [合成例]

[0225] 在四口可分离式烧瓶中装入十二甲基环硅氧烷92.07重量份、MEHQ(=对苯二酚单甲醚、阻聚剂)0.01重量份、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷5.88重量份。一边以200rpm搅拌并通入N₂一边加热,在达到50°C时添加三氟甲磺酸0.05重量份和水1.09重量份。在55°C下反应2小时后,将液温加热至70°C。进一步减压至100mmHg,1小时左右,除去副产物甲醇。然后,添加六甲基二硅氧烷0.90重量份,反应3小时。反应后鼓入氨气,中和三氟甲磺酸,用硅藻土过滤除去生成的盐。滤液在150°C下进行3小时减压处理,除去挥发成分。通过C、Si-NMR分析得到(a1-1)二甲基硅氧烷单元为267、甲基丙烯酸基导入硅氧烷单元为4、粘度为1524mPas的甲基丙烯酸改性有机硅聚合物。

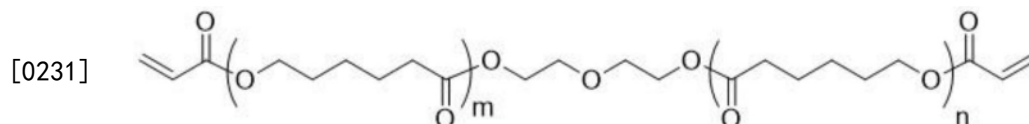
[0226] [实施例1~6:(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物No.1~3以及烯基改性聚己内酯化合物No.4~6的合成]

[0227] 以下,通过具有多元醇末端结构的聚己内酯化合物与特定的(甲基)丙烯酰氯化化合物的反应,示出本发明的实施例的(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物的合成例。在后述的实施例5之后,这些成分为作为有机硅弹性体原料所使用的成分。

[0228] [实施例1:(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物No.1]

[0229] 在四口可分离式烧瓶中装入商品名Placel205(株式会社Daicel制造、二醇型聚己内酯、分子量:530)18.81重量份、氯仿18.81重量份、三乙基胺8.77重量份以及MEHQ(=对苯二酚单甲醚、阻聚剂)0.03重量份。一边以200rpm搅拌并通入含2%O₂的N₂,一边滴加丙烯酰氯6.55重量份。在用水浴同时进行冷却以便放热不超过30°C。滴加结束后,将搅拌时间延长1小时。进一步将液温升至50°C,熟化2小时左右。接着,加入28.21重量份的水-1并充分搅拌。然后转移到分液漏斗中,抽出含有改性聚己内酯的下层相。进一步添加18.81重量份的水-2使其均匀。再次转移到分液漏斗中,静置一夜以进一步分离。经过一夜后,将抽出的溶液转移到另外的四口烧瓶中,一边用含2%O₂的N₂鼓泡,一边减压除去氯仿,得到具有透明感的橙色的聚合物。通过H-NMR分析,该聚合物出现来自丙烯酸基的峰,可以确认为具有以下结构的、末端改性为丙烯酸基的聚己内酯((甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物No.1)。

[0230] [化学式11]

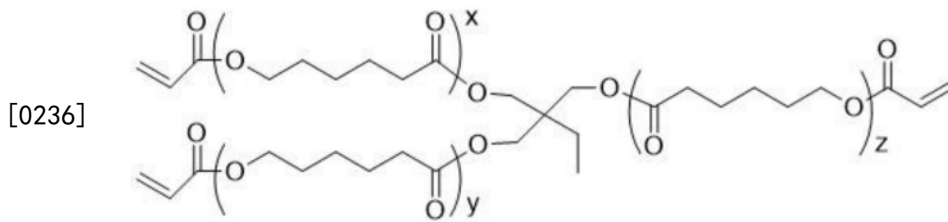


[0232] (式中, $m+n=3.7$)

[0233] [实施例2:(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物No.2]

[0234] 除了将商品名Placel305(株式会社Daicel制造、三醇型聚己内酯、分子量:550)变更为17.92重量份、氯仿变更为17.92重量份、三乙基胺变更为10.27重量份以及MEHQ变更为0.05重量份、丙烯酰氯变更为9.02重量份、水-1变更为26.89重量份、水-2变更为17.92重量份以外,进行与实施例1相同的操作,得到具有以下结构的末端改性为丙烯酰基的聚己内酯((甲基)丙烯酰基改性聚己内酯化合物No.2)。

[0235] [化学式12]

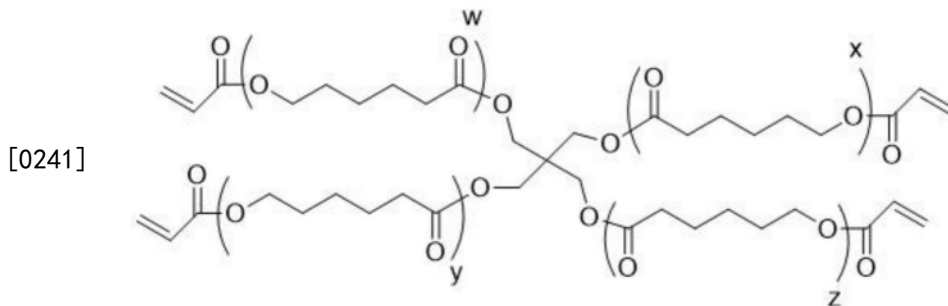


[0237] (式中, $x+y+z=3.7$)

[0238] [实施例3: (甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物No.3]

[0239] 除了将商品名Placel1410(株式会社Daicel制造、四醇型聚己内酯、分子量:1000)变更为18.70重量份、氯仿变更为18.70重量份、三乙基胺变更为7.86重量份以及MEHQ变更为0.02重量份、丙烯酰氯变更为6.91重量份、水-1变更为28.69重量份、水-2变更为19.12重量份以外,进行与实施例1相同的操作,得到具有以下结构的末端改性为丙烯酰基的聚己内酯((甲基)丙烯酰基改性聚己内酯化合物No.3)。

[0240] [化学式13]

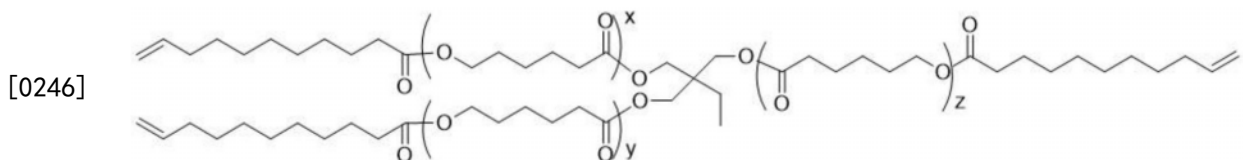


[0242] (式中, $w+x+y+z=7.6$)

[0243] [实施例4: 烯基改性聚己内酯化合物No.4]

[0244] 在四口可分离式烧瓶中装入商品名Placel305(株式会社Daicel制造、三醇型聚己内酯、分子量:550) 27.36重量份、氯仿27.36重量份、碳酸钾14.41重量份。一边以200rpm搅拌并通入N₂,一边滴加十一烯酰氯30.86重量份。在用水浴同时进行冷却以便放热不超过30°C。滴加结束后,搅拌24小时,过滤掉副产物。将有机部分的溶液转移到另一个四口烧瓶中,一边用N₂鼓泡,一边减压除去氯仿以及剩余的十一烯酸,得到透明的聚合物。通过H-NMR分析,该聚合物出现来自十一烷基的峰,得到具有以下结构的、末端改性为十一烷基的聚己内酯(烯基改性聚己内酯化合物No.4)。

[0245] [化学式14]



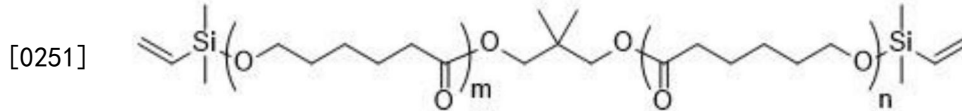
[0247] (式中, $x+y+z=3.7$)

[0248] [实施例5: 烯基改性聚己内酯化合物No.5]

[0249] 在四口可分离式烧瓶中装入商品名Placel210(株式会社Daicel制造、二醇型聚己内酯、分子量:1000) 57.62重量份、乙烯基硅氮烷42.35重量份。一边搅拌加热至50°C以及通入N₂,一边滴加三氟甲磺酸0.02重量份。在50°C下反应4小时。投入KYOWARD 500(协和化

学工业制造:合成水滑石) 3.00重量份,搅拌1小时。过滤后,一边用N₂鼓泡一边除去副成分,得到透明的聚合物。通过H-NMR和Si-NMR分析,该聚合物出现来自乙烯基甲硅烷氧基的峰,得到具有以下结构的、末端改性为乙烯基甲硅烷氧基的聚己内酯(烯基改性聚己内酯化合物No.5)。

[0250] [化学式15]

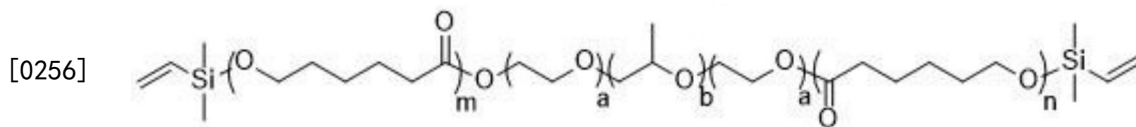


[0252] (式中, $m+n=7.9$)

[0253] [实施例6:烯基改性聚己内酯化合物No.6]

[0254] 在四口可分离式烧瓶中装入商品名Pluronic L-31(株式会社ADEKA制造、二醇型聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物)、分子量:约1100) 35.12重量份、氯仿49.70重量份、三氮杂二环癸烯0.22重量份。一边通入N₂一边滴加ε-己内酯14.58重量份。在室温下搅拌4小时。反应后加入苯甲酸0.38重量份。放置一夜后,一边用N₂鼓泡一边加热减压除去氯仿,得到透明的聚合物。装入所得到的聚合物83.21重量份以及乙烯基硅氮烷16.79重量份。一边用N₂鼓泡一边加热至50°C,加入三氟甲磺酸0.02重量份,反应4小时。过滤后一边用N₂鼓泡一边除去副成分,得到透明的聚合物。通过H-NMR和Si-NMR分析,该聚合物出现来自乙烯基甲硅烷氧基的峰,得到具有以下结构的、末端改性为乙烯基甲硅烷氧基的聚己内酯(烯基改性聚己内酯化合物No.6)。

[0255] [化学式16]



[0257] (式中, $m+n=4.0$, $a+b=18$)

[0258] [实施例7~12、比较例1:有机硅弹性体粒子的制造]

[0259] 以下,在实施例7~12中示出以上述(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物为原料得到的有机硅弹性体粒子的制造例。需要说明的是,比较例1是仅以(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物为原料得到的非有机硅类的聚合物粒子。

[0260] [实施例7:有机硅弹性体粒子N0.1(氢化硅烷化反应型)]

[0261] 将成分(a2-1)的有机氢聚硅氧烷和(b4)烯基改性聚己内酯化合物No.4以质量比37:63在室温下均匀混合。接着,将该组合物分散于由聚氧乙烯烷基(C12-14)醚0.5质量份和纯水30质量份组成的25°C的水溶液中,进一步利用胶体磨机均匀地乳化后,用纯水526质量份稀释,制备乳浊液。接着,将氯铂酸的异丙醇溶液(本组合物中,成为铂金属按质量单位计为10ppm的量)与聚氧乙烯烷基(C12-14)醚在纯水中制成水分散液,加入至乳浊液中搅拌后,在50°C下将该乳浊液静置4小时,制备出弹性体粒子的均匀水性悬浮液。接着过滤水性悬浮液,在50°C的烘箱中干燥残余物5小时,得到有机硅弹性体粒子No.1。所得到的有机硅弹性体粒子的平均一次、二次粒径分别为4.03μm、15.3μm。需要说明的是,其电子显微镜照片示于图1。

[0262] [实施例8:有机硅弹性体粒子N0.2(自由基聚合型)]

[0263] 将作为(a1-1)成分的甲基丙烯酸改性有机硅聚合物与(b1)(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物N0.1以质量比30:70在室温下均匀混合,再以组合物整体20%的量加入橄榄油(Summit制油制造)并混合。接着,将该组合物分散在由Gohsenol EG-05C 0.27质量份和Gohsenol EG-18P0.53质量份以及纯水46质量份组成的25°C的水溶液中,再用胶体磨机均匀地乳化后,加入纯水300质量份进行稀释,制备乳浊液。在1L烧瓶中加热,达到60°C后,用1分钟滴加过硫酸钾(Sigma-Aldrich制造)0.5g溶解于水9.5g的水溶液。将该乳浊液在60°C、100rpm下搅拌3小时,进行自由基聚合,制备有机硅橡胶粒子的均匀的水性悬浮液。接着,过滤该水性悬浮液,用乙醇200ml和丙酮100ml进行洗涤。残余物在70°C烘箱中干燥3小时,得到有机硅弹性体粒子No.2。所得到的有机硅弹性体粒子的平均一次、二次粒径分别为3.41 μ m、31.1 μ m。

[0264] [实施例9:有机硅弹性体粒子N0.3(自由基聚合型)]

[0265] 将作为(a1-1)成分的甲基丙烯酸改性有机硅聚合物与(b2)(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物N0.2以质量比30:70在室温下均匀混合。除此之外,以与实施例8中相同的方式得到有机硅弹性体粒子No.3。所得到的有机硅弹性体粒子的平均一次、二次粒径分别为3.43 μ m、31.1 μ m。另外,其电子显微镜照片示于图2。

[0266] [实施例10:有机硅弹性体粒子N0.4(自由基聚合型)]

[0267] 将作为(a2-1)成分的甲基丙烯酸改性有机硅聚合物与(b3)(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物N0.3以质量比30:70在室温下均匀混合。除此之外,以与实施例8相同的方式得到有机硅弹性体粒子。所得到的有机硅弹性体粒子的平均一次、二次粒径分别为4.42 μ m、336 μ m。

[0268] [实施例11:有机硅弹性体粒子N0.5(氢化硅烷化反应型)]

[0269] 将成分(a1-1)的有机氢聚硅氧烷与(b5)烯基改性聚己内酯化合物No.5以质量比18.7:81.3在室温下均匀混合。除此之外,以与实施例7中相同的方式得到有机硅弹性体粒子No.5。所得到的有机硅弹性体粒子的平均一次、二次粒径分别为3.73 μ m、18.5 μ m。

[0270] [实施例12:有机硅弹性体粒子N0.6(氢化硅烷化反应型)]

[0271] 将成分(a1-1)的有机氢聚硅氧烷与(b6)烯基改性聚己内酯化合物No.6以质量比15:85在室温下均匀混合。除此之外,以与实施例7中相同的方式得到有机硅弹性体粒子No.6。所得到的有机硅弹性体粒子的平均一次、二次粒径分别为0.95 μ m、30.2 μ m。

[0272] [比较例1(自由基聚合型)]

[0273] 除了仅使用(b1)(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物No.1 100质量份以外,不使用聚有机硅氧烷成分,以与实施例6中相同的方式得到非有机硅类的聚合物粒子。所得到的粒子的平均一次、二次粒径为2.91 μ m、70.0 μ m。

[0274] 将通过上述实施例7~12、比较例1得到的各粒子的平均一次粒径和平均二次粒径汇总于下表1。另外,如图1、图2所示,当在数字显微镜下观察实施例7、9中得到的有机硅弹性体粒子时,证实几乎没有凝聚,且具有优异分散性。

[0275] [表1]

	平均一次粒径 μ (μm)	平均二次粒径 μ (μm)
[0276] 有机硅弹性体粒子 NO.1 (实施例 7)	4.03	15.3
有机硅弹性体粒子 NO.2 (实施例 8)	3.41	31.1
有机硅弹性体粒子 NO.3 (实施例 9)	3.43	31.1
有机硅弹性体粒子 NO.4 (实施例 10)	4.42	336
有机硅弹性体粒子 NO.5 (实施例 11)	3.73	18.5
有机硅弹性体粒子 NO.6 (实施例 12)	0.95	30.2
比较例 1	2.91	70.0

[0277] [化妆品配方例]

[0278] 下面将示出作为本发明的方式之一的能够调配有机硅弹性体粒子的本发明的化妆品的配方例。但是,本发明并不限于这些示例。

[0279] [实施例9、10、比较例2]

[0280] 以下表3中记载的组成,由专家对使用有机硅弹性体粒子的散粉的使用感进行比较评价。

[0281] (触感评价)

[0282] 以下表2的基准,评价在18名小组成员的前臂内侧涂布样品时的光滑性。

[0283] [表2]

评价结果	评价指标
○	18人中12人以上回答光滑性良好
△	18人中7~11人回答光滑性良好
×	18人中6人以下回答光滑性良好

[0285] [表3]

相	成分	产品名/供应商	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	比较例 2
A	实施例 7 的有机硅弹性体粒子 NO.1		10				
	实施例 8 的有机硅弹性体粒子 NO.2			10			
	实施例 11 的有机硅弹性体粒子 NO.5				10		
	实施例 12 的有机硅弹性体粒子 NO.6					10	
	比较例 1 的弹性体粒子						10
	双(烷基乙氧基丙基)聚二甲基硅氧烷	DOWSIL™ 5562 Carbinol Fluid	6	6	6	6	6
B	滑石	浅田制粉公司制造 JA-46R	76	76	76	76	76
	甲硅烷基化硅石	DOWSIL™ VM-2270 Aerogel Fine Particle	2	2	2	2	2
	高岭土		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	氧化钛	三好化成公司制造 SI 钛 CR-50	3.92	3.92	3.92	3.92	3.92
	氧化铁黄	三好化成公司制造 SI-YELLOW-LLXLO	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46

[0287]	氧化铁红	三好化成公司制造 SA-BENGALA 七宝	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	氧化铁黑	三好化成公司制造 SA-BLACK BL-100	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	触感评价		○	△	○	○	×

[0288] (制备方法)

[0289] 1.混合A相。

[0290] 2.混合B相。

[0291] 3.搅拌A相和B相直至均匀。

[0292] 如表3所示,与使用其他粒子(比较例1)的散粉不同,使用本发明的有机硅弹性体粒子(实施例1、氢化硅烷化反应型)的散粉评价为具有良好的光滑性。

[0293] [实施例17、18、19、比较例3、4、5]

[0294] 以表5中记载的组成,由专家对使用有机硅弹性体粒子的油包水型防晒霜的使用感进行比较评价。

[0295] (触感评价)

[0296] 对于在18名小组成员的前臂内侧涂布样品时的延展性良好、顺滑感、湿润感以及无粗糙感,按下表4的基准进行评价。

[0297] [表4]

[0298]	评价结果	评价指标
	○	18人中有12人以上回答良好
	△	18人中7~11人回答良好
	×	18人中6人以下回答良好

[0299] [SPF值和PA值]

[0300] 向HELIOPLATE HD6 (HelioScreenLab公司制造) 以成为2mg/cm²的方式均匀涂布评价对象(防晒化妆料), 使用SPF测定设备UV-1000S (Labsphere公司制造) 测定了SPF值和PA值。表1~3所记载的值是对三个试验样品分别进行10处测定, 去除最大值和最小值的平均值。

[0301] [表5]

[0302]

相	成分	产品名/供应商	比较例	实施例	实施例	实施例	比较例	比较例	
			3	17	18	19	4	5	
A	50%氧化钛分散体(聚二甲基硅氧烷 2cs 液)		36	36	36	36	36	36	
	50%氧化锌分散体(聚二甲基硅氧烷 2cs 液体)		20	20	20	20	20	20	
	辛酰基聚甲基硅氧烷	DOWSIL™ FZ-3196	10	10	10	10	10	10	
	聚二甲基硅氧烷	XIAMETER™ PMX-200 2cs	9.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	
	有机硅乳化剂	DOWSIL™ ES-5300 Formulation Aid	2	2	2	2	2	2	
	实施例 7 的有机硅弹性体 粒子 NO.1			3					
	实施例 11 的有机硅弹性 体粒子 NO.5				3				
	实施例 12 的有机硅弹性 体粒子 NO.6					3			
	比较例 1 的弹性体粒子						3		
	有机硅弹性体粒子	DOWSIL™ 9701 Cosmetic Powder						3	
B	柠檬酸 Na		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	氯化 Na		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	BG		3	3	3	3	3	3	
	水		17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	
C	防腐剂	Schülke&Mayr 公司制造 Euxyl PE9010	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
触感评价			延展性的良好	×	○	○	○	△	△
SPF 值和 PA 值			39, +++	109, ++++	124, ++++	114, ++++	80, ++++	53, +++	

[0303] (制备方法)

[0304] 混合A相。

[0305] 混合B相。

[0306] 一边搅拌A相一边缓慢加入B相。

[0307] 向上述4中加入C相,搅拌至均匀。

[0308] 如表5所示,使用本发明的有机硅弹性体粒子No.1(实施例5)的油包水型防晒霜与使用不含弹性体粒子的比较例5、使用其他粒子(比较例4)的防晒霜不同,评价为延展性良好、光滑、有湿润感、不易发涩。进一步地,与现有品(比较例5)相比,评价为赋予了更优异的触感。除此以外,包含本发明的有机硅弹性体粒子的实施例11与调配了其他粒子的防晒霜相比,在不损害使用感的情况下,可以显著提高SPF值和PA值。

[0309] [实施例20、21、比较例6、7、8]

[0310] 以表6中记载的组成,由专家对使用有机硅弹性体粒子的油包水型粉底的使用感进行比较评价。

[0311] [表6]

[0312]

相	成分	产品名/供应商	比较例 6	比较例 7	实施例 20	实施例 21	比较例 8
A	聚二甲基硅氧烷	XIAMETER™ PMX-200 2cs	8.55	5.55	5.55	5.55	5.55
	有机硅乳化剂	DOWSIL™ ES-5612 Formulation Aid	4	4	4	4	4
	聚二甲基硅氧烷交联聚 合物	DOWSIL™ EP-9610 Cosmetic Powder		3			
	实施例 11 的有机硅弹 性体粒子 NO.5				3		
	实施例 12 的有机硅弹 性体粒子 NO.6					3	
	比较例 1 的弹性体粒子						3
B	氧化钛	三好化成公司制造 SI 钛 CR-50	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	氧化铁黄	三好化成公司制造 SI-YELLOW-LLX LO	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23
	氧化铁红	三好化成公司制造 SA-BENGALA 七 宝	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25

[0313]	C	氧化铁黑	三好化成公司制造 SA-BLACK BL-100	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
		聚二甲基硅氧烷	XIAMETERTM PMX-200 5cs	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45
		氯化 Na		1	1	1	1	1
		甘油		5	5	5	5	5
		水		剩余	剩余	剩余	剩余	剩余
	D	防腐剂	Schülke&Mayr 公 司制造 Euxyl PE9010	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		触感评价		×	乳化不 良	○	○	×

[0314] (制备方法)

[0315] 混合A相。

[0316] 混合B相。

[0317] 混合A相和B相。

[0318] 一边搅拌AB相一边缓慢加入C相。

[0319] 向上述4中加入D相,并搅拌至均匀。

[0320] (触感评价)

[0321] 评价在18名小组成员的前臂内侧涂布样品时的延展性和湿润感。

[0322] [表7]

[0323]	评价结果	评价指标
	○	18人中12人以上回答延展性良好、干燥后有湿润感
	△	18人中有7~11人回答延展性良好、干燥后有湿润感
	×	18人中6人以下回答延展性良好、干燥后有湿润感

[0324] [实施例22、23、比较例9]

[0325] 以下表中记载的组成对使用有机硅弹性体粒子的抗皱面霜的性能进行比较评价。

[0326] [表8]

	成分	产品名/供应商	实施例 22	实施例 23	比较例 9
[0327]	有机硅乳化剂预混物	ACULYN™ Siltouch Rheology Modifier	2	2	2
	环五硅氧烷	DOWSIL™ SH245 Fluid	20	20	20
	聚二甲基硅氧烷交联聚合物	DOWSIL™ EP-9610 Cosmetic Powder			
	A 实施例 11 的有机硅弹性体粒子 NO.5		10		
	实施例 12 的有机硅弹性体粒子 NO.6			10	
	比较例 1 的弹性体粒子				10
B	BG		3	3	3
	甲氧基羟基苯基异丙基硝酮 Cosmetic Ingredient	AgeCap™ Smooth	0.1	0.1	0.1
C	苯氧基乙醇	NEOLONE PH100	0.8	0.8	0.8
	PEG/PPG-17/6 共聚物	UCON™ Fluid 75H450	3	3	3
	EDTA-2Na	VERSENE™ Na2 Crystals	0.05	0.05	0.05
	水		剩余	剩余	剩余
柔焦评价			○	○	×

[0328] (制备方法)

[0329] 混合A相。

[0330] 混合B相。

[0331] 混合B相和C相。

[0332] 一边搅拌A相一边缓慢加入BC相。

[0333] (触感评价)

[0334] 在载玻片上均匀涂布厚度为75μm的样品,目视观察放置在载玻片下的纸张上所印刷的文字的外观。

[0335] [表9]

评价结果	评价指标
○	字符看起来模糊。
×	清楚地看到文字。

[0337] 有机硅弹性体粒子的酶解试验

[0338] [实施例7、8、12(有机硅弹性体粒子No.1、2、6)以及现有的有机硅弹性体产品]

[0339] 分别量取0.1g制备的有机硅弹性体粒子以及现有的有机硅弹性体产品(Dow Toray株式会社制造、产品名:EP-9610Cosmetic Powder;将烯基改性聚硅氧烷和有机氢聚

硅氧烷进行氢化硅烷化得到的有机硅弹性体粒子),并放入微量离心管中。将来自 *Pseudomonas* 属细菌的 Type XIII 型脂肪酶与 0.1M 磷酸缓冲生理盐水 (pH7.4) 混合,制备 8U/mL 的酶溶液。向各管中加入 1mL 所得酶溶液,制作试验体。将试验体静置在 37°C 的烘箱中,每 24 小时进行酶更换,同时进行最长 96 小时试验。在预定时间之后,取出各样品,用水洗涤,干燥一夜后在真空烘箱中彻底干燥。测定绝对干燥后的样品重量,将其重量减少率定义为分解率。该酶解试验(试验时间-分解率%)如图 3 所示。

[0340] 实施例 7、12 的有机硅弹性体粒子 No. 1、6 具有在氢化硅烷化催化剂存在下通过具有烯基的聚己内酯与具有与硅原子键合氢原子的有机氢聚硅氧烷进行交联的结构,实施例 8 的有机硅弹性体粒子 No. 2 具有在自由基聚合催化剂存在下通过(甲基)丙烯酸改性硅氧烷与具有(甲基)丙烯酸改性基团的聚己内酯进行交联的结构。

[0341] 这些实施例所涉及的有机硅弹性体粒子,均在酶存在下随时间推移而出现减重,因此推测这些具有可降解性。特别地,实施例 8 和实施例 12 所涉及的有机硅弹性体粒子在经过 96 小时的时间点上均显示出超过 9% 的高降解率,本申请实施例所涉及的有机硅弹性体粒子强烈期待其生物降解性。

[0342] 另一方面,将烯基改性硅氧烷和有机氢聚硅氧烷进行氢化硅烷化而得到的弹性体粒子不具有聚酯那样的酶分解性基团,即便存在酶也未见减重,因此推测不具有生物降解性。特别地,实施例所涉及的有机硅弹性体粒子与现有的有机硅弹性体产品在经过 96 小时后的分解率显示出显著差异,这强烈地表明,本发明所涉及的有机硅弹性体粒子除了具有与现有产品相当或更好的性能和触感优点之外,还实现了现有的有机硅弹性体产品难以实现的高生物降解性。

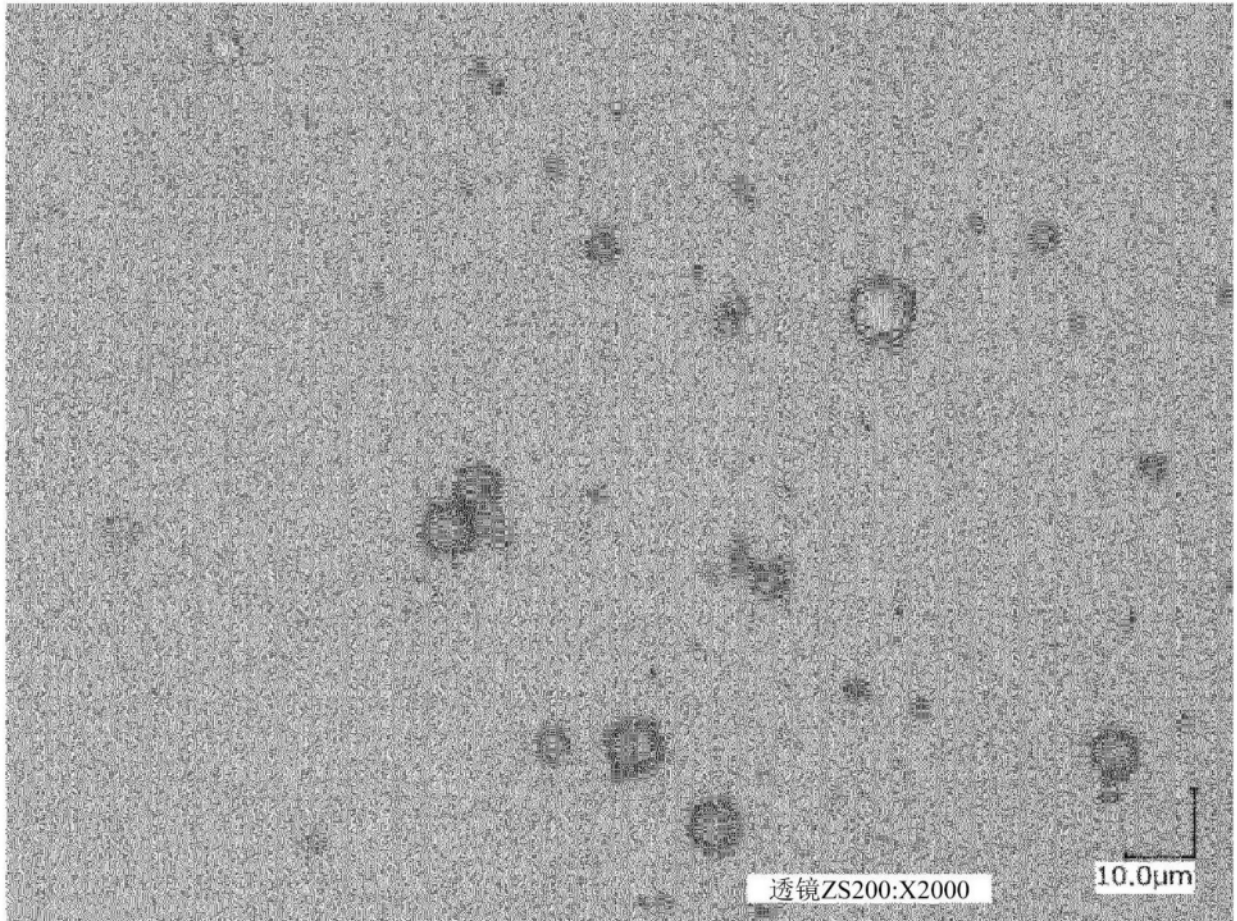


图1

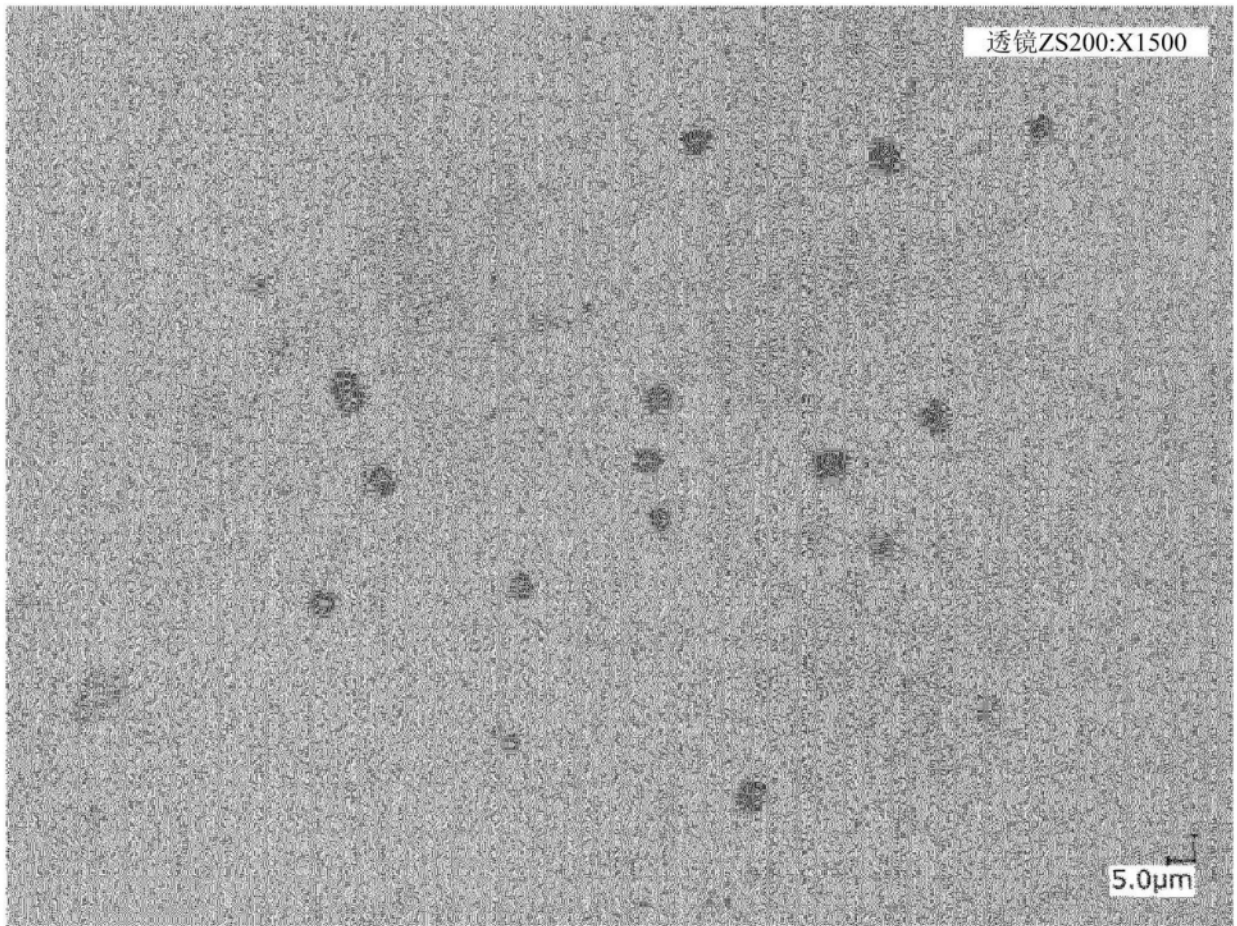


图2

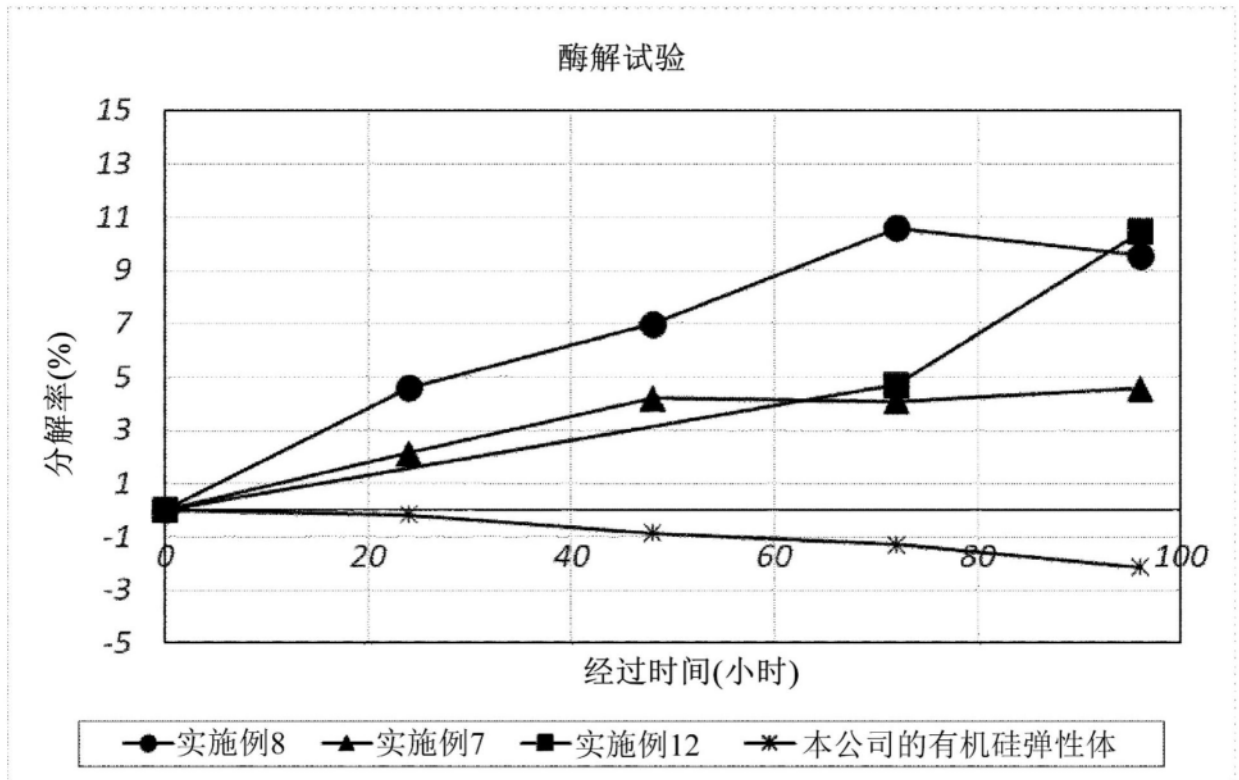


图3