



(10) 申请公布号 CN 118317995 A

(43) 申请公布日 2024.07.09

(21) 申请号 202280078814.X

(22) 申请日 2022.12.23

(30) 优先权数据

2021-210862 2021.12.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047559 2022.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120689 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 谈立易 杉浦常仁 脇田万里

谷口裕子 神崎康枝

(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.

C08G 77/20 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/89 (2006.01)

A61K 8/895 (2006.01)

A61Q 1/12 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

C08F 299/08 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

乙烯基改性有机聚硅氧烷、以其为原料的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物

(57) 摘要

本发明提供了一种乙烯基改性有机聚硅氧烷及其制造方法,该乙烯基改性有机聚硅氧烷作为特别是用于生物降解性聚合物或共聚物的自由基聚合反应原料是有用的。进一步地,本发明提供了一种将该乙烯基改性有机聚硅氧烷作为至少一部分起始原料的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物、其用途以及制造方法。在分子内具有两个以上与硅原子键合的、由 $-R^1-C(=O)-O-CH=CHR^2$ (式中, R^1 为碳原子数4~20的二价有机基团, R^2 为氢原子或甲基)所示的乙烯基改性基团(R^{Ac}),且具有聚有机硅氧烷结构的乙烯基改性有机聚硅氧烷、以其为原料的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物(特别是有机硅弹性体粒子)以及这些的使用。

1. 一种乙烯基改性有机聚硅氧烷,所述乙烯基改性有机聚硅氧烷在分子内具有两个以上与硅原子键合的、由 $-R^1-C(=O)-O-CH=CHR^2$

(式中, R^1 为碳原子数4~20的二价有机基团, R^2 为氢原子或甲基)

所示的乙烯基改性基团(R^{Ac}),且具有

由 $-(R^3_2SiO)_n-$

(式中, R^3 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。

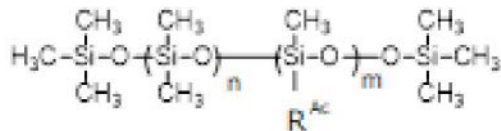
2. 根据权利要求1所述的乙烯基改性有机聚硅氧烷,其中,

在与硅原子键合的乙烯基改性基团(R^{Ac})中, R^1 是碳原子数4~20的亚烷基,在分子内具有三个以上与硅原子键合的乙烯基改性基团(R^{Ac})。

3. 根据权利要求1或2所述的乙烯基改性有机聚硅氧烷,其中,

由下述结构式:

[化学式1]



(式中, n 为1~1000的范围的数, m 为3~100的范围的数, R^{Ac} 为所述与硅原子键合的乙烯基改性基团)

所示。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的乙烯基改性有机聚硅氧烷的制造方法,所述制造方法具有如下工序:

使分子内具有两个以上与硅原子键合的、由 $-R^1-C(=O)-OH$ (式中, R^1 为碳原子数4~20的二价有机基团)所示的羧酸改性基团,且具有

由 $-(R^3_2SiO)_n-$

(式中, R^3 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的羧酸改性有机聚硅氧烷,通过羧酸乙烯酯化合物在存在钨金属催化剂的情况下进行反式乙烯化反应。

5. 一种自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物,所述自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物在起始原料的至少一部分中包含权利要求1~3中任一项所述的乙烯基改性有机聚硅氧烷。

6. 一种凝胶状或粒子状材料,所述凝胶状或粒子状材料包含权利要求5所述的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物。

7. 一种有机硅弹性体粒子,所述有机硅弹性体粒子在起始原料的至少一部分中包含权利要求1~3中任一项所述的乙烯基改性有机聚硅氧烷。

8. 根据权利要求7所述的有机硅弹性体粒子,其中,

是在水中对交联反应性有机硅乳化粒子进行交联反应而成的,所述交联反应性有机硅乳化粒子是对通过自由基聚合反应的交联反应性有机硅组合物在水中进行乳化而成的,并

且至少包含：(A) 权利要求1~3中任一项所述的乙烯基改性有机聚硅氧烷；

(B) 一种或两种以上的自由基聚合性单体；以及

(C) 自由基引发剂。

9. 根据权利要求7所述的有机硅弹性体粒子,其特征在於,

所述(B)成分包含选自乙酸乙烯酯以及(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物的一种以上的自由基聚合性单体,并且具备生物降解性。

10. 一种化妆原料,所述化妆原料包含权利要求5所述的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物。

11. 一种化妆品组合物,所述化妆品组合物包含权利要求5所述的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物。

12. 一种有机树脂添加剂,所述有机树脂添加剂包含权利要求5所述的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物。

13. 一种有机树脂,所述有机树脂包含权利要求5所述的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物。

乙烯基改性有机聚硅氧烷、以其为原料的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙烯基改性有机聚硅氧烷以及通过羧酸改性基团的乙酸乙烯酯赋予反式烯化特征的制造方法,该乙烯基改性有机聚硅氧烷在分子内具有多个与特定硅原子键合的乙烯基改性基团(通过一定链长的间隔基具有乙烯氧基羰基结构的官能团),作为自由基聚合反应原料是有用的。本发明还涉及一种以该乙烯基改性有机聚硅氧烷为原料的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物(特别是包含有机硅弹性体粒子)及其用途、制造方法和使用。

背景技术

[0002] 分子内包含一个乙烯氧基羰基的有机硅化合物是公知的,由于该乙烯氧基羰基为自由基聚合性的,因此已知通过均聚或共聚反应作为聚合物原料使用(例如,专利文献1和非专利文献1)。然而,这些文献中虽然公开了所谓的单体原料,但没有具体公开在分子内通过特定链长的间隔基具有多个乙烯氧基羰基且包含有机聚硅氧烷结构的化合物。

[0003] 另一方面,近年来,包含所谓的塑料微粒问题在内,至少在短时间内不分解地持续存在于自然界中的聚合物材料或共聚物材料在工业上开始忌避,担心具有通过碳原子数3以下的短间隔基与硅原子键合的乙烯氧基羰基等自由基聚合性官能团的单体材料进行自由基聚合而成的聚合物、共聚物、包含其的凝胶或粒子等至少在短时间内不会分解。因此,为了降低对地球环境的风险,强烈需要其聚合反应物具备生物降解性、且工业上可容易制造的反应性原料。

[0004] 另一方面,本案申请人着眼于以往的有机硅弹性体粒子中内在的生物降解性的问题,如专利文献2所述,提出了一种有机硅弹性体粒子,该有机硅弹性体粒子以具有至少三个含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷作为主剂,具有通过具有乙酸乙烯酯的自由基聚合而形成的部分结构的二价有机基团交联的结构。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。

[0005] 然而,包含含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的有机聚硅氧烷作为生物降解性聚合物或共聚物中的自由基聚合性原料,在其工业生产性和结构的最优化方面仍留有改善的余地。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平01-316388号公报

[0009] 专利文献2:国际专利申请PCT/JP2021/46142

[0010] 非专利文献

[0011] 非特许文献1:Ego Proizvodnykh (1968), 291-4. Language: Russian, Database:

CAPLUS

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 本发明是为了解决上述课题而完成的,提供了一种乙烯基改性有机聚硅氧烷及其制造方法,该乙烯基改性有机聚硅氧烷作为特别是用于生物降解性聚合物或共聚物的自由基聚合反应原料是有用的。进一步地,本发明提供了一种将该乙烯基改性有机聚硅氧烷作为至少一部分起始原料的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物、其用途以及制造方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 为了解决上述课题,本发明人等进行了深入研究,结果发现上述课题能够通过乙烯基改性有机聚硅氧烷来解决,该乙烯基改性有机聚硅氧烷在分子内具有两个以上与硅原子键合的、由 $-R^1-C(=O)-O-CH=CHR^2$

[0016] (式中, R^1 为碳原子数4~20的二价有机基团, R^2 为氢原子或甲基)

[0017] 所示的乙烯基改性基团(R^{Ac}),且具有

[0018] 由 $-(R^3_2SiO)_n-$

[0019] (式中, R^3 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)

[0020] 所示的聚有机硅氧烷结构,从而完成了本发明。

[0021] 同样地,本发明人等发现上述问题能够通过乙烯基改性有机聚硅氧烷的制造方法来解决,该制造方法包括在存在钨金属催化剂的情况下,使特定的羧酸改性有机聚硅氧烷通过羧酸乙烯酯化合物进行反式乙烯化反应的工序,从而完成了本发明。

[0022] 另外,本发明人等发现上述问题能够通过起始原料的至少一部分中包含所述乙烯基改性有机聚硅氧烷的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物、特别是有机硅弹性体粒子来解决,从而完成了本发明。进一步地,本发明人等发现通过包含这些自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物的化妆品原料、有机树脂添加剂、化妆品或有机树脂,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0023] 发明的效果

[0024] 本发明提供了一种乙烯基改性有机聚硅氧烷及其制造方法,该乙烯基改性有机聚硅氧烷作为特别是用于生物降解性聚合物或共聚物的自由基聚合反应原料是有用的。进一步地,本发明提供了一种将该乙烯基改性有机聚硅氧烷作为至少一部分起始原料的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物、其用途以及制造方法。

具体实施方式

[0025] [乙烯基改性有机聚硅氧烷]

[0026] 本发明所涉及的乙烯基改性有机聚硅氧烷在分子内具有两个以上与硅原子键合的、由 $-R^1-C(=O)-O-CH=CHR^2$

[0027] 所示的乙烯基改性基团(R^{Ac}),且具有

[0028] 由 $-(R^3_2SiO)_n-$

[0029] 所示的聚有机硅氧烷结构。

[0030] 式中的乙烯基改性基团 (R^{Ac}) 是甲基丙烯酰氧基羰基或乙烯氧基羰基通过作为具有一定链长的间隔基的 R^1 与硅原子键合的官能团, 本发明所涉及所涉及的乙烯基改性有机聚硅氧烷在分子内具有两个以上、优选 2 ~ 20 个、更优选 2 ~ 15 个乙烯基改性基团 (R^{Ac})。需要说明的是, 乙烯基改性基团 (R^{Ac}) 的键合部位既可以是有机聚硅氧烷的侧链也可以是末端, 但是在后述的羧酸改性基团的反式乙烯化的情况下, 由于前体原料的关系, 在侧链部位具有乙烯基改性基团 (R^{Ac}) 的有机聚硅氧烷有时容易合成。

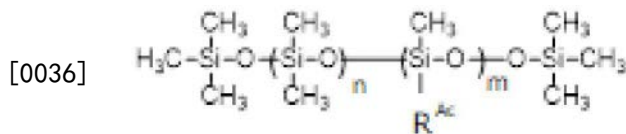
[0031] 式中, R^1 是碳原子数 4 ~ 20 的二价有机基团, 是甲基丙烯酰氧基羰基或乙烯氧基羰基以及成为 Si 原子间的间隔基的官能团。如果该长度太短, 特别是用作生物降解性聚合物的原料的情况下, 则有时生物降解性会降低, 如果该长度太长, 则在使本乙烯基改性有机聚硅氧烷进行自由基聚合而得到的聚合物或共聚物中, 有时有机硅特有的触感或使用感受损, 并且无法得到柔软的特性。这种 R^1 优选为碳原子数 4 ~ 20 的亚烷基, 特别优选碳原子数 6 ~ 15 的亚烷基。

[0032] 式中, R^2 是氢原子或甲基, 是提供乙烯氧基羰基或甲基丙烯酰氧基羰基的官能团。

[0033] 式中, n 为二有机硅氧烷单元的重复单元数, n 为 1 ~ 1000 的范围的数, 从得到的自由基聚合性聚合物或共聚物的柔软性等观点出发, n 可以为 50 ~ 750 的范围的数。另外, R^3 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, 工业上可以是甲基或苯基。

[0034] 这种乙烯基改性有机聚硅氧烷优选是在侧链中具有乙烯基改性基团 (R^{Ac}) 的二甲基聚硅氧烷, 优选能够举例示出由以下结构式:

[0035] [化学式 1]



[0037] 所示的乙烯基改性有机聚硅氧烷。

[0038] 在此, 式中, n 为 1 ~ 1000 的范围的数, 优选 50 ~ 750 的范围的数。 m 为 3 ~ 100 的范围的数, 更优选 3 ~ 20 的范围的数、3 ~ 15 的范围的数。另外, R^{Ac} 是与所述硅原子键合的乙烯基改性基团。

[0039] [利用反式乙烯化的合成方法]

[0040] 所涉及的乙烯基改性有机聚硅氧烷由于作为 Si 原子间的间隔基具有较长链的官能团, 因此能够通过使具有与硅原子键合的、由 $-R^1-C(=O)-OH$ (式中, R^1 为碳原子数 4 ~ 20 的二价有机基团) 所示的羧酸改性基团的前体化合物与乙酸乙烯酯在存在钯金属催化剂的情况下进行反应, 进行反式乙烯化反应而得到。

[0041] 更具体而言, 本发明所涉及的乙烯基改性有机聚硅氧烷的制造方法具有如下工序: 使具有两个以上与硅原子键合的、由 $-R^1-C(=O)-OH$ (式中, R^1 为碳原子数 4 ~ 20 的二价有机基团) 所示的羧酸改性基团, 且具有由 $-(R^3_2SiO)_n-$

[0042] (式中, R^3 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)

[0043] 所示的聚有机硅氧烷结构的羧酸改性有机聚硅氧烷通过乙酸乙烯酯在存在钯金

属催化剂的情况下进行反式乙烯化反应。

[0044] 羧酸改性有机聚硅氧烷是前体原料, Si原子与羧酸改性基团之间的连接基(间隔基)可以是作为所述R¹的二价有机基团。在本制造方法中, 如果能够准备想要反式乙烯化为乙烯基改性有机聚硅氧烷的羧酸改性有机硅原料, 则能够在工业上容易且便宜地得到乙烯基改性有机聚硅氧烷。

[0045] 羧酸乙烯酯化合物是羧酸改性基团的反式乙烯化的原料, 在乙酸钨、氯化钨、钨黑等作为钨金属催化剂存在的情况下, 提供乙烯基改性基团(R^{Ac})。在此, 羧酸乙烯酯化合物只要能够进行反式乙烯化, 就不特别限制, 但能够举例示出乙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等化合物, 特别是从价格便宜、反应性优异的方面考虑, 优选使用乙酸乙烯酯。另外, 也可以一起使用钨金属催化剂和1, 10-菲咯啉等重金属用配体。

[0046] 该反应可以在有机溶剂中进行, 也可以在乙酸乙烯酯等液态的羧酸乙烯酯化合物中进行。反应条件没有限制, 但优选通过一边搅拌以及通入N₂一边在室温至100°C的范围内加热来进行反式乙烯化反应, 从而将羧酸的末端基转化为乙烯基酯结构。反应时间依存于反应规模和反应温度, 但一般为数小时~数十个小时的范围。

[0047] [自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物作为起始原料的使用]

[0048] 本发明所涉及的乙烯基改性有机聚硅氧烷是自由基聚合性的, 且在得到的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物中, 能够期待生物降解性。这种自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物在存在自由基引发剂的情况下, 能够通过单独使用本发明所涉及的乙烯基改性有机聚硅氧烷, 或者一起使用本发明所涉及的乙烯基改性有机聚硅氧烷以及一种或两种以上的自由基聚合性单体来进行自由基聚合反应而得到。

[0049] 作为自由基引发剂, 可使用一般在自由基聚合法中使用的以往公知的化合物, 具体而言, 可举例示出: 2, 2'-偶氮双(异丁酸)二甲基、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。

[0050] 相对于包含乙烯基改性有机聚硅氧烷的自由基聚合性成分的合计100质量份, 自由基引发剂的使用量优选在0.1~5质量份的范围。

[0051] 在此, 在使用油溶性的偶氮类化合物的情况下, 能够无需溶剂而得到自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物。另一方面, 在自由基引发剂是过硫酸钾等水溶性的过硫酸盐的情况下, 在后述的在水中通过对通过自由基聚合反应的交联反应性有机硅组合物进行乳化而成的交联反应性有机硅乳化粒子在水中交联反应的情况下, 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。

[0052] 在使用上述自由基引发剂的聚合反应时, 能够任意添加链转移剂。作为该链转移剂, 具体而言, 可列举出: 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。

[0053] 作为其他自由基聚合性单体, 一般可举例示出碳原子数4~13的丙烯酸酯类单体

或甲基丙烯酸酯类单体,也可以是碳原子数4~10的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。代表性的是(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯等。

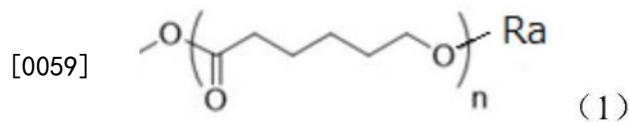
[0054] 另一方面,也可以使用多官能乙烯基类单体,例如,可举例示出:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三氧乙基(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯以及苯乙烯基封端聚二甲基硅氧烷等含有不饱和基团的有机硅化合物等。

[0055] 然而,在本发明所涉及的自由基聚合性共聚物中,其他自由基聚合性单体优选是乙酸乙烯酯以及(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物。通过包含这些成分作为原料,有时得到的自由基聚合性共聚物的生物降解性提高。

[0056] 例如,本发明的自由基聚合性共聚物可以包含乙酸乙烯酯作为其起始原料。通过来自所涉及的单体成分的结构,除了可以改善得到的自由基聚合性共聚物的生物降解性以外,有时还可以改善吸油性或调配稳定性。

[0057] 例如,在本发明的自由基聚合性聚合物中,作为其起始原料,作为(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物,也可以在分子内包含具有两个以上具有下述结构式(1):

[0058] [化学式2]



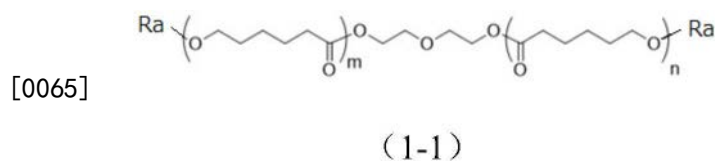
[0060] 的改性聚己内酯结构的(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物。通过来自所涉及的单体成分的结构,除了可以改善得到的自由基聚合性共聚物的生物降解性以外,有时还可改善触感或使用感。

[0061] 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。另外,Ra是由 $-C(=O)-R^1-CR^2=CH_2$ 所示的(甲基)丙烯酰末端基。在此,R¹为CH与C(=O)之间的化学键或碳原子数1~20的二价有机基团,可以是“ $-C(=O)-CH=$ ”那样的单纯的连接结构,或“ $-C(=O)-C_mH_{2m}-CH=$ ”(m为1~20的范围的数)那样的由C_mH_{2m}所示的碳原子数1~20的亚烷基(需要说明的是,在R¹为CH与C(=O)之间的化学键的情况下,m为0)。另外,R²为氢原子或甲基,分别提供丙烯酸改性基团或甲基丙烯酸改性基团。

[0062] 更具体而言,本发明的(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物可以是选自由下述结构式(1-1)~(1-3)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。

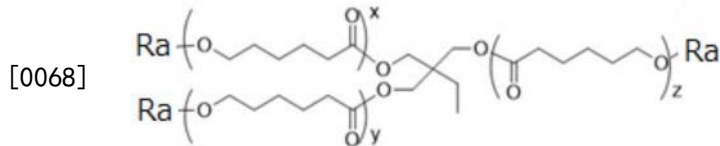
[0063] 结构式(1-1):

[0064] [化学式3]



[0066] 结构式(1-2):

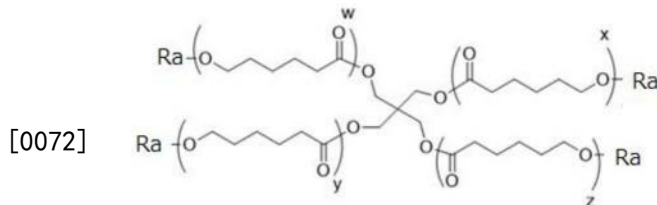
[0067] [化学式4]



[0069] (1-2)

[0070] 结构式(1-3):

[0071] [化学式5]



(1-3)

[0073] 各式中,Ra为与上述相同的基团。

[0074] 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可以是2.5~10的范围的数,也可以是3~7的范围的数。

[0075] 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。

[0076] 这种(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物能够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)丙烯酰氯化合物在存在碱性催化剂的情况下反应而得到。

[0077] 在起始原料的至少一部分中包含本发明所涉及的乙烯基改性有机聚硅氧烷的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物可以是凝胶状或粒子状。特别是,可以是下述的有机硅弹性体粒子。

[0078] [有机硅弹性体粒子]

[0079] 本发明所涉及的乙烯基改性有机聚硅氧烷作为有机硅弹性体粒子的起始原料是有用的,并且可以通过在存在(C)自由基引发剂的情况下使(A)所述乙烯基改性有机聚硅氧烷与(B)一种或两种以上的自由基聚合性单体进行自由基聚合而得到。

[0080] 本发明所涉及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成。特别优选的是,本发明的有机硅弹性体粒子由其制造工艺规定,是在水中对交联反应性有机硅乳化粒子进行交联反应而成的,该交联反应性有机硅乳化粒子是对通过自由基聚合反应的可交联的交联反应性有机硅组合物在水中乳化而成的,并至少包含(A)所述乙烯基改性有机聚硅氧烷、(B)一种或两种以上的自由基聚合性单体以及(C)自由基聚合引发剂。

[0081] 从提高其生物降解性以及改善触感面、使用感和吸油性等的观点出发,本发明所涉及的有机硅弹性体粒子优选使用所述乙烯基改性有机聚硅氧烷以及选自乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物的作为(B)成分的一部分或全部的一种以上的自由基聚合性单体。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] [自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物的用途]

[0087] 本发明所涉及的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物(包含所述有机硅弹性体粒子)作为化妆品原料是有用的,在调配到化妆品组合物等的情况下,柔软且在改善化妆品等的触感、使用感的效果上更加优异,在作为化妆品原料等的操作作业性、保存稳定性以及调配到体系中的调配稳定性上显著优异。

[0088] 同样地,本发明所涉及的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物(包含所述有机硅弹性体粒子)作为有机树脂添加剂是非常有用的。具体而言,本发明的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物在对于有机树脂的均匀分散性以及期望的应力松弛特性等优异,且即使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。

[0089] [作为环境友好的材料]

[0090] 如上所述,本发明的自由基聚合性聚合物或自由基聚合性共聚物与以往的非生物降解性的高分子材料不同,在生物降解性环境中,可期待形成于硅原子间的交联结构至少一部分断裂,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。

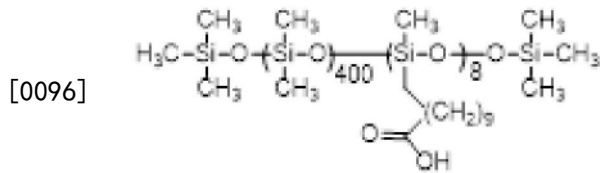
[0091] 实施例

[0092] [实施例1:乙烯基改性有机聚硅氧烷No.1的合成]

[0093] 在具备机械搅拌器、温度计和油浴的四口圆底烧瓶中装入

[0094] 由过去结构式：

[0095] [化学式6]



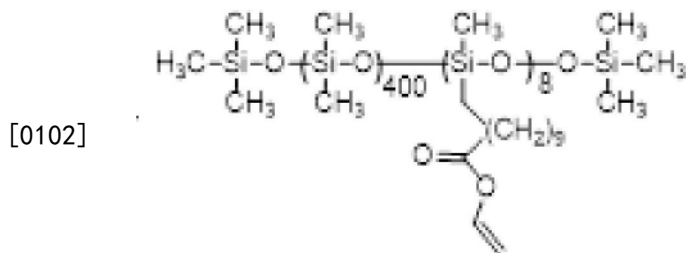
[0097] 所示的羧酸改性硅油(分子量:31649.36)75.2重量份和乙酸乙烯酯(富士胶片和光制造、分子量:86.09)24.6重量份。一边以200rpm搅拌,一边在氮气(N₂)流下鼓泡5分钟后通入N₂,一边添加乙酸钬(催化剂、富士胶片和光制造、分子量:224.5)0.1重量份和1,10-菲咯啉(配体、富士胶片和光制造、分子量:180.21)0.1重量份。

[0098] 在室温下搅拌后,将温度升至60°C,反应24小时(Overnight)。

[0099] 反应结束后,通过¹³C-NMR分析,确认来自原料的羧酸消失,将残留的乙酸乙烯酯一边用N₂鼓泡一边减压蒸馏除去。最后,使用添加了活性炭的滤纸进行过滤,除去催化剂。

[0100] 过滤后,得到透明的硅油,因此通过H-NMR和¹³C-NMR确认结构,确认生成了具有下述乙烯基酯结构的乙烯基改性有机聚硅氧烷No.1。

[0101] [化学式7]



[0103] [实施例2:由自由基聚合性聚合物组成的凝胶合成]

[0104] 在具备搅拌器、温度计和油浴的三口圆底烧瓶中加入96重量份的乙烯基改性有机聚硅氧烷No.1后,一边以200rpm搅拌一边用N₂鼓泡。鼓泡5分钟后,添加4重量份的油溶性偶氮聚合引发剂“商品名V-601”(2,2'-偶氮双(异丁酸)二甲酯、富士胶片和光制造、分子量:230.26)。一边搅拌原料,一边升温至70°C,3小时后,在烧瓶内形成作为乙烯基改性有机聚硅氧烷No.1的单独自由基聚合物的凝胶状物。

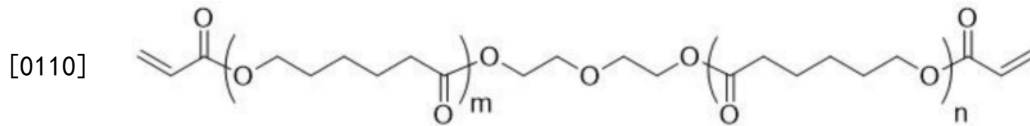
[0105] [实施例3、比较例1:有机硅弹性体粒子的制造]

[0106] 以下,在实施例3中示出将上述乙烯基改性有机聚硅氧烷No.1和(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物作为原料而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。

[0107] [实施例3]

[0108] 以质量比30:70在室温下均匀混合乙烯基改性有机聚硅氧烷No.1以及由下述结构式:

[0109] [化学式8]



[0111] (式中, $m+n=3.7$)

[0112] 所示的(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物,进一步地以组合物整体20%的量加入植物油(AAK制造)进行混合。接着,将该组合物分散于由Gohsenol EG-05C 0.24质量份和Gohsenol EG-18P 0.47质量份以及纯水46质量份组成的25°C的水溶液中,进一步地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。得到的有机硅弹性体粒子的平均二次粒径为119 μm 。

[0113] [比较例1]

[0114] 除了使用100质量份在实施例3中用作原料的(甲基)丙烯酸改性聚己内酯化合物而不使用聚有机硅氧烷以外,与实施例3同样地得到有机硅弹性体粒子。得到的有机硅弹性体粒子的平均二次粒径为70.0 μm 。

[0115] 将通过上述实施例3、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。

[0116] 表1

[0117]

	平均一次粒径 μ (μm)	平均二次粒径 μ (μm)
实施例3	2.32	119
比较例1	2.91	70.0

[0118] [化妆品配方例]

[0119] 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。

[0120] 将实施例3的有机硅弹性体粒子和比较例1的粉末的触感涂布于手臂内部,由专家进行比较评价。

[0121] 与比较例1的粉末相比,实施例3的有机硅弹性体粒子柔软且光滑性好。

[0122] [实施例4、比较例5]

[0123] 以表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。

[0124] (触感评价)

[0125] 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。

[0126] 表2

[0127]

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

[0128] 表3

[0129]

相	成分	产品名/供应商	实施例 4	比较例 2
A	实施例 3 的有机硅弹性体粒子		10	
	比较例 1 的弹性体粒子			10
	双(烃基乙氧基丙基)聚二甲基硅氧烷	DOWSIL™ 5562 Carbinol Fluid	6	6
B	滑石	浅田制粉公司制造 JA-46R	76	76
	甲硅烷基化硅石	DOWSIL™ VM-2270 Aerogel Fine Particle	2	2
	高岭土		1.5	1.5
	氧化钛	三好化成公司制造 SI 钛 CR-50	3.92	3.92
	氧化铁黄	三好化成公司制造 SI-YELLOW-LLXLO	0.46	0.46
	氧化铁红	三好化成公司制造 SA-BENGALA 七宝	0.09	0.09
	氧化铁黑	三好化成公司制造 SA-BLACK BL-100	0.02	0.02
触感评价			○	×

[0130] (制备方法)

[0131] 1.混合A相。

[0132] 2.混合B相。

[0133] 3.搅拌A相和B相直至均匀。

[0134] 如表3所示,与使用其他粒子(比较例1)的散粉不同,相比较,使用本发明的有机硅弹性体粒子(实施例3)的散粉评价为具有良好的光滑性。