

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522758 B

(45) 授权公告日 2012.07.04

(21) 申请号 200780038047.5

*DO6M 15/643* (2006.01)

(22) 申请日 2007.10.09

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/828,864 2006.10.10 US

US 4788001 A, 1988.11.29,

EP 0736562 A2, 1996.10.09,

CN 1613893 A, 2005.05.11,

CN 1260358 A, 2000.07.19,

EP 0803321 A2, 1997.10.22,

US 5914362 A, 1999.06.22,

JP 2000-26726 A, 2000.01.25,

EP 0736562 A2, 1996.10.09,

EP 0200916 A2, 1986.11.12,

EP 1029897 A1, 2000.08.23,

CN 1610717 A, 2005.04.27,

黄文润. 化妆品用硅油制剂. 《有机硅材

料》. 2001, 第 15 卷 (第 2 期),

刘洪云, 王象孝, 杜作栋, 等. 硅油乳液的

研究. 《高等学校化学学报》. 1987, 第 8 卷 (第 9

期),

赵玉索, 来国桥. 有机硅微乳液的形成及制

备原理. 《浙江化工》. 2004, 第 35 卷 (第 8 期),

杨振中, 许元泽, 赵得禄, 等. A- 制备高

分子水基微粒体系的相反转技术. 《高分子通

报》. 1998, (第 3 期),

审查员 薛海蛟

权利要求书 2 页 说明书 27 页

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009.04.10

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2007/021562 2007.10.09

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/045427 EN 2008.04.17

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 K·巴尼斯 J·D·詹森

W·L·罗驰里兹 A·斯塔米尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 宁家成

(51) Int. Cl.

*C08G 77/06* (2006.01)

*C08G 77/08* (2006.01)

*C08J 3/03* (2006.01)

*A61K 8/06* (2006.01)

*A61K 8/89* (2006.01)

(54) 发明名称

聚硅氧烷聚合物乳液

通过添加更多水来稀释所述水包油乳液。

(57) 摘要

通过如下方法制备包含含聚硅氧烷的聚合物的水包硅油乳液:首先通过含硅氧烷的单体和/或低聚物在惰性有机聚硅氧烷和/或有机流体、合适的催化剂和任选的封端剂存在下的聚合来制备含聚硅氧烷的聚合物;和在需要时猝灭反应。如果需要,可以将一种或多种表面活性剂引入到所述含聚硅氧烷的聚合物中以形成均一油相。然后将水加入(以基于总油相重量计0.1-10重量%的量)到所述均一油相中以形成油包水乳液。对所述油包水乳液施加剪切力,以引起所述油包水乳液向水包油乳液的反转。最后,在需要时,可以

1. 一种制备水包硅油乳液的方法,所述水包硅油乳液含有含聚硅氧烷的聚合物,所述方法包括以下步骤:

i) 通过含硅氧烷的单体和 / 或低聚物在惰性流体、合适的催化剂和任选的封端剂存在下的聚合,制备含聚硅氧烷的聚合物,其中所述惰性流体是有机增量剂和 / 或有机增塑剂;和

ii) 在需要时,猝灭所述聚合过程;其中将所述惰性流体基本上保留在所得到的稀释的含聚硅氧烷的聚合物内;

(iii) 如果需要,将一种或多种表面活性剂引入到所述含聚硅氧烷的聚合物中,以形成均一油相;

(iv) 将水加入到所述均一油相中,以形成油包水乳液,所述水以基于总油相重量计为 0.1-10 重量%的量添加;

(v) 对所述油包水乳液施加剪切力,以引起油包水乳液向水包油乳液的反转;和任选地

(vi) 通过添加更多的水来稀释所述水包油乳液。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述惰性流体是天然油、具有 2 至 20 个硅原子的环状硅氧烷和 / 或聚硅氧烷环状化合物。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述惰性流体是矿物油增量剂和 / 或矿物油增塑剂。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述惰性流体是具有 2 至 20 个硅原子的环状硅氧烷。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述惰性流体是有机聚硅氧烷增量剂和 / 或有机聚硅氧烷增塑剂。

6. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述惰性流体是在 25°C 具有 0.65 至 10000mPa.s 的粘度的三烷基甲硅烷基封端的聚二烷基硅氧烷。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其特征在于所述含聚硅氧烷的聚合物通过选自自由缩聚、链延长、加聚和开环组成的组的聚合方法制备。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述聚合催化剂是用于乳化的表面活性剂的一部分。

9. 根据权利要求 8 的方法,其特征在于所述聚合物通过缩聚反应制备,并且所述催化剂为十二烷基苯磺酸。

10. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其特征在于所述均一油相在 25°C 下具有 1000-100000mPa.s 的粘度。

11. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述聚合物具有如下通式:



其中每个 R 相同或者不同,并且是含 1-8 个碳原子的烷基、含 1 至 6 个碳原子的取代的烷基或苯基;R<sup>1</sup> 为可水解的基团或不饱和的有机基团;a 为 0 或 1, b 为整数,并且 c 为 0 或整数,并且 b+c 的和等于至少 200 的值。

12. 权利要求 11 的方法,其特征在于通式 (I) 中 R<sup>1</sup> 为羟基。

13. 根据权利要求 11 的方法,其特征在于所述 b+c 的和等于至少 1500 的值。

14. 根据权利要求 1-13 的方法制备的乳液。

15. 一种含聚硅氧烷的聚合物在乳液制备中的用途,所述含聚硅氧烷的聚合物可通过含硅氧烷的单体和 / 或低聚物在惰性流体存在下的聚合得到,其中所述惰性流体是有机增量剂和 / 或有机增塑剂。

16. 根据权利要求 15 的用途,其特征在于所述惰性流体是天然油、具有 2 至 20 个硅原子的环状硅氧烷和 / 或聚硅氧烷环状化合物。

17. 根据权利要求 1 至 13 中任一项的方法制备的乳液在个人护理产品中的应用。

18. 根据权利要求 1 至 13 中任一项的方法制备的乳液在建筑应用、纺织品纤维处理、皮革润滑、洗衣店应用中的织物护理、卫生保健、家庭护理、脱模剂、水基涂料、油减阻、润滑和切割纤维素材料的简易化中的应用。

19. 根据权利要求 1 至 13 中任一项的方法制备的乳液在油漆、织物软化、个人护理、在原油管道中的油减阻中的应用。

## 聚硅氧烷聚合物乳液

[0001] 本发明涉及水包聚硅氧烷乳液,制备所述乳液的方法,以及它们的应用。

[0002] 聚硅氧烷乳液在本领域中是熟知的。这种聚硅氧烷乳液可以通过例如以下方法制备:(i)机械乳化,(ii)反转机械乳化,或者(iii)乳液聚合。然而,由于一些聚硅氧烷如硅橡胶胶料的高粘度,它们的乳化出于所有实用目的而局限于乳液聚合。相反,具有低粘度并因此具有低分子量的聚硅氧烷可以容易地通过机械方法获得。

[0003] 使用用于乳化通常被称为硅橡胶胶料的高分子量和粘度的有机聚硅氧烷聚合物的机械方法的尝试大部分未成功,原因是由于聚合物的粘度,难以将表面活性剂或表面活性剂混合物掺混到聚合物中。还难以将水掺混到含有高粘度聚硅氧烷、表面活性剂或表面活性剂混合物的混合物中,同时给予足够的剪切力以引起反转。另外,粒度的控制局限于包括在聚合过程中基本上被移除的挥发性溶剂存在下间歇机械乳化的方法。

[0004] 与上述相反的是,本发明提供了一种用于制备包含聚硅氧烷聚合物的稳定乳液的廉价技术,所述聚硅氧烷聚合物包括如果常规地制备将具有硅橡胶胶料或者类似的高粘度聚合物的粘度的聚合物。

[0005] 尽管本申请涉及当常规地制备时在 25°C 具有大于 50 000mPa. s 的粘度、用于制备乳液的有机聚硅氧烷聚合物,本申请被认为与在工业上被称为硅橡胶胶料的很高粘度的有机聚硅氧烷聚合物(例如在 25°C 的粘度为约 1 000 000mPa. s 或更大)特别相关。硅橡胶胶料是高分子量的、通常线型或支化的聚二有机基硅氧烷,该聚二有机基硅氧烷可以通过交联从它们的高粘度的塑性态转变成主要为弹性的状态。硅橡胶胶料经常被用作聚硅氧烷弹性体和硅橡胶制备中的主要组分之一。

[0006] 因此对于本发明来说,硅橡胶胶料(silicone gums)可以被认为描述了聚合度等于或大于 1500 的硬的胶状有机硅氧烷聚合物。这些聚合物优选是基本上线型的,最优选是完全线型的,并且具有足够高而使得显示粘度非常困难的粘度,并且因此经常被根据它们的 Williams 可塑值提及。胶料(gums)典型地具有在约 30 至 250 的范围内的 Williams 可塑值(ASTM D926)(在样品在 25°C 经受 49N 的压缩负荷 3 分钟之后,体积为 2cm<sup>3</sup> 并且高度为约 10mm 的圆柱形测试样品的以毫米计的厚度 × 100)。

[0007] 两条乳化高分子量聚硅氧烷的主要路线是乳液聚合或用低分子量聚硅氧烷流体如包含 2 至 20 个硅原子的环状硅氧烷预形成的高分子量聚合物的稀释。这些路线的任一条进行下去都可能导致许多极其难以克服的加工问题。在乳液聚合的情况下,控制最终产物的分子量是特别困难的,并且实际上,由这样的方法导致的粘度如此高,以致于通常没有测量经由该路线制备的产物的粘度的绝对手段。还难以实现真正连续的方法。具有很高粘度(在 25°C 大于 1 000 000mPa. s 的粘度)的预形成的硅氧烷聚合物非常难以稀释,因为非常难以得到共混到高分子量聚合物中的较低分子量的化合物。

[0008] US-5973068 论述了硅烷醇封端的树脂和乙烯基单体的乳液聚合。在乳液聚合方法中的聚合在聚硅氧烷/水界面进行,因此颗粒越小,聚合速率越快,因为表面积越大。因此,不能在水乳液中通过乳液聚合制备大粒度、高分子量的硅橡胶胶料。

[0009] EP1646696 描述了一种制备水包硅油乳液的方法,所述方法包括以下步骤:形成

在均一油相中含有硅橡胶胶料等的均一油相；将一种或多种表面活性剂与均一油相混合；将水加入到均一油相中，以形成含有连续相和分散相的油包水乳液，所述水以基于均一油相中的聚硅氧烷的重量计约 0.5-10 重量%的量添加；在长度与直径 L/D 比为至少 15 的双螺杆挤出机中将高剪切力施加到油包水乳液上，以引起油包水乳液向水包油乳液的反转；以及通过添加水稀释所述水包油乳液。

[0010] EP1447423 描述了一种用于制备水包聚硅氧烷乳液的方法，其中将聚硅氧烷流体、至少一种表面活性剂和水以形成粘性水包油乳液的比例连续供给到高剪切混合器中，将所述粘性水包油乳液从混合器中连续取出。聚硅氧烷流体可以是非反应性流体，或者可以具有能够参与链延长反应的反应性基团。

[0011] 本发明涉及一种制备水包硅油乳液的方法，所述水包硅油乳液含有含聚硅氧烷的聚合物，所述方法包括以下步骤：i) 通过含硅氧烷的单体和 / 或低聚物在惰性有机聚硅氧烷和 / 或有机流体、合适的催化剂和任选的封端剂存在下的聚合，制备含聚硅氧烷的聚合物；和 ii) 在需要时，猝灭所述聚合过程；其中将所述惰性流体基本上保留在所得到的稀释的含聚硅氧烷的聚合物内；(iii) 如果需要，将一种或多种表面活性剂引入到所述含聚硅氧烷的聚合物中，以形成均一油相；(iv) 将水加入到所述均一油相中，以形成含有连续相和分散相的油包水乳液；(v) 对所述油包水乳液施加剪切力，以引起油包水乳液向水包油乳液的反转；和任选地 (vi) 通过添加更多的水稀释所述水包油乳液。

[0012] 在本文中使用时，“包含（包括）”的概念以其最宽泛的意义使用，是指并包含“包括”和“由... 组成”的概念。除非另外指出，否则在本文中提到的所有粘度测量值都是在 25°C 测量的。

[0013] 对于本申请来说，惰性流体是基本上非挥发性的流体，其意图不与任何其它组分反应，即它在化学上不参与步骤 (i) 的聚合反应，或者不与在步骤 (i) 至 (vi) 的任何一步中引入的添加剂化学相互作用。在乳化之前不除去惰性流体。因此，惰性流体基本上存在于乳液中。

[0014] 含聚硅氧烷的聚合物意图指每分子包含多个有机硅氧烷或聚有机硅氧烷基团的聚合物，并且意图包括在聚合物链中基本上仅含有有机硅氧烷或聚有机硅氧烷基团的聚合物，以及其中在聚合物链中骨架同时含有有机硅氧烷和 / 或聚有机硅氧烷基团以及例如有机聚合物基团的聚合物。这样的聚合物可以是均聚物或共聚物，包括但不限于嵌段共聚物和无规共聚物。

[0015] 根据本发明，含聚硅氧烷的聚合物在惰性流体存在下聚合，优选具有以下通式： $R_{(3-a)}R^1_aSiO[(R_2SiO)_b(RR^1SiO)_c]SiR_{(3-a)}R^1_a$  (1) 其中每个 R 相同或者不同，并且是含 1-8 个碳原子的烷基、含 1 至 6 个碳原子的取代的烷基或任选取代的苯基； $R^1$  为氢、羟基、可水解基团、不饱和有机基团；a 为 0 或 1, b 为整数，并且 c 为 0 或整数，并且 b+c 的和等于至少 200、优选至少 500、更优选至少 1500 的值。这样的聚合物可以具有（优选小于 10%，更优选小于 2%）的支化度。

[0016] 对于本申请来说，在与烃基相关地使用时，“取代的”表示烃基中的一个或多个氢原子被另外的取代基取代。这样的取代基的实例包括但不限于：卤素原子，如氯、氟、溴和碘；含卤素原子的基团，如氯甲基、全氟丁基、三氟乙基和九氟己基；氧原子；含氧原子的基团，如（甲基）丙烯酰基（(meth)acrylic）和羧基；氮原子；含氮原子的基团，如胺、氨基官

能的基团、酰氨基官能的基团和氰基官能的基团；硫原子；和含硫原子的基团，如巯基。

[0017] 聚合物链可以包含由上式 (1) 中所示的单元的链构成的嵌段，其中两个 R 基团或者 R 和 R<sup>1</sup> 基团为：- 两个烷基（优选两个甲基或乙基），或者烷基和苯基，或者烷基和氟丙基，或者烷基和乙烯基，或者烷基和氢。典型地，至少一个嵌段包含其中两个 R 基团均为烷基的硅氧烷单元。

[0018] 尽管所述含聚硅氧烷的聚合物优选具有基本上为有机聚硅氧烷的分子链，但是所述含聚硅氧烷的聚合物备选地可以含有嵌段共聚骨架，该嵌段共聚骨架包含至少一个硅氧烷基团的嵌段和含任何合适的有机基聚合物骨架的有机组分，例如所述有机聚合物骨架可以包括例如聚苯乙烯和 / 或取代的聚苯乙烯如聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）、聚（乙烯基甲基苯乙烯）、二烯、聚（对-三甲基甲硅烷基苯乙烯）和聚（对-三甲基甲硅烷基- $\alpha$ -甲基苯乙烯）。可以被结合到聚合物骨架中的其它有机组分可以包括乙炔封端的低聚亚苯基、乙烯基苄基封端的芳族聚砜低聚物、芳族聚酯、芳族聚酯基单体、聚亚烷基、聚氨酯、脂族聚酯、脂族聚酰胺和芳族聚酰胺等。

[0019] 然而，也许在含聚硅氧烷的聚合物中最优选的有机基聚合物嵌段是基于聚氧化烯的嵌段。在整个聚氧化烯单体中氧化烯单元不必相同，而是可以彼此不同。例如，聚氧化烯嵌段可以由以下单元组成：氧化乙烯单元（-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-）；氧化丙烯单元（-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O-）；或者氧化丁烯单元（-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-O-）；或者它们的混合物。优选地，聚氧化烯聚合物骨架基本上由氧化乙烯单元和 / 或氧化丙烯单元组成。

[0020] 在含聚硅氧烷的聚合物中的其它聚氧化烯嵌段可以包括例如如下结构的单元 --[-R<sup>2</sup>-O-(-R<sup>3</sup>-O-)<sub>d</sub>-Pn-C(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>-Pn-O-(-R<sup>3</sup>-O-)<sub>e</sub>-R<sup>2</sup>]- 其中 Pn 为 1,4- 亚苯基，各个 R<sup>2</sup> 相同或者不同，并且是含 2 至 8 个碳原子的二价烃基，各个 R<sup>3</sup> 相同或者不同，并且是亚乙基、亚丙基或异亚丙基，各个 R<sup>4</sup> 相同或者不同，并且是氢原子或甲基，并且下标 d 和 e 中的每个是在 3 至 30 范围内的正整数。

[0021] 优选地，所述惰性流体选自有机聚硅氧烷增量剂和 / 或增塑剂和 / 或有机增量剂或增塑剂或包含 3 至 20 个硅原子的环状硅氧烷。优选地，所述惰性流体具有 0.65mPa.s(25°C)-10000mPa.s(25°C) 的粘度。

[0022] 对于本申请来说，增量剂（有时也称为加工助剂或辅助增塑剂）是典型地用于稀释例如聚硅氧烷基产品以使该产品在经济上更具竞争力，同时基本上不会负面地影响密封剂复配物的性能的化合物。

[0023] 增塑剂（还被称为主增塑剂）被添加到聚硅氧烷基组合物中，以提供在最终的聚合物基产品中增加固化的弹性体的挠性和韧性的性能。这通常通过降低固化的聚合物组合物的玻璃化转变温度（T<sub>g</sub>），从而例如提高弹性体（例如密封剂）的弹性来实现。增塑剂通常趋向于比增量剂更少地挥发。

[0024] 合适的惰性液体包括三烷基甲硅烷基封端的聚二烷基硅氧烷及其衍生物，其可以具有一定的取代度，条件是在惰性流体中的任何取代基不参与聚合反应。惰性流体上的取代基优选是上面就烃基定义取代基时所指定的那些取代基。优选地，每个烷基可以相同或者不同，并且包含 1 至 8 个碳原子，但优选为甲基或乙基，优选在 25°C 的粘度为 0.65 至 10000mPa.s，并且最优选在 25°C 的粘度为 10 至 1000mPa.s。

[0025] 所述惰性流体可以包含任何合适的有机增量剂 / 有机增塑剂。然而，矿物油增量

剂和增塑剂是特别优选的。实例包括：含至少 12 个碳原子（例如 12 至 25 个碳原子）的直链或者支化的单不饱和的烃，如直链或者支化的烯烃或其混合物；和/或包含直链（例如正链烷烃属）矿物油、支化的（异链烷烃属）矿物油、环状的（在某些现有技术中被称为环烷属的）矿物油及它们的混合物的矿物油馏分。优选地，所使用的烃每分子包含至少 10 个碳原子，优选至少 12 个碳原子，并且最优选大于 20 个碳原子。

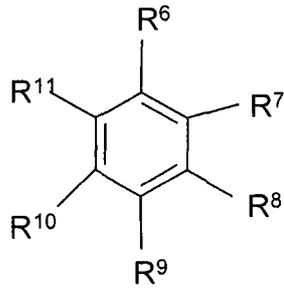
[0026] 其它优选的矿物油增量剂包括不与所述聚合物反应的烷基脂环族化合物、低分子量的聚异丁烯、磷酸酯、包括多烷基苯在内的烷基苯。

[0027] 矿物油馏分的任何合适的混合物可以被用作本发明中的增量剂，但是高分子量的增量剂（例如 > 220）是特别优选的。实例包括：烷基环己烷（分子量 > 220）；烷属烃及其含有 1 至 99%，优选 15 至 80% 的正链烷属烃和/或异链烷属烃（直链支化烷属烃）和 1 至 99%，优选 85 至 20% 的环状烃（环烷属烃）以及最大 3%，优选最大 1% 的芳族碳原子的混合物。所述环状烷属烃（环烷属烃）可以含有环状和/或多环的烃。可以使用矿物油馏分的任何合适的混合物，例如含有如下组分的混合物：(i) 60 至 80% 的烷属烃以及 20 至 40% 的环烷属烃以及最大 1% 的芳族碳原子；(ii) 30-50%，优选 35 至 45% 的环烷属烃以及 70 至 50% 的烷属烃和/或异烷属烃油；(iii) 含有多于 60 重量% 的环烷属烃、至少 20 重量% 的多环环烷属烃并且 ASTM D-86 沸点大于 235°C 的烃流体；(iv) 基于 100 重量份烃计具有大于 40 重量份的环烷烃和少于 60 重量份的烷属烃和/或异烷属烃的烃流体。

[0028] 优选地，矿物油基增量剂或其混合物包括以下参数的至少一个：大于 150，最优选大于 200 的分子量；(ii) 等于或大于 230°C 的初沸点（根据 ASTM D 86）；(iii) 低于或等于 0.9 的粘度密度常数值（根据 ASTM 2501）；(iv) 每分子至少 12 个碳原子，最优选每分子 12 至 30 个碳原子的平均值；(v) 等于或大于 70°C 的苯胺点，最优选苯胺点为 80 至 110°C（根据 ASTM D 611）；(vi) 根据 ASTM D 3238，环烷属烃含量为增量剂的 20 至 70 重量%，并且矿物油基增量剂具有增量剂的 30 至 80 重量% 的烷属烃含量；(vii) -50 至 60°C 的倾点（根据 ASTM D 97）；(viii) 在 40°C 下 1 至 20cSt 的运动粘度（根据 ASTM D 445）；(ix) 0.7 至 1.1 的比重（根据 ASTM D1298）；(x) 在 20°C 下 1.1 至 1.8 的折射率（根据 ASTM D 1218）；(xi) 在 15°C 下大于 700kg/m<sup>3</sup> 的密度（根据 ASTM D4052）；和/或 (xii) 大于 100°C，更优选大于 110°C 的闪点（根据 ASTM D 93）；(xiii) 至少 +30 的赛波特色度（根据 ASTM D 156）；(xiv) 小于或等于 250ppm 的水含量；(xv) 小于 2.5ppm 的硫含量（根据 ASTM D 4927）。

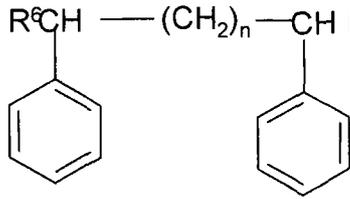
[0029] 其它有机增量剂可以包括例如脂肪酸和脂肪酸酯，适合使用的烷基苯化合物包括重烷基化的烷基苯或烷基脂环族化合物。可用作增量剂和/或增塑剂的烷基取代的芳基化合物的实例是具有芳基的化合物，特别是被烷基和可能被其它取代基取代并且分子量为至少 200 的苯。

[0030] 适合使用的烷基苯化合物包括重烷基化的烷基苯或烷基脂环族化合物。可用作增量剂和/或增塑剂的烷基取代的芳基化合物的实例是具有芳基的化合物，特别是被烷基和可能被其它取代基取代并且分子量为至少 200 的苯。在美国专利 4,312,801 中描述了这样的增量剂的实例，该美国专利的内容通过引用结合在此。这些化合物可以由通式 (2)、(3)、



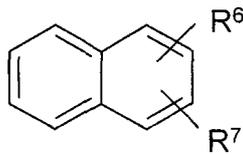
(2)

(4) 和 (5) 表示： $R^6CH - (CH_2)_n - CH R^7$

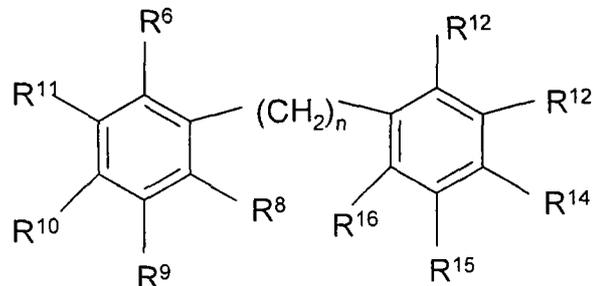


(3)

其



(4)

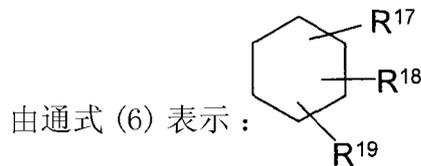


(5)

中  $R^6$  是 1 至 30 个碳原子的烷基链,  $R^7$  至  $R^{16}$  中的每个独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、卤素、卤代烷基、腈、胺、酰胺、醚如烷基醚或酯如烷基酯基, 并且  $n$  为 1 至 25 的整数。

[0031] 在这些化合物中包括其中  $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  的每一个都为氢并且  $R^6$  为  $C_{10}$ - $C_{13}$  烷基的式 (2)。这样的化合物的一个特别有用的来源是所谓的“重烷基化物”, 其可以从炼油厂在油蒸馏后回收。通常, 蒸馏在 230 至 330°C 的范围内的温度下进行, 并且重烷基化物存在于蒸馏掉较轻馏分后残留的馏分中。

[0032] 烷基脂环族化合物的实例是分子量超过 220 的取代的环己烷。在 EP 0842974 中描述了这样的化合物的实例, 该 EP 0842974 的内容通过引用结合在此。这样的化合物可以



(6)

其中  $R^{17}$  是 1 至 25 个碳原子的直链或支化的烷基, 并且  $R^{18}$  和

$R^{19}$  独立地选自氢或  $C_{1-25}$  直链或支链烷基。

[0033] 或者, 所述惰性流体可以包含合适的非矿物基天然油或其混合物, 即从动物、种子和坚果得到而非从矿物油得到 (即不是从石油或石油基油得到) 的那些, 例如杏仁油、鳄梨油、牛脂、borage oil、乳脂、低芥酸菜籽油、腰果酚、腰果油、腰果壳液、蓖麻油、柑橘籽

油、可可油、椰油、鳕鱼肝油、玉米油、棉籽油、萼距花油 (cuphea oil)、夜来香油、大麻油、希蒙得木油、猪油、亚麻籽油、澳大利亚坚果油、鲱油、燕麦油、橄榄油、棕榈核油、棕榈油、花生油、罂粟籽油、油菜籽油、米糠油、红花油、红花油 (高油酸)、芝麻油、大豆油、葵花油、葵花油 (高油酸)、妥尔油、茶树油、土耳其红油、胡桃油、紫苏油、脱水蓖麻油、杏油、松子油、kukui nut oil、亚马逊坚果油、杏仁油、巴巴苏 (babasu) 油、argan 油、黑茗油、熊莓油、胡桐 (calophyllum) 油、亚麻荠油 (camelina oil)、胡萝卜油、红花油、葫芦 (cucurbita) 油、雏菊油、葡萄籽油、foraha 油、希蒙得木油、昆士兰 (queensland) 油、月见草 (onoethera) 油、蓖麻油、tamanu 油、tucuma 油、鱼油如沙丁鱼油 (pilchard oil)、沙丁鱼油 (sardineoil) 和青鱼油。增量剂还可以包含上述物质的混合物和 / 或上述物质中的一种或多种的衍生物。

[0034] 多种天然油衍生物是可利用的。这些包括酯交换的天然植物油、熟炼天然油如熟炼亚麻籽油、吹制天然油和定天然油。合适的酯交换天然植物油的一个实例被称为生物柴油,即通过使从种子机械提取的天然植物油如油菜籽油与甲醇在氢氧化钠或氢氧化钾催化剂存在下反应以产生取决于所使用的原料的一系列酯而制备的酯交换产物。实例可以包括例如油酸甲酯 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$ )。

[0035] 定天然油也被称为热致聚合油或热聚合油,并且是在升高的温度下在没有空气的情况下制备的。所述油通过跨过天然存在于油中的双键交联而聚合。所述键是碳-碳型的键。定油是浅色的,并且酸度低。它们可以被制备成具有比吹制油更宽范围的粘度,并且在粘度方面更稳定。通常,定油由亚麻籽油和大豆油制备,但是也可以基于其它油制备。定油广泛用于表面涂料工业。

[0036] 吹制油也被称为氧化油、增稠油和氧化聚合油,并且是在升高的温度下通过将空气吹送通过油而制备的。同样,所述油通过跨过双键交联而聚合,但是在这种情况下,有氧分子结合到交联键中。还存在过氧化物、氢过氧化物和羟基。与定油相比,吹制油可以由更宽范围的油制备。通常,吹制油的颜色更深,并且与定油相比,它们具有更高的酸度。由于所用的原料的宽范围,吹制油可用于许多不同的工业,例如吹制亚麻籽油用于表面涂料工业,和吹制油菜籽油经常用于润滑剂。

[0037] 可以被包括在所述组合物中的惰性流体的量取决于许多因素,例如组合物的应用目的、所涉及的惰性流体的分子量等。然而,通常,惰性流体的分子量越高,在组合物中所容许的惰性流体越少,但是这种高分子量的惰性流体具有低挥发性的附加优点。典型的组合物含有至多 70% w/w 的惰性流体。更合适的聚合物产物包含 5-60% w/w 的惰性流体。

[0038] 在本发明方法的步骤 (i) 中制备的这种含聚硅氧烷的聚合物可以采用各种各样的路线制备,其中所制备的聚合物被在聚合物上提供所需端基的化合物封端,并且条件是在聚合过程中将聚合物或其前体和 / 或中间体稀释在上述惰性流体中。制备所述聚合物的优选的路线包括:(i) 缩聚 (ii) 开环 / 平衡 (iii) 加成聚合 (iv) 链延长

[0039] (i) 缩聚 (即多种单体和 / 或低聚物的聚合,同时消除低分子量副产物如水、氨或甲醇等)。可以采用任何合适的缩聚反应路线。

[0040] 所设想的在原料的可缩合端基之间的反应类型最优选通常与具有羟基和 / 或可水解端基的化合物的相互作用相关,所述化合物可以相互作用,同时释放例如水或甲醇等。然而,下面的列表显示了可以被考虑用于本发明组合物的固化过程的其它相互作用:1) 有机卤代甲硅烷基与有机烷氧基甲硅烷基的缩合,2) 有机卤代甲硅烷基与有机酰氧基甲硅烷

基的缩合,3) 有机卤代甲硅烷基与有机硅烷醇的缩合,4) 有机卤代甲硅烷基与硅醇盐的缩合,5) 有机基氢甲硅烷基与有机硅烷醇基的缩合 6) 有机烷氧基甲硅烷基与有机酰氧基甲硅烷基的缩合 7) 有机烷氧基甲硅烷基与有机硅烷醇基的缩合,8) 有机氨基甲硅烷基与有机硅烷醇的缩合,9) 有机酰氧基甲硅烷基硅醇盐基的缩合,10) 有机酰氧基甲硅烷基与有机硅烷醇的缩合,11) 有机肟基 (oximo) 甲硅烷基与有机硅烷醇基的缩合,12) 有机烯氧基 (enoxy) 甲硅烷基与有机硅烷醇的缩合,13) 包含一个或多个氢硅烷官能团的硅氧烷化合物与包含至少一个烷氧基硅烷官能团的硅氧烷化合物的缩合,生成烃副产物。

[0041] 最优选地,缩合反应在具有羟基和 / 或烷氧基端基的单体 / 低聚物和中间体间进行,由此产生作为副产物的水或醇。

[0042] 用于所述聚合过程的一种优选方法是包括例如以下物质在内的式 (1) 的直链前体和 / 或支化的有机聚硅氧烷的聚合:  $R_{(3-f)}R_f^5SiO(R_2SiO)_gSiR_{(3-f)}R_f^5R_{(3-f)}R_f^5SiO(RR^1SiO)_hSiR_{(3-f)}R_f^5R_{(3-f)}R_f^5SiO[(R_2SiO)_j(RR^5SiO)_k]SiR_{(3-f)}R_f^5$  其中 R 如上面定义,  $R^5$  是 -OH 或含 1 至 6 个碳原子的烷氧基,优选甲氧基或乙氧基, f 为 0 或 1, 优选为 1, g 为 2 至 100 的整数, h 为 2 至 100, j 为 1 至 100 的整数, 并且 k 为 1 至 100 的整数。由于其它基团在聚合物链中的存在可能发生一些支化,但是优选将这种支化保持在最低水平。

[0043] 上述原料优选在 25°C 具有在 10mPa. s 和 5000mPa. s 之间的粘度。

[0044] 上述方法中的许多方法要求催化剂的存在。可以使用任何合适的缩聚催化剂,包括锡、铅、锑、铁、镉、钡、镁、锌、铬、钴、镍、钛、铝、镓或锗和锆基催化剂,例如有机锡金属催化剂,还可以使用铁、钴、镁、铅和锌的 2- 乙基己酸盐。

[0045] 锡催化剂可以包括例如酒石酸三乙基锡、辛酸锡、油酸锡、萘二甲酸锡 (tin naphthate)、三 (2- 乙基己酸) 丁基锡、丁酸锡、三辛二酸甲酯基苯基锡、三蜡酸异丁基锡 (isobutyltin triceroate) 和二有机锡盐,特别是二有机锡二羧酸盐化合物,如二月桂酸二丁基锡、二丁酸二甲基锡、二甲醇二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二新癸酸二甲基锡、二苯甲酸二丁基锡、辛酸亚锡、二新癸酸二甲基锡、二辛酸二丁基锡。特别优选二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡。

[0046] 钛酸酯催化剂可以包括分别符合通式  $Ti[OR^{20}]_4$  和  $Zr[OR^{20}]_4$  的化合物,其中每个  $R^{20}$  可以相同或者不同,并且表示含 1 至 10 个碳原子的一价的伯、仲或叔脂族烃基,其可以是直链或者支化的。任选地,所述钛酸酯可以含有部分不饱和的基团。然而, $R^{20}$  的优选的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基和支化的仲烷基如 2, 4- 二甲基 -3- 戊基。优选地,当每个  $R^{20}$  均相同时, $R^{20}$  是异丙基、支化的仲烷基或叔烷基,特别是叔丁基。实例包括钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯或螯合的钛酸酯或锆酸酯,例如双 (乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯、双 (乙基乙酰丙酮基) 钛酸二异丙酯、双 (乙酰乙酸乙酯) 二异丙氧基钛等。在 EP1254192 和 / 或 WO200149774 中描述了合适的催化剂的另外的实例,所述文献的内容通过引用结合在此。所使用的催化剂的量取决于所使用的固化体系,但是通常为总组合物的 0.01 至 3 重量%。

[0047] 可以使用其它缩合催化剂:质子酸、路易斯酸、有机和无机碱、金属盐和有机金属配合物。适合用于本发明中的聚合的路易斯酸催化剂 (“路易斯酸”是接受电子对以形成共价键的任何物质) 包括例如三氟化硼、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$  和  $ZnBr_2$ 。

[0048] 更优选的是缩合专一性催化剂,例如式  $R^{21}SO_3H$  的酸性缩合催化剂,其中  $R^{21}$  表示烷

基,优选具有 6 至 18 个碳原子的烷基,例如己基或十二烷基;芳基,例如苯基;或烷芳基,例如二壬基萘基或二癸基萘基。可以任选地添加水。优选地,  $R^{21}$  是具有含 6 至 18 个碳原子的烷基的烷芳基,例如十二烷基苯磺酸 (DBSA)。其它缩合专一性催化剂包括正己胺,四甲基胍,铷或铯的羧酸盐,镁、钙或锶的氢氧化物,以及如本领域中(例如在 GB895091, GB918823 和 EP 0382365 中)所提及的其它催化剂。还优选的是基于氯化磷腈的催化剂,例如根据 US3839388、US4564693 或 EP215 470 制备的那些催化剂,和如 GB2252975 中所述的基于卤化磷腈离子的催化剂,其具有通式  $[X(PX_2 = N)_pPX_3]^+ [M^2X_{(m-n+1)}R^{III}_m]^-$ , 其中 X 表示卤素原子,  $M^2$  是根据鲍林标尺具有 1.0 至 2.0 的电负性的元素,  $R^{III}$  是具有至多 12 个碳原子的烷基, p 具有 1 至 6 的值, m 是  $M^2$  的价态或者氧化态, 并且 n 具有 0 至 m-1 的值。

[0049] 或者,所述催化剂可以包含含氧的含有机硅基团的氯代磷腈,其具有如下通式:  $Z^1-PCl_2 = N(-PCl_2 = N)_q-PCl_2-O$  其中  $Z^1$  表示经由氧键合到磷上的有机硅基团、氯原子或羟基, 并且 q 表示 0 或 1 至 8 的整数。所述催化剂还可以包含上述物质的缩合产物和 / 或其互变异构体(当  $Z^1$  为羟基时,催化剂以互变异构形式存在)。

[0050] 可以在本发明中用作催化剂的另外的备选催化剂是提供包含至少一个四取代的硼原子的阴离子和能够与至少一个硅烷醇基相互作用的质子的来源的任何合适的化合物, 如 WO 01/79330 中所述。

[0051] 优选通过使用与催化剂反应以使催化剂变成非活性的中和剂来猝灭催化剂的活性。典型地,在酸类缩合催化剂的情况下,中和剂为合适的碱,例如胺,如一烷醇胺 / 二烷醇胺和三烷醇胺,例如一乙醇胺 (MEA) 和三乙醇胺 (TEA)。在使用 DBSA 催化剂的体系的情况下,备选的猝灭手段包括铝硅酸盐沸石材料,其已被发现吸收 DBSA 并且留下稳定的聚合物。在大多数情况下,催化剂残留物保留在聚合物产物中,或者若合适,催化剂残留物可以通过过滤或者替代方法除去。在磷腈基催化剂的情况下,当达到所需的粘度时,可以通过一定的程序将在该工艺中获得的有机硅化合物的粘度保持恒定,在所述程序中,所使用的催化剂或者由该催化剂通过与要经历缩合和 / 或平衡的有机硅化合物反应而形成并同样地促进有机硅化合物的缩合和 / 或平衡的反应产物,通过添加迄今与磷腈相关联地使用的抑制剂或去活化剂如三异壬基胺、正丁基锂、硅氧烷醇锂 (lithium siloxanolate)、六甲基环三硅氮烷、六甲基二硅氮烷和氧化镁而被抑制或者去活化。

[0052] 若合适,可以使用停止聚合反应并由此限制平均分子量的任何合适的封端剂,以将合适的端基引入到聚合物 (a) 中。

### (II) 平衡 / 开环

[0053] 用于平衡聚合过程如开环聚合的原料是环硅氧烷(也称为环状硅氧烷)。可用的环状硅氧烷是众所周知的和可商购的材料。它们具有通式  $(R^{22}SiO)_r$ , 其中各个  $R^{22}$  选自烷基、烯基、芳基或芳烷基, 并且 r 表示值为 3 至 12 的整数。 $R^{22}$  可以含有取代基,例如被卤素如氟或氯取代。烷基可以是例如甲基、乙基、正丙基、三氟丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基。烯基可以是例如乙烯基、烯丙基、丙烯基和丁烯基。芳基和芳烷基可以是例如苯基、甲苯基和苯甲酰基。优选的基团为甲基、乙基、苯基、乙烯基和三氟丙基。优选地,所有  $R^{22}$  基团的至少 80% 为甲基或苯基,最优选甲基。优选地, r 的平均值为 3 至 6。合适的环状硅氧烷的实例是八甲基环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、环五(甲基乙烯基)硅氧

烷、环四（苯基甲基）硅氧烷、环五甲基氢硅氧烷以及它们的混合物。一种特别合适的可商购材料是包含八甲基环四硅氧烷和十甲基环五硅氧烷的混合物。典型地，水分存在于单体中。存在的水通过在聚合物上形成 OH 端基而充当封端剂，从而防止进一步聚合。

[0054] 可以使用任何合适的催化剂。这些包括碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铯，碱金属醇盐或碱金属氢氧化物和醇的配合物，碱金属硅醇盐如硅醇钾、硅醇铯、硅醇钠和硅醇锂或三甲基硅醇钾。可以使用的其它催化剂包括通过氢氧化四烷基铵和硅氧烷四聚体的反应得到的催化剂和如上文所述的硼基催化剂。

[0055] 然而，最优选用于平衡型反应的催化剂是如上文所述的卤化磷腈、磷腈酸和磷腈碱。

[0056] 在需要时，作为调节聚合物的分子量和 / 或增加官能度的手段，所得到的聚合物可以被封端。尽管这种封端功能可以如上所述通过水来实现，但是其它合适的封端剂包括具有一个能够与所得到的在稀释的聚合物中制备的聚合物组分的端基反应以产生聚合物 (a) 所需端基的硅烷。

### (III) 加成聚合

[0057] 对于本说明书来说，“加聚”或“加成聚合”方法是其中与缩合反应不同，在聚合过程中不由单体和低聚物共反应物产生副产物如水或醇的聚合方法。一种优选的加成聚合路线是不饱和和有机基团如烯基或炔基与 Si-H 基团之间在合适的催化剂存在下的氢化硅烷化反应。在该路线中，可以使用合适的硅烷以及含硅氧烷的单体和 / 或低聚物。

[0058] 典型地，利用加成聚合路线以通过以下步骤形成嵌段共聚物：使 a) (i) 有机聚硅氧烷或 (ii) 硅烷与 b) 一种或多种有机聚硅氧烷聚合物在增量剂和 / 或增塑剂以及合适的催化剂和任选的封端剂存在下经由加成反应路线反应；和在需要时，猝灭聚合过程。

[0059] 有机聚硅氧烷或硅烷 (a) 选自含有至少一个能够经历加成型反应的基团的硅烷 (a) (ii) 和含有能够经历加成型反应的基团的有机聚硅氧烷单体 (a) (i)。有机聚硅氧烷或硅烷 (a) 必须含有取代基，使得它能够与聚合物 (b) 经历合适的加成反应。优选的加成反应是不饱和基团与 Si-H 基团之间的氢化硅烷化反应。

[0060] 优选地，硅烷 (a) (ii) 具有至少 1 个，优选 2 个能够与 (b) 经历加成型反应的基团。当加成反应为氢化硅烷化反应时，所述硅烷可以含有不饱和组分，但是优选含有至少一个 Si-H 基团。最优选地，每个硅烷含有一个或多个 Si-H 基团。除一个或多个 Si-H 基团以外，优选的硅烷可以包括例如烷基、烷氧基、酰氧基、酮肟基 (ketoximatogroup)、氨基、酰氨基、酸酰氨基 (acid amido group)、氨氧基、巯基、烯氧基等。在这些之中，烷氧基、酰氧基、酮肟基、氨基、酰氨基、氨氧基、巯基和烯氧基是优选的。氢化硅的实用的实例是卤代硅烷，三氯硅烷、甲基二氯硅烷、二甲基氯硅烷和苯基二氯硅烷；烷氧基硅烷，如三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷和苯基二甲氧基硅烷；酰氧基硅烷，如甲基二乙酰氧基硅烷和苯基二乙酰氧基硅烷；以及酮肟基硅烷，如双（二甲基酮肟）甲基硅烷和双（环己基酮肟）甲基硅烷。在它们之中，卤代硅烷和烷氧基硅烷是优选的。特别优选的硅烷包括例如甲基二甲氧基硅烷 (H-Si(CH<sub>3</sub>)(-OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。

[0061] 应理解，硅烷 (a) (ii) 和 (b) 之间的加成反应导致聚合物链延长过程，或者作为用预先要求的端基将聚合物封端的手段，在该情况下，增量剂可以与硅烷 (a) (ii) 组合添加，

即在即将进行所述加成反应之前添加,或者增量剂可以在聚合物 (b) 的聚合过程中存在,这样将硅烷 (a) (ii) 加入到已经在增量剂存在下聚合的增充的聚合物 (b) 中。

[0062] 有机聚硅氧烷单体 (a) (i) 优选呈包含式 (1a) 的单元的直链和 / 或支化的有机聚硅氧烷的形式:  $R'_{a'} \cdot SiO_{4-a'}/2$  (1a) 其中每个  $R'$  可以相同或者不同,并且表示含 1 至 18 个碳原子的烃基,含 1 至 18 个碳原子的取代的烃基,或者含至多 18 个碳原子的烃氧基,并且  $a'$  平均具有 1 至 3, 优选 1.8 至 2.2 的值。优选地,每个  $R'$  相同或者不同,并且由以下基团例示,但不限于此:氢;烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、十一烷基和十八烷基;环烷基如环己基;芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2-苯基乙基;和卤代烃基如 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基和二氯苯基。一些  $R'$  基团可以是氢基。优选地,所述聚二有机硅氧烷是聚二烷基硅氧烷,最优选是聚二甲基硅氧烷。当 (a) 为有机聚硅氧烷单体时,所述有机聚硅氧烷单体必须具有至少一个可与 (b) 的至少两个基团(典型地,端基)经由加成反应过程反应的基团。优选地,有机聚硅氧烷 (a) (i) 每分子包含至少一个 Si-H 基团,优选每分子包含至少两个 Si-H 基团。优选地,有机聚硅氧烷 (a) (i) 用式  $H(R'')_2SiO_{1/2}$  的硅氧烷基团封端,其中每个  $R''$  为烃基或取代的烃基,最优选为烷基。优选地,有机聚硅氧烷 (a) (i) 在 25°C 具有在 10mPa. s 和 5000mPa. s 之间的粘度。

[0063] 有机聚硅氧烷聚合物 (b) 优选为包含式 (1b) 的单元的直链和 / 或支化的有机聚硅氧烷:  $R'''_{a'} \cdot SiO_{4-a'}/2$  (1b) 其中每个  $R'''$  可以相同或者不同,并且表示含 1 至 18 个碳原子的烃基,含 1 至 18 个碳原子的取代的烃基,或者含至多 18 个碳原子的烃氧基,并且  $a'$  如上所述。优选地,没有  $R'''$  基团可以为氢基。优选地,每个  $R'''$  相同或者不同,并且由以下基团例示,但不限于此:烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、十一烷基和十八烷基;环烷基如环己基;芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2-苯基乙基;以及卤代烃基如 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基和二氯苯基。

[0064] 有机聚硅氧烷聚合物 (b) 可以包含任何合适的有机聚硅氧烷聚合物骨架,但是优选为直链或者支化的,并且包含至少一个,优选至少两个将与所述有机聚硅氧烷或硅烷 (a) 中的上述基团经由加成反应路线反应的取代基。优选地,聚合物 (b) 的所述或者每个加成反应性取代基是端基。当所述有机聚硅氧烷或硅烷 (a) 包含至少一个 Si-H 基团时,被设计与 Si-H 基团相互作用的、在有机聚硅氧烷聚合物 (b) 上的优选的取代基优选为不饱和基团(例如烯基封端,例如乙烯基封端、丙烯基封端、烯丙基封端 ( $CH_2 = CHCH_2-$ )), 或者用丙烯酸类或烷基丙烯酸类基团如  $CH_2 = C(CH_3)-CH_2-$  基团封端。所述烯基的代表性的非限制性实例由以下结构显示:  $H_2C = CH-$ 、 $H_2C = CHCH_2-$ 、 $H_2C = C(CH_3)CH_2-$ 、 $H_2C = CHCH_2CH_2-$ 、 $H_2C = CHCH_2CH_2CH_2-$  和  $H_2C = CHCH_2CH_2CH_2CH_2-$ 。炔基的代表性的非限制性实例由以下结构显示:  $HC \equiv C-$ 、 $HC \equiv CCH_2-$ 、 $HC \equiv CC(CH_3)-$ 、 $HC \equiv CC(CH_3)_2-$ 、 $HC \equiv CC(CH_3)_2CH_2-$ 。或者,所述不饱和和有机基团可以是有机官能的烃,如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等,如烯基和 / 或炔基。烯基是特别优选的。

[0065] 在所述有机聚硅氧烷或硅烷 (a) 仅包含一个可加成反应的基团并且 (b) 包含两个将与所述有机聚硅氧烷或硅烷 (a) 反应的可加成反应的基团的情况下,所得到的产物是“ABA”型聚合物产物。而当所述有机聚硅氧烷或硅烷 (a) 包含两个可加成反应的基团,而且 (b) 包含两个将与所述有机聚硅氧烷或硅烷 (a) 反应的可加成反应的基团时,在所述两种组分之间的相互作用将导致 (AB) $_n$  嵌段共聚物,其中聚合物的长度主要由两种组分的相

对量决定。

[0066] 还应理解,通过使用在聚合物骨架中含有有机基团的有机聚硅氧烷聚合物或者通过用例如烯基封端的聚醚代替有机聚硅氧烷聚合物 (b),可以采用这种氢化硅烷化路线来制备聚硅氧烷-有机共聚物。因此,通过烯基封端的聚醚与 SiH 封端的二烷基硅氧烷流体的催化氢化硅烷化,可以制备本发明的线型的不可水解的 (AB)<sub>n</sub> 嵌段共聚物。所得到的共聚物是通过硅-碳-氧键(即亚丙氧基)连接的聚氧化烯嵌段的组合,并且封端基团选自烯丙基、丙烯基和/或氢(二烷基)甲硅烷氧基(取决于存在的各组分的相对量)。

[0067] 当所选择的加成反应为氢化硅烷化反应时,可以使用任何合适的氢化硅烷化催化剂。这样的氢化硅烷化催化剂的实例是促进 SiH 封端的有机聚硅氧烷的与硅键合的氢原子与聚氧乙烯上的不饱和烃基间反应的任何含金属催化剂。所述金属的实例是钨、铈、钡、钕、铀或铂。

[0068] 氢化硅烷化催化剂由以下催化剂例示:氯铂酸,醇改性的氯铂酸,氯铂酸的烯烃配合物,氯铂酸和二乙烯基四甲基二硅氧烷的配合物,吸附在碳载体上的细铂颗粒,负载在金属氧化物载体上的铂如 Pt(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),铂黑,乙酰丙酮铂,铂(二乙烯基四甲基二硅氧烷),卤化亚铂如 PtCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub>, Pt(CN)<sub>2</sub>, 卤化亚铂与不饱和化合物如乙烯、丙烯和有机基乙烯基硅氧烷的配合物,苯乙烯六甲基二铂。在美国专利 3,923,705 中描述了这样的贵金属催化剂,该美国专利通过引用结合在此以显示铂催化剂。一种优选的铂催化剂是在 Karstedt 的美国专利 3,715,334 和 3,814,730 中描述的 Karstedt 催化剂,所述美国专利通过引用结合在此。Karstedt 催化剂是铂二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物,其通常在溶剂如甲苯中含有 1 重量%的铂。另一种优选的铂催化剂是氯铂酸与含末端脂族不饱和键的有机硅化合物的反应产物。它被描述在美国专利 3,419,593 中,该美国专利通过引用结合在此。作为催化剂最优选的是氯化亚铂与二乙烯基四甲基二硅氧烷的中和的配合物,例如被描述在美国专利 5,175,325 中。

[0069] 或者,可以使用钨催化剂如 RhCl<sub>3</sub>(Bu<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> 和钨羰基化合物如 1,1,1-三氟乙酰丙酮钨、乙酰丙酮钨和十二羰基三钨(triruthinium dodecacarbonyl)或 1,3-酮烯醇化钨。

[0070] 适用于本发明的其它氢化硅烷化催化剂包括例如铈催化剂,如 [Rh(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、Rh(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Rh<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、Rh(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Rh(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>、Rh(CO)[Ph<sub>3</sub>P](C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)、RhX<sub>3</sub>[(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>S]<sub>3</sub>、(R<sup>2</sup><sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Rh(CO)X<sup>4</sup>、(R<sup>2</sup><sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Rh(CO)H、Rh<sub>2</sub>X<sup>4</sup><sub>2</sub>Y<sup>4</sup><sub>4</sub>、H<sub>a</sub>Rh<sub>b</sub> 烯 炔<sub>c</sub>Cl<sub>d</sub>、Rh(O(CO)R<sup>3</sup>)<sub>3-n</sub>(OH)<sub>n</sub>, 其中 X<sup>4</sup> 为氢、氯、溴或碘, Y<sup>4</sup> 为烷基如甲基或乙基、CO、C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> 或 0.5C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>, R<sup>3</sup> 为烷基、环烷基或芳基,并且 R<sup>2</sup> 为烷基、芳基或氧取代的基团, a 为 0 或 1, b 为 1 或 2, c 为 1 至 4(包括端值在内)的整数,并且 d 是 2、3 或 4, n 为 0 或 1。还可以使用任何合适的铈催化剂,例如 Ir(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Ir(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、[Ir(Z<sup>2</sup>)(En)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 或 (Ir(Z<sup>2</sup>)(Dien))<sub>2</sub>, 其中 Z<sup>2</sup> 为氯、溴、碘或烷氧基, En 为烯烃,和 Dien 为环辛二烯。

[0071] 可以将所述氢化硅烷化催化剂以相当于低至每百万份组合物 0.001 重量份(ppm)元素铂族金属的量加入到本发明的组合物中。优选地,在所述组合物中的氢化硅烷化催化剂的浓度是能够提供至少 1ppm 的元素铂族金属当量的浓度。提供约 3-50ppm 的元素铂族金属当量的催化剂浓度通常是优选的量。

[0072] 典型地,当 (a) 具有至少两个 Si-H 基团时,通常使用约 1:1 的 (a) 与 (b) 的摩尔比进行所述方法。然而,有用的材料还可以通过 (a) 或 (b) 过量的情况下进行所述方

法而制备,但是这被认为材料的利用效率更低。典型地,含不饱和键的材料 (b) 以略微过量的量使用,以确保在反应中消耗掉所有的 Si-H。由于在本发明中使用的聚合物 (b) 优选用不饱和端基封端,在通过该路线制备所述聚合物时通常不需要封端剂。然而,如果需要,可以使用封端剂。

[0073] 任选地,当使用氢化硅烷化路线进行聚合时,可能需要合适的氢化硅烷化催化剂抑制剂。可以使用任何合适的铂族类抑制剂。在美国专利 3,445,420 中描述了一种有用类型的铂催化剂抑制剂,该美国专利通过引用结合在此,以显示某些炔属抑制剂和它们的应用。一类优选的炔属抑制剂是在 25°C 抑制铂基催化剂的活性的炔属醇,特别是 2-甲基-3-丁炔-2-醇和 / 或 1-乙炔基-2-环己醇。在美国专利 3,989,667 中描述了第二种类型的铂催化剂抑制剂,该美国专利通过引用结合在此,以显示某些烯属硅氧烷、它们的制备以及它们作为铂催化剂抑制剂的应用。第三种类型的铂催化剂抑制剂包括每分子具有 3 至 6 个甲基乙烯基硅氧烷单元的聚甲基乙烯基环硅氧烷。

[0074] 含有这些氢化硅烷化催化剂的组合物通常要求在 70°C 或更高的温度加热,以便以实用的速率固化,特别是在使用抑制剂时。室温固化通常采用这样的体系,通过使用其中交联剂和抑制剂在两个组分中的一个组分中而铂在另一个组分中的双组分体系来实现。增加铂的量以允许在室温下固化。铂催化剂抑制剂的最佳浓度是在环境温度下提供希望的储存稳定性或储存期,而在升高的温度下不过度延长固化本发明组合物所需的时间的浓度。该量将在宽范围内变化,并且取决于所使用的特定抑制剂。在一些情况下,低至每摩尔铂 1 摩尔抑制剂的抑制剂浓度将给出所需水平的储存稳定性和在高于约 70°C 的温度下足够短的固化时间。在其它情况下,可能需要高达 10,50,100,500 摩尔抑制剂 / 摩尔铂或更高的抑制剂浓度。可以通过常规试验确定在给定组合物中的特定抑制剂的最佳浓度。

[0075] 可以将已知改善氢化硅烷化反应的附加组分添加到氢化硅烷化反应中。这些组分包括与铂基催化剂组合具有缓冲作用的盐如乙酸钠。

[0076] 对于这种类型的聚合,所使用的氢化硅烷化催化剂的量不被很窄地限制,只要有足够的量来加速以下化合物之间在室温或在高于室温的温度下的反应即可:(a) (i) 有机聚硅氧烷或 (ii) 硅烷,所选择的 (i) 有机聚硅氧烷或 (ii) 硅烷必须含有至少一个,优选至少两个 Si-H 基团;与 (b) 一种或多种有机聚硅氧烷聚合物或其替代物如在每个分子末端具有不饱和羟基的聚氧乙烯。这种催化剂的实际量取决于所用的特定催化剂,并且不容易预测。然而,对于含铂催化剂,其量可以低到铂相对于每 1 百万重量份的组分 (a) 和 (b) 为 1 重量份。催化剂可以以每 1 百万份的组分 (a) 和 (b) 10 至 120 重量份的量加入,但是通常以每 1 百万份的 (a) 和 (b) 10 至 60 重量份的量加入。

[0077] 若合适,通过氢化硅烷化路线获得的聚合物还可以通过与作为固化剂的有机氢硅氧烷组合的氢化硅烷化反应催化剂固化和 / 或交联,条件是所制备的每个聚合物分子含有适于与有机氢硅氧烷交联的至少两个不饱和基团。为了实现本发明组合物的固化,有机氢硅氧烷每分子必须含有多于两个与硅键合的氢原子。有机氢硅氧烷每分子可以含有例如约 4-20 个硅原子,并且在 25°C 具有至多约 10Pa·s 的粘度。存在于有机氢硅氧烷中的与硅键合的有机基团可以包括 1-4 个碳原子的取代和未取代的烷基,其不含烯属或炔属不饱和键。

#### (IV) 链延长

[0078] 在这种情况下,不是将增链剂加入到最终的预先制备的聚合物组合物中,而是在链延长聚合步骤中将所述增链剂混合到聚合物中。典型地,聚合物原料是具有适于与所选择的链延长材料相互作用的端基的有机聚硅氧烷。典型地,聚合物端基是可水解的,或者适于加成反应(典型地为氢化硅烷化作用),并且在具有将聚合物链延长的合适的反应性基团的基础上选择链延长材料。用于使具有羟基和/或可水解端基的聚合物链延长的优选的链延长材料如上文所述。

[0079] 对于预先形成的具有适于通过氢化硅烷化路线进行加成反应的烯基或 Si-H 基团(典型地为端基)的聚合物,增链剂将含有与所选择的聚合物上的相应的加成反应性基团经历加成反应的两个基团。这样的增链剂可以包括例如:包含两个烯基的硅烷、二氢硅烷、具有 2 至 25 的聚合度和每个端基至少一个 Si-烯基键的聚二烷基硅氧烷;具有 2 至 25 的聚合度和每个端基至少一个 Si-氢键,并且其中每个烷基独立地包含 1 至 6 个

碳原子的聚二烷基硅氧烷;具有如下通式的有机硅化合物

$$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{O})_j-\text{Si}(\text{OR})_{4-(j+k)}$$

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad (\text{CH}=\text{CH}_2)_k \\ | \quad | \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

其中 R 如上所述, j 为 1、2 或 3, k 为 0 或 1, 并且 j+k 为 2 或 3。其由具有以下式子的化合物示例:(ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>SiVi(OMe)<sub>1</sub>、(ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>1</sub>SiVi(OMe)<sub>2</sub>、(ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>SiVi(OEt)<sub>1</sub>、(ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>1</sub>SiVi(OEt)<sub>2</sub>、(ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>1</sub>、(ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>、(ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>1</sub> 和 (ViMe<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>。在本文中使用时,Vi 表示乙烯基,Me 表示甲基,并且 Et 表示乙基。

[0080] 用于催化链延长反应的催化剂由所进行的反应决定。当发生的反应是缩合反应时,可以使用如上文所述的任何合适的缩合催化剂。当发生的反应是氢化硅烷化反应时,可以使用如上文所述的任何合适的氢化硅烷化催化剂。

[0081] 在需要时,聚合物含有可水解的端基,可以使用上面结合缩合所描述的封端剂获得合适的端基。在需要时,聚合物含有可加成反应的端基,可以使用上面结合加成聚合所描述的封端剂获得合适的端基。

[0082] 所述方法可以在任何合适的混合器上间歇或者连续地进行。在缩聚的情况下,生成的水可以通过采用例如可水解硅烷如甲基三甲氧基硅烷的化学干燥而除去,或者通过采用蒸发、聚结或者离心技术的物理分离而除去。

[0083] 链延长可以在任何对于所涉及的方法来说合适的温度和压力下以间歇或者优选的连续操作方式进行。因此,在磷腈催化的方法的情况下,聚合可以在 50℃ 至 200℃,更优选 80℃ 至 160℃ 之间的温度下进行。而且,为了便于除去在缩合过程中形成的副产物,例如水、HC 1 或醇,可以在低于 80kPa 的压力下进行有机硅化合物的缩合和/或平衡。用于除去缩合副产物的替代方法包括通过采用例如可水解硅烷如甲基三甲氧基硅烷(在合适的情况下)的化学干燥除去,或者通过采用蒸发、聚结或者离心技术的物理分离除去。

[0084] 所述方法可以在任何合适的混合器上间歇或者连续地进行。在缩聚的情况下,生成的水可以通过采用例如可水解硅烷如甲基三甲氧基硅烷的化学干燥而除去,或者通过采用蒸发、聚结或者离心技术的物理分离而除去。

[0085] 优选地,乳化前所述聚合物和惰性流体的混合物在 25℃ 下的粘度在

1000-100000mPa. s 的粘度范围内,并且优选地,在乳液中的聚合物在 25℃下的粘度大于 1 000 000mPa. s。

[0086] 可以使用任何合适的表面活性剂或者表面活性剂的组合。表面活性剂通常可以是非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或者两性表面活性剂,尽管并不是所有用于实施本发明方法的程序都可以与全部表面活性剂一起使用。所用的表面活性剂的量根据表面活性剂变化,但是基于聚二有机基硅氧烷计通常为至多约 30 重量%。

[0087] 非离子表面活性剂的实例包括环氧乙烷与长链脂肪醇或脂肪酸如 C<sub>12-16</sub> 醇的缩合物、环氧乙烷与胺或酰胺的缩合物、乙烯和环氧丙烷的缩合产物、甘油酯、蔗糖、山梨醇、脂肪酸烷醇酰胺、蔗糖酯、氟表面活性剂、脂肪胺氧化物、聚氧化烯烷基醚如聚乙二醇长链(12-14C)烷基醚、聚氧化烯脱水山梨糖醇醚、聚氧化烯烷氧化物酯、聚氧化烯烷基酚醚、乙二醇丙二醇共聚物和烷基多糖,例如美国专利 5, 035, 832 中所描述的结构 R<sup>24</sup>-O-(R<sup>25</sup>O)<sub>s</sub>-(G)<sub>t</sub> 的材料,其中 R<sup>24</sup> 表示直链或者支化的烷基、直链或者支化的烯基或烷基苯基, R<sup>25</sup> 表示亚烷基,G 表示还原糖,s 表示 0 或者正整数,并且 t 表示正整数。非离子表面活性剂另外包括聚合物表面活性剂如聚乙烯醇 (PVA) 和聚乙烯基甲基醚。

[0088] 合适的可商购的非离子表面活性剂的代表性实例包括由 Uniqema (ICI Surfactants), Wilmington, Delaware 以商品名 **BRIJ**<sup>®</sup> 出售的聚氧乙烯脂肪醇。一些实例为 **BRIJ**<sup>®</sup> 35Liquid (被称为聚氧乙烯 (23) 月桂基醚的一种乙氧基化的醇), 和 **BRIJ**<sup>®</sup> 30 (被称为聚氧乙烯 (4) 月桂基醚的另一种乙氧基化的醇)。一些另外的非离子表面活性剂包括由 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 以商品名 **TERGITOL**<sup>®</sup> 出售的乙氧基化醇。一些实例为 **TERGITOL**<sup>®</sup> TMN-6 (一种被称为乙氧基化的三甲基壬醇的乙氧基化醇); 以及以商标 **TERGITOL**<sup>®</sup> 15-S-5、**TERGITOL**<sup>®</sup> 15-S-12、**TERGITOL**<sup>®</sup> 15-S-15 和 **TERGITOL**<sup>®</sup> 15-S-40 出售的各种乙氧基化的醇,即 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 仲醇乙氧化物。还可以使用含硅原子的表面活性剂。

[0089] 合适的两性表面活性剂的实例包括咪唑啉化合物、烷基氨基酸盐和甜菜碱。具体的实例包括椰油酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基羟基硫酸酯 (cocamidopropyl hydroxysulfate)、椰油烷基甜菜碱 (cocobetaine)、椰油酰氨基乙酸钠、椰油烷基二甲基甜菜碱、N- 椰油烷基 -3- 氨基丁酸和咪唑啉鎓羧基化合物。合适的两性表面活性剂的代表性实例包括咪唑啉化合物、烷基氨基酸盐和甜菜碱。

[0090] 阳离子表面活性剂的实例包括氢氧化季铵如氢氧化辛基三甲基铵、氢氧化十二烷基三甲基铵、氢氧化十六烷基三甲基铵、氢氧化辛基二甲基苄基铵、氢氧化癸基二甲基苄基铵、氢氧化二(十二烷基)二甲基铵、氢氧化二(十八烷基)二甲基铵、氢氧化牛油烷基三甲基铵和氢氧化椰油烷基三甲基铵,以及这些材料的相应盐,脂肪胺和脂肪酸酰胺以及它们的衍生物,碱性吡啶鎓化合物、苯并咪唑啉的季铵碱和多丙醇多乙醇胺。合适的阳离子表面活性剂的其它代表性实例包括烷基胺盐、铈盐和磷盐。

[0091] 合适的阴离子表面活性剂的实例包括烷基硫酸盐如月桂基硫酸盐,聚合物如丙烯酸盐 / 丙烯酸 C<sub>10-30</sub> 烷基酯交联聚合物,烷基苯磺酸和盐如己基苯磺酸、辛基苯磺酸、癸基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、十六烷基苯磺酸和肉豆蔻基苯磺酸;聚氧乙烯单烷基醚的硫酸盐酯;烷基萘磺酸;碱金属磺化蓖麻醇酸盐 (sulforecinate),磺化的脂肪酸甘油酯如磺化的单椰油酸甘油酯,磺化的一价醇酯的盐,氨基磺酸的酰胺,脂肪酸腈的磺化产物,磺化的芳

族烃, 萘磺酸与甲醛的缩合产物, 八氢化萘磺酸钠, 碱金属烷基硫酸盐, 酯硫酸盐和烷芳基磺酸盐。阴离子表面活性剂包括高级脂肪酸的碱金属皂, 烷基芳基磺酸盐如十二烷基苯磺酸钠, 长链脂肪醇硫酸盐, 烯烴硫酸盐和烯烴磺酸盐, 硫酸化单酸甘油酯, 硫酸化的酯, 磺化的乙氧基化醇, 磺基琥珀酸盐, 烷烴磺酸盐, 磷酸盐酯, 羟乙基磺酸烷基酯, 烷基酒石酸盐和肌氨酸烷基酯。优选的阴离子表面活性剂的一个实例被以 Bio-Soft N-300 的名称商业销售。它是由 Stephan Company, Northfield, Illinois 销售的三乙醇胺直链烷基化磺酸盐组合物。

[0092] 上述表面活性剂可以单独或者组合使用。

[0093] 在本发明的一个优选实施方案中, 聚合催化剂是因为其还是乳化过程中涉及的表面活性剂或表面活性剂中的一种而选择的。可以用作表面活性剂的特别优选的一类催化剂是酸性的缩合催化剂, 例如 DBSA。

[0094] 转相通常在分散体的连续相变为分散相或者分散相变为连续相时发生。在液/液分散体中的转相在本领域中通常已知是通过两种方法之一实现的。通过改变相比率直至有足够高的分散相比率使其变为连续相, 可以引起反转。或者, 在改变表面活性剂对两相的亲合力以引起反转时, 可以发生过渡反转 (transitional inversion)。典型地, 在本发明中发生的反转由于相比率的变化而发生。

[0095] 因此, 根据本发明, 用于制备乳液的反转方法是通过形成含有稀释的含聚硅氧烷的聚合物的油相并且混合和搅拌该油相而进行的。将有限和非常少量的水以分步的方式加入到所述油相中, 使得发生反转, 并且形成水包油乳液。通常, 基于存在于油相中的含聚硅氧烷的聚合物的总重量计, 所需的水量是约 0.5-10 重量%。优选地, 基于存在于油相中的含聚硅氧烷的聚合物的重量计, 水的量是约 1-5 重量%。尽管可以分 2-4 份添加水, 但是优选水一次性添加。最初添加的水可以包括表面活性剂。在已经达到所需的粒度之后, 用其余的水稀释乳液, 以实现优选的固含量。

[0096] 通过本发明方法制备的乳液可以具有各种各样的含聚硅氧烷聚合物的浓度、粒度和分子量, 包括具有高浓度的高分子量的大颗粒含聚硅氧烷聚合物的材料。粒度例如可以在 0.1 至 1000 微米的范围内选择。

[0097] 在最初的转相过程中使用的水和 / 或表面活性剂的量可能对最终乳液的粒度有影响。例如, 如果在两种情况下采用相同量的水形成乳液, 但是在第一种情况下将大量水在转相步骤之前混合, 并且在第二种情况下将少量水在转相步骤之前混合并随后在转相步骤之后混合其余的附加水, 则与第二种乳液相比第一乳液通常具有更大的粒度。无论以何种方式添加水, 基于乳液的重量计, 所使用的水的总量通常在约 1 和 99 重量%之间, 优选在约 6 和约 99 重量%之间。

[0098] 在需要时, 可以将其它材料添加到乳液的任一相中, 例如芳香剂、填料、松弛剂 (relaxer)、着色剂、增稠剂、防腐剂或者活性成分如药物、消泡剂、冻融稳定剂、缓冲 pH 的无机盐以及增稠剂。

[0099] 本发明的乳液通常可以具有在约 1 至约 94 重量%范围内的聚硅氧烷负载量。

[0100] 本发明的乳液可用于聚硅氧烷乳液的大多数已知用途, 例如个人护理用途如在头发、皮肤、粘膜或牙齿上。在这些用途中, 聚硅氧烷是润滑的, 并且改善以下产品的性能: 皮肤乳膏、皮肤护理乳液、增湿剂、面部处理如粉刺或者皱纹消除剂、个人和面部清洁剂如淋

浴凝胶、液体皂、条皂、手消毒剂和擦拭剂 (wipe)、沐浴油、芳香剂、香料、科龙香水、香粉、除臭剂,防晒乳膏、乳液、喷雾剂、条 (stick) 和擦拭剂,自晒乳膏、乳液、喷雾剂和擦拭剂,剃须前和剃须后的乳液、晒后乳液和乳膏、棒状止汗剂、软固体和睫毛膏、手消毒剂、剃须皂和剃须泡沫。同样,例如,为了提供定型和调理优点,它可以用于头发洗发剂、漂洗和护发素 (leave-on) 头发调理剂、头发定型助剂如喷雾剂、摩丝和凝胶、头发着色剂、松发剂、长效卷发剂 (permanents)、脱毛剂和指甲油 (cuticle coats)。在化妆品中,它起着化妆中颜料用流平和铺展剂、彩色化妆品、浓缩凝胶、乳膏和液体粉底霜 (水包油和油包水乳液,无水)、胭脂、口红、润唇膏、眼线膏、眼影膏、睫毛膏、化妆消除剂、彩色化妆品消除剂和粉的作用。同样,它可用作油和水溶性物质如维生素、香料、润肤剂、着色剂、有机遮光剂、神经酰胺、药物等的投送体系。当复配到皂条、无水和水性凝胶、水包油和油包水乳膏和乳液、气溶胶和睫毛膏中时,本发明的乳液提供干的丝滑益处 (payout)。

[0101] 当在个人护理产品中使用,通常将它们以个人护理产品的约 0.01 至约 50 重量%,优选 0.1 至 25 重量%的量进行掺混。将它们加入到所选择的个人护理产品用的常规成分中。因此,它们可以与以下物质混合:沉积聚合物、表面活性剂、洗涤剂、抗菌剂、去头屑剂、泡沫促进剂、蛋白质、增湿剂、悬浮剂、pacifier、芳香剂、着色剂、植物提取物、聚合物以及其它的常规护理成分。

[0102] 除个人护理以外,本发明的乳液还可以用于许多其它用途,如油漆、建筑应用、纺织品纤维处理、皮革润滑、织物软化、洗衣店应用的织物护理、卫生保健、家庭护理、脱模剂、水基涂料、油减阻、特别是在原油管道中的油减阻、润滑、切割纤维素材料的简易化,以及许多常规使用聚硅氧烷的其它领域。聚硅氧烷有机共聚物在由与烃流体的相容性的增加导致的油减阻方面具有特别的优点。

## 实施例

[0103] 提供下列实施例使得本领域技术人员更容易理解本发明。除非另外指出,否则所有份和百分比以重量计,并且所有粘度均为在 25°C 的粘度。聚合物产物的粘度测量是使用 Brookfield 粘度计,6 号转子,10rpm 进行的。所有粒度值均是使用 Malvern Mastersizer 2000 测定的。

### 实施例 1:

[0104] 通过使用 2.4g 十二烷基苯磺酸 (DBSA) 作为缩合反应催化剂,将 80g 二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 80g 三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中聚合而制备聚合物,所述二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 71mPa. s 的粘度,所述 PDMS 在 25°C 具有 100mPa. s 的粘度。一旦达到在 25°C 为 10500mPa. s 的粘度,就通过添加 1.12g 三乙醇胺 (TEA) 停止聚合。

[0105] 将下列表面活性剂添加到 36g 的上述聚合物中:1,1g **Brij**<sup>®</sup> 30 和 1.9g **Brij**<sup>®</sup> 35L。将这些表面活性剂添加并且在 Hauschilddental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。加入 1.2g 水并且以 3000rpm 重复混合 30s。加入另外的 0.4g 水,并且在相同的条件下再次重复混合。在第二次添加水之后,混合物转相并且被稀释至 60% 的聚合物含量。这样获得的乳液具有  $D(v,0.5) \mu m = 0.81$  和  $D(v,0.9) \mu m = 1.14$  的粒度。乳液保持完好,时间至少

为 6 个月。

[0106] **Brij**<sup>®</sup> 30/**Brij**<sup>®</sup> 35L 是非离子聚氧乙烯脂肪醚 (POE) 表面活性剂。**Brij**<sup>®</sup> 30 是亲水 - 亲脂平衡值 (HLB) 为 9.7 的 POE (4) 月桂基醚。**Brij**<sup>®</sup> 35L 是 HLB 为 16.9 的 POE (23) 月桂基醚。

#### 实施例 2:

[0107] 通过使用 5.12g DBSA 作为缩合反应催化剂, 将 128g 二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 32g PDMS 中聚合而制备聚合物, 所述二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 71mPa. s 的粘度, 所述 PDMS 在 25°C 具有 100mPa. s 的粘度。一旦达到在 25°C 为 171000mPa. s 的粘度, 就通过添加 2.39g TEA 停止聚合。

[0108] 将下列表面活性剂添加到 36g 的上述聚合物中: 1.1g **Brij**<sup>®</sup> 30 和 1.9g **Brij**<sup>®</sup> 35L。将这些表面活性剂添加并且在 Hausschilddental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。加入 0.5g 水并且以 3000rpm 重复混合 30s。在混合之后, 混合物转相并且被稀释至 60% 的聚合物含量。这样获得的乳液具有  $D(v, 0.5) \mu m = 1.77$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 4.28$  的粒度。乳液保持完好, 时间至少为 6 个月。

#### 实施例 3:

[0109] 通过使用 4.48g DBSA, 将 128g 二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 32g PDMS 中聚合而制备聚合物, 所述二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 71mPa. s 的粘度, 所述 PDMS 在 25°C 具有 100mPa. s 的粘度。一旦达到在 25°C 为 171000mPa. s 的粘度, 就通过添加 2.09g TEA 停止聚合。

[0110] 将下列两种表面活性剂添加到 36g 的上述聚合物中: 1.3g **Brij**<sup>®</sup> 30 和 2.4g **Brij**<sup>®</sup> 35L。将表面活性剂和聚合物在 Hausschilddental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。在混合之后, 混合物转相并且被稀释至 60% 的聚合物含量。这样获得的乳液具有  $D(v, 0.5) \mu m = 2.07$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 2.58$  的粒度。乳液保持完好, 时间至少为 6 个月。

#### 实施例 4:

[0111] 将下列表面活性剂添加到 36g 的实施例 3 中制备的聚合物中: 2.25g Arquad 16-29 **Arquad**<sup>®</sup> 16-29 (Akzo Nobel) 和 2.25g **Tergitol**<sup>®</sup> TMN-6 (Dow Chemical)。没有引入额外的水, 因为 **Arquad**<sup>®</sup> 16-29 含有 70 重量% 的水, 并且 2.25g TMN-6 含有 10 重量% 的水。将这些表面活性剂添加并且在 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。在混合之后, 混合物转相并且被稀释至 60% 的聚合物含量。这样获得的乳液具有  $D(v, 0.5) \mu m = 1.23$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 1.7$  的粒度。乳液保持完好, 时间至少为 6 个月。

#### 实施例 5:

[0112] 将下列表面活性剂添加到 36g 的实施例 3 中制备的聚合物中: 2.25g Arquad 16-29 和 2.25g TMN-6 以及 0.5g 水。将这些物质在 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。在混合之后, 混合物转相并且被稀释至 60% 的聚合物含量。这样获得的乳液具

有  $D(v, 0.5) \mu m = 1.28$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 1.96$  的粒度。

[0113] Arquad 16-29 是季阳离子表面活性剂。TMN-6 是  $HLB = 13.1$  的非离子乙氧基化的醇。

#### **实施例 6：**

[0114] 将下列表面活性剂添加到 36g 的实施例 3 中制备的聚合物中：1g Biosoft N300 和 2g Brij 30（没有额外的水被添加）。将表面活性剂和聚合物在 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。在混合之后，混合物转相并且被稀释至 60% 的聚合物含量。这样获得的乳液具有  $D(v, 0.5) \mu m = 2.14$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 3.14$  的粒度。

#### **实施例 7：**

[0115] 使用 2.4% DBSA 作为催化剂，将二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷与有机增量剂（Hydroséal G 250H，由 Total 出售）的 1：1 混合物聚合而制备聚合物，所述二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 71mPa. s 的粘度。一旦达到在 25°C 为 40000mPa. s 的粘度，就通过添加 1.54% 的 TEA 停止聚合。

[0116] 将 1g 水添加到 40g 的上述聚合物中，并且在 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。在混合之后，混合物转相。添加额外的 9g 水，并且在相同条件下重复混合。然后将混合物稀释至 40% 的聚合物含量。这样获得的乳液具有  $D(v, 0.5) \mu m = 1.46$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 2.22$  的粒度。

[0117] 在本实施例中，无需额外的表面活性剂，原因是在聚合物的制备中使用的缩合催化剂 DBSA 起着所需的表面活性剂的作用。

#### **实施例 8：**

[0118] 将 40g 在实施例 7 中制备的聚合物和 1g 水在 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。在混合之后，混合物转相。然后添加额外的 1g 水，并且在相同条件下重复混合。然后将混合物稀释至 50% 的聚合物含量。这样获得的乳液具有  $D(v, 0.5) \mu m = 1.75$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 2.76$  的粒度。

[0119] 在本实施例中，无需额外的表面活性剂，原因是在聚合物的制备中使用的缩合催化剂 DBSA 起着所需的表面活性剂的作用。

#### **实施例 9：**

[0120] 使用 2.4% 的 DBSA 作为催化剂，将二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷与十甲基环五硅氧烷的 1：1 混合物聚合而制备聚合物，所述二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 70mPa. s 的粘度，所述十甲基环五硅氧烷在 25°C 具有 3.8mPa. s 的粘度。一旦达到在 25°C 为 27000mPa. s 的粘度，就通过添加 1.54% 的 TEA 停止聚合。在这种情况下，在上述聚合步骤中使用的 DBSA 催化剂在下述乳液的制备中另外起着表面活性剂的作用。

[0121] 将 0.3g 水加入到 36g 的上述聚合物中并且在 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。随后添加额外的 0.9g 水，并且在相同条件下混合。在混合之后，混合物转相。然后进一步添加 1.9g 水，并且在相同条件下重复混合。然后将所得到的混合物稀释

至 50% 的聚合物含量。所得到的乳液具有  $D(v, 0.5) \mu m = 1.46$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 2.34$  的粒度。

#### **实施例 10:**

[0122] 使用 2.4% g 的 DBSA 作为催化剂, 将二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷与有机增量剂 (Hydroseal G 250H) 的 4 : 1 混合物聚合而制备聚合物, 所述二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 70mPa. s 的粘度。一旦达到在 25°C 为 40000mPa. s 的粘度, 就通过添加 1.54% g 的 TEA 停止聚合。

[0123] 将 1g 水添加到 40.2g 的上述聚合物中, 并且在 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。在混合之后, 混合物转相。添加另外的 1.1g 水, 并且在相同条件下重复混合。然后将所得到的混合物稀释至 50% 的聚合物含量。这样获得的乳液具有  $D(v, 0.5) \mu m = 1.46$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 2.26$  的粒度。

#### **实施例 11:**

[0124] 将 1.1g 水添加到 40.2g 在实施例 10 中制备的聚合物并且将它们 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 30s。在混合之后, 所得到的混合物转相。添加另外的 1.4g 水, 并且在相同条件下重复混合。然后进一步添加 2.5g 水, 并且在相同条件下重复混合。然后将所得到的混合物稀释至 80% 的聚合物含量。所得到的粘性乳膏 (乳液) 具有  $D(v, 0.5) \mu m = 1.26$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 1.84$  的粒度。

#### **实施例 12:**

[0125] 使用 20ppm 的磷腈催化剂, 将二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在化妆品级的有机流体 (Isopar<sup>®</sup> M, 由 Exxon 出售) 中的 1 : 1 混合物聚合而制备聚合物, 所述二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 70mPa. s 的粘度。一旦达到在 25°C 为 51000mPa. s 的粘度, 就通过添加三己胺停止聚合。聚合物具有 198000g/mol 的数均分子量以及 1.54 的多分散指数。

[0126] 将 1.1g Volpo<sup>®</sup> L3、1.6g Volpo<sup>®</sup> L23 和 1.1g 水加入到 50.2g 如上所述制备的聚合物中, 并且将所得到的混合物在 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 60s。添加另外的 1.0g 水, 并且在相同条件下重复混合。然后进一步添加 1.0g 水, 并且再次重复相同的混合过程。在混合之后, 所得到的混合物转相。随后添加另外的 2.2g 水, 并且在相同条件下重复混合。然后将所得到的混合物稀释至 50% 的聚合物 / 流体含量。所得到的乳液具有  $D(v, 0.1) \mu m = 1.23$ 、 $D(v, 0.5) \mu m = 2.67$  和  $D(v, 0.9) \mu m = 5.01$  的粒度, 并且在下面被称为样品 12.1 乳液。

[0127] 将所得到的乳液引入到选择的个人护理复配物中, 包括果味凝胶胭脂、眼影、油包水皮肤乳膏、头发护理调理剂、护发素 (leave-on) 以及下列:

#### **冷混合乳液**

[0128] 使用下表 12(a) 中所示的成分, 通过首先将相 B 成分混合在一起, 然后将相 A 引入到相 B 中, 然后混合所得到的产物直至它是均匀的, 来制备这种乳液。表 12(A)

成分	INCI 名称	%
相 A		
样品 12.1 乳液		20
相 B		
水		78
Phenochem	苯氧基乙醇(和)对羟基苯甲酸甲酯(和)对羟基苯甲酸丁酯(和)对羟基苯甲酸乙酯(和)对羟基苯甲酸丙酯(和)对羟基苯甲酸异丁酯	1
Keltrol	黄原胶	1

已经发现,可以将样品 12.1 乳液容易地结合到乳液型产品中,并且在采用 18 个小组成员的测试中发现,所得到的乳液对感官性状 (sensory profile) 有显著的影响。对于吸收速度、光泽、膜残留物、油脂性,在 > 95% 的结果中发现了显著差异。这表明样品 12.1 乳液可以显著影响如本文中所述制备的乳液的感官特性,使其更丰富 (richer) 和更滋养。

### 聚硅氧烷包水皮肤乳膏

[0129] 使用下表 12(b) 中指定的成分制备上述聚硅氧烷包水皮肤乳膏 :表 12(B)

成分	INCI 名称	%
相 A		
Dow Corning®5225C 复配物助剂	环五硅氧烷(和)PEG/PPG-18/18 聚二甲基硅氧烷	10
Dow Corning®245 流体	环五硅氧烷	18.6
相 B		
样品 12.1 乳液		2.3
氯化钠		2
水		67.1
粘度: 7 号转子, 20 rpm		11800 mPa.s

[0130] 将相 A 的成分混合在一起。将相 B 的成分混合在一起。然后将相 B 逐滴引入到相 A 混合物中,同时连续搅拌所得到的混合物,最后采用高剪切混合器使所得到的混合物均匀。

[0131] 采用 18 个小组成员进行感官试验,以确定如上所述得到的含有 2.3 重量%样品 12.1 乳液的乳膏与没有样品 12.1 乳液的相同乳膏相比的性能。对于吸收速度、光泽、膜残留物和油脂性,确认了 > 95% 的显著差异,表明含量低至 2.3% 的样品 12.1 乳液的存在显著影响乳膏的感官特性,使其更丰富和更滋养。

### 不透明洗发剂

[0132] 使用下表 12(c) 中指定的成分制备上述不透明洗发剂 :表 12(C)

成分	INCI 名称	%
相 A		
水		60.5
Crothix 液体	PEG-150 季戊四醇四硬脂酸酯和 PEG-6 辛酸/癸酸甘油酯和水	1.5
Empicol ESB-3	月桂基聚氧乙烯硫酸钠	12
Texapon A 400	月桂基硫酸铵	10
Amony 380BA	椰油酰氨基丙基甜菜碱	8
Comperlan KD	椰油酰胺 DEA	4
相 B		
样品 12.1 乳液		4
相 C		
柠檬酸		适量
Nipaguard DMDMH	DMDM 乙内酰脲	适量
粘度：7 号转子，20 rpm		41600 mPa. s

[0133] 将水加热至 70°C。将相 A 的成分混合在一起。在温和混合的情况下将相 B 与相 A 混合，然后引入相 C，并且使所得到的组合物冷却。

[0134] 请几个小组成员梳理采用所得到的洗发剂清洗的略微漂白的发绺。测量将发绺湿解缠所需的时间。作为直接比较，小组成员还采用使用没有任何乳液的相同洗发剂复配物洗涤的略微漂白的发绺进行相同的过程。结果表明，使用含有样品 12.1 乳液的洗发剂的解缠时间略微降低。这表明当存在本发明的乳液时，改善了洗发剂的调理效果。

### 实施例 13：

[0135] 通过使用 DBSA 作为催化剂（如表 13(a) 中所示），将二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷与葵花籽油的混合物聚合，来制备一系列聚合物实施例 13(a) 至 13(i)，所述二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 70mPa. s 的粘度。将所有成分在 1500rpm 下混合 30s (Hausschild dental 混合器)。通过添加 TEA 并且再次在相同的条件下混合，在不同的时间后停止聚合。表 13A

实施例	a	b	c	d	e	f	g	h	I
硅氧烷 (g)	45	45	45	40	40	40	35	35	35
葵花油 (g)	5	5	5	10	10	10	15	15	15
DBSA (g)	1.5	2	2.5	1.5	2	2.5	1.5	2	2.5
TEA (g)	0.94	1.25	1.56	0.94	1.25	1.56	0.94	1.25	1.56
反应时间 (分钟)	35	31	20	34	29	21	33	29	21

[0136] 在完成聚合之后,使用如下方法制备乳液:首先,将 1g 水直接添加到聚合产物中,并且将所得到的混合物以 3000rpm 混合 60s。通过添加 1g 水来重复水添加步骤,并且以 3000rpm 混合 60s,然后添加另外的 8g 水,并且以 3000rpm 混合 60s,最后添加 40g 水并且以 1500rpm 混合 30s。

[0137] 分析所得到的乳液的分子量(通过 GPC 得到),并且通过气相色谱法分析其环状硅氧烷含量(D<sub>4</sub>-D<sub>12</sub>)。在下表 13(b) 中提供了结果。表 13(B)

实施例	a	b	c	d	e	f	g	h	i
D(v, 0.1)Mm	0.5	0.33	0.6	0.53	0.36	0.26	0.21	0.22	0.23
D(v, 0.5)Mm	0.77	2.49	0.99	0.94	1.14	1.7	0.77	1.09	1.67
D(v, 0.9)Mm	1.05	6.11	1.61	1.48	1.91	3.8	1.91	2.39	4.01
Mn, kg/mol	82	158	229	98	162	211	129	174	205
Mw, kg/mol	112	220	312	142	229	296	183	252	300
D <sub>4</sub> (%)	0.06	0.09	0.09	0.07	0.07	0.07	0.05	0.06	0.06
D <sub>5</sub> (%)	0.04	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04
D <sub>6</sub> (%)	0.05	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05
D <sub>7</sub> (%)	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05
D <sub>8</sub> (%)	0.05	0.07	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04
D <sub>9</sub> (%)	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04
D <sub>10</sub> (%)	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04
D <sub>11</sub> (%)	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03
D <sub>12</sub> (%)	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

[0138] 将所得到的根据上述方法制备并且指定为实施例 13b、实施例 13e 和实施例 13h 的乳液引入到选择的个人护理复配物中,包括果味凝胶胭脂、油包水和聚硅氧烷包水皮肤乳膏、头发护理洗发剂、护发素和下列:

#### 人的头发护理:调理剂

[0139] 使用下表 13(c) 中指定的成分,制备上述调理剂:表 13(C)

成分	INCI 名称	%
<b>相 A</b>		
水		79.47
Natrosol 250 HHR	羟乙基纤维素	1.5
Arquad 16-29	氯化十六烷基三甲基铵	0.7
<b>相 B</b>		
Lanette Wax 0	十六醇/十八醇混合物	4
Arlacel 165	硬脂酸甘油酯和 PEG-100 硬脂酸酯	1
<b>相 C</b>		
丙二醇		4
甘油		4
<b>相 D</b>		
Gludatin W20	水解的小麦蛋白质	1
Germaben II	丙二醇和二偶氮烷基脲和对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸丙酯	1
<b>相 E</b>		
实施例 13e 乳液		3.33
粘度：7 号转子，20 rpm		45200 mPa.s

[0140] 将相 A 的成分混合在一起，然后加热至 75°C。然后添加相 B，同时混合，并且使混合物开始冷却。然后引入相 C，并且使所得到的混合物冷却至 50°C。然后添加相 D，并且将混合物冷却至室温。然后添加相 E，最后引入水以补偿加热阶段中的水损失。

[0141] 请几个小组成员梳理采用所得到的调理剂清洗的略微漂白的发辮，以确定将湿发解缠所需的时间。在比较中，参与者必须梳理采用没有任何乳液的相同调理剂复配物清洗的略微漂白的发辮。结果表明，当使用含有实施例 13e 乳液的调理剂时解缠时间显著下降 (> 99%)，从而显示了对头发调理的积极影响。

### 淋浴凝胶

[0142] 使用下表 13(d) 中指定的成分制备上述淋浴凝胶：表 13(D)

成分	INCI 名称	%
相 A		
Empicol ESB-3	月桂基聚氧乙烯硫酸钠	30
Oramix NS10	癸基葡糖苷	5
Amonyl 380BA	椰油酰氨基丙基甜菜碱	10
Brij 30	月桂基聚氧乙烯(4)醚	2
Sepigel 305	聚丙烯酰胺和 C13-14 异烷属烃和月桂基聚氧乙烯(7)醚	2
水		42.7
相 B		
实施例 13e 乳液		8.3
相 C		
氯化钠		适量
粘度: 5 号转子, 100 rpm		4000 mPa.s

[0143] 首先混合相 A 的成分直至均匀, 之后引入相 B, 同时继续混合。然后引入相 C, 以调节最终混合物的粘度至所需的值。已发现, 本发明的乳液如实施例 13e 乳液可以被容易地加入到淋浴凝胶复配物中, 并且提供了稳定的复配物。

#### 光滑眼影 (SMOOTH STAY SHADOW) (眼部化妆品)

[0144] 使用下表 13(e) 中指定的成分制备上述光滑眼影: 表 13(E)

成分	INCI 名称	%
相 A		
甘油		8
丙二醇		8
相 B		
Covacryl RH	聚丙烯酸钠	0.7
相 C		
水		42
Nipaguard DMDMH	DMDM 乙内酰脲	0.3
相 D		
实施例 13b 乳液		6

Covacryl E14	丙烯酸酯共聚物	20
相 E		
Covapearl light brown 830 AS	云母和 CI 77491 以及三乙氧基辛基 (capryly) 硅烷	4
Covapearl satin 931 AS	云母和 CI 77891 以及三乙氧基辛基硅烷	11

[0145] 首先将相 B 分散在相 A 中。然后将所得到的相 A 和 B 的混合物在搅拌下混合到相 C 中。然后将相 D 加入到混合物中, 并且混合直至均匀。最后添加相 E, 并且混合最终的复配物直至均匀。

[0146] 已发现, 可以容易地将上文所述的乳液如实施例 13b 乳液结合到具有高颜料水平的眼影复配物中。18 个小组成员比较了具有实施例 13b 乳液的眼影复配物与没有所述乳液的相同复配物。已经确定, 含有实施例 13b 乳液的复配物提高了复配物的粘性, 而不显著影响复配物的光泽和铺展性, 从而改善了复配物在皮肤上的粘附性和保持力。

#### 皮肤防晒霜 (SKINSHIELD) - 油包水皮肤乳膏

[0147] 使用下表 13(f) 中指定的成分制备上述油包水皮肤乳膏: 表 13(F)

成分	INCI 名称	%
相 A		
Dow Corning®5200 复配物助剂	月桂基 PEG/PPG-18/18 聚甲基硅氧烷	2
矿物油		8
Dow Corning®2-1184 流体	三硅氧烷和聚二甲基硅氧烷	4.5
Dow Corning®9040 聚硅氧烷 Elastomemr Blend	环五硅氧烷和聚二甲基硅氧烷交联聚合物	5
Escalol 557	甲氧基肉桂酸乙基己酯	2
Dekaben (由 Jan Dekker 公司出售)	苯氧基乙醇和对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸乙酯和对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯	0.5
相 B		
水		61.94
氯化钠		1
丙二醇		5
Glycofilm	生物糖胶-4	5
实施例 13h 乳液		5
相 C		
D&C Red 28 (在水中, 0.5%)	D&C red 28/ LCW	0.06
粘度 : 7 号转子, 20 rpm		27400 mPa. s

[0148] 混合相 A 的成分直至均匀。然后在充分搅拌的情况下将相 B 成分混合在一起以获得均匀的混合物。然后将相 C 引入到相 B 中,同时继续混合,然后将相 B 和 C 混合物引入到相 A 中,同时混合。在完成添加之后,继续进一步混合 15 分钟。

### 冷混合乳液

[0149] 使用下表 13(g) 中指定的成分制备上述冷混合乳液 :表 13(G)

成分	INCI 名称	%	%
相 A			
实施例 13h 乳液		-	20
相 B			
水		78	78

Phenochem	苯氧基乙醇（和）对羟基苯甲酸甲酯（和）对羟基苯甲酸丁酯（和）对羟基苯甲酸乙酯（和）对羟基苯甲酸丙酯（和）对羟基苯甲酸异丁酯	1	1
Keltrol	黄原胶	1	1

[0150] 首先将相 B 的成分混合在一起，然后将所得到的混合物引入到相 A 中并且混合直至均匀。

#### 实施例 14：

[0151] 通过使用 20ppm 的磷腈催化剂聚合二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷与有机增量剂 (Hydroséal G 250H) 的 1 : 1 混合物，来制备聚合物，所述二甲基羟基封端的聚二甲基硅氧烷在 25°C 具有 70mPa. s 的粘度。一旦达到在 25°C 下 100000mPa. s 的粘度，就通过添加三己胺停止聚合。聚合物具有 235000g/mol 的数均分子量以及 1.48 的多分散指数。

[0152] 将 1.75g Volpo<sup>®</sup> L4 和 1.25g Volpo<sup>®</sup> L23 加入到 30g 上述聚合物 / 增量剂共混合物中，并且在 Hausschild dental 混合器中以 3000rpm 混合 20s。添加另外的 2.0g 水，并且在相同条件下重复混合。然后将添加 2.0g 水的操作再重复四次。然后使用另外的 30g 水稀释所得到的混合物。

[0153] 在由以下组分组成的织物软化剂中评价上述乳液 :55.6g Tetranyl L1/90 标准物 8g 20% MgCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O 溶液 936.4g 水总计 = 1000g - > 5% 活性季铵化合物

[0154] 首先将 Tetranyl L1/90 标准物在 55°C 熔融。然后将所得到的液体在连续搅拌的同时倒入热水中，并允许所得到的混合物在连续搅拌的情况下冷却。在冷却期间，再次在连续搅拌的情况下，引入氯化镁盐和根据本发明制备的乳液。

[0155] 使用 Miele 洗衣机并且使用商业洗衣粉 (DASH) 洗涤织物，通过添加所述软化剂处理织物（棉毛巾）。毛巾的柔软度在小组试验中被测定，并且由 1-10 进行评价（10 = 最软）。上述织物软化剂被评价为 5.0，而含有本发明乳液的织物软化剂被评价为 5.5。

[0156] 通过将 2cm\*2cm 样品放入 250ml 水中，测试所处理的织物的吸水性。记录织物下沉之前的时间。用含有上述乳液的软化剂处理的样品的结果为 9s，而仅用软化剂处理的样品的结果为 128s，这因此显示了改善的吸水性。