



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103619915 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201280030131. 3

(22) 申请日 2012. 05. 22

(30) 优先权数据

2011-121097 2011. 05. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/063093 2012. 05. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/165237 JA 2012. 12. 06

(73) 专利权人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 田村诚基 早田达央

长谷川知一郎 儿岛和彦 堀诚司

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

(51) Int. Cl.

C08G 77/50(2006. 01)

A61K 8/892(2006. 01)

A61K 47/34(2006. 01)

A61Q 1/00(2006. 01)

A61Q 5/00(2006. 01)

A61Q 15/00(2006. 01)

A61Q 17/04(2006. 01)

C08G 77/12(2006. 01)

C08G 77/20(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1416016 A1, 2004. 05. 06, 全文.

JP 2010120913 A, 2010. 06. 03, 全文.

WO 2010074296 A1, 2010. 07. 01, 全文.

WO 2011049247 A1, 2011. 04. 28, 全文.

审查员 叶坤

权利要求书6页 说明书35页

(54) 发明名称

单或双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及其利用

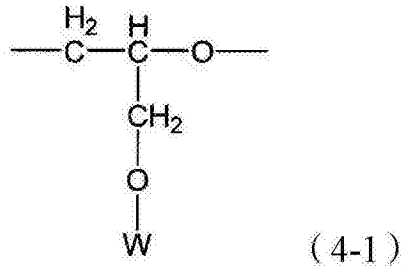
(57) 摘要

本发明涉及一种甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体,不具有作为亲水性基团的、碳原子数1~6的氧化烯单元重复次数的平均值在2以上的氧化烯结构,具有甘油单元重复次数的平均值在1.0~2.4范围内的甘油衍生物基团,且具有在交联部分含碳-硅键的交联三维网状结构。本发明的有机聚硅氧烷弹性体例如与各种油剂的亲和性、乳化特性、增稠特性、凝胶化特性、结构控制特性优秀,可以赋予优异的触感(尤其是有一定厚度的天鹅绒般的光滑度),并且会带来干燥时黏糊感较少的优越使用感受。再者,根据本发明,可以提供一种外用制剂或化妆品,其贴合化妆品等面向最终消费者的商品构成整体改良为PEG-FREE配方这一世界性的趋势,不含含有聚氧乙烯结构的化合物,乳化稳定性优越。

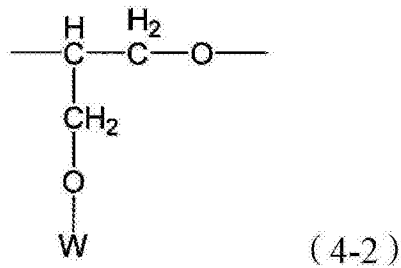
1. 一种甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体,不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构,具有甘油单元重复次数的平均值在 1.0 ~ 2.4 范围内的甘油衍生物基团,且具有在交联部分含碳-硅键的交联三维网状结构,

其中,所述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体包括含有甘油衍生物基团的有机基团,但是,不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构,所述甘油衍生物基团通过二价连接基与硅原子结合,且含有选自下述结构式 (4-1) ~ (4-3) :

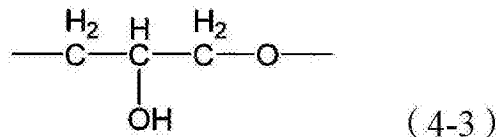
化学式 1



式中, W 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烷基
化学式 2



式中, W 表示与上述相同的基团
化学式 3



所表示的甘油单元中的至少一种以上的甘油单元,所含甘油单元的重复次数平均在 1.0 ~ 2.4 范围内;

并且其中,所述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体可通过使选自由下列有机化合物组成的组中的一种以上的有机化合物反应而获得:

(A) 有机氢聚硅氧烷,

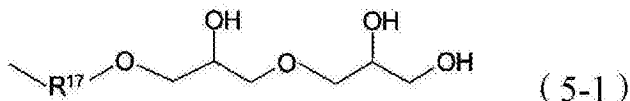
(B) 包含具有反应性不饱和基团的甘油衍生物基团的有机化合物,以及

(C) (C1) 1 个分子中具有数量平均大于 1 的反应性不饱和基团的有机化合物,及 (C2) 1 个分子中具有 1 个以上的反应性不饱和基团和 1 个以上的环氧基的有机化合物,其中与构成所述交联部分的所述 (C) 成分的反应性不饱和基团发生反应的 (A) 成分的每 1 个分子的硅原子结合氢原子数的平均值为 1.5 以上。

2. 如权利要求 1 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体,其中所述甘油衍生物基

团选自下述通式 (5-1) 所表示的双甘油衍生物基团

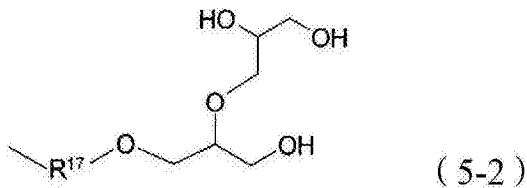
化学式 4



式中, R^{17} 表示不具有氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的二价有机基团;

下述通式 (5-2) 所表示的双甘油衍生物基团

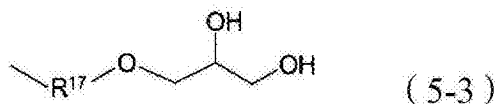
化学式 5



式中, R^{17} 与上述相同; 以及

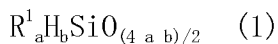
下述通式 (5-3) 所表示的单甘油衍生物基团

化学式 6



式中, R^{17} 与上述相同。

3. 如权利要求 1 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体, 其中所述 (A) 成分由平均组成式 (1) 表示:



式中,

R^1 分别独立地表示一价有机基团, $1.0 \leq a \leq 3.0$, 且 $0.001 \leq b \leq 1.5$ 。

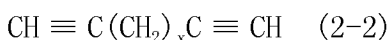
4. 如权利要求 1 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体, 其中所述 (C) 成分是选自下述 (C1-1) ~ (C1-4) 及 (C2-1) ~ (C2-2) 中的一种以上的有机化合物:

(C1-1) 通式 (2-1) 表示的 α, ω -二烯烃:



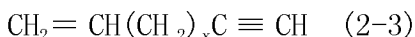
式中, $1 \leq x \leq 20$;

(C1-2) 通式 (2-2) 表示的 α, ω -二炔烃:



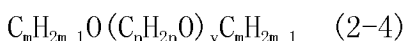
式中, $1 \leq x \leq 20$;

(C1-3) 通式 (2-3) 表示的 α, ω -烯炔:



式中, $1 \leq x \leq 20$;

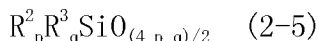
(C1-4) 通式 (2-4) 所表示的双烯基聚醚化合物:



式中, $2 \leq m \leq 20$, $3 \leq n \leq 4$, y 为氧化丙烯单元、氧化丁烯单元重复次数的合计值,

$1 \leq y \leq 180$;

(C1-4) 平均组成式 (2-5) 所表示的含有不饱和基团的有机硅化合物:

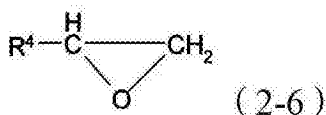


式中, R^2 可以分别独立, 表示不同于 R^3 的一价有机基团,

R^3 分别独立地表示碳原子数 2 ~ 30 的一价不饱和脂肪族烃基, $1.0 \leq p \leq 2.5$, 且 $0.001 \leq q \leq 1.5$;

(C2-1) 通式 (2-6) 所表示的不饱和环氧化合物:

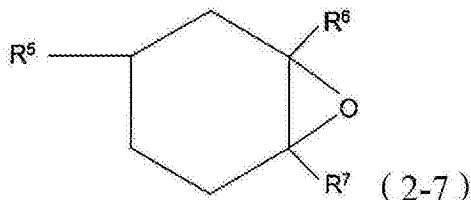
化学式 7



式中, R^4 具有一个反应性不饱和基团, 表示取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 2 ~ 20 的一价烃基;

(C2-2) 通式 (2-7) 所表示的含有不饱和基团的脂环族环氧化合物:

化学式 8



式中, R^5 具有一个反应性不饱和基团, 表示取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 2 ~ 20 的一价烃基,

R^6 表示氢原子或甲基,

R^7 表示氢原子或甲基。

5. 如权利要求 3 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体, 其中平均组成式 (1) 中, 一价有机基团 R^1 选自以下 (D1) ~ (D9):

(D1) 碳原子数 1 ~ 60、取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基,

(D2) $-R^8O(AO)_zR^9$ 所表示的聚氧化烯基, 式中, AO 表示碳原子数 3 ~ 4 的氧化烯基, R^8 表示碳原子数 3 ~ 5、取代或未取代、直链状或分支状的二价烃基, R^9 表示碳原子数 1 ~ 24、取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基或者碳原子数 2 ~ 24、取代或未取代、直链状或分支状的酰基, $z = 1 \sim 100$,

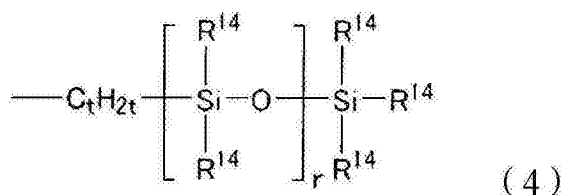
(D3) 碳原子数 1 ~ 30、取代或未取代、直链状或分支状的烷氧基,

(D4) 羟基,

(D5) $-R^{10}-COOR^{11}$ 所表示的酯基, 式中, R^{10} 表示碳原子数 2 ~ 20、取代或未取代、直链状或分支状的二价烃基, R^{11} 表示碳原子数 1 ~ 30、取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基,

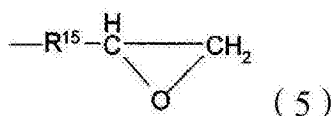
(D6) $-R^{12}-OCOR^{13}$ 所表示的酯基, 式中, R^{12} 表示碳原子数 2 ~ 20、取代或未取代、直链状或分支状的二价烃基, R^{13} 表示碳原子数 1 ~ 30、取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基,

(D7) 下述通式 (4) 所表示的被链状聚硅氧烷结构取代的烷基
化学式 9



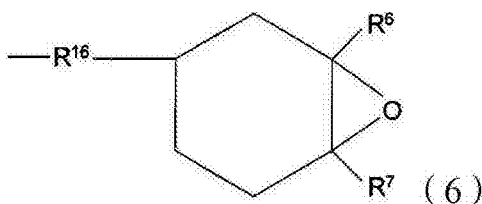
式中, R^{14} 分别独立地为取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 1 ~ 30 的一价烃基、羟基或氢原子, R^{14} 中的至少 1 个为所述一价烃基; t 为 2 ~ 10 范围内的数值, r 为 1 ~ 100 范围内的数值,

(D8) 下述通式 (5) 所表示的环氧基
化学式 10



式中, R^{15} 表示取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 2 ~ 20 的二价烃基,

(D9) 下述通式 (6) 所表示的脂环族环氧基
化学式 11



式中, R^{16} 表示取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 2 ~ 20 的二价烃基, R^6 及 R^7 如上所述。

6. 如权利要求 1 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体, 其为颗粒形态。

7. 如权利要求 6 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体, 其为体积平均粒径在 20 ~ 1000 μm 范围内的颗粒形态。

8. 如权利要求 1 至 7 中任一项所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体, 其可以包含自重以上重量的油剂进行溶胀。

9. 一种组合物, 其包含权利要求 1 至 8 中任一项所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及至少一种油剂。

10. 如权利要求 9 所述的组合物, 其为糊状形态。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的组合物, 其可以通过如下方法获得: 使用机械力对权利要求 1 至 8 中任一项所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体进行粉碎, 然后与至少一种油剂混合; 或者使用机械力对所述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体和至少一种油剂的混合物进行粉碎。

12. 如权利要求 9 所述的组合物, 其为乳液组合物。

13. 一种外用制剂原料或化妆品原料, 其含有权利要求 1 至 8 中任一项所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或权利要求 9 至 12 中任一项所述的组合物。

14. 如权利要求 13 所述的外用制剂原料或化妆品原料,其为胶凝剂、结构剂、增稠剂、触感改良剂、保湿剂、掩蔽剂、表面活性剂、乳化剂、皮膜剂或粉体分散稳定剂。

15. 一种外用制剂或化妆品,其含有权利要求 1 至 8 中任一项所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或权利要求 9 至 12 中任一项所述的组合物。

16. 一种制造权利要求 1 至 8 中任一项所述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的方法,包括至少使选自下列有机化合物组成的组中的一种以上的有机化合物反应的工序:

(A) 有机氢聚硅氧烷,

(B) 包含具有反应性不饱和基团的甘油衍生物基团的有机化合物,以及

(C) (C1) 1 个分子中具有数量平均大于 1 的反应性不饱和基团的有机化合物,及 (C2) 1 个分子中具有 1 个以上的反应性不饱和基团和 1 个以上的环氧基的有机化合物。

17. 如权利要求 16 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的制造方法,其特征在于,将以所述 (A) 成分、所述 (B) 成分及所述 (C) 成分为必需成分的反应的一部分或全部在选自以下 (P-1) ~ (P-2) 所示组中的 1 种以上的溶剂存在下进行;

(P-1): 有机化合物

(P-2): 含有硅原子的化合物。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的制造方法,其特征在于先使所述 (A) 成分和所述 (B) 成分反应,然后添加所述 (C) 成分进行交联反应,同时也可以使以下所示的可选成分 (Q) 在所述 (A) 成分和所述 (B) 成分反应前与所述 (A) 成分反应,或者在所述 (A) 成分和所述 (B) 成分反应后再进行反应,或者在由所述 (C) 成分交联后再进行反应;

(Q): 1 个分子中具有 1 个反应性不饱和基团的化合物,但是,为所述 (C2) 的物质除外。

19. 如权利要求 16 或 17 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的制造方法,其特征在于先进行引导交联部分的所述 (A) 成分和所述 (C) 成分的反应,然后添加所述 (B) 成分进行反应,同时也可以使以下所示的可选成分 (Q) 在所述 (A) 成分和所述 (C) 成分反应前与所述 (A) 成分反应,或者在所述 (A) 成分和所述 (C) 成分反应后再进行反应,或者在所述 (B) 成分反应后再进行反应;(Q): 1 个分子中具有 1 个反应性不饱和基团的化合物,但是,为所述 (C2) 的化合物除外。

20. 一种甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或其组合物的制造方法,其特征在于,用以 25℃ 下为固体、水溶性,且溶解 50g 于 1L 离子交换水时的水溶液的 25℃ 下 pH 值为 4 以下为特征的一种以上的酸性无机盐,对通过权利要求 16 至 19 中任一项所述的反应而获得的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物进行处理。

21. 如权利要求 20 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物的制造方法,其中所述酸性无机盐是由硫酸氢根离子 (HSO_4^-) 及一价阳离子 (M^+) 组成的一种以上的酸性无机盐。

22. 如权利要求 20 或 21 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物的制造方法,其中所述酸性无机盐是选自由硫酸氢钠、硫酸氢钾及硫酸氢铵组成的组中的一种以上的酸性无机盐。

23. 如权利要求 20 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物的制造方法,其特征在于,相对于甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体,所述酸性无机盐的使

用量为 100ppm ~ 10000ppm 范围。

24. 如权利要求 20 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物的制造方法,其特征在於,用所述酸性无机盐进行的处理工序在水及 / 或亲水性介质存在下进行。

25. 如权利要求 20 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物的制造方法,其包括:在用所述酸性无机盐进行的处理工序之后,通过加热或减压,去除低沸点成分的工序。

26. 如权利要求 20 所述的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物的制造方法,其特征在於,在用所述酸性无机盐进行的处理工序之后,加入一种以上的碱性物质进行中和。

单或双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及其利用

技术领域

[0001] 本申请要求以 2011 年 5 月 30 日在日本申请的专利申请 2011-121097 号为根据的优先权,其内容以引用方式并入本文。本发明涉及一种具有交联结构的特定甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及其利用。本发明相关的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体,不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构。另外,本发明相关的新型有机聚硅氧烷弹性体的用途及背景技术与以日本专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的其他专利申请(涉及糖醇改性有机聚硅氧烷弹性体及具有硅氧烷树枝状结构的改性有机聚硅氧烷弹性体)中对应的公示内容通用,所述日本专利申请 2011-121097 号与本申请同天提出申请。

背景技术

[0002] 作为具有聚醚基的有机聚硅氧烷弹性体,报告有硅油可溶胀性有机硅聚合物以及使用该有机硅聚合物制造的、可以使水稳定且均匀地分散的糊状有机硅组合物(例如,专利文献 1、2 等)。然而,这些糊状有机硅组合物的乳化性能,尤其是对非硅油的乳化性能无法充分满足要求,而且改善化妆品触感的效果也不充分。

[0003] 另一方面,作为非聚醚型亲水性有机聚硅氧烷弹性体,提议有一种有机聚硅氧烷聚合物以及在该有机聚硅氧烷聚合物中含有液状油剂来使之溶胀的糊状组合物,所述有机聚硅氧烷聚合物的特征是具有甘油衍生物,且可以含有重量与自重相等或更大的液状油剂进行溶胀(专利文献 3)。此外,专利文献 4 中提出了一种有机聚硅氧烷弹性体,其特征在于聚二甲基硅氧乙基的分支结构,并具有亲水性基团,其中,还介绍有含有甘油衍生物基团作为亲水性基团的有机聚硅氧烷弹性体。

[0004] 然而,这些文献的实施例中报告或研究的含有甘油衍生物基团的有机聚硅氧烷弹性体只是聚甘油改性有机硅弹性体或三甘油改性有机硅弹性体,并无关于不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的单甘油衍生物改性有机硅弹性体的相关报告。此外,也没有关于不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的双甘油衍生物改性有机硅弹性体的相关报告。

[0005] 另外,这些文献的实施例中报告或研究的含有甘油衍生物基团的有机聚硅氧烷弹性体和一般的聚醚改性有机硅弹性体进行对比时,作为油包水型乳液用乳化剂,无法对众多油剂具有充分的乳化性能。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 【专利文献 1】日本专利特开平 4-272932 号公报

[0009] 【专利文献 2】日本专利特开平 5-104320 号公报

[0010] 【专利文献 3】国际公开第 2004/024798 号

[0011] 【专利文献 4】日本专利特开平 2008-115358 号公报

发明概要

[0012] 发明拟解决的问题

[0013] 近年来,对“PEG-FREE 配方”的要求高涨。例如在德国,关于含有聚乙二醇(PEG)的商品,根据向消费者提供信息的杂志社的调查,消费者对安全性有否定性的认识,在这一契机下,将含有聚醚基的原料置换为非聚醚原料的需求高涨。此外,在韩国,由于 PEG 的氧化劣化会生成福尔马林,人们担心含有 PEG 的商品有可能具有皮肤刺激性,因此,高度关注非聚醚类有机硅表面活性剂。

[0014] 在这样的背景下,设想世界性的趋势是将化妆品等面向最终消费者的商品构成整体改良为 PEG-FREE 配方,与此相呼应,可以预想到在有机硅类表面活性剂领域,市场对由现有的聚醚改性有机硅或聚醚改性有机硅弹性体向非聚醚类亲水性有机硅或非聚醚类亲水性有机硅弹性体的技术进化的需求。再者,与聚醚改性有机硅或聚醚改性有机硅弹性体相比,甘油改性有机硅或甘油改性有机硅弹性体的氧化稳定性优异,因此,这种非聚醚类亲水性有机硅或非聚醚类亲水性有机硅弹性体有望被采用。

[0015] 然而,现有的甘油改性有机硅或甘油改性有机硅弹性体成本高,除此之外还存在比较严重的问题。即,将其作为油包水型乳液用乳化剂使用时,单独使用的话乳化能力较低,在化妆品的实际配方中不堪使用。因此,即便甘油改性有机硅弹性体具有和聚醚改性有机硅弹性体相比,触感优异,并且没有聚氧乙烯(PEG)结构,不会发生氧化劣化的问题等优点,但如果不与其他具有 PEG 结构的亲水性有机硅乳化剂等非离子性表面活性剂一同使用,就无法配制出具有充分稳定性的油包水型乳液化妆品,整个配方难以充分发挥其触感改善效果,且化妆品整体难以变为 PEG-FREE 配方。

[0016] 本发明是为解决上述问题开发而成,第一个目的在于提供一种新型甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及其制法,该新型甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体和各种油剂都具有亲和性,结构化特性、凝胶化特性优异,可以保持优异的触感,尤其是有一定厚度的天鹅绒般的光滑度,并且,从涂抹初期到干燥后完全不会产生黏糊,赋予肌肤优异的触感,此外,还具有遮皱效果(遮掩效果)等优秀的美容效果。

[0017] 本发明的第二个目的在于提供一种新型甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及其制法,该新型甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体具备上述全部特性,同时还具有优异的保湿效果及乳化特性,除了硅油(低极性油)及酯油(中~高极性油)外,尤其是对烃油(非极性油)也可以形成稳定的乳液,因此能够根据化妆品或外用制剂等的目的,扩大配方的范围;所述硅油及酯油对有机硅类表面活性剂而言,能够很容易地实现稳定的乳化,现有的非聚醚型有机硅类表面活性剂则难以使烃油稳定地乳化。

[0018] 本发明的第三个目的在于提供一种含有上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的胶凝剂、结构剂、增稠剂、触感改良剂、保湿剂、掩蔽剂、表面活性剂、乳化剂、皮膜剂、粉体分散稳定剂等外用制剂或化妆品原料,以及含有相关甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的化妆品或外用制剂。

[0019] 本发明的第四个目的在于提供一种外用制剂或化妆品,其特征在于,使用含有上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的外用制剂或化妆品原料,贴合化妆品等面向最终消费者的商品构成整体改良为 PEG-FREE 配方这一世界性的趋势,不含含有聚氧乙烯部位的化合物。

[0020] 本发明的第五个目的在于提供一种异味减少的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体、含有其的外用制剂或化妆品原料以及含有该原料的外用制剂或化妆品。

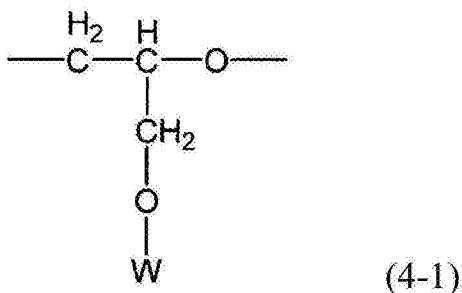
发明内容

[0021] 本发明者等为了实现上述目的,锐意研究,从而完成本发明。即,本发明的第一及第二个目的可以通过甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体实现,所述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体,不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构,具有甘油单元重复次数的平均值在 1.0 ~ 2.4 范围内的甘油衍生物基团,且具有在交联部分含碳-硅键的交联三维网状结构。

[0022] 上述甘油衍生物基团优选包括含有甘油衍生物基团的有机基团(但是,不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构),所述甘油衍生物基团通过二价连接基与硅原子结合,且含有选自下述结构式(4-1)~(4-3):

[0023] 化学式 1

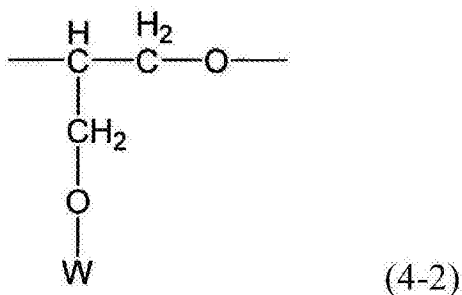
[0024]



[0025] (式中, W 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烷基)

[0026] 化学式 2

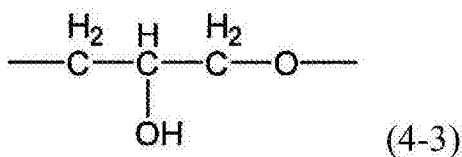
[0027]



[0028] (式中, W 表示与上述相同的基团)

[0029] 化学式 3

[0030]

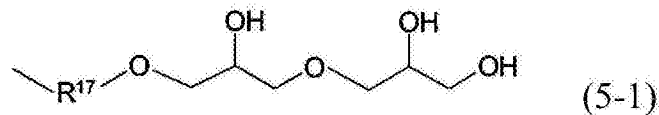


[0031] 所表示的甘油单元中的至少一种以上的甘油单元,所含甘油单元的重复次数平均在 1.0 ~ 2.4 范围内。

[0032] 上述甘油衍生物基团优选选自下述通式(5-1)

[0033] 化学式 4

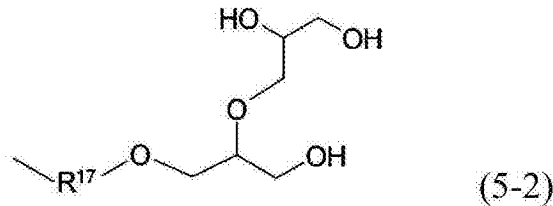
[0034]



[0035] (式中, R^{17} 表示不具有氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的二价有机基团) 所表示的双甘油衍生物基团、下述通式(5-2)

[0036] 化学式 5

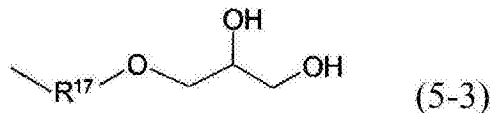
[0037]



[0038] (式中, R^{17} 与上述相同) 所表示的双甘油衍生物基团、以及下述通式(5-3)

[0039] 化学式 6

[0040]



[0041] (式中, R^{17} 与上述相同) 所表示的单甘油衍生物基团。

[0042] 此外,本发明的第一及第二个目的还可以通过甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的制造方法实现,所述制造方法包括至少使选自下列有机化合物组成的组中的一种以上的有机化合物反应的工序:(A)有机氢聚硅氧烷,

[0043] (B)包含具有反应性不饱和基团的甘油衍生物基团的有机化合物,以及(C) (C1)1个分子中具有数量平均大于 1 的反应性不饱和基团的有机化合物,及(C2) 1 个分子中具有 1 个以上的反应性不饱和基团和 1 个以上的环氧基的有机化合物。

[0044] 本发明的第三及 / 或第四个目的可以通过含有上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的外用制剂原料或化妆品原料或者外用制剂或化妆品、除上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体之外还含有至少一种油剂的组合物以及含有该组合物的外用制剂原料或化妆品原料或者外用制剂或化妆品实现。上述组合物可以是乳液或糊状形态。

[0045] 尤其是本发明的第四个目的适宜通过含有上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的外用制剂或化妆品,优选下述外用制剂或化妆品实现,即含有上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的同时,不含有:具有作为亲水性基团、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的化合物,尤其是含有聚氧乙烯基或聚氧乙烯部分的化合物。

[0046] 本发明的第五个目的可以通过上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的制造方法中所获得的有机聚硅氧烷弹性体,或者在除上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体之外还含有至少一种油剂的组合物中添加一种以上的酸性物质进行处理,然后通过加热或减压来去除挥发成分而成的相关甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或其组合物,含有该甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或其组合物的外用制剂原料或化妆品原料或者外用

制剂或化妆品实现。

[0047] 发明的效果

[0048] 根据本发明,可以提供一种新型有机改性有机聚硅氧烷弹性体,不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构,其与各种油剂都具有亲和性,且乳化特性、增稠特性、凝胶化特性、结构控制特性优秀,此外,可以赋予优异的触感,尤其是有一定厚度的天鹅绒般的光滑度,还会带来干燥时少黏糊感的优秀使用感受。

[0049] 此外,本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体还具有遮皱效果、保湿效果等优秀的美容效果。

[0050] 本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体具有优异的乳化特性,不仅能对低极性硅油、中~高极性酯油发挥乳化性能,对非极性烃油亦能发挥优异的乳化性能。因此,通过将本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体混合到外用制剂或化妆品中,可以设计出各种配方的外用制剂或化妆品。另外,本发明的外用制剂或化妆品可以制成特征如下的外用制剂或化妆品,即无需包含具有聚氧乙烯基或聚氧乙烯部位的化合物,例如聚醚改性有机硅,贴合化妆品等面向最终消费者的商品构成整体改良为 PEG-FREE 配方这一世界性的趋势,不含有聚氧乙烯部位的化合物。本发明的有机聚硅氧烷弹性体即便不与其他具有 PEG 结构的亲水性有机硅乳化剂等非离子性表面活性剂一同使用,也可以配制出具有充分稳定性的油包水型乳液化妆品等,可以将化妆品或外用制剂的配方整体改变为 PEG-FREE 配方(=不含有具有聚氧乙烯(PEG)结构的化合物的配方)。也就是说,通过使用本发明的有机聚硅氧烷弹性体,化妆品业界可以贴合面向最终消费者的商品构成整体改良为 PEG-FREE 配方这一世界性的趋势,实施环境适应性高的经营战略。

[0051] 此外,混合有本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体的组合物可以同时具有两种截然相反的特性,即可确保稳定性的高粘度性状,但其触感又非常柔软。这一效果在有机改性有机聚硅氧烷弹性体为颗粒形态时尤为显著。

[0052] 再者,本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体保持分散于介质中的粉体为分散状态的效果优异,尤其可以提高包含粉体的组合物的保存稳定性。

[0053] 本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体由于其具有所述功能,因此适宜用作增稠剂、胶凝剂、结构剂、触感改良剂、保湿剂、掩蔽剂、表面活性剂、乳化剂、皮膜剂、粉体分散稳定剂等外用制剂或化妆品原料,并且可适当地混合到化妆品或外用制剂中。尤其是还可以提供可用作药物传递系统的稳定性优异的非水乳液组合物,还可以提供稳定性同样优秀的油包水型或水包油型乳液组合物。

[0054] 此外,本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体可以和种类众多的油剂均匀地混合,因此可以与各种油剂组成组合物使用。再者,同时包含油剂与本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体的组合物,其保存稳定性也很优秀。

[0055] 根据本发明,可以减少有机改性有机聚硅氧烷弹性体的异味。异味减少的本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体适宜用作外用制剂或化妆品原料,尤其适宜用作外用制剂或化妆品的成分。尤其是,根据本发明,通过酸处理这一简便工序,可以提供实质上无异味,且高温下或经过一段时间后异味的产生受到抑制的有机改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物。本发明的特点在于,可以提供有利于在工业规模下实施,且简便、低成本、低异味的有机改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物。

[0056] 此外,异味减少的本发明的有机改性有机聚硅氧烷弹性体在混合到外用制剂或化妆品之际,无需掩蔽异味,外用制剂或化妆品配方的设计自由度较高。在包括异味在内的感官性受重视的化妆品中,这点尤其有利。

具体实施方式

[0057] (甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及其制造方法)

[0058] 本发明的第一实施方式是一种甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体,不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构,具有甘油单元重复次数的平均值在 1.0 ~ 2.4 范围内的甘油衍生物基团,且具有在交联部分含碳-硅键的交联三维网状结构。

[0059] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体是交联密度比较高的弹性体,是不溶于溶剂等的凝胶状或橡胶状或粉状固体。该有机聚硅氧烷弹性体优选在 25℃ 下不具有流动性(非液状)。“在 25℃ 下不具有流动性”是指将有机聚硅氧烷弹性体导入特定容器内,用抹子等器具使其表面变水平后,使相关容器倾斜,24 小时后相关表面不会再次变水平。这里,“水平”是指形成与重力的作用方向垂直交叉的平面。

[0060] 此外,本发明的有机聚硅氧烷弹性体具有交联三维网状结构,该交联三维网状结构具备含碳-硅键的交联部分。上述交联三维网状结构还包含聚硅氧烷链。但是,本发明的有机聚硅氧烷弹性体具有聚硅氧烷链比较密集地交联为三维网状的高度交联分子结构。因此,上述有机聚硅氧烷是不溶于溶剂等的凝胶状或橡胶状或粉状固体。

[0061] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体优选可以包含自重(自身重量)以上重量的油剂进行溶胀。包含油剂的相关有机聚硅氧烷弹性体可以以糊状存在。油剂的种类等如后所述,优选硅油。

[0062] 本发明相关的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的特征在于,不具有作为其亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构,具有甘油单元重复次数的平均值在 1.0 ~ 2.4 范围内的甘油衍生物基团。另外,亲水性基团或亲水性结构是指赋予有机聚硅氧烷分子亲水性特性的官能基或分子结构,一般是由亲水性化合物衍生的官能基或结构。

[0063] 尤其是,在本发明中,需要符合分子内甘油单元重复次数的平均值在 1.0 ~ 2.4 范围内这一条件,如果甘油衍生物基团不符合该条件,则存在乳化性能降低的弊端。此外,在本发明中,必须不存在含有作为亲水基的分子内氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的氧化烯衍生物基团或与之相类似的结构。这里,作为亲水性基团的氧化烯结构是包括氧化乙烯单元重复次数的平均值在 2 以上的聚氧乙烯结构的分子内结构($-(OC_2H_4)_n-$, 式中, n 为 2 以上的数值),或者具有羟基($-OH$),且具有碳原子数 2 以上的氧化烯单元重复结构的氧化烯衍生物基团(例如, $-(OC_mH_{2m})_n-OH$ 所表示的基团; 式中, m 、 n 分别独立为 2 以上的数值)。尤其是,如果分子中存在含有为亲水基的聚氧化烯结构的聚氧化烯改性基团或与之相类似的结构作,则无法实现本发明的目的,即从本质上改善伴随聚氧乙烯(PEG)的氧化劣化而出现的问题,并且,如果包含作为亲水性基团的聚氧化烯改性基团,则无法抑制混合有该基团的化妆品,尤其是油包水型乳液化妆品的油腻感、黏糊感等,与只包含作为亲水性基团的甘油衍生物基团的情况相比,其触感有可能会显著变差。另一方面,不

具有羟基,仅由碳原子数 3 以上的氧化烯单元重复结构组成的聚氧化烯衍生物基团或者仅由形成于 Si 间的碳原子数 3 以上的氧化烯单元重复结构组成的聚氧化烯结构不具有亲水性基团的性质,与包含氧化乙烯单元的结构不同(非 PEG 结构),因此并不会妨碍其存在于本发明相关的有机聚硅氧烷弹性体的分子中。

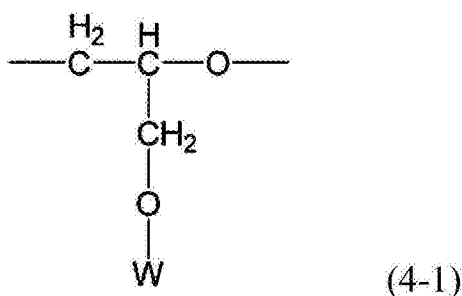
[0064] 本发明相关的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的第二个特征在于,分子内具有甘油衍生物基团作为亲水性基团。相关双甘油衍生物基团中甘油单元重复次数的平均值在 1.0 ~ 2.4 范围内,重复次数的平均值优选在 1.4 ~ 2.3 范围内,更优选 1.8 ~ 2.2 范围内,最优选平均为 2。如果甘油单元重复次数的平均值小于上述下限或者超过上限,则甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的乳化分散性能及乳化物的稳定性维持能力会变差,尤其是应对包含有机油的油相变得困难,无法获得稳定的油包水型乳液组合物。

[0065] 甘油单元的重复次数可以是平均值,相对于其他甘油衍生物基团,甘油单元的重复次数为 2 的双甘油衍生物基团量优选超过整体的 30 质量%,更优选 50 质量%以上,尤其优选 80 质量%以上。最优选的是双甘油衍生物基团的纯度超过 98 质量%的纯品。也就是说,本发明的甘油衍生物改性有机硅的甘油单元重复次数的平均值在上述范围内,且可以是其重复次数为 2 者是主要的亲水性基团,也可以是仅高纯度的双甘油部分为主要的亲水基。

[0066] 相关甘油衍生物基团优选包括含有甘油衍生物基团的有机基团(但是,该官能基中不具有氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构),所述含有甘油衍生物基团的有机基团通过二价以上的连接基与硅原子结合,且含有选自下述结构式(4-1) ~ (4-3)所表示的甘油单元中的至少一种以上的甘油单元,所含甘油单元平均在 1.4 ~ 2.3 范围内。另外,各甘油单元重复次数的优选范围与上述相同。

[0067] 化学式 7

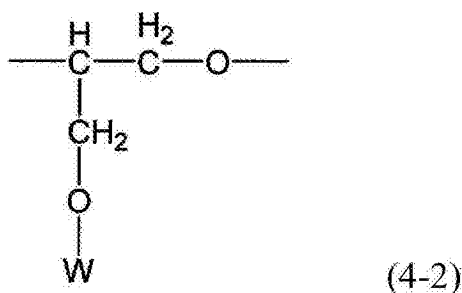
[0068]



[0069] (式中, W 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烷基)

[0070] 化学式 8

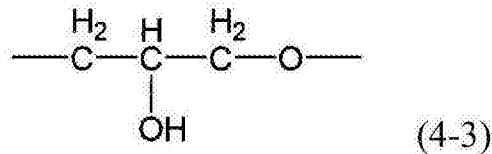
[0071]



[0072] (式中, W 表示与上述相同的基团)

[0073] 化学式 9

[0074]



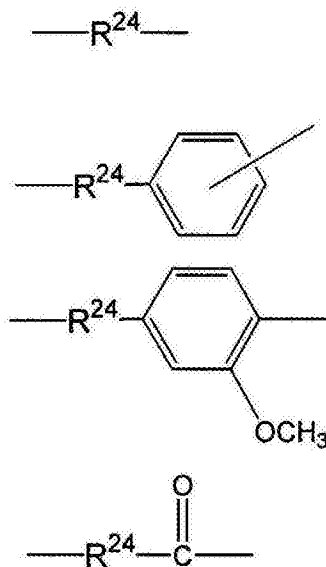
[0075] 式(4-1)~(4-3)中, W 优选为氢原子。尤其是, 当 W 为氢原子时, 在空气下就难以被氧化, 保存期间不易随着时间的变化而生成甲醛等醛类、甲酸酯类等过敏性抗原化合物, 因此就具有环境适应性高的优点。

[0076] 上述甘油衍生物基团中甘油单元的重复次数平均在 1.0 ~ 2.4 范围内, 更优选平均为 2, 甘油单元的重复结构优选没有分支, 但其中一部分可以像聚甘油基团或聚缩水甘油醚基团, 是部分具有分支结构的结构。

[0077] 上述二价连接基是包含在上述甘油衍生物基团中的与硅原子相结合的结合部位, 是不含有氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的二价有机基团。具体可以列举出亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基等直链状或支链状亚烷基; 亚乙基亚苯基、亚丙基亚苯基等亚烷基亚苯基; 亚乙基亚苄基等亚烷基亚芳烷基; 亚乙氧基亚苯基、亚丙氧基亚苯基等亚烷氧基亚苯基; 亚甲氧基亚苄基、亚乙氧基亚苄基、亚丙氧基亚苄基等亚烷氧基亚苄基。可列举优选选自下述通式所表示的二价有机基团中的基团。

[0078] 化学式 10

[0079]



[0080] (式中, R²⁴分别独立为可以具有取代基的、碳原子数 2 ~ 22 的直链状或支链状亚烷基、亚烯基或碳原子数 6 ~ 22 的亚芳基)

[0081] 上述甘油衍生物基团更优选为下述结构式(5):

[0082] $\text{---R}^{17}\text{---O---X}_m\text{---H}$ (5)

[0083] (式中, R¹⁷是不含有氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的二价有机基团, 可以列举与上述二价连接基相同的基团。X 是选自上述结构式(4-1)~(4-3)所

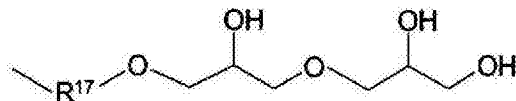
表示的甘油单元中的至少一种以上的甘油单元。 m 是甘油单元的重复次数, 平均为 1.0 ~ 2.4 范围内的数值。另外, 各甘油单元重复次数的优选范围与上述相同)

[0084] 所表示的基团。

[0085] 最优选的是, 双甘油衍生物基团选自下述通式(5-1)

[0086] 化学式 11

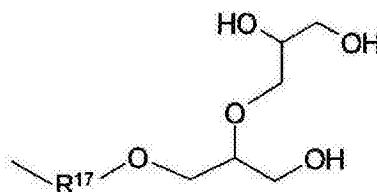
[0087]



[0088] (式中, R^{17} 表示不具有氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的二价有机基团) 或下述通式(5-2)

[0089] 化学式 12

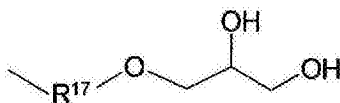
[0090]



[0091] (式中, R^{17} 与上述相同) 所表示的双甘油衍生物基团以及下述通式(5-3)

[0092] 化学式 13

[0093]



[0094] (式中, R^{17} 与上述相同) 所表示的单甘油衍生物基团。

[0095] 在本发明相关的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体中, 甘油衍生物基团优选为双甘油单烯丙基醚或双甘油基丁香酚衍生的亲水性基团。另外, 单甘油衍生物基团优选为单甘油单烯丙基醚、单甘油基丁香酚衍生的亲水性基团。

[0096] 甘油衍生物基团的结合位置可以是作为主链的聚硅氧烷的侧链或末端处, 可以在甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的 1 个分子中具有 2 个以上的含有甘油衍生物的有机基团的结构, 且优选。再者, 可以是这些 2 个以上的含有甘油衍生物的有机基团结合到作为主链的聚硅氧烷的仅侧链、仅末端或者侧链及末端的结构。

[0097] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体可以通过使选自下列有机化合物组成的组中的一种以上的有机化合物反应而制造:

[0098] (A) 有机氢聚硅氧烷,

[0099] (B) 包含具有反应性不饱和基团的甘油衍生物基团的有机化合物, 以及

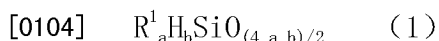
[0100] (C) (C1) 1 个分子中具有数量平均大于 1 的反应性不饱和基团的有机化合物, 及 (C2) 1 个分子中具有 1 个以上的反应性不饱和基团和 1 个以上的环氧基的有机化合物。

[0101] (A) 有机氢聚硅氧烷只要具有硅原子氢原子, 就没有特别限定, 但优选 1 个分子中具有平均多于 1 个硅原子结合氢原子, 优选 1.01 ~ 100, 更优选 1.1 ~ 50, 还更优选 1.2 ~ 25, 尤其优选 1.3 ~ 10 个, 可以使用直链状、分支状或网状的有机聚硅氧烷。有机氢聚硅氧

烷上的硅原子结合氢原子的位置也没有限制,可以位于主链上或者末端处。作为(A)成分,可以使用一种有机氢聚硅氧烷,也可以使用两种以上的有机氢聚硅氧烷。

[0102] 作为(A)成分,可以列举例如 1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷、1, 3, 5, 7- 四甲基环四硅氧烷、两末端被三甲基硅氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、两末端被三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷 - 甲基氢硅氧烷共聚物、两末端被二甲基氢硅氧基封端的二甲基硅氧烷、两末端被二甲基氢硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷、两末端被二甲基氢硅氧基封端的二甲基硅氧烷 - 甲基氢硅氧烷共聚物、两末端被三甲基硅氧基封端的甲基氢硅氧烷 - 二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基硅氧基封端的甲基氢硅氧烷 - 二苯基硅氧烷 - 二甲基硅氧烷共聚物、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的共聚物、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元和 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 单元组成的共聚物。

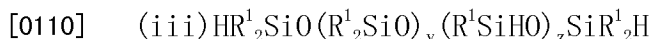
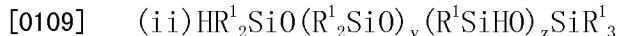
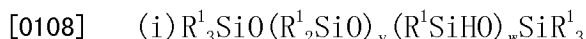
[0103] (A)成分优选为平均组成式(1):



[0105] (式中, R^1 分别独立地表示一价有机基团, $1.0 \leq a \leq 3.0$, 且 $0.001 \leq b \leq 1.5$)所示者。

[0106] (A)有机氢聚硅氧烷的分子结构并无限定,可列举直链状、具有部分分支状的直链状、支链状、环状、树枝状,优选直链状。此外,其分子量并无特别限定,低分子量物质到高分子量物质都可以使用。具体来说,数均分子量优选在 100 ~ 100 万范围内,更优选在 300 ~ 50 万范围内。

[0107] 作为这种有机氢聚硅氧烷,可以列举下述结构式



[0111] (式中, R^1 与上述相同, v 为 0 或正整数, w 为正整数, z 为 0 或正整数)所表示的有机氢聚硅氧烷。这些有机氢聚硅氧烷是在(i)仅侧链、(ii)侧链或分子链的一侧末端、(iii)侧链或分子链的两侧末端具有硅原子结合氢原子的直链状有机氢聚硅氧烷。

[0112] 一价有机基团并无特别限定,优选选自以下(D1)~(D9)的官能基。

[0113] (D1) 碳原子数 1 ~ 60、取代或未取代、直链状或分支状的一价烷基,

[0114] (D2) $-\text{R}^8\text{O}(\text{AO})_z\text{R}^9$ (式中, AO 表示碳原子数 3 ~ 4 的氧化烯基, R^8 表示碳原子数 3 ~ 5、取代或未取代、直链状或分支状的二价烷基, R^9 表示碳原子数 1 ~ 24、取代或未取代、直链状或分支状的一价烷基或者碳原子数 2 ~ 24、取代或未取代、直链状或分支状的酰基, $z=1 \sim 100$) 所表示的聚氧化烯基,

[0115] (D3) 碳原子数 1 ~ 30、取代或未取代、直链状或分支状的烷氧基,

[0116] (D4) 羟基,

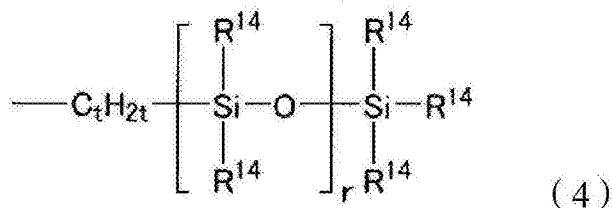
[0117] (D5) $-\text{R}^{10}-\text{COOR}^{11}$ (式中, R^{10} 表示碳原子数 2 ~ 20、取代或未取代、直链状或分支状的二价烷基, R^{11} 表示碳原子数 1 ~ 30、取代或未取代、直链状或分支状的一价烷基) 所表示的酯基,

[0118] (D6) $-\text{R}^{12}-\text{OCOR}^{13}$ (式中, R^{12} 表示碳原子数 2 ~ 20、取代或未取代、直链状或分支状的二价烷基, R^{13} 表示碳原子数 1 ~ 30、取代或未取代、直链状或分支状的一价烷基) 所表示的酯基,

[0119] (D7) 下述通式(4)

[0120] 化学式 14

[0121]

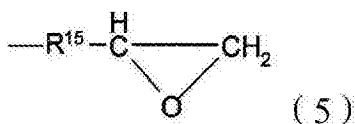


[0122] (式中, R^{14} 分别独立地为取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 1 ~ 30 的一价烷基、羟基或氢原子, R^{14} 中的至少一个为上述一价烷基。t 为 2 ~ 10 范围内的数值, r 为 1 ~ 100 范围内的数值) 所表示的被链状聚硅氧烷结构取代的烷基,

[0123] (D8) 下述通式(5)

[0124] 化学式 15

[0125]

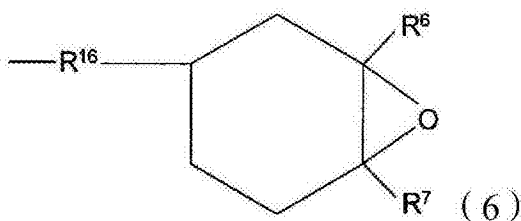


[0126] (式中, R^{15} 表示取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 2 ~ 20 的二价烷基) 所表示的环氧基,

[0127] (D9) 下述通式(6)

[0128] 化学式 16

[0129]



[0130] (式中, R^{16} 表示取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 2 ~ 20 的二价烷基, R^6 及 R^7 如上所述) 所表示的脂环族环氧基。

[0131] 作为(D1)、(D2)及(D5)~(D7)中取代或未取代、直链状或分支状的一价烷基,例如可列举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基;环戊基、环己基等环烷基;乙烯基、烯丙基、丁烯基等烯基;苯基、甲苯基等芳基;苄基等芳烷基;以及与这些基团的碳原子相结合的氢原子至少部分被氟等卤原子、或者包括环氧基、缩水甘油基、酰基、羧基、氨基、甲基丙烯酰基、巯基等的有机基团取代的基团。一价烷基优选为烯基以外的基团,尤其优选为甲基、乙基或苯基。

[0132] (D5)、(D6)、(D8)及(D9)中取代或未取代、直链状或分支状的二价烷基如上所述。

[0133] 作为(D3)中取代或未取代、直链状或分支状的烷氧基,可列举甲氧基、乙氧基、异丙氧基、丁氧基等低级烷氧基及月桂基烷氧基、肉豆蔻基烷氧基、棕榈酰基烷氧基、油基烷氧基、硬脂基烷氧基、山萘基烷氧基等高级烷氧基等。

[0134] (B) 具有反应性不饱和基团的、含有甘油衍生物基团的有机化合物优选为分子链

末端具有碳-碳双键的单或双甘油衍生物。例如,在烯丙基单甘油(单甘油单烯丙基醚)、烯丙基双甘油(双甘油单烯丙基醚)等的分子链末端具有烯基等反应性官能基的单或双甘油衍生物,可以用公知的方法合成。

[0135] 在本发明相关的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体中,从对油剂的亲和性及乳化特性、用作各种处理剂(表面活性剂或表面处理剂)、尤其是用作粉体处理剂及用作化妆品原料的观点出发,作为(B)成分,具体为单甘油单烯丙基醚、单甘油基丁香酚、双甘油单烯丙基醚、双甘油基丁香酚,尤其优选的是双甘油单烯丙基醚或双甘油基丁香酚。甘油衍生物基团的甘油残基部分的优选结构以及优选产生衍生物基团的化合物的结构等如上所述。

[0136] 至于作为(C)成分的(C1)1个分子中具有数量平均大于1的反应性不饱和基团的有机化合物,只要1个分子中具有平均大于1个,优选1.01~10,更优选1.2~8,还更优选1.5~6,尤其优选2.0~4.5个反应性不饱和基团,优选碳-碳双键,则结构上没有限制,可以使用直链状、分支状或网状的有机化合物。此外,作为(C1)中所包含的反应性不饱和基团,除了烯基等一般性不饱和脂肪族烃基外,也可以是甲基丙烯酰基等含有杂原子的不饱和脂肪族烃基。作为有机化合物,优选有机聚硅氧烷或不饱和脂肪族烃。有机化合物、优选有机聚硅氧烷或不饱和脂肪族烃上的反应性不饱和基团的位置没有限制,可以位于主链上或者末端处。但是,从便于控制交联密度方面出发,优选使用一个分子中具有两个反应性不饱和基团,例如这些反应性不饱和基团位于两末端的高纯度化合物。

[0137] 反应性不饱和基团优选存在于不饱和脂肪族烃基中。作为不饱和脂肪族烃基,优选碳原子数2~30者,更优选2~20者。作为碳原子数2~30的一价不饱和脂肪族烃基,例如可列举乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、戊烯基、己烯基等直链或分支状烯基;环戊烯基、环己烯基等环烯基;环戊烯基乙基、环己烯基乙基、环己烯基丙基等环烯基烷基;以及乙炔基、炔丙基等炔基。优选烯基,尤其优选乙烯基及己烯基。

[0138] (C1)成分为有机聚硅氧烷时,包含反应性不饱和基团的不饱和脂肪族烃基、包含反应性不饱和基团且含有杂原子的不饱和脂肪族烃基等优选与硅原子相结合。此外,(C1)成分为有机聚硅氧烷时,上述不饱和脂肪族烃基等以外的与硅原子相结合的基团可以是取代或未取代的一价烃基,或者具有反应性官能基的一价有机基团。

[0139] 作为取代或未取代的一价烃基,比较典型的是取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数1~30、优选碳原子数1~10、更优选碳原子数1~4的一价饱和烃基,碳原子数6~30、更优选碳原子数6~12的一价芳香族烃基。另外,(C1)成分还可以具有羟基或甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳原子数1~12的烷氧基等作为一价有机基团。

[0140] 作为碳原子数1~30的一价饱和烃基,例如可列举甲基、乙基、n-丙基、异丙基、n-丁基、异丁基、sec-丁基、tert-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等直链或分支状烷基,以及环戊基、环己基、环庚基、环辛基等环烷基。

[0141] 作为碳原子数6~30的一价芳香族烃基,例如可列举苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基等芳基。优选苯基。另外,本说明书中所述的芳香族烃基除了仅由芳香族烃所组成的基团外,还包括芳香族烃与脂肪族饱和烃复合而成的基团。作为芳香族烃与饱和烃复合而成的基团的示例,例如可列举苄基、苯乙基等芳烷基。

[0142] 上述一价烃基上的氢原子可以由1个以上的取代基取代,相关取代基选自例如由卤原子(氟原子、氯原子、溴原子及碘原子)、羟基、酰胺基、酯基、羧基及异氰酸酯基组成的

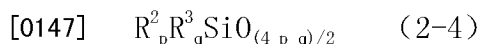
组。优选至少具有 1 个上述取代基的一价饱和或芳香族烃基。具体可列举 3, 3, 3- 三氟丙基、3- 氯丙基、3- 羟丙基、3-(2- 羟乙氧基) 丙基、3- 羧丙基、10- 羧癸基、3- 异氰酸丙基等。

[0143] 作为具有反应性官能基的一价有机基团, 例如可列举具有选自羟基、巯基、环氧基、氨基、酰胺基、酯基、羧基及异氰酸酯基组成的组中的反应性官能基的一价饱和或芳香族烃基。存在于一价有机基团中的反应性官能基可以是 1 个, 也可以是多个。作为该一价有机基团, 优选为至少具有 1 个上述反应性官能基的一价饱和或芳香族烃基。作为反应性官能基, 具体可列举 3- 羟丙基、3-(2- 羟乙氧基) 丙基、3- 巯丙基、2, 3- 环氧丙基、3, 4- 环氧丁基、4, 5- 环氧戊基、2- 缩水甘油醚氧基乙基、3- 缩水甘油醚氧基丙基、4- 缩水甘油醚氧基丁基、2-(3, 4- 环氧环己基) 乙基、3-(3, 4- 环氧环己基) 丙基、氨丙基、N- 甲基氨丙基、N- 丁基氨丙基、N, N- 二丁基氨丙基、3-(2- 氨基乙氧基) 丙基、3-(2- 氨基乙基氨基) 丙基、3- 羧丙基、10- 羧癸基、3- 异氰酸丙基等。

[0144] 作为(C1)成分, 优选直链状或分支状的聚硅氧烷。作为直链状的(C1)成分, 优选包含二有机硅氧烷单元及三有机硅氧基单元的聚合物, 例如可列举分子链两末端被二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷、分子链两末端被二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端被二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、分子链两末端被三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、分子链两末端被三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端被硅烷醇基封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、这些聚合物中的部分甲基被乙基、丙基等甲基外的烷基或 3, 3, 3- 三氟丙基等卤化烷基取代的聚合物以及这些聚合物 2 种以上混合的混合物, 尤其优选仅在分子链的两末端具有不饱和脂肪族烃基、尤其是烯基的直链状二有机聚硅氧烷。

[0145] 作为支链状的(C1)成分, 尤其优选包含二有机硅氧烷单元、有机倍半硅氧烷单元及三有机硅氧基单元的聚合物。作为这些单元中的硅原子结合有机基团, 优选甲基、乙基、丙基等烷基; 乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基等烯基; 甲基丙烯酰基等含有杂原子的不饱和脂肪族烃基; 苯基、甲苯基等芳基; 3, 3, 3- 三氟丙基等卤化烷基等取代或未取代的一价烃基, 可以具有极少量的羟基以及甲氧基等烷氧基, 该聚合物中数量平均大于 1 的硅原子结合有机基团需要为反应性不饱和基团, 优选不饱和脂肪族烃基, 尤其优选烯基。此外, 这些单元的比率并无限定, 但在该聚合物中优选二有机硅氧烷单元量在 80.00 ~ 99.65 摩尔% 范围内, 有机倍半硅氧烷单元量在 0.10 ~ 10.00 摩尔% 范围内, 剩下的摩尔% 为三有机硅氧基单元。

[0146] 作为(C1)成分, 例如可列举平均组成式(2-4):



[0148] (式中, R^2 可以分别独立, 表示不同于 R^3 的一价有机基团, R^3 分别独立地表示碳原子数 2 ~ 30 的一价不饱和脂肪族烃基, $1.0 \leq p \leq 2.5$, 且 $0.001 \leq q \leq 1.5$) 所表示的(C1-5)含有反应性不饱和基团的有机硅化合物。碳原子数 2 ~ 30 的一价不饱和脂肪族烃基如上所述。

[0149] 平均组成式(2-4)中, R^2 所表示的一价有机基团并无特别限定, 优选选自下列(E1) ~ (E6):

[0150] (E1) 碳原子数 1 ~ 60、取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基(但是, 具有脂

肪族不饱和基团的碳原子数 2 ~ 20 的一价烃基除外)

[0151] (E2) 羟基

[0152] (E3) $-R^{10}-COOR^{11}$ (式中, R^{10} 及 R^{11} 如上所述) 所表示的酯基

[0153] (E4) $-R^{12}-OCOR^{13}$ (式中, R^{12} 及 R^{13} 如上所述) 所表示的酯基

[0154] (E5) $-R^{18}-NR^{19}COR^{20}$ (式中, R^{18} 表示碳原子数 2 ~ 20、取代或未取代、直链状或分支状的二价烃基, R^{19} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 20、取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基, R^{20} 表示碳原子数 1 ~ 30、取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基) 所表示的酰胺基

[0155] (E6) $-R^{21}-CONR^{22}R^{23}$ (式中, R^{21} 表示碳原子数 2 ~ 20、取代或未取代、直链状或分支状的二价烃基, R^{22} 及 R^{23} 分别独立地表示氢原子或碳原子数 1 ~ 20、取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基) 所表示的酰胺基者。取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基或二价烃基的定义、种类等如上所述。

[0156] 另一方面, (C1) 成分可以是不饱和脂肪族烃。作为不饱和脂肪族烃, 例如可列举各种二烯烃、二炔烃、烯炔等具有 2 个以上的不饱和键者。从交联方面出发, 优选二烯烃、二炔烃及烯炔。二烯烃、二炔烃及烯炔是具有如下结构的化合物组, 即至少两个不饱和键在分子内由 1 个以上, 优选 2 个以上的单键隔离的结构。这些不饱和脂肪族烃基可以存在于分子链末端, 也可以作为侧基存在于分子链中。

[0157] 至于作为 (C1) 成分的不饱和脂肪族烃, 例如可列举碳原子数 2 ~ 30 的 α , ω - 不饱和烯炔及炔烃。作为 (C1) 成分, 例如可列举通式 (2-1):

[0158] $CH_2=CH(CH_2)_xCH=CH_2$ (2-1)

[0159] (式中, $1 \leq x \leq 20$) 所表示的 (C1-1) α , ω - 二烯烃; 通式 (2-2):

[0160] $CH \equiv C(CH_2)_xC \equiv CH$ (2-2)

[0161] (式中, $1 \leq x \leq 20$) 所表示的 α , ω - 二炔烃 (C1-2); 通式 (2-3):

[0162] $CH_2=CH(CH_2)_xC \equiv CH$ (2-3)

[0163] (式中, $1 \leq x \leq 20$) 所表示的 (C1-3) α , ω - 烯炔;

[0164] 通式 (2-4):

[0165] $C_mH_{2m-1}O(C_nH_{2n}O)_yC_mH_{2m-1}$ (2-4)

[0166] (式中, $2 \leq m \leq 20$, $3 \leq n \leq 4$, y 为氧化乙烯单元、氧化丙烯单元、氧化丁烯单元重复次数的合计值, $1 \leq y \leq 180$) 所表示的 (C1-4) 双烯基聚醚化合物。

[0167] 至于作为 (C1) 成分的不饱和脂肪族烃, 具体可列举 1, 4- 戊二烯、1, 5- 己二烯、1, 6- 庚二烯、1, 7- 辛二烯、1, 8- 壬二烯、1, 9- 癸二烯、1, 11- 十二碳二烯、1, 13- 十四碳二烯、1, 19- 二十碳二烯、1, 3- 丁二烯、1, 5- 己二炔、1- 己烯-5- 炔等。

[0168] (C1) 成分可以单独使用, 也可以同时使用两种以上结构相异的成分。也就是说, (C1) 成分可以是一种以上的有机聚硅氧烷及一种以上的不饱和脂肪族烃的混合物。因此, 这里的“具有数量平均大于 1 的反应性不饱和基团”是指在使用两种以上的有机聚硅氧烷及 / 或不饱和脂肪族烃时, 平均每 1 个分子具有大于 1 个反应性不饱和基团。

[0169] 至于作为 (C) 成分的 (C2) 1 个分子中具有 1 个以上的反应性不饱和基团及 1 个以上的环氧基的有机化合物, 只要 1 个分子中合计具有 2 个以上, 优选 2 ~ 10, 更优选 2 ~ 7, 还更优选 2 ~ 5, 尤其优选 2 ~ 4 个反应性不饱和基团及环氧基, 则结构上没有限制, 可以使用直链状、分支状或网状的有机化合物。此外, 作为 (C2) 中所包含的反应性不饱和基团, 除

了烯基等一般性不饱和脂肪族烃基外,也可以是甲基丙烯酰基等含有杂原子的不饱和脂肪族烃基。作为有机化合物,优选有机聚硅氧烷或不饱和脂肪族环氧化物。有机化合物、优选有机聚硅氧烷或不饱和脂肪族环氧化物上的反应性不饱和基团的位置没有限制,可以位于主链上或者末端处。但是,从便于控制交联密度方面出发,优选使用一个分子中的反应性不饱和基团和环氧基合计为 2 的高纯度化合物。

[0170] 反应性不饱和基团优选存在于不饱和脂肪族烃基中。作为不饱和脂肪族烃基,可以列举以上所述者。

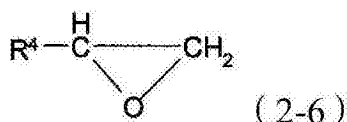
[0171] (C2) 成分为有机聚硅氧烷时,包含反应性不饱和基团的不饱和脂肪族烃基及 / 或环氧基优选与硅原子相结合。此外,(C2) 成分为有机聚硅氧烷时,不饱和脂肪族烃基等或环氧基以外的与硅原子相结合的基团可以是上述取代或未取代的一价烃基,或者具有反应性官能基的一价有机基团。

[0172] 作为(C2)成分,优选至少具有 1 个环氧基的不饱和脂肪族环氧化物。

[0173] 作为(C2)成分,例如可列举通式(2-6):

[0174] 化学式 17

[0175]

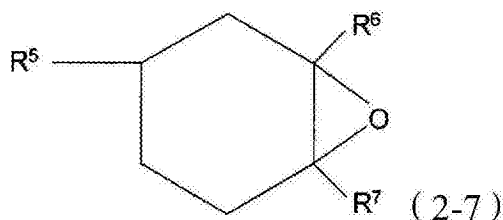


[0176] (式中, R^4 具有 1 个反应性不饱和基团,表示取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 2 ~ 20 的一价烃基) 所表示的(C2-1) 不饱和环氧化合物,

[0177] 通式(2-7):

[0178] 化学式 18

[0179]



[0180] (式中, R^5 具有 1 个反应性不饱和基团,表示取代或未取代、直链状或分支状、碳原子数 2 ~ 20 的一价烃基,

[0181] R^6 表示氢原子或甲基,

[0182] R^7 表示氢原子或甲基) 所表示的(C2-2) 含有不饱和基团的脂环族环氧化合物。上述通式中的反应性不饱和基团以及取代或未取代、直链状或分支状的一价烃基的定义、种类等如上所述。

[0183] 至于作为(C2)成分的不饱和脂肪族环氧化物,具体可列举烯丙基缩水甘油醚、甲基烯丙基缩水甘油醚、1-甲基-4-异丙烯基环己烯氧化物、1,4-二甲基环己烯氧化物、4-乙基环己烯氧化物、乙烯基降冰片烯单氧化物、双环戊二烯单氧化物、丁二烯单氧化物、1,2-环氧基-5-己烯、1,2-环氧基-9-癸烯、2,6-二甲基-2,3-环氧基-7-辛烯。其中,优选 4-乙基环己烯氧化物。

[0184] (C2)成分可以单独使用,也可以同时使用两种以上结构相异的成分。

[0185] 用于制造本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体、优选单甘油及/或双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的反应可以在存在或不存在反应溶剂的情况下,依照公知的方法进行。本发明中反应性不饱和基团和 Si-H 基的反应是硅氢加成反应。此外,利用 (C2)1 个分子中具有 1 个以上的反应性不饱和基团及 1 个以上的环氧基的有机化合物环氧化物进行交联时,通过反应性不饱和基团和 Si-H 基的反应会生成键,环氧基之间会通过自开环聚合(在 SiH 基和铂催化剂存在的情况下产生的阳离子型聚合反应)生成醚键,形成交联。为了促进这一反应,还可以进一步追加紫外线等高能射线照射及一般性的阳离子聚合用催化剂。

[0186] 作为反应溶剂,只要是非反应性,则无特别限定,可以列举乙醇、异丙醇等醇类溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃类溶剂;二恶烷、THF 等醚类溶剂;n-己烷、环己烷、n-庚烷、环庚烷、甲基环己烷等脂肪族烃类溶剂;四氯化碳等氯代烃类有机溶剂。也可以将后述油剂作为反应溶剂使用。使用油剂作为反应溶剂时,交联反应后可以直接获得由相关有机聚硅氧烷弹性体及油剂组成的组合物,此外,可以使用机械力将其粉碎,从而轻松获得由颗粒状单甘油及/或双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及油剂组成的组合物,优选糊状组合物。

[0187] 硅氢加成反应可以在不存在催化剂的情况下进行,但如果是在存在催化剂的情况下进行,则可以低温、短时间地进行反应,故优选。作为硅氢加成反应的催化剂,例如可列举铂、钌、铑、钯、钨、铱等的化合物,铂化合物尤为有效,因其催化剂活性较高。作为铂化合物的示例,可列举氯铂酸;金属铂;在氧化铝、硅石、炭黑等载体上担载金属铂的物质;铂-乙烯基硅氧烷络合物、铂-膦络合物、铂-亚磷酸络合物、铂醇化物催化剂等铂络合物。关于催化剂的使用量,使用铂催化剂时,按金属铂计算为 0.5 ~ 1000ppm 左右。

[0188] 硅氢加成反应的反应温度通常为 30 ~ 150℃,反应时间通常为 10 分钟 ~ 24 小时,优选 1 ~ 10 小时。

[0189] 通过硅氢加成反应或环氧基的阳离子型聚合反应,(A)成分被(C)成分交联,源自(A)成分的聚硅氧烷链被源自(C)成分的包含碳-硅键的交联部分连接。此外,(A)成分具备源自(B)成分的甘油衍生物基团。如此,便可以获得本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体。

[0190] 另外,本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体本质上是具有被源自(C)成分的包含碳-硅键的交联部分连接而成的结构,但也可以部分具有 Si-O-C 键形成的交联部分。该结构是当(A)~(C)成分中具有可以进行硅烷醇基、烷氧基等的缩合或交换反应的官能基时,可以形成于聚硅氧烷链间,除此之外,当交联条件严苛时,源自(B)成分的甘油衍生物基团中的羟基会与(A)的 Si-H 键部分反应等,从而可以派生形成该结构。

[0191] 在制造本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体时,可以在(A)成分和(B)成分反应后,再使(C)成分与(A)成分进一步进行反应,也可以在(A)成分和(C)成分反应后,再使(B)成分与(A)成分进一步进行反应。

[0192] 在(A)成分和(B)成分反应后,再使(C)成分与(A)成分进一步进行反应时,与(C)成分的反应性不饱和基团发生反应的(A)成分的每 1 个分子的硅原子结合氢原子数的平均值优选 1.5 以上。也就是说,构成交联部分、与(C)成分中的反应性不饱和基团发生反应的、

(A)成分中的每 1 个分子的硅原子结合氢原子的数量平均为 1.5 以上,优选 2.0 ~ 5.0 范围内,尤其优选 2.5 ~ 3.5 范围内。

[0193] 在制造本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体时,除了(A)成分、(B)成分及(C)成分外,还可以使(Q)1个分子中具有1个反应性不饱和基团的有机化合物(但是,成分(C2)除外)进一步进行反应。可以使用一种(Q)成分,也可以使用两种以上(Q)成分。上述反应可以在优选存在硅氢加成反应催化剂的情况下依次实施。另外,(Q)成分中的反应性不饱和基团的定义、种类等如上所述。

[0194] 例如,在(A)成分和(B)成分反应后,再使(C)成分与(A)成分进一步进行反应时,可以在(A)成分和(B)成分反应前使(Q)成分与(A)成分进行反应,或者在(A)成分和(B)成分反应后使(Q)成分与(A)成分进行反应,又或者在(C)反应后再使(Q)成分与(A)成分进一步进行反应。

[0195] 例如,在(A)成分和(C)成分反应后,再使(B)成分与(A)成分进一步进行反应时,可以在(A)成分和(C)成分反应前使(Q)成分与(A)成分进行反应,或者在(A)成分和(C)成分反应后使(Q)成分与(A)成分进行反应,又或者在(B)反应后再使(Q)成分与(A)成分进一步进行反应。

[0196] 作为(Q)成分,例如可列举1个分子中具有1个反应性不饱和基团的碳氢化合物或者1个分子中具有1个反应性不饱和基团的链状有机聚硅氧烷等。

[0197] 作为1个分子中具有1个反应性不饱和基团的碳氢化合物,优选碳原子数2~60的单不饱和烃,更优选1-烯炔。作为1-烯炔,可列举1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯等。作为1个分子中具有1个反应性不饱和基团的链状有机聚硅氧烷,可列举单侧末端被乙烯基封端的二甲基聚硅氧烷、单侧末端被乙烯基封端的甲基苯基聚硅氧烷等。

[0198] 在制造本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体时,优选进而实施酸处理工序,即用至少一种酸性无机盐对(A)成分、(B)成分及(C)成分)以及可选的(Q)成分经由硅氢加成反应而获得的相关有机聚硅氧烷弹性体进行处理。如此,可以实现上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的低异味化。

[0199] 另外,关于低异味化处理,还可以在形成上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体之前(交联前)的阶段实施酸处理工序,但由于存在酸和水、醇羟基,Si-H基在脱氢反应中会被消耗,即便实现了低异味化,也难以按照设计进行其后的交联。因此,更优选在形成弹性体之后再继续进行酸处理。

[0200] 酸性无机盐优选水溶性酸性无机盐,尤其优选25℃下为固体,且50g溶解于1L离子交换水时的水溶液在25℃下的pH值为4以下、优选3.5以下、更优选2.0以下的水溶性酸性无机盐。酸性无机盐在室温(25℃)下为固体时,根据需要可以通过过滤轻松除去。此外,酸性无机盐为水溶性时,根据需要可以用水轻松冲洗。另外,本发明中的pH值是在室温(25℃)下用具备玻璃电极的pH计测定试样水溶液所得的值。

[0201] 在本发明中,通过使用酸性无机盐,无需使碳-氧键及硅-氧键断裂,即可有效地降低有机聚硅氧烷弹性体的异味,抑制时间变化下或在混合系统生成异味。

[0202] 作为酸性无机盐,例如可以使用二价以上的无机酸中至少一价氢原子被碱中和的酸性无机盐。作为二价以上的无机酸,例如可列举硫酸、亚硫酸等。作为碱,可列举碱金属、

氨等。

[0203] 更具体地说,酸性无机盐优选由硫酸氢根离子(HSO_4^-)或亚硫酸氢根离子(HSO_3^-)及一价阳离子(M^+)组成的一种以上的酸性无机盐,作为一价阳离子(M^+),可列举碱金属离子或铵离子。尤其优选自由钠离子、钾离子及铵离子组成的组中的一种以上的一价阳离子。

[0204] 作为酸性无机盐,具体可列举例如硫酸氢锂、硫酸氢钠、硫酸氢钾、硫酸氢铷、硫酸氢铯、硫酸氢铵、亚硫酸氢钠或者这些的水合物以及 AlCl_3 、 FeCl_3 、 TiCl_4 、 $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ 等路易斯酸。若干酸性无机盐 50g 溶解于 1L 离子交换水时的水溶液 pH 值如下表所示。从低异味化这一技术效果来考虑,作为 pH 值在 2.0 以下的水溶性酸性无机盐,尤其优选使用自由硫酸氢钠、硫酸氢钾及硫酸氢铵组成的组中的一种以上的酸性无机盐。

[0205] 表 1

酸性无机盐	pH (50g/L)
硫酸氢钠	1.5 以下
硫酸氢钾	2.0 以下
硫酸氢铵	1.5 以下
亚硫酸氢钠	3.5

[0206]

[0207] 上述酸处理工序可以通过使上述有机聚硅氧烷弹性体与上述酸性无机盐以任意形态接触而实施。

[0208] 具体为,例如可以通过在包含上述有机聚硅氧烷弹性体的反应系统(例如,可以是烧瓶等反应容器或混炼粉碎容器、乳化机等)中添加至少一种上述酸性无机盐以及可选地水、醇等有机溶剂,然后进行搅拌混合、混炼、粉碎等操作或重复这些操作,实施上述酸处理工序。或者更优选预先对上述有机聚硅氧烷弹性体或包含上述有机聚硅氧烷弹性体与油剂的组合物进行粉碎处理,然后添加至少一种上述酸性无机盐以及可选地水、醇等有机溶剂,进行加热搅拌等操作,从而可以实施上述酸处理工序。

[0209] 尤其优选在包含上述有机聚硅氧烷弹性体的反应系统中添加至少一种上述酸性无机盐和水,加温并使用机械力进行搅拌或混炼粉碎处理。此外,优选在低级一元醇等溶剂共存的情况下进行该处理。酸处理工序可以选择任意温度、处理时间进行,可以在 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、更优选 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度条件下、用 0.5 ~ 24 小时、更优选 1 ~ 10 小时左右的反应时间实施。酸性无机盐的使用量可以根据酸强度、处理装置及处理时间、处理温度适当选择,但是如果是酸强度中等的酸性无机盐例如硫酸氢钠或硫酸氢钾、硫酸氢铵等,则相对于本发明相关的有机聚硅氧烷弹性体,优选为 100 ~ 10000ppm 范围。

[0210] 本发明的有机聚硅氧烷弹性体的制造方法优选在上述酸处理工序之后,还包括加热及 / 或减压工序(汽提工序)。通过上述加热及 / 或减压,可以去除(汽提)异味源物质即低沸点成分。此外,汽提后再次实施酸处理工序可以去除更多的异味源物质。此时,就会出现如下优点:如果反应系统中残存有酸性无机盐,就无需重新追加酸性无机盐,只要加水即可。也就是说,出于提高低异味化程度等目的,上述酸处理工序及汽提工序可以分别重复实施 2 次以上。

[0211] 通过汽提工序蒸馏去除的“低沸点成分”中,除了被视作异味源物质的丙醛等羰基化合物外,还包括上述有机聚硅氧烷弹性体的合成等所使用的反应溶剂及水等挥发成分。

[0212] 另外,汽提工序可以在上述酸处理工序前实施。

[0213] 至于汽提方法,可以采用公知的反应条件,优选在常压下或减压下实施汽提,优选在 120℃ 以下实施。为了有效地开展汽提,优选在减压下实施,或者在例如注入氮气等惰性气体下或者在注入水蒸气的情况下实施。如果要具体展示低沸点成分蒸馏去除操作的一例,即为:在具备回流冷凝管、氮插入口等的烧瓶中放入包含有低沸点成分的单甘油及 / 或双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或其组合物,提供氮气的同时对内部减压、升温,将压力和温度保持恒定,从而可以蒸馏去除轻质物。这里,一般情况下减压条件设为 0.1 ~ 10.0kPa,加热温度设为 50 ~ 170℃,处理时间设为 10 分钟 ~ 24 小时。

[0214] 根据本发明,在上述酸性无机盐的处理工序之后,可以利用碱性物质对上述有机聚硅氧烷弹性体进行中和处理。碱性物质可以单独使用一种,也可以使用两种以上。作为碱性物质,可列举氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、氨水、碳酸氢钠等无机碱;磷酸三钠、磷酸三钾、枸橼酸三钠、醋酸钠等碱性缓冲剂;碱性氨基酸、胺、吡啶等有机碱等。碱性物质的量优选可以中和包含相关有机聚硅氧烷弹性体的反应系统的量,也可以根据需要加减添加量,使之成为弱酸性或弱碱性。

[0215] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体优选为颗粒状,更优选为固体颗粒形态。

[0216] 相关颗粒状甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体可以通过使用机械力对固化后的相关有机聚硅氧烷弹性体进行粉碎轻松获得,使用公知的方法调整粉碎条件,从而可以获得期望粒径的相关有机聚硅氧烷弹性体固体颗粒。另外,关于粉碎,可以在初级粉碎前或初级粉碎后将相关有机聚硅氧烷弹性体与油剂混合,然后使用机械力,将在该油剂中处于分散或溶胀状态的相关有机聚硅氧烷弹性体进行初级粉碎或者再进行更为细小的二次粉碎。

[0217] 关于粉碎甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或组合物的机械方法,并无特别限定,但优选通过选自剪断、混炼、在压力下使其从孔口通过的方法中的至少一种方法进行粉碎。

[0218] 另一方面,也可以将固化前的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的原料组合物乳化分散于水中,而后进行交联反应,获得相关有机聚硅氧烷弹性体颗粒的水分散体,以及从该水分散体中去除水,获得干燥的相关有机聚硅氧烷弹性体颗粒。

[0219] 甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体颗粒的粒径可以根据用途、触感选择,并无特别限定,但从下述与油剂配制组合物的观点出发,通过显微镜观察或使用粒度分布测定装置测定的体积平均粒径优选在 20 ~ 1000 μm 范围内,更优选在 25 ~ 300 μm 范围内。

[0220] (包含甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的组合物)

[0221] 本发明还涉及一种包含上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的组合物。上述组合物中甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的混用量并无特别限定,例如以组合物的总重量(质量)为基准,可以是 5 ~ 80 重量(质量)%,优选 10 ~ 60 重量(质量)%,更优选 15 ~ 50 重量(质量)%,还更优选 20 ~ 40 重量(质量)%,尤其优选 25 ~ 35 重量(质量)% 范围。

[0222] 本发明的组合物除上述有机聚硅氧烷弹性体之外,还可以包含至少一种油剂。作为油剂,并无特别限定,可以使用固体、半固体、液状油剂中的任一种。具体可列举选自硅油、烃油、酯油、植物油脂类、动物油脂类、脂肪酸、高级醇、甘油三酸酯、人造皮脂、氟系油剂

中的一种或两种以上。这些具体例如以专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的其他专利申请(涉及糖醇改性有机硅弹性体)中所记载,本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体可以将包含这些硅油等的油相中分散的各种粉体维持稳定,而且可以将水相稳定地乳化分散于包含这些硅油等的油相中。此外,从将化妆品或外用制剂的构成整体改良为 PEG-FREE 配方,提高环境适应性性的观点出发,优选非 POE(聚氧乙烯)结构的油剂。

[0223] 本发明的组合物中油剂的混用量并无特别限定,例如以组合物的总重量(质量)为基准,可以是 20 ~ 95 重量(质量)%,优选 40 ~ 90 重量(质量)%,更优选 50 ~ 85 重量(质量)%,还更优选 60 ~ 80 重量(质量)%,尤其优选 65 ~ 75 重量(质量)% 范围。

[0224] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体具备疏水性有机硅链和亲水性甘油衍生物基团,因此可以作为表面活性剂或乳化剂发挥功能。因此,包含本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及至少一种油剂的组合物可以是乳液形态。乳液形态并无特别限定,可以是水包油型乳液、油包水型乳液等水系-油系乳液组合物;醇包油型乳液、油包醇(例如多元醇)型乳液等任意形态。

[0225] 经本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体乳化而成的乳液颗粒的平均粒径可以利用激光衍射、散射法等,用公知的测定装置进行测定。本发明相关的乳液组合物优选为油包极性溶剂型乳液,也可以是极性溶剂包油型乳液的形态。此外,可以是所测定的平均粒径为 0.1 μm 以下的透明微乳,也可以是平均粒径超过 10.0 μm 的大粒径白油乳液。再者,为了改善乳液的稳定性及外观的透明性,可以使乳液颗粒微细化。尤其是为了改善对毛发或皮肤的附着特性及使用感受,还可以选择粒径为 0.5 ~ 20 μm 的乳液。

[0226] 可以通过均质混合机、桨叶式混合机、亨舍尔混合机、均质分散机、胶体磨机、螺旋桨式搅拌机、均质机、在线式连续乳化机、超声波乳化机、真空捏合机等装置,利用机械力将本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或含有其的组合物的与水混合,从而制造上述乳液等。此外,在乳液组合物的制造方法中,水的使用量、配合比如上所述,根据乳液的形态及其用途,优选在乳液组合物整体的 1 ~ 99 重量(质量)% 范围内适当选择。

[0227] 除上述有机聚硅氧烷弹性体之外还包含至少 1 种油剂的本发明的组合物可以是糊状形态。

[0228] 本发明的组合物中所包含的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体优选为颗粒状。与油剂的混合比(重量(质量)比)为任意值,但从获得均质无异物感且细小的颗粒所组成的糊状组合物这一观点出发,混合比优选为 5/95 ~ 50/50,尤其优选为 10/90 ~ 40/60,最优选为 15/85 ~ 30/70。尤其是,上述有机聚硅氧烷弹性体可以通过与自己质量相同或更大的油剂进行溶胀时,可以轻松地配制使用自重以上的油剂使其溶胀的优选糊状组合物。

[0229] 可以使用机械力对上述有机聚硅氧烷弹性体进行粉碎,然后与油剂混合,或者使用机械力对上述有机聚硅氧烷弹性体与油剂的混合物进行粉碎,从而获得包含颗粒状的上述有机聚硅氧烷弹性体与油剂的组合物。

[0230] 本发明的组合物可以包含水。本发明的组合物中水的混用量并无特别限定,例如以组合物的总重量(质量)为基准,可以是 1 ~ 90 重量(质量)%,优选 5 ~ 80 重量(质量)%,更优选 10 ~ 70 重量(质量)%,还更优选 20 ~ 60 重量(质量)%,尤其优选 30 ~ 50 重量(质量)% 范围。

[0231] 本发明的组合物可以包含至少一种醇。作为醇,优选水溶性醇,更优选低级醇及多

元醇。这些的具体例及使用量如以专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的其他专利申请(涉及糖醇改性有机硅弹性体)中所记载,从将化妆品或外用制剂的构成整体改良为 PEG-FREE 配方,提高环境适应性的观点出发,优选非聚醚结构的多元醇及 / 或低级一元醇。

[0232] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物被空气中的氧化而变质的可能性本质上较小。因此,无需实施添加用于防止氧化劣化的酚类、对苯二酚类、苯醌类、芳香胺类或维生素类等抗氧化剂,增加氧化稳定性的操作。然而,如果添加这类抗氧化剂,例如 BHT(2,6-二-*t*-丁基-*p*-甲苯酚)、维生素 C、维生素 E 等,稳定性将进一步提高。此时,所使用的抗氧化剂的添加量按其重量(质量)来计,相对于相关有机聚硅氧烷弹性体为 10 ~ 1000ppm,优选 50 ~ 500ppm 范围。

[0233] (外用制剂原料或化妆品原料)

[0234] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物适宜用作人体所使用的外用制剂原料及化妆品原料。尤其是,本发明相关的包含颗粒状有机聚硅氧烷弹性体与油剂的糊状组合物可以直接用作外用制剂原料及化妆品原料。

[0235] 关于有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物在外用制剂原料及化妆品原料中所占比例,以原料的总重量(质量)为基准,优选为 10 ~ 50 重量(质量)%,更优选为 15 ~ 40 重量(质量)%,还更优选为 20 ~ 30 重量(质量)%。外用制剂或化妆品中所含原料的比例并无特别限定,例如以外用制剂或化妆品的总重量(质量)为基准,可以在 0.1 ~ 90 重量(质量)%、优选 1 ~ 80 重量(质量)%、更优选 2 ~ 70 重量(质量)%、还更优选 5 ~ 50 重量(质量)% 范围内使用。

[0236] 作为本发明的外用制剂原料及化妆品原料,例如可列举油相的胶凝剂、油相的结构剂、油相的增稠剂、触感改良剂、保湿剂、遮皱剂等掩蔽剂、表面活性剂、乳化剂或粉体分散稳定剂。

[0237] (外用制剂、化妆品)

[0238] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物、或者外用制剂及化妆品原料可以在外用制剂或化妆品适当地混合,构成本发明的外用制剂或化妆品,所述外用制剂及化妆品原料包含上述甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含该甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的组合物。继而,本发明的外用制剂或化妆品优选收纳于由热塑性物质制作而成的容器中或由非热塑性物质制作而成的容器中。此外,该容器可以规定至少一个区划部分,可以构成由该容器与本发明相关的化妆品或外用制剂组成的化妆品用单元或外用制剂用单元。再者,本发明的外用制剂或化妆品主要用于化妆(makeup)或护理(例如干燥皮肤的保养)的非治疗性美容方法,可以适用于皮肤或毛发等角蛋白物质。

[0239] 外用制剂适用于人体的皮肤、指甲、毛发等,例如可以混合医药有效成分,用于治疗各种疾病。化妆品也适用于人体的皮肤、指甲、毛发等,但其本身是作为美容目的而使用。作为外用制剂或化妆品,例如优选皮肤外用制剂或皮肤化妆品、皮肤护理化妆品、防晒护理化妆品、止汗剂、粉底、彩妆或者毛发外用制剂或毛发化妆品。

[0240] 本发明相关的皮肤外用制剂或皮肤化妆品含有本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含该甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的组合物,其形态并无特别限定,可以是溶液状、乳霜状、固体状、半固体状、糊状、凝胶状、粉末状、多层状、摩丝状、喷雾

状中的任一种。具体地说,作为本发明相关的皮肤外用制剂或皮肤化妆品,可列举化妆水、乳液、乳霜、防晒乳液、防晒乳霜、护手霜、卸妆乳、按摩霜、清洗剂、止汗剂、除臭剂等基础化妆品;粉底、隔离霜、腮红、口红、眼影、眼线笔、睫毛膏、指甲油等化妆用品等。

[0241] 同样,本发明相关的毛发外用制剂或毛发化妆品含有本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含该甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的组合物,可以以各种形态使用。例如,可以使其溶解或分散于醇类、烃类、挥发性环状有机硅类等再使用,还可以使用乳化剂,使之分散于水中,以乳液的形态使用。此外,还可以同时使用丙烷、丁烷、三氯单氟甲烷、二氯二氟甲烷、二氯四氟乙烷、二氧化钛、氮气等推进剂,作为喷雾使用。至于其他形态,可列举乳液状、乳霜状、固体状、半固体状、糊状、凝胶状、粉末状、多层状、摩丝状等。可以以这些各种各样的形态,用作洗发水、护发素、调理剂、烫发精、喷发剂、定型波浪剂、摩丝剂、染发剂等。

[0242] 本发明的外用制剂或化妆品在不妨碍本发明效果的范围内,可以添加常规外用制剂或化妆品中使用的成分、水、粉体或着色剂、醇类、水溶性高分子、皮膜形成剂、油剂、油溶性胶凝剂、有机改性粘土矿物、表面活性剂、树脂、化妆品中允许添加的介质、脂肪相、皮膜形成聚合物、纤维、可以遮挡 UV 线的光保护系统、紫外线吸收剂、保湿剂、防腐剂、抗菌剂、香料、盐类、抗氧化剂、pH 调节剂、螯合剂、清凉剂、抗炎剂、美肌用成分(美白剂、细胞激活剂、肌肤粗糙改善剂、促血液循环剂、皮肤收敛剂、抗皮脂溢剂)、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,这些并无特别限定。关于这些化妆品成分的具体例、使用方法、混用目的及使用量,如以专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的其他专利申请(涉及糖醇改性有机硅弹性体)中所记载。此外,从将化妆品或外用制剂的构成整体改良为 PEG-FREE 配方,提高环境适应性的观点出发,优选选择非聚醚结构的水溶性高分子、表面活性剂、乳化剂、皮膜形成剂、保湿剂等化妆品原料的配方。

[0243] 尤其是,本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物优选同时使用有机类紫外线吸收剂。有机类紫外线吸收剂通常为高极性、难溶性,因此,过去很难将期待的混用量稳定地高度混合到油包水型(W/O)乳化化妆品中。但是,如果使用本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体作为乳化剂,且同时使用酯油等中极性油作为粘结剂,则即便是油相包含硅油或烃油等低极性油的情况下,也可以获得稳定的紫外线吸收剂混合 W/O 乳化化妆品,可以使紫外线吸收剂稳定地微分散于配方中,因此防晒护理效果也更有效、更优秀。此时,优选将拥有硅氧烷树枝状结构与长链烷基的木糖醇改性有机硅或拥有硅氧烷树枝状结构与长链烷基的双甘油改性有机硅作为第二乳化剂,与本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体同时使用。至于这种情况下混用量的标准,优选有机类紫外线吸收剂 0.1 ~ 10 质量%,粘结剂 0.005 ~ 5 质量%。

[0244] [与其他有机硅类化妆品原料的组合]

[0245] 本发明相关的外用制剂或化妆品中,还可以根据其剂型及配方,混合固体状有机硅树脂、交联性有机聚硅氧烷(本发明的有机聚硅氧烷弹性体除外)、丙烯酸有机硅树枝状大分子共聚物、有机硅生胶(有机硅橡胶)、聚酰胺改性有机硅、烷基改性有机硅蜡、烷基改性有机硅树脂石蜡。本发明的有机聚硅氧烷弹性体的主链由聚硅氧烷链等构成,具有甘油衍生物基团作为亲水性基团,而该甘油衍生物基团没有氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构,此外还可以具有长链烷基等,因此,具有如下优点:与这些有机硅类化

合物的混合稳定性优秀,可以设计出能够激活这些有机硅类化妆品原料的特征性触感的化妆品。

[0246] 关于这些有机硅类化妆品原料的具体例、使用方法、混用目的及使用量,如以专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的其他专利申请(涉及糖醇改性有机硅弹性体)中所记载。同样地,组合本发明的有机聚硅氧烷弹性体与这些有机硅类化妆品原料时所获得的有利效果也如以专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的其他专利申请(涉及糖醇改性有机硅弹性体)中所记载。此外,从将化妆品或外用制剂的构成整体改良为 PEG-FREE 配方,提高环境适应性的观点出发,优选选择与不含聚醚结构的有机硅类化妆品原料组合的配方。

[0247] 此外,本发明相关的外用制剂或化妆品可以是止汗剂,或者根据其目的可以混合止汗活性成分、除臭剂。除臭剂可列举芳香剂、香料、防止或去除汗所产生的异味的物质。这种除臭剂是抗菌剂(杀菌剂或防霉剂)、抑菌剂、异味吸附物质、芳香剂、香料等,根据腋臭、汗臭、脚臭等体臭防止目的而混合。另外,这些除臭剂在止汗剂以外的化妆品或外用制剂中也是有用的,自然适宜混合到本发明的外用制剂或化妆品中。

[0248] 关于这些止汗活性成分、除臭剂等的具体例、使用方法、混用目的及使用量,如以专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的其他专利申请(涉及糖醇改性有机硅弹性体)中所记载。

[0249] 羰基值测定方法

[0250] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物的异味程度可以由羰基值决定,而该羰基值通过使有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物以及 2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)在包含至少一种碳原子数 1~4 的低级一元醇的反应介质中反应而获得的反应液的吸光度测定。另外,“羰基化合物”除了醛类、酮类等具有羰基的化合物之外,还包括缩醛、丙烯基醚等不具有羰基,但在某些条件下会分解产生羰基的潜在羰基化合物。

[0251] 因此,为了定量本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物的异味程度,可以使包含羰基化合物的有机聚硅氧烷弹性体或包含该有机聚硅氧烷弹性体的组合物以及 2,4-二硝基苯肼在包含至少一种碳原子数 1~4 的低级一元醇的反应介质中反应,通过所获得的反应液的吸光度测定该有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物的羰基值。详细且具体的测定方法如以专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的其他专利申请(涉及糖醇改性有机硅弹性体)中所记载。另外,这里所说的“羰基值”是羰基含量的指标值,是使 2,4-DNPH 在试样中反应,将所得反应液的吸光度(430nm 或 460nm 的吸光度)按每 1g 试样进行换算而得出的数值。上述羰基值的测定可以准确且简便地定量羰基化合物,因此具有适宜在外用制剂或化妆品的产品异味评价中使用的优点。

[0252] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物通过上述方法测定的羰基值优选为 2.5Abs/g 以下,更优选为 1.6Abs/g 以下,还更优选为 1.2Abs/g 以下。

[0253] 产业上的可利用性

[0254] 本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体或包含其的组合物适宜用作外用制剂原料或化妆品原料。尤其是,经过酸处理工序而制造的本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体以及包含相关有机聚硅氧烷弹性体的本发明的组合物的异味减少,因此适宜混合到外用制剂或化妆品中。

[0255] 实施例

[0256] 以下结合实施例及比较例,具体说明本发明,但本发明并不仅限于下述实施例。粘度(运动粘度)是在 25℃ 下的测定值。

[0257] 以下,列举实施例就本发明进行说明,但本发明并不仅限于这些实施例。另外,在下述组成式中,将 Me_3SiO 基(或者 Me_3Si 基)记做“M”,将 Me_2SiO 基记做“D”,将 Me_2HSiO 基(或者 Me_2HSi 基)记做“M^H”,将 MeHSiO 基记做“D^H”,用任意取代基对 M 及 D 中的甲基进行改性后的单元记做 M^R 及 D^R。此外,IPA 为异丙醇的简写。

[0258] 另外,在以下实施例、比较例中,方便起见记述为“有机硅化合物 No. X 的制造”等,但所获得的生成物是除了主成分外还含有少量未反应原料及稀释剂等的混合物形态。

[0259] [实施例 1] < 有机硅化合物 No. 1 的制造 >

[0260] 在反应器中放入平均组成式 : $\text{MD}_{43.2}\text{D}_{8.2}^{\text{H}}$ 所表示的甲基氢聚硅氧烷 74.5g、十六碳烯(α 烯炔纯度 91.7%) 13.9g,在氮气流通下一边搅拌一边于 22℃ 下添加铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物的六甲基二硅氧烷溶液(Pt 浓度 0.45wt%)0.05ml,然后加热、升温至 47℃。其后,加温至 50 ~ 60℃,进行 2 小时的反应。取少量反应液,根据碱分解气体产生法(利用 KOH 的乙醇 / 水溶液分解残存的 Si-H 基,根据所产生的氢气的体积计算反应率) 计算反应率,结果发现生成了 $\text{MD}_{43.2}\text{D}^{\text{R}^{*11}}_{3.2}\text{D}^{\text{H}}_{4.72}\text{D}^{\text{OR}}_{0.28}\text{M}$ 所表示的改性有机硅中间体。然后,向反应混合物中添加由双甘油单烯丙基醚 8.64g、天然维生素 E0.03g、异丙醇(IPA)60g 所组成的溶液,再添加上述铂催化剂 0.10ml,在 50 ~ 60℃ 下反应 5.5 小时,之后用相同的方法确认反应率,结果发现生成了平均组成式 $\text{MD}_{43.2}\text{D}^{\text{R}^{*11}}_{3.2}\text{D}^{\text{R}^{*21}}_{1.62}\text{D}^{\text{H}}_{3.10}\text{D}^{\text{OR}}_{0.28}\text{M}$ 所表示的改性有机硅中间体。此处, R^{*11} 及 R^{*21} 如下所述。此外, D^{OR} 是 D^H 与醇羟基或水分通过脱氢反应所生成的结构单元,是包含 Si-O-C 键或 Si-O-H 键的 Me(OR)SiO 基。

[0261] $\text{R}^{*11} = -\text{C}_{16}\text{H}_{33}$

[0262] $\text{R}^{*21} = -\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-\text{X}$ (X= 双甘油部分)

[0263] 接着,投入稀释剂兼交联反应溶剂辛甲基聚硅氧烷 99g,与反应液混合后减压,蒸馏去除 IPA。此时反应混合物的温度为 45 ~ 55℃。

[0264] 恢复压力,暂时冷却至 50℃ 以下,向其中追加 1,5- 己二烯 2.91g、上述铂催化剂 0.14ml,在 40 ~ 50℃ 下进行加热搅拌后发现,在追加催化剂 2 小时 15 分钟后发生凝胶化。另外交联反应的 Vi/H 摩尔比为 1.20。

[0265] 继而,加温至 50 ~ 60℃,再继续进行 2 小时的老化反应,完成本发明相关的双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的制造(包含本发明相关的双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体与辛甲基聚硅氧烷的组合物 198g、弹性体浓度 =50% 的制造)。

[0266] 接着,从反应器中取出上述组合物,和辛甲基聚硅氧烷 352g 一同放入高剪切混合器中,实施 30 分钟的剪切及粉碎处理,获得触摸时完全没有异物感的均质糊状组合物。

[0267] 将上述均质糊状组合物 550g 放入反应器中,向其中添加硫酸氢钠一水合物 0.022g、纯化水 1.7g、IPA260g,在 70 ~ 80℃ 下进行 1 小时的搅拌混合处理,然后减压,蒸馏去除低沸点成分(第一次酸处理)。再次添加纯化水 1.7g 和 IPA40g 进行同样的处理后,减压,蒸馏去除低沸点成分(第二次酸处理)。再一次重复相同的操作(第三次酸处理)后,添加 0.44% 碳酸氢钠水 10g 混合,进行中和。接着,在 70 ~ 100℃、减压下加热,蒸馏去除低沸点成分,从而完成本发明相关的双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及 / 或包含其的糊状

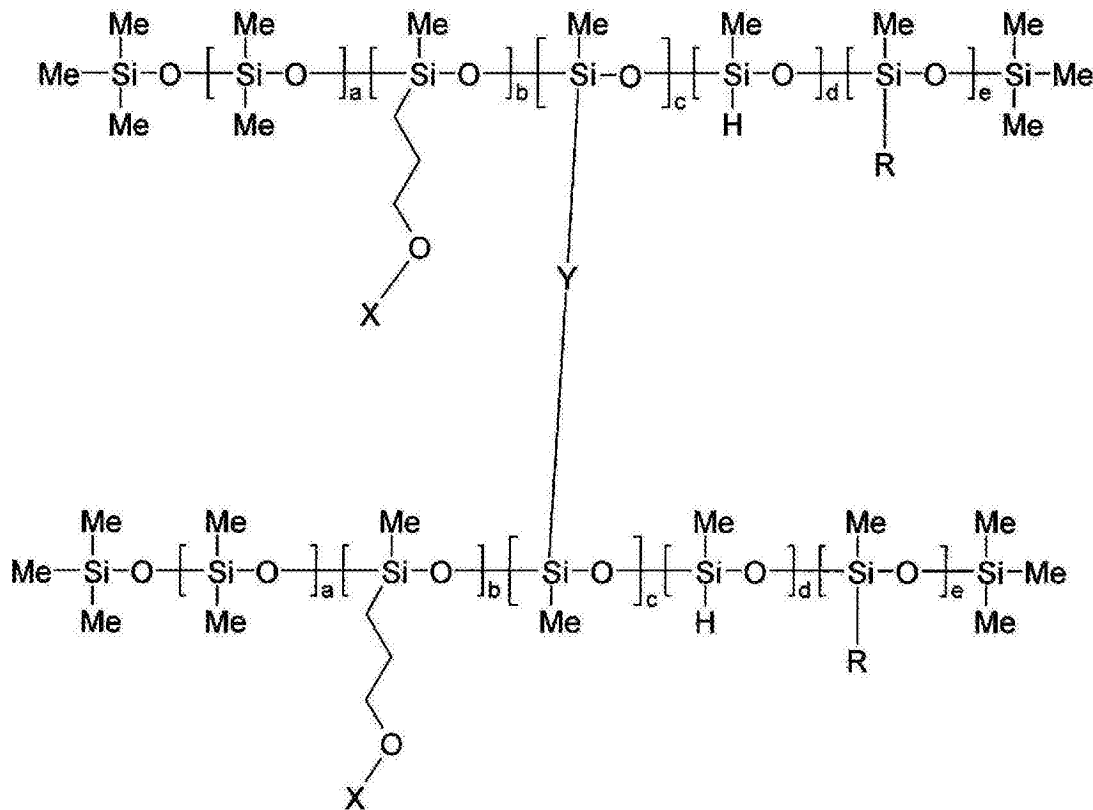
组合物的低异味化处理。

[0268] 上述组合物经过酸处理工序会部分出现颗粒凝集现象,因此,从反应器中取出后要再次放入高剪切混合器中,实施 30 分钟的剪切及粉碎处理,从而获得含有本发明相关的双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体、触摸时完全没有异物感、光滑且均质的糊状组合物。(弹性体浓度 18%)。

[0269] 实施例 1 中所获得的有机聚硅氧烷弹性体的平均结构式(模式图)如下所示。简便起见,此处省略了相当于 D^{OR} 的结构。

[0270] 化学式 19

[0271]



[0272] (式中, Me= 甲基、R= $-C_{16}H_{33}$ 、Y= $-C_6H_{12}-$ 、X= $(C_3H_6O_2)_2H$ 、a=43. 2、b=1. 6、c+d=3. 1、e=3. 2)

[0273] [实施例 2] < 有机硅化合物 No. 2 的制造 >

[0274] 在反应器中放入平均组成式 : $MD_{43.4}D^{H}_{7.4}M$ 所表示的甲基氢聚硅氧烷 78. 8g、双甘油单烯丙基醚 21. 5g、IPA60g、天然微生物 E0. 03g、5% 醋酸钠的甲醇溶液 0. 20g, 在氮气流通下一边搅拌一边加温至 40℃。添加 1wt% 氯铂酸的 IPA 溶液 0. 20ml, 加温至 60 ~ 70℃, 进行 4 小时的反应。取少量反应液, 根据碱分解气体产生法计算反应率, 结果发现生成了 $MD_{43.4}D^{R^{*21}}_{4.66}D^H_{2.74}M$ 所表示的改性有机硅中间体。此处, R^{*21} 如下所述。 $R^{*21} = -C_3H_6O-X$ (X= 双甘油部分)

[0275] 接着, 投入稀释剂兼交联反应溶剂辛甲基聚硅氧烷 99g, 与反应液混合后减压, 蒸馏去除 IPA。此时反应混合物的温度为 50 ~ 60℃。

[0276] 恢复压力, 暂时冷却至 50℃, 向其中追加 1, 5- 己二烯 2. 78g、上述铂催化剂 0. 15ml, 在 40 ~ 50℃ 下进行加热搅拌后发现, 在追加催化剂 50 分钟后发生凝胶化。另外交联反应的 Vi/H 摩尔比为 1. 22。

[0277] 继而,加温至 50 ~ 60℃,再继续进行 2 小时的老化反应,完成本发明相关的双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的制造(包含本发明相关的双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体与辛甲基聚硅氧烷的组合物 199g、弹性体浓度 =50% 的制造)。

[0278] 接着,从反应器中取出上述组合物,和辛甲基聚硅氧烷 200g 一同放入高剪切混合器中,实施 30 分钟的剪切及粉碎处理,获得触摸时没有异物感的组合物(油包凝胶颗粒混合物)。

[0279] 将上述组合物 390g 放入反应器中,向其中添加硫酸氢钠一水合物 0.02g、纯化水 1.5g、IPA40g,在 70 ~ 80℃ 下进行 1 小时的搅拌混合处理,然后减压,蒸馏去除低沸点成分(第一次酸处理)。再次添加纯化水 1.7g 和 IPA40g 进行同样的处理后,减压,蒸馏去除低沸点成分(第二次酸处理)。再一次重复相同的操作(第三次酸处理)后,添加 0.26% 碳酸氢钠水 10g 混合,进行中和。接着,在 70 ~ 100℃、减压下加热,蒸馏去除低沸点成分,从而完成本发明相关的双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体及 / 或包含其的油包凝胶颗粒组合物的低异味化处理。

[0280] 上述组合物经过酸处理工序会部分出现颗粒凝集现象,因此,从反应器中取出后要再次放入高剪切混合器中,实施 30 分钟的剪切及粉碎处理,从而获得含有本发明相关的双甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体、触摸时没有异物感、光滑的组合物(油包凝胶颗粒混合物)。(弹性体浓度 25%)。

[0281] [实施例 3] < 有机硅化合物 No. 3 的制造 >

[0282] 在反应器中放入平均组成式 : $MD_{42.9}D_{9.8}^H M$ 所表示的甲基氢聚硅氧烷 74.3g、十六碳烯(α 烯烃纯度 91.7%) 12.8g,在氮气流通下一边搅拌一边于 24℃ 下添加铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物的六甲基二硅氧烷溶液(Pt 浓度 0.45wt%)0.05ml,然后加热、升温至 44℃。之后,加温至 50 ~ 60℃,进行 1.5 小时的反应。取少量反应液,根据碱分解气体产生法计算反应率,结果发现生成了 $MD_{42.9}D_{3.0}^{R^{*11}}D_{6.61}^H D_{0.19}^{OR} M$ 所表示的改性有机硅中间体。然后,向反应混合物中添加由甘油单烯丙基醚 10.0g、天然维生素 E0.02g、异丙醇(IPA) 30g 所组成的溶液,再添加上述铂催化剂 0.10ml,在 50 ~ 60℃ 下进行 2 小时的反应,之后用相同的方法确认反应率,结果发现生成了平均组成式 $MD_{42.9}D_{3.0}^{R^{*11}}D_{3.6}^{R^{*22}}D_{3.01}^H D_{0.1}^{OR} M$ 所表示的改性有机硅中间体。此处, R^{*11} 及 R^{*22} 如下所述。此外, D^{OR} 是 D^H 与醇羟基或水分通过脱氢反应所生成的结构单元,是包含 Si-O-C 键或 Si-O-H 键的 Me(OR)SiO 基。

[0283] $R^{*11} = -C_{16}H_{33}$

[0284] $R^{*22} = -C_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$

[0285] 接着,投入稀释剂兼交联反应溶剂辛甲基聚硅氧烷 99g,与反应液混合后减压,蒸馏去除 IPA。此时反应混合物的温度为 50 ~ 60℃。

[0286] 恢复压力,暂时冷却至 50℃,向其中追加 1,5- 己二烯 2.79g、上述铂催化剂 0.15ml,在 40 ~ 50℃ 下进行加热搅拌后发现,在追加催化剂 2 小时后发生凝胶化。另外交联反应的 Vi/H 摩尔比为 1.20。

[0287] 之后,加温至 50 ~ 60℃,再继续进行 2.5 小时的老化反应,完成本发明相关的单甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的制造(包含本发明相关的单甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体与辛甲基聚硅氧烷的组合物 199g、弹性体浓度 =50% 的制造)。

[0288] 接着,从反应器中取出上述组合物,和辛甲基聚硅氧烷 200g 一同放入高剪切混合

器中,实施 30 分钟的剪切及粉碎处理,获得触摸时完全没有异物感的均质糊状组合物。(弹性体浓度 25%)

[0289] 另外,上述实施例 1 ~ 3 中所使用的辛甲基聚硅氧烷是东丽道康宁公司生产的商品名称 FZ-3196。

[0290] [比较例 1] <有机硅化合物 No. RE-1 的制造>

[0291] 在反应器中放入平均组成式: $\text{MD}_{40}\text{D}_{15}^{\text{H}}\text{M}$ 所表示的甲基氢聚硅氧烷 125.3g、1-十二碳烯 13.7g (相当于 1-十二碳烯的总装料量的 1/4),在氮气流通下一边搅拌一边升温至 50℃,添加氯铂酸的乙醇溶液(Pt 浓度 3wt%)0.10g。通过反应热量,温度上升至 85℃,其后确认温度自然下降后,第二次添加 1-十二碳烯 13.7g,进行反应。再用相同的方法第三次、第四次添加 1-十二碳烯,进行反应。之后,在 90 ~ 100℃ 下进行 1 小时的反应后,取少量反应液,根据碱分解气体产生法确认反应率达到目标。接着,减压下加热,去除未反应的十二碳烯等低沸点成分。

[0292] 继而,在反应混合物中添加平均组成式: $^{\text{Vi}}\text{MD}_6\text{M}$ 所表示的乙烯基甲基聚硅氧烷 28.9g、上述铂催化剂 0.10g,在 90 ~ 100℃ 下进行 2 小时的反应,之后根据相同的方法确认反应率达到目标。计算反应率,结果发现生成了平均组成式: $\text{MD}_{40}\text{D}^{\text{R}^{*41}}_{1.5}\text{D}^{\text{R}^{*12}}_{10}\text{D}^{\text{H}}_{3.5}\text{M}$ 所表示的改性有机硅中间体。此处, R^{*12} 及 R^{*41} 与上述相同。

[0293] 向其中添加平均组成式: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 所表示的双烯丙基三甘油(或三甘油二烯丙基醚) 20.9g、天然维生素 E 0.025g、甲苯 138g、上述铂催化剂 0.10g,在 80℃ 下进行 2 小时的反应后,生成弹性体,反应混合物变化为具有半透明感的柔软年糕状或果酱状。此处,交联时的 Vi/H 摩尔比为 1.2。为了进行交联,在该状态下再继续进行 2 小时的反应,结果发现硬度增加,变为有干燥感的崩解性润滑脂状。继而,减压下加热,去除甲苯。

[0294] 然后,添加 2% 枸橼酸水溶液 25.3g,在 80℃ 下进行 2 小时的处理,然后添加 2% 碳酸氢钠水,进行 1 小时的中和处理。减压下加热,蒸馏去除低沸点成分,从而获得由三甘油基团 /C12 烷基 / 具有线性聚硅氧烷结构的基团改性的有机聚硅氧烷弹性体。之后,将上述弹性体移至霍巴特搅拌器(Hobart mixer)中,实施 3 小时的混炼粉碎处理,获得均质化的白色润滑脂状组合物。然后,用 3 小时缓慢地投入稀释剂异十二烷 680g,同时进行混炼,获得半透明~白色柔软的糊状组合物(弹性体浓度 25%)。

[0295] [实施例 4 ~ 13、比较例 2 ~ 5]

[0296] 使用实施例 1 ~ 3、比较例 1 中所获得的组合物,按照以下步骤配制表 1 ~ 表 3 所示组成的油包水型乳液组合物,测定粘度。再根据以下的评价标准,评价静态稳定性(外观和形态)、应力稳定性、乳化颗粒直径的细小度和稳定性、感官性(触感、使用感受)。结果合并显示于表 2 ~ 表 4 中。另外,表中,份表示重量(质量)份。

[0297] [油包水型乳液组合物的配制方法]

[0298] 1. 在 200ml 容器中放入油剂及作为表面活性剂(乳化剂)的糊状组合物或油包粉体混合物。

[0299] 2. 进行搅拌,使相关组合物均匀地分散于油剂中(油相或油包粉体分散相 A)。

[0300] 3. 在另一个容器中放入食盐和离子交换水,用抹刀进行混合,使之溶解。再混合 1,3-丁二醇,使之溶解(水相 B)。

[0301] 4. 将均质分散机的锯齿浸于油相 A 中,固定容器后,一边以 1000rpm 进行搅拌一边用约 45 秒将水相 B 大致匀速地注入到油相 A 中。

[0302] 5. 将均质分散机的转速提升至 3500rpm,继续搅拌 2 分钟,使整体变得均质。

[0303] 6. 停止搅拌,用刮刀将附着于容器内壁上的油分等刮下,与所生成的乳液混合。

[0304] 7. 使均质分散机以 3500rpm 的转速搅拌 3 分钟,使整体变得均质。

[0305] [乳液的粘度及性状]

[0306] 1. 对通过上述方法获得的油包水型乳液组合物的性状及流动性进行记录。

[0307] 2. 在 25℃ 的条件下,用 E 型粘度计测定相关乳液组合物的粘度。此时,将粘度计的锥形转子转速设定为 0.5rpm 实施测定。

[0308] [乳液的静态稳定性:外观和形态]

[0309] 在配制各油包水型乳液组合物的当天、以及于 50℃ 下静置该乳液混合物(称取 28g 放入 35ml 玻璃瓶中加盖密封)一个月后,观察外观和形态,按以下标准进行评价。

[0310] ◎ :经过一段时间后整体仍为均匀、有哑光感的乳霜~凝胶状形态。

[0311] ○ :经过一段时间后基本上大部分仍为均匀、有哑光感的乳霜~凝胶状形态。可能会有少量析出物。

[0312] △ :经过一段时间后,油相或水相从乳化物中发生若干分离。

[0313] × :初期开始就无法进行乳化,发生相分离。

[0314] [乳液的应力稳定性]

[0315] ◎ :用手指取乳霜涂抹于手背时,稍稍用力于皮肤上按压乳霜,并用手指涂抹开来,完全没有产生水滴。

[0316] △ :用手指取乳霜放于手背上,没有产生水滴,但用手指将乳霜涂抹开来后,产生少量水滴。

[0317] × :用手指取乳霜时乳霜被破坏,产生水滴。涂抹于手背上,用手指非常轻柔地涂抹开来,结果一瞬间就出现了大的水滴(乳液立即被破坏)。

[0318] [乳化颗粒直径的测定和稳定性评价]

[0319] 在配制各油包水型乳液组合物的第二天、以及于 50℃ 下静置该乳液混合物(称取上述混合物 28g 放入 35ml 玻璃瓶中加盖密封)一个月后,利用光学显微镜进行观察(1000 倍)并拍摄照片,目测计算粒径的分布范围。借此,评价初期及经过一段时间后乳化颗粒直径的稳定性。另外,乳化颗粒直径越细小,乳化效率越好,从这一观点可以断定其性能优越。颗粒并聚的情况已记载于表中。

[0320] ◎ :乳化颗粒直径细小,其变化也很小。

[0321] ○ :乳化颗粒直径稍大,但其变化较小。

[0322] △ :部分出现了颗粒聚并,乳化颗粒直径增大,但颗粒尺寸整体而言并不大,乳化系统得以维持。

[0323] × :大量颗粒发生聚并,乳化系统正在遭到破坏。或者,一开始就出现了严重的聚并。

[0324] [感官评价(触感及使用感受)]

[0325] 将各油包水型乳液混合物用作化妆品时,评价涂抹初期~涂抹中、涂抹后半段的使用触感及干燥后的用后肤感。但是,感官评价仅针对使用 2cs、三辛酸甘油酯作为油剂的

配方实施,在油剂通用的样品间进行比较评价。具体而言,

[0326] 1. 用手指取油包水型乳液组合物 0.10g,在手背上涂抹开来。

[0327] 2. 此时,针对涂抹初期~涂抹中、涂抹后半段、干燥后,水的触感和弹性体特有的有一定厚度的天鹅绒般光滑度、粉末感以及保湿感、干燥时黏糊感的多少等,按以下标准进行评价。

[0328] [触感:涂抹初期~涂抹中]

[0329] ◎:拥有非常水润的触感和有一定厚度的特有光滑度,并且能够轻盈、快速地延展开来,难以想象是包含弹性体的乳化物。

[0330] ○:具有如水般触感,且能够维持这种触感和有一定厚度的特有光滑度。油水平衡性及保湿感良好。

[0331] △:初期具有非常水润的触感,但也有粘滑的光滑感。或者,水的触感较少,更偏油性的触感,能够维持有一定厚度的特有光滑度。

[0332] ×:光滑但不太能感觉到厚度,油腻感也较强。

[0333] “触感:涂抹后半段”

[0334] ◎:柔软的粉滑感优越,或者天鹅绒特有的有一定厚度的光滑度优越。

[0335] ○:残留有特有的有一定厚度的光滑度,有润滑、素雅、高贵的触感。

[0336] △:一般的乳霜触感,有少许黏糊感。

[0337] ×:延展性、光滑度较差,涩阻感较大。并且黏糊感也稍大。

[0338] “用后肤感:干燥后”

[0339] ◎:能够维持柔软的粉滑感或天鹅绒特有的有一定厚度的光滑度,并且完全没有黏糊感。表面的轻盈光滑感也非常优越。

[0340] ○:能够维持柔软的粉滑感或天鹅绒特有的有一定厚度的光滑度,但也有极少许黏糊感。

[0341] △:残留有少许柔软的粉滑感或天鹅绒特有的有一定厚度的光滑度,但有少许黏糊感或皮膜感。

[0342] ×:黏糊感强,并且基本没有光滑感。

[0343] 表 2:油包水型乳液组合物的配方及评价结果(实施例 4~7、比较例 2~3)

[0344]

原料名称	实施例				比较例	
	4	5	6	7	2	3
实施例 1 的糊状组合物 (弹性体浓度 18%)	11.1	11.1	—	—	—	—
实施例 3 的糊状组合物 (弹性体浓度 25%)	—	—	8	8	—	—
比较例 1 的糊状组合物 (弹性体浓度 25%)	—	—	—	—	8	8
二甲基聚硅氧烷 (2cst)	13.9	—	17	—	17	—

[0345]

三辛酸甘油酯	—	13.9	—	17	—	17
氯化钠	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
纯化水	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5
1,3-丁二醇	6	6	6	6	6	6
乳化剂浓度 (%)	2	2	2	2	2	2
乳液的性状	乳霜~凝胶状				乳霜~凝胶状	
乳液的流动性	无				无	
乳液粘度[mPas]	25,800	153,000	27,500	250,000	107,000	233,000
乳液的静态稳定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
乳液的应力稳定性	◎	◎	◎	◎	×	×
初期粒径的分布 (μm)	2-7	1-3.2	2-6	0.5-2.5	3-13 聚并	3-30 聚并
经过一段时间后的粒径分布 (μm)	2-7	1-3.4	2-6	0.5-2.8	3-20 聚并	3-40 聚并
乳化效率、颗粒的稳定性	○	◎	○	◎	×	×
触感: 涂抹初期~涂抹中	○	○	△	△	△	△
触感: 涂抹后半段	○	○	△	△	×	×
用后肤感: 干燥后	○	○	△	△	×	×

[0346] 表 3:油包水型乳液组合物的配方及评价结果(实施例 8~11、比较例 4~5)

[0347]

原料名称	实施例				比较例	
	8	9	10	11	4	5
实施例 1 的糊状组合物 (弹性体浓度 18%)	11.1	11.1	—	—	—	—
实施例 3 的糊状组合物 (弹性体浓度 25%)	—	—	8	8	—	—
比较例 1 的糊状组合物 (弹性体浓度 25%)	—	—	—	—	8	8
辛甲基聚硅氧烷	13.9	—	17	—	17	—
矿物油	—	13.9	—	17	—	17
氯化钠	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
纯化水	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5	68.5
1,3-丁二醇	6	6	6	6	6	6
乳化剂浓度 (%)	2	2	2	2	2	2
乳液的性状	乳霜~凝胶状				分离	乳霜~凝 胶状
乳液的流动性	无				无	
乳液粘度[mPas]	25,500	33,800	27,500	44,800	×	155,000
乳液的静态稳定性	◎	◎	◎	◎	×	◎
乳液的应力稳定性	◎	◎	◎	◎	×	×
初期粒径的分布 (μm)	2-6	2-6	2-6	2-7	×	4-40 聚并
经过一段时间后的粒径分 布 (μm)	2-6	2-6	2-7	2-8	×	5-40 聚并
乳化效率、颗粒的稳定性	○	○	○~△	○~△	×	×

[0348] 表 4:油包水型乳液组合物的配方及评价结果(实施例 12 ~ 13)

原料名称	实施例	
	12	13
实施例 2 的油包粉体混合物 (弹性体浓度 25%)	8	8
二甲基聚硅氧烷 (2cst)	17	—
辛甲基聚硅氧烷	—	17

[0349]

	氯化钠	0.5	0.5
	纯化水	68.5	68.5
	1,3-丁二醇	6	6
	乳化剂浓度 (%)	2	2
	乳液的性状	乳液~乳霜状	
	乳液的流动性	良好	
[0350]	乳液粘度[mPas]	9,800	7,300
	乳液的静态稳定性	△	△
	乳液的应力稳定性	◎	◎
	初期粒径的分布 (μm)	2-7	2-8
	触感: 涂抹初期~涂抹中	◎	◎
	触感: 涂抹后半段	◎	◎
	用后肤感: 干燥后	◎	◎

[0351] 实施例 2 的组合物为经粉碎的凝胶颗粒或凝胶粉体存在于油中的非均质性状,并非像实施例 1 及实施例 3 的组合物那样的均质糊状。因此,实施例 12 及实施例 13 表明其可以作为有用的乳化剂发挥功能,即在油包水型的剂型中,无需对这种形态的油包粉体混合物或这种性状的亲水性有机硅弹性体施加太大的剪切力,只要在一般的乳化条件下就可以形成粒径相对较小的乳滴;过去都没有确认有这种表现的乳化性弹性体及糊状物,这是本发明所发现的技术效果之一。

[0352] 根据以往的知识,乳化性的有机硅弹性体会通过有机硅弹性体的三维网络使作为外相的油剂溶胀,使油相失去流动性,保证乳化系统的静态稳定性,因此乳化物通常不具有流动性。而实施例 12 及实施例 13 的乳化物具有如下特征,即虽然油相中包含弹性体,放入容器中倾斜时仍容易流动。再者,虽然具有流动这一对稳定性不利的性状,但乳化物相对于应力的稳定性非常优越,其使用触感尤为突出。

[0353] 实施例 2 的组合物虽然此次试验的简单配方在 50℃ 静态稳定性方面劣于其他实施例,但在实际的化妆品、外用制剂的配方组合中,却具有充分的实用性。具体地说,通常具有流动性的 W/O 乳化物如果不将粘度设计成 25℃ 下 15,000mPas 以上,在热稳定性方面发生问题的情况会很多,作为其对策,可以同时使用可以调节水相 / 油相比或提高乳化物粘度的第二乳化剂,或者与适量的油相的增稠·胶凝剂一起使用。从发挥流动性的观点出发,作为一例,可以同时使用具有长链烷基的双甘油改性有机硅等非弹性体型 PEG-FREE 亲水性有机硅作为第二乳化剂,从而改善使用实施例 2 的组合物时的乳化配方的热稳定性,且优选此方法。

[0354] 实施例 1、实施例 3 的组合物被评价的所有项目都高于比较例 1 的组合物性能,尤其是实施例 1 的组合物效果无可挑剔。

[0355] 根据以上内容可以明确,本发明的不具有作为亲水性基团的、氧化烯单元重复次数的平均值在 2 以上的氧化烯结构的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体,虽然完全不含

有聚醚基,但在含水的油包水型乳液剂型中可与硅油及各种有机油发挥亲和性,形成对众多种类的油剂均有优越稳定性的乳化物。从比较例 2 ~ 5 的结果可以知晓,这样的效果是背景技术中的聚甘油改性有机硅弹性体(比较例 1 的组合物)完全无法实现的。

[0356] 再者,包含本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的油包水型乳液涂抹于皮肤时,有水的触感,保湿感优越,同时还能保持适度的油分。因此,如果将其用作外用制剂或化妆品,可以抑制水分经表皮流失,从而有望保护皮肤,给皮肤赋予营养。除此之外,在包含本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体的油包水型乳液中,确认弹性体所特有的柔软、有一定厚度的稍粉感这种初期使用感受不仅存在于涂抹初期,令人惊艳的是在涂抹后半段、甚至干燥后仍能持续。这种性能是以往的亲水性有机硅弹性体无法实现的,这也是本发明的另一个特点,比较实施例 4 ~ 5 和比较例 2 ~ 3,就能明显看出区别。

[0357] 然而,本发明最大的、超出预想的显著技术效果在于:本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体既是亲水性高分子,又是表面活性剂,还是乳化剂,能够发挥上述物质的所有优秀效果,同时在涂抹乳化物后到干燥期间、甚至干燥后,基本都不会产生黏糊感,性能超出想象。在过去,改善乳化性能等会导致触感方面变差,通常这类特性之间会存在此消彼长(Trade-off)关系,这些都是本行业普通技术人员的技术常识,是一般性认识。然而,本发明相关的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体一并消除了相关的此消彼长关系,发挥良好的性能,远远超出了本行业普通技术人员的预想。

[0358] 本发明的油包水型乳液组合物在其性状为不会流动的乳霜~凝胶状时,仍为柔软的触感,其实测粘度的数值明显低于由呈现相同性状的比较品所获得的油包水型乳液组合物,这一事实反映了本发明品的特点,即黏糊感少。除此之外,本发明品的乳液及其乳化颗粒的优越稳定性颠覆了人们以往对聚甘油改性有机硅弹性体的一般性认识及技术常识,效果显著,使用本发明品不仅能够大幅提高外用制剂配方的自由度及配方设计时的便利性,还能提高化妆品或外用制剂的实际性能、效果。因此,确认本发明对社会发展的贡献极大,能够提供本行业普通技术人员无法预想的有益且优秀的技术利益。

[0359] 如上所述,本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体作为胶凝剂、结构剂、增稠剂、粘度调整剂、触感改良剂、保湿剂、掩蔽剂(遮敏剂)、表面活性剂、乳化剂、皮膜剂或粉体分散稳定剂等极为有用,其性能超越以往的技术。本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体是如下这种材料:虽然在其结构中没有聚醚基,但可以作为油包水型乳液用乳化剂单独发挥作用,并且能够持续地赋予弹性体特有的优越性能及使用感受。

[0360] 因此,本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体无需与其他具有 PEG 结构的亲水性有机硅乳化剂等非离子性表面活性剂一同使用,也可以配制出具有充分稳定性的油包水型乳液化妆品等,因此可以将化妆品或外用制剂的配方整体改变为 PEG-FREE 配方(=不含有具有聚氧乙烯(PEG)结构的化合物的配方)。也就是说,通过使用本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体,化妆品业界可以贴合面向最终消费者的商品构成整体改良为 PEG-FREE 配方这一世界性的趋势,实施环境适应性高的经营战略。

[0361] 也就是说,本发明的甘油衍生物改性有机聚硅氧烷弹性体不仅能够遥遥领先比较例所使用的现有的聚甘油改性有机硅弹性体,用于许多方面,还极大地提高了外用制剂或化妆品整体的价值。

[0362] 以下,针对本发明相关的化妆品及外用制剂,列出配方例进行说明,但本发明相关

的化妆品或外用制剂并不仅限于这些配方例中所记载的种类、组成。另外,在配方例中,显示商品编号的原料全部是东丽道康宁株式会社在市场上销售的产品名称。

[0363] 本发明相关的化妆品及外用制剂在以与本申请同天提出申请的专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的日本专利申请(涉及糖醇改性有机硅弹性体的发明)的各配方例中,将“实施例○的糊状组合物”置换为上述本发明相关的糊状组合物就可以使用。再者,本发明相关的有机聚硅氧烷弹性体可以用于下表所示的具体化妆品配方 1 ~ 47 中。

[0364] 表 5

[0365]

[配方例 1]W/O 粉底霜	[配方例 25] 走珠式无水止汗剂
[配方例 2]W/O 粉底液	[配方例 26] 非水止汗香体膏组合物
[配方例 3]W/O 型粉饼	[配方例 27]W/O 固体止汗膏组合物
[配方例 4]O/W/O 粉底液	[配方例 28]W/O 乳液型止汗霜组合物
[配方例 5]W/O 隔离霜	[配方例 29] 油包水型乳液透明止汗剂组合物
[配方例 6] 口红	[配方例 30] 非水棒状止汗剂组合物
[配方例 7] 干粉	[配方例 31] 护发素
[配方例 8]W/O 型粉饼	[配方例 32] 洗发水
[配方例 9] 眼影	[配方例 33] 发乳(套装)
[配方例 10]W/O 型防晒霜	[配方例 34] 洗发水
[配方例 11]W/O 型防晒乳	[配方例 35] 护发素
[配方例 12]O/W 型防晒霜	[配方例 36] 冲洗型护发素
[配方例 13]W/O/W 型乳霜	[配方例 37] 免洗型护发素
[配方例 14]O/W/O 型乳液	[配方例 38] 头发喷雾
[配方例 15] 护肤乳	[配方例 39] 头发定型泡沫
[配方例 16] 护肤霜	[配方例 40] 发胶
[配方例 17] 粉底	[配方例 41] 发蜡
[配方例 18]O/W 型防晒剂	[配方例 42] 发乳

[配方例 19] 粉状眼影	[配方例 43] 发露
[配方例 20] 口红	[配方例 44] 发油
[配方例 21] 睫毛膏	[配方例 45] 氧化型染发剂
[配方例 22] O/W 乳霜	[配方例 46] 染发剂
[配方例 23] O/W 乳霜	[配方例 47] 烫发剂
[配方例 24] 棒状止汗剂	

[0366] 另外,这些配方例的具体内容在与本申请同天、由本申请人在日本提出的对应本申请的专利申请(以专利申请 2011-121097 号为根据主张优先权的日本专利申请)以及作为其主张优先权基础的日本专利申请(专利申请 2011-121097 号)中有详细且完整的公示,这些内容以引用方式并入本文。