



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112741775 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 19

(21) 申请号 202011521751.X

A61K 8/27 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.21

A61K 8/24 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112741775 A

审查员 陈矛

(43) 申请公布日 2021.05.04

(73) 专利权人 安徽格锐新材料科技有限公司

地址 239000 安徽省滁州市南谯区腰铺镇
光辉路18号

(72) 发明人 吕化奇 王凯 朱朋利 王家俊

柴修安 杨天宇 叶晓红 马田林

(74) 专利代理机构 南京众联专利代理有限公司

32206

专利代理师 许小莉

(51) Int. Cl.

A61K 8/26 (2006.01)

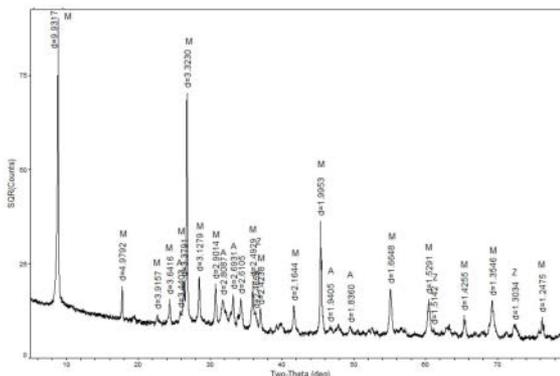
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种具有控油性能的化妆品用复合云母粉及其制备方法。本发明的复合云母粉采用氧化锌和羟基磷灰石包覆在化妆品级云母粉表面,其中氧化锌、羟基磷灰石与化妆品级云母粉的重量比为(1-30):(1-30):100。本发明以大尺寸、高径厚比的片状结构材料云母为载体,在其上包覆氧化锌和羟基磷灰石复合层,形成结构稳定的多功能复合材料,具有高强度的不饱和脂肪酸(人体汗液中油脂的主要成分)的选择性吸附能力,而不会吸附化妆品配方中的其他油脂类物质;快速凝固固化皮脂中的不饱和脂肪酸;吸油后颜色不会暗沉等特点。从而使妆容更持久。



1. 一种具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法,所述具有控油性能的化妆品用复合云母粉采用氧化锌和羟基磷灰石包覆在化妆品级云母粉表面,其中氧化锌、羟基磷灰石与化妆品级云母粉的重量比为(1-30):(1-30):100;所述云母粉为绢云母、白云母、金云母、人工合成氟金云母中的一种或一种以上的混合物;所述化妆品级云母粉粒径为1-60 μ m;

其特征是:该方法包括如下步骤:

- (1) 称取化妆品用云母粉、碳酸钠与水混合搅拌;
- (2) 称取无水氯化钙溶解于水中;
- (3) 称取磷酸氢二胺溶解于水中,用氢氧化钠调节pH值至10;
- (4) 称取六水硝酸锌溶解于水中;
- (5) 称取氢氧化钠溶解于水中;
- (6) 将上述步骤(2)获得的氯化钙溶液缓慢加入步骤(1)的反应体系中,搅拌反应;
- (7) 将步骤(3)获得的磷酸氢二胺溶液缓慢加入步骤(6)的反应体系中,搅拌反应;
- (8) 将步骤(7)获得的混合溶液转移到特定的密闭容器中,在100-200 $^{\circ}$ C水热反应1-100小时;
- (9) 将步骤(8)获得的混合溶液冷却至100 $^{\circ}$ C以下,将步骤(4)获得的硝酸锌溶液加入反应体系中;
- (10) 将步骤(5)获得的氢氧化钠溶液缓慢加入步骤(9)获得的混合液中,在100-200 $^{\circ}$ C水热反应1-100小时;
- (11) 将步骤(8)获得的混合溶液洗涤、过滤,收集滤饼并烘干,得到具有控油功能的化妆品用复合云母粉。

2. 根据权利要求1所述的具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法,其特征是:所述化妆品级云母粉、碳酸钠、水、无水氯化钙、磷酸氢二胺、六水硝酸锌、氢氧化钠的质量比例为:100:(200-600)(0.5-16):(0.6-17):(0.4-12):(3.6-110):(1-30)。

3. 根据权利要求1所述的具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法,其特征是:所述碳酸钠、氯化钙、磷酸氢二胺、硝酸锌溶液的摩尔浓度为0.1-2mol/L。

4. 如权利要求1所述的化妆品用复合云母粉混合溶液洗涤,其特征在于,步骤(11)中洗涤用水为电导率 $\leq 10\mu$ S/cm的纯水,洗涤后混合复合云母粉混合溶液电导率 $\leq 50\mu$ S/cm,以保证产品中不含有其他游离的离子。

5. 根据权利要求1所述的具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法,其特征是:所述滤饼在100-300 $^{\circ}$ C下烘干,打散。

一种具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有控油性能的化妆品用复合云母粉及其制备方法,属于化妆品原料技术领域。

背景技术

[0002] 在当代社会,几乎每位女性以及部分男性都会在外出或是参加重要活动前化妆。但是,随着妆后时间延长,妆容很难保持如初。究其原因在于,人体皮肤表面会自然分泌油脂,尤其是夏季,过多的皮脂会引起妆容脱落,并影响妆容效果,因此化妆品体系需要控油功能,否则会出现色泽暗哑,并出现油腻感、浮粉等不良现象,因而人们通常利用粉饼或散粉等定妆粉对皮肤表面的油脂进行吸附。

[0003] 目前市场上出现的各类定妆粉中,大多通过使用多孔型的功能粉体,例如多孔型二氧化硅、多孔型聚甲基丙烯酸甲酯或一些吸油能力较强的金属盐等实现控油功能。然而,所有吸油材料在皮脂分泌过多时均存在脱妆和“油光”现象,同时多孔二氧化硅不仅吸收油分还吸收水分,因此皮肤变干燥是不可避免的;而多孔聚甲基丙烯酸甲酯由于其孔径小,吸油性能不理想;金属盐等则存在铺展性不足如涂抹在皮肤上时感觉粗糙、耐水性差容易发生剥离现象等问题。

[0004] 氧化锌在化妆品、护肤品里主要作用是物理防晒剂,收敛剂,还具有部份制菌、干燥功效,并具有一定的遮盖力。纳米氧化锌是化妆品中一种重要且广泛使用的物理防晒剂,它屏蔽紫外线的原理是吸收和散射紫外线。目前已知的,除开品牌配方的差异,化妆品中BB霜、粉底、CC霜、防晒霜(防晒乳也是)、抗辐射霜等几乎都会用到氧化锌。相关实验数据表明,纳米氧化锌在355-380nm的波长内,纳米氧化锌的屏蔽紫外线能了高于常用的纳米二氧化钛。正是由于这一特性,纳米氧化锌在化妆品中逐渐得以应用。

[0005] 因此单体游离态的非纳米氧化锌及纳米氧化锌,在化妆品里面的使用受到越来越多的限制,面临逐步淘汰的风险

[0006] 羟基磷灰石,是钙磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)的自然矿物。由羟基与磷灰石两部分组成。是人体和动物骨骼的主要无机成分。为六方晶型,比重为3.08,摩氏硬度为5。单纯的羟基磷灰石一般作为骨替代材料、整形和整容外科、齿科、补钙剂,目前广泛应用于制造人工牙齿或骨骼成份的尖端新素材。

[0007] 羟基磷灰石由于其特殊的结构,其钙离子(Ca^{2+})易与对不饱和脂肪酸(人体汗液的主要油脂成分)中羧基($\text{R}\text{O}\text{O}^-$)进行键合,形成稳定的化学键,由此对不饱和脂肪酸进行选择性吸收。羟基磷灰石的结构及选择性吸附不饱和脂肪酸的机理图1所示:

[0008] 近年来,一些专利出版物描述了使用微粒氧化锌的皮脂凝胶化技术,其对游离的脂肪酸、甘油二酯和甘油三酯等具有吸附性,通过形成其锌盐来将皮脂凝固,有效避免了“油光”妆容。目前技术主要存在以下问题:

[0009] 1、直接将云母粉、羟基磷灰石和氧化锌进行物理的高速混合后,不具有对不饱和脂肪酸的选择性吸收能力,且吸油后不能固化凝固。

[0010] 2、微粒氧化锌粒度极细,其原始颗粒以纳米形式存在,与皮脂形成的微粒锌盐在油脂中存在一定溶解性,极大弱化了凝胶化效果。同时存在纳米颗粒易被吸入的风险。

[0011] 3、微粒氧化锌粒度极细属于游离状态氧化锌,在化妆品主要应用市场中(如欧盟、东南亚)受到越来越多的法律、法规的制约,属于逐渐被淘汰的产品。

[0012] 因此,有必要研发一种新型氧化锌制备方法,将氧化锌微粒固定沉积在大尺寸的载体上,减少氧化锌颗粒的吸入危害,解决氧化锌在化妆品领域的法律、法规风险。

发明内容

[0013] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种具有控油性能的化妆品用复合云母粉及其制备方法,该方法以大尺寸、高径厚比的片状结构材料云母为载体,在其上包覆氧化锌和羟基磷灰石复合层,形成结构稳定的多功能复合材料,具有高强度的不饱和脂肪酸(人体汗液中油脂的主要成分)的选择性吸附能力,而不会吸附化妆品配方中的其他油脂类物质;快速凝固固化皮脂中的不饱和脂肪酸;吸油后颜色不会暗沉等特点。从而使妆容更持久。本发明的制备方法采用氧化锌与生物相容性好的羟基磷灰石、天然无毒的云母等搭配使用,杜绝使用表面活性剂和有机试剂,满足了化妆品体系需要,产品安全性能更佳。同时,氧化锌通过化学沉积在云母表面,不属于游离态,不易被吸入,没有相关的法律、法规的风险。本发明对获得的具有控油性能的化妆品用复合云母粉,通过扫描X射线衍(XRD)确认了本发明技术路线中氧化锌、羟基磷灰石通过化学反映沉积在云母表面的结果,并通过电子显微镜(SEM)对复合云母粉的形貌观测,也验证了氧化锌、羟基磷灰石化学沉积在云母表面的结果。

[0014] 上述的目的通过以下的技术方案实现:

[0015] 一种具有控油性能的化妆品用复合云母粉,该复合云母粉采用氧化锌和羟基磷灰石包覆在化妆品级云母粉表面,其中氧化锌、羟基磷灰石与化妆品级云母粉的重量比为(1-30):(1-30):100。

[0016] 所述的具有控油性能的化妆品用复合云母粉,所述化妆品级云母粉粒径为1-60 μ m。

[0017] 所述云母粉为绢云母、白云母、金云母、人工合成氟金云母中的一种或一种以上的混合物。

[0018] 上述具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0019] (1)、称取化妆品用云母粉、碳酸钠与水混合搅拌;

[0020] (2)、称取无水氯化钙溶解于水中;

[0021] (3)、称取磷酸氢二胺溶解于水中,用氢氧化钠调节pH值至10;

[0022] (4)、称取六水硝酸锌溶解于水中;

[0023] (5)、称取氢氧化钠溶解于水中;

[0024] (6)、将上述步骤(2)获得的氯化钙溶液缓慢加入步骤(1)的反应体系中,搅拌反应;

[0025] (7)、将步骤(3)获得的磷酸氢二胺溶液缓慢加入步骤(6)的反应体系中,搅拌反应;

[0026] (8)、将步骤(7)获得的混合溶液转移到特定的密闭容器中,在100-200 $^{\circ}$ C水热反应

1-100 小时；

[0027] (9)、将步骤(8)获得的混合溶液冷却至100℃以下,将步骤(4)获得的硝酸锌溶液加入反应体系中；

[0028] (10)将步骤(5)获得的氢氧化钠溶液缓慢加入步骤(9)获得的混合液中,在100-200℃水热反应1-100小时；

[0029] (11)、将步骤(8)获得的混合溶液洗涤、过滤,收集滤饼并烘干,得到具有控油功能的化妆品用复合云母粉。

[0030] 所述的具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法,所述化妆品级云母粉、碳酸钠、水、无水氯化钙、磷酸氢二胺、六水硝酸锌、氢氧化钠的质量比例为:100:(200-600):(0.5-16):(0.6-17):(0.4-12):(3.6-110):(1-30)。

[0031] 所述的具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法,所述碳酸钠、氯化钙、磷酸氢二胺、硝酸锌溶液的摩尔浓度为0.1-2mol/L。

[0032] 所述的具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法,步骤(11)中洗涤用水为电导率 $\leq 10\mu\text{S}/\text{cm}$ 的纯水,洗涤后混合复合云母粉混合溶液电导率 $\leq 50\mu\text{S}/\text{cm}$,以保证产品中不含有其他游离的离子。

[0033] 所述的具有控油性能的化妆品用复合云母粉的制备方法,所述滤饼在100-300℃下烘干、打散。

[0034] 本发明的有益效果是：

[0035] (1)本发明利用化妆品级云母粉作为基体,在其表面沉积羟基磷灰石和氧化锌,这种复合材料充分利用了云母高径厚比的片状特点,将氧化锌固定在大尺寸的载体上,降低其溶解性,减少吸入危害；

[0036] (2)云母表面包覆氧化锌和羟基磷灰石,形成结构稳定的多功能复合材料,应用于化妆品中,能够定向选择性吸收皮肤分泌的油脂,并将其絮凝固化,从而使妆容更持久；

[0037] (3)采用与生物相容性好的羟基磷灰石、天然无毒的云母等搭配使用,杜绝使用表面活性剂和有机试剂,满足了化妆品体系安全需要；

[0038] (4)制备过程中使用的试剂均为常用的药品,价格低廉易得,制备过程简单安全可靠,产品在其他相关科学领域也具有很好的潜在应用价值,性价比极高。

附图说明

[0039] 图1(a) (b) (c)分别是本发明的背景技术中介绍的羟基磷灰石的结构图、不饱和脂肪酸(油酸)结构式图,及羟基磷灰石选择性吸附不饱和脂肪酸的机理图；

[0040] 图2是本发明按照实施例1的方法得到的复合云母粉的XRD图谱,从图2的XRD图谱可以看出,云母、碳酸钠、无水氯化钙、磷酸氢二胺、六水硝酸锌、氢氧化钠几种物质按照实施例1的方法和配比,形成了羟基磷灰石、氧化锌颗粒和云母的复合云母粉；

[0041] 图3是本发明按照实施例1的方法得到的复合云母粉的SEM照片,其中a是放大1000倍SEM的照片；b1和b2分别是放大2000倍SEM的照片；c1和c2分别是放大5000倍SEM的照片；d是放大10000倍SEM的照片,上述SEM照片清晰的显示出反应生产的羟基磷灰石和氧化锌颗粒沉积在片状云母的表面；

[0042] 图4是本发明按照实施例1的方法得到的复合云母粉分别在油酸、白油、硅油、甘

油、角鲨烷、2EHP中的吸油能力试验,其中图4(a)展示的是本发明按照实施例1的方法得到的复合云母粉刚加入油酸、白油、硅油、甘油、角鲨烷、2EHP中的照片;其中图4(b)展示的是本发明按照实施例1的方法得到的复合云母粉分别加入油酸、白油、硅油、甘油、角鲨烷、2EHP中后,充分摇摆震荡60次,静置60秒后的照片;其中图4(c)展示的是本发明按照实施例1的方法得到的复合云母粉分别加入油酸、白油、硅油、甘油、角鲨烷、2EHP中后,充分摇摆震荡60次、静置60秒,转移至玻璃培养皿的照片。上述图片显示,本发明的复合云母粉,对油酸具有显著的选择性吸油,吸收后快速凝固,而不吸收26#白油、硅油(聚二甲基硅氧烷,20CS)、甘油、角鲨烷和2EHP(棕榈酸异辛酯)。

[0043] 图5是在化妆品中添加本发明的复合云母粉,较未添加本发明的复合云母粉的配方,对油酸具有较强的吸收能力测试对比图,其中图5(a)是15秒后油酸的扩散直径,图5(b)是5分钟后油酸的扩散直径,图5(c)是15分钟后油酸的扩散直径,图5(d)是30分钟后油酸的扩散直径,从图5可以看出,化妆品中添加本发明的复合云母粉,较未添加本发明的复合云母粉的配方,具有明显的控油效果。

具体实施方式

[0044] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。

[0045] 实施例1:

[0046] 一种具有控油性能的化妆品用复合云母粉制备方法,其具体方法如下:

[0047] 称取1000g的化妆品级合成云母粉和53g碳酸钠,加入2500ml水搅拌均匀;

[0048] 称取55g无水氯化钙溶解于500ml水中,在搅拌下缓慢滴入云母混合液中,持续搅拌1小时;

[0049] 称取40g磷酸氢二胺溶解于500ml水中,用氢氧化钠调节pH值至10,在搅拌下缓慢滴入云母混合液中,持续搅拌1小时;

[0050] 将云母混合溶液转移到特定的密闭容器中,高温高压反应24小时,冷却至100℃以下;

[0051] 称取365g六水硝酸锌溶解于1000ml水中,;

[0052] 称取98g氢氧化钠溶解于500ml水中,在搅拌下缓慢滴入云母混合液中,持续搅拌1小时,再高温高压反应4小时;

[0053] 将获得的混合溶液过滤,使用纯水洗涤至电导率 $\leq 10\mu\text{S}/\text{cm}$,收集滤饼并在280℃烘干、打散,得到具有控油功能的化妆品用复合云母粉。

[0054] 实施例所得样品测试方法:

[0055] (1) X射线衍(XRD)测试方法

[0056] 按照SY/T 5163-2018《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法》进行测试。测试结果如图2所示。

[0057] (2) 电子显微镜(SEM)测试方法

[0058] 按照GB/T 36422-2018《化学纤维微观形貌及直径的测定扫描电镜法》,测试照片如图3所示。

[0059] (3) 吸油量测试方法

[0060] 称重5g样品,置于平板玻璃上,滴加精制亚麻仁油(或油酸),过程中使用调刀压制研磨,使油渗入样品,直至样品形成稠度均匀的膏状物为准。吸油量测试数据越大,表示吸油能力越强,测试数据如表1所示:

[0061] 表1吸油量及吸油凝固时间

类别	吸油量 ml/100g		吸油凝固时间 秒	
	精制亚麻仁油	油酸		
[0062] 云母粉	49	56	不凝固	
羟基磷灰石	144	82	不凝固	
	氧化锌	60	65	不凝固
	多空球形硅粉	228	246	不凝固
[0063] 实例样	75	96	70	
	羟基磷灰石、氧化锌和云母粉混合样*	60	72	不凝固

[0064] *备注:该混合样中羟基磷灰石、氧化锌和云母粉的比例同实施例样,混合方法为:转速 3000转/分,混合时间25分钟。

[0065] (4) 选择性吸油能力以及吸油凝固时间

[0066] 在室温30℃条件下,称量2g粉体,加入到盛有6g蒸馏水+12g油相的透明玻璃容器中进行密封,充分摇摆震荡60次后静置,玻璃容器倾斜,观察油酸和粉是否出现凝固现象,以及凝固的时间,并将透明玻璃瓶中样品转移至玻璃培养皿观察。本实施例采用油酸、26#白油、硅油(聚二甲基硅氧烷,20CS)、甘油、角鲨烷、2EHP(棕榈酸异辛酯)六种化妆品常用的油相来验证对油相的选择性吸收能力,采用6g蒸馏水+12g油酸来模拟人体汗液中的不饱和脂肪酸和水分。吸油凝固时间测试,凝固时间越短,说明吸油凝固能力越强。测试结果如图4所示。

[0067] (5) 油酸渗透性

[0068] 方法:称重0.7g化妆品配方粉料,均匀散布在面积为28cm²的透明玻璃板上进行压粉,使用精密移液滴管,在粉饼表面注入15μg的油酸,观察油酸的扩散情况,并测量扩散后的油酸的直径。油酸扩散直径越小,说明对油酸的吸附能力越强。本测试中化妆品配方粉料配方如表2所示。其中配方A未添加本发明的复合云母粉,配方B添加了本发明的复合云母粉,测试结果如图5所示。

[0069] 表2化妆品配方粉料配方表

	商品名	INCI	配方 A, %	配方 B, %
	8HT-TS	滑石	39.5	39.5
	GH-603 TS	云母	32.5	17.5
	H-52	硅石	3	3
[0070]	CR-50 TS	二氧化钛&辛基三乙氧基硅烷	7	7
	MS-4	硬脂酸镁	8	8
	实施例样品	云母&羟基磷灰石&氧化锌	0	15
	CI77492 (铁黄)	氧化铁	1.5	1.5
	CI77499 (铁黑)	氧化铁	0.3	0.3
	CI77491 (铁红)	氧化铁	0.2	0.2
[0071]	油相	/	8	8
	油相配比	角鲨烷: 聚二甲基硅氧烷醇硬脂酸酯: 凡士林=1: 1: 1, 在 50°C 加热条件下混合均匀。		

[0072] 本发明方案所公开的技术方案不仅限于上述技术特征所公开的技术手段,还包括由以上技术特征等同替换所组成的技术方案。本发明的未尽事宜,属于本领域技术人员的公知常识。

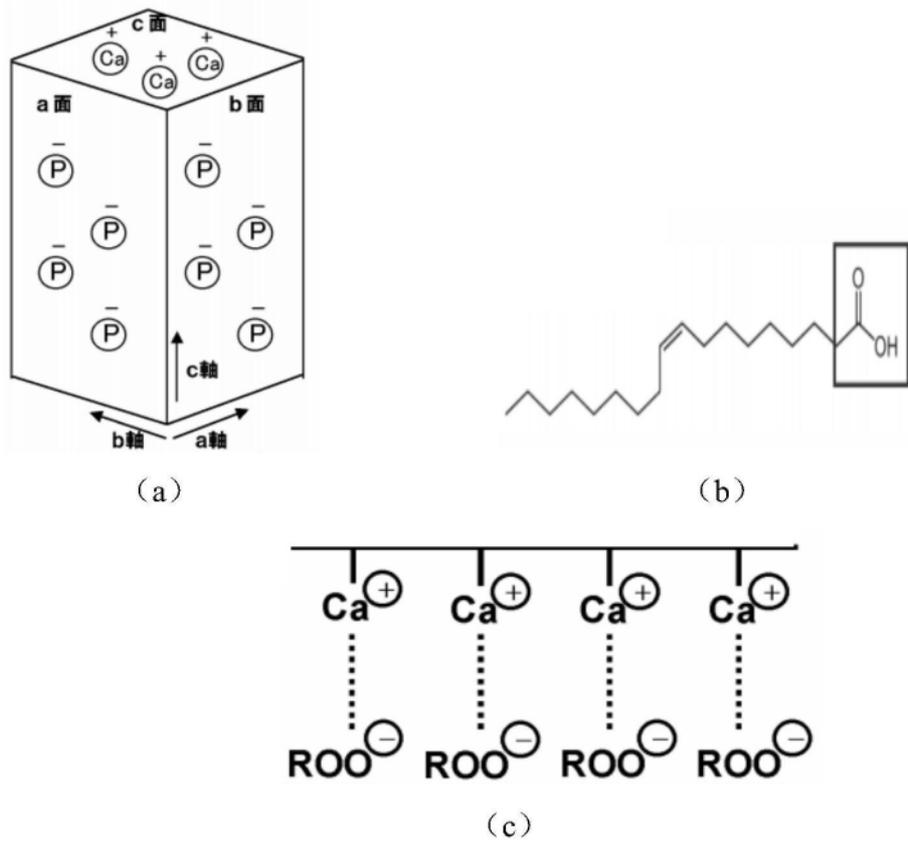


图1

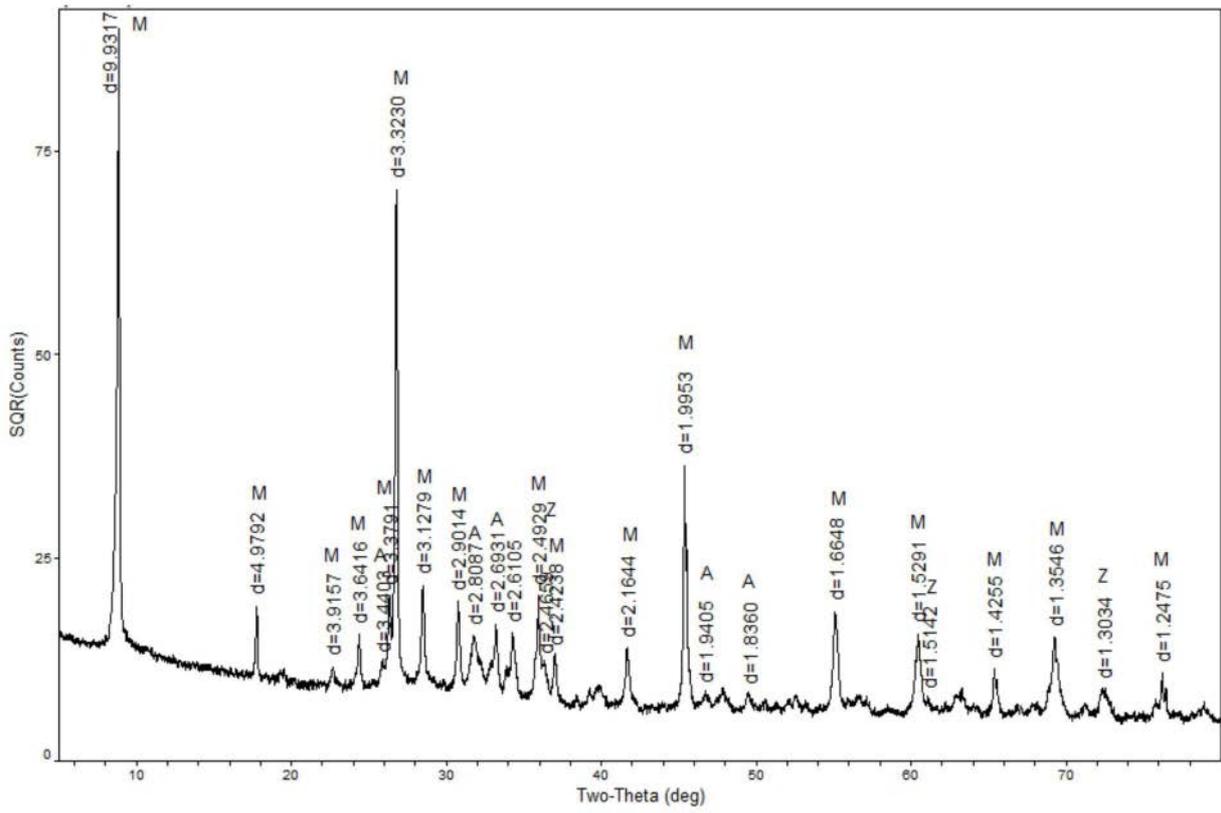


图2

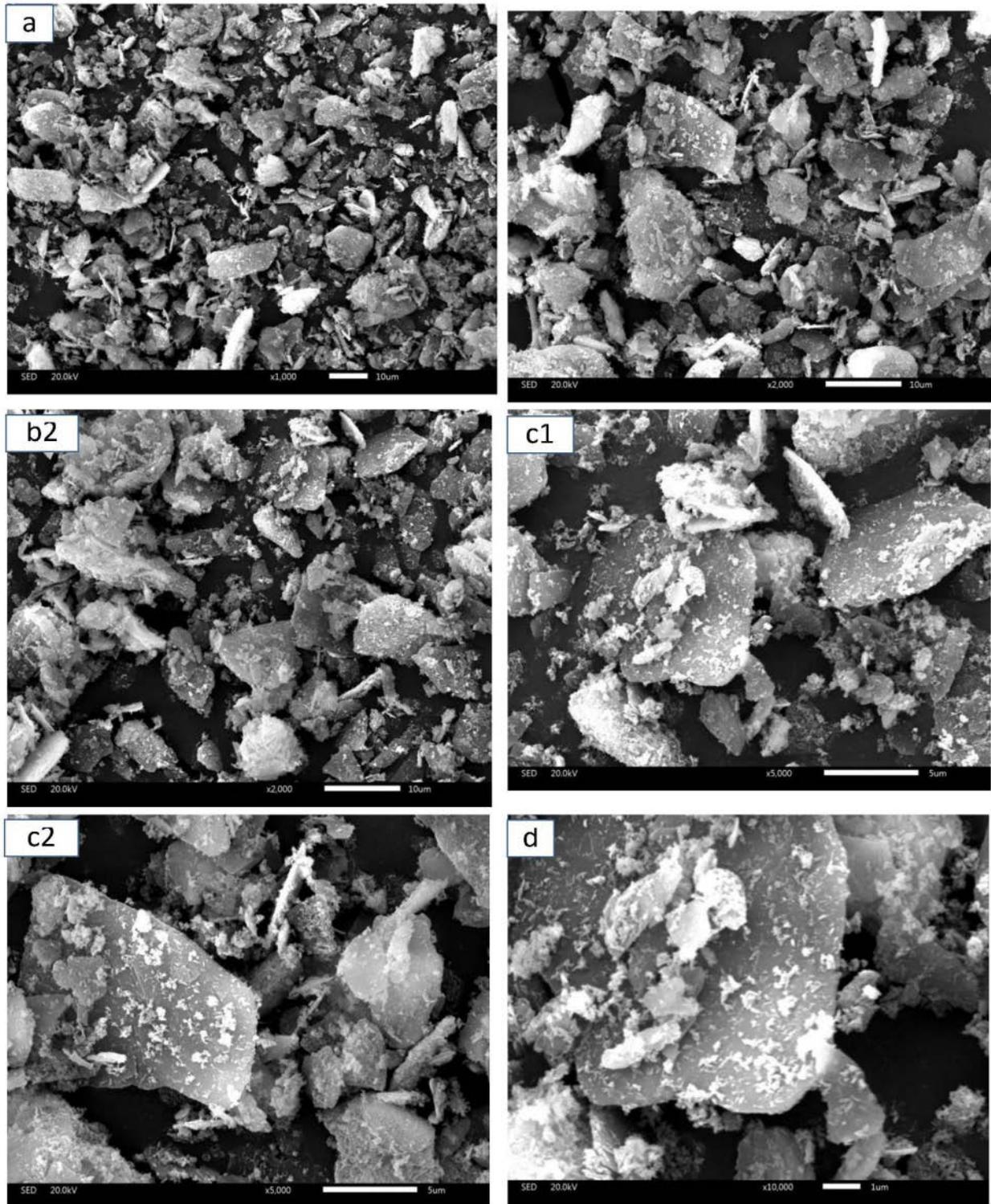


图3

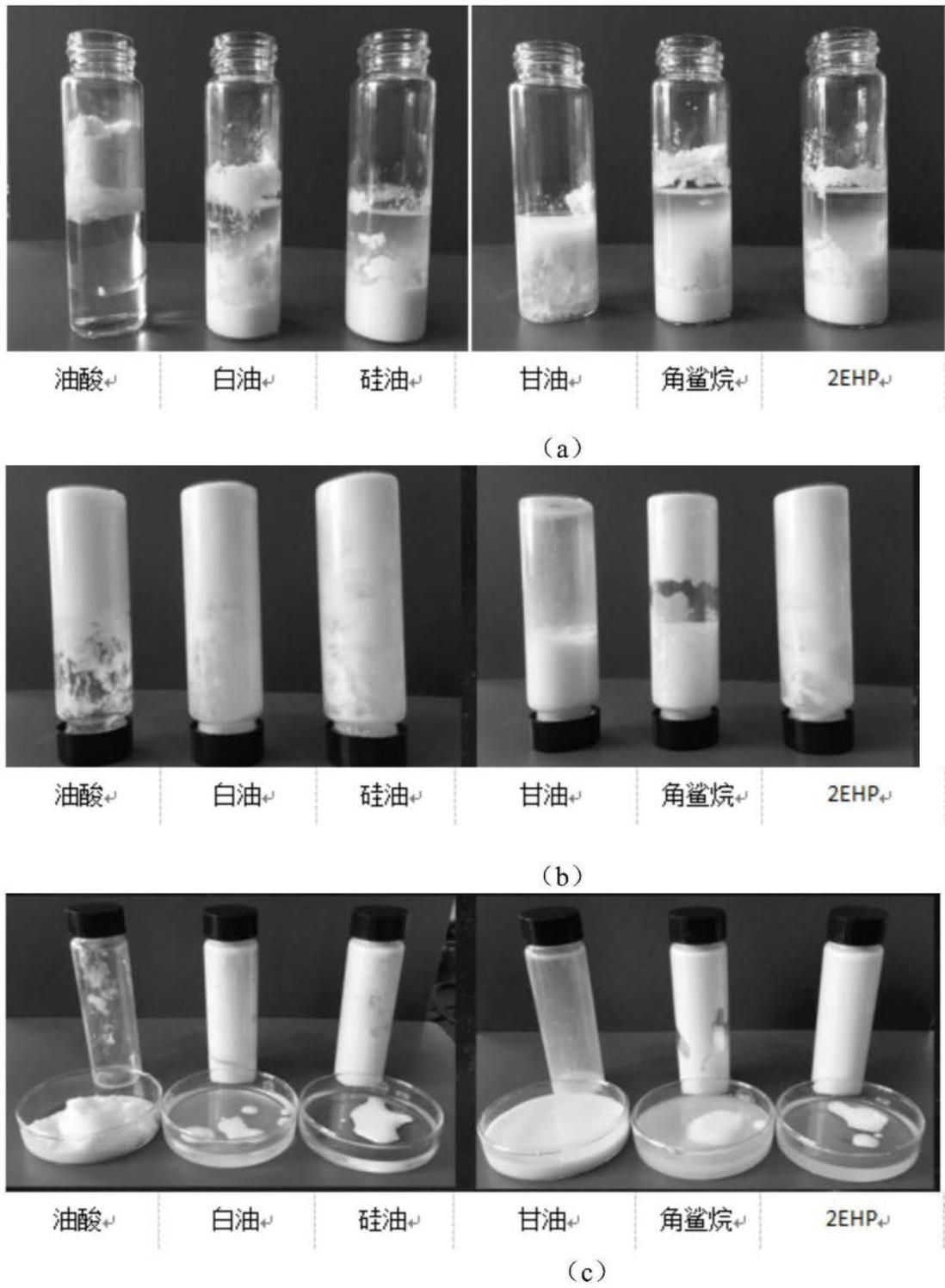
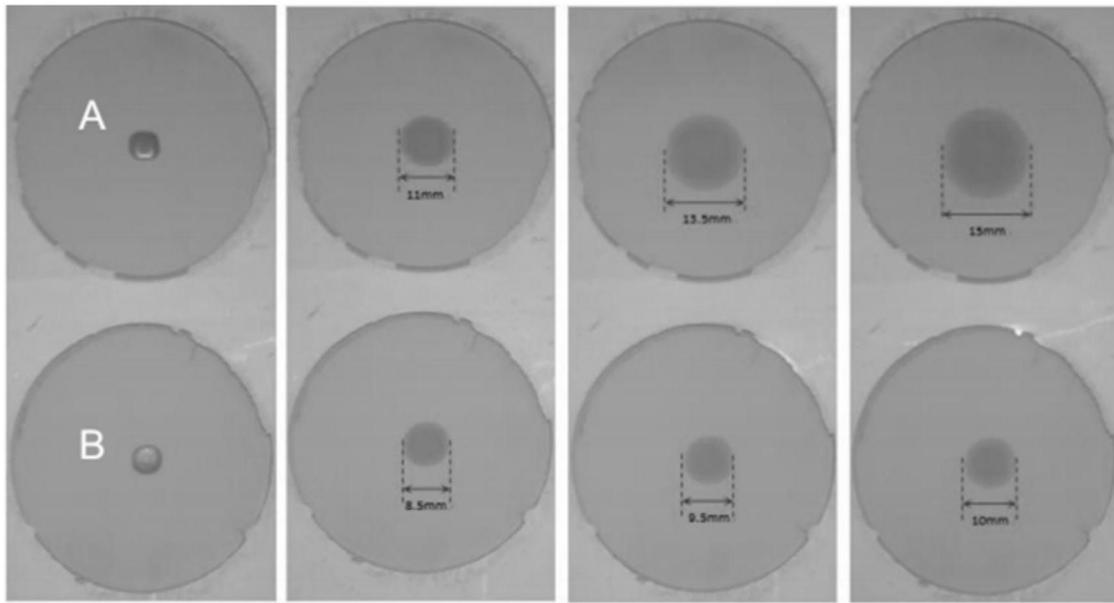


图4



(a)

(b)

(c)

(d)

图5