



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103068887 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201180040311. 5

(22) 申请日 2011. 08. 02

(30) 优先权数据

61/375, 938 2010. 08. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/046190 2011. 08. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/027073 EN 2012. 03. 01

(73) 专利权人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 詹姆斯·安德森·贝克

丽莱内特·坎菲尔德 M·S·费里托

E·J·乔夫利 马克·凯纳特

林飞飞 A·K·托马尔

(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 武晶晶 郑霞

(51) Int. Cl.

C08G 77/42(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101218283 A, 2008. 07. 09,

CN 101084275 A, 2007. 12. 05,

CN 101218283 A, 2008. 07. 09,

审查员 吴珣

权利要求书2页 说明书19页

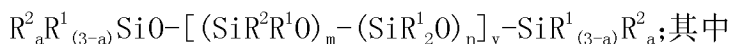
(54) 发明名称

在水性环境中稳定的糖硅氧烷以及这些糖硅氧烷的制备和使用方法

(57) 摘要

本发明提供了一种新型的糖硅氧烷共聚物，与某些以前已知的糖硅氧烷相比，所述糖硅氧烷共聚物在水存在的情况下具有改善的稳定性。所述糖硅氧烷共聚物可用于个人护理组合物。

1. 一种糖硅氧烷共聚物,所述共聚物具有下式:



每个 R^1 可以相同或不同并且每个 R^1 包括氢或有机基团;

下标 m 和 n 为 0 至 10,000 的整数并且可以相同或不同;

每个下标 a 独立地为 0、1、2 或 3;

下标 y 为使得所述共聚物具有低于 1 百万的分子量的整数;

每个 R^2 具有 $Z-(G^1)_b-(G^2)_c$, 且每个共聚物分子平均具有至少一个 R^2 , 其中

G^1 为包含 5 至 12 个碳原子的糖组分,

量 $(b+c)$ 的值范围为 1 至 10, 并且

下标 b 或下标 c 可以为 0,

G^2 为包含另外被有机基取代的 5 至 12 个碳原子的糖组分,

每个 Z 为连接基并且独立地选自: $-R^3-N(R^8)-C(O)-R^4-$ 、 $-R^3-CH(OH)-CH_2-N(R^8)-R^4-$ 或 $-R^3-CH(N(R^4)(R^8))CH_2OH$;

其中每个 R^3 和每个 R^4 为包含式 $(R^5)_r(R^6)_s(R^7)_t$ 基团的二价间隔基团,

其中下标 r 、 s 和 t 中的至少一者为 1, 并且

每个 R^5 和每个 R^7 独立地为 1 至 12 个碳原子的亚烷基或式 $(R^9O)_p$ 基团, 其中

下标 p 为值的范围为 1 至 50 的整数, 并且

每个 R^9 为二价有机基团, 并且

每个 R^9O 可以相同或不同,

每个 R^6 为 $-N(R^8)-$, 其中 R^8 选自 R^3 、式 $Z-X$ 基团、不饱和烃基或 $-N(H)-$ 与环氧官能团、环烷基环氧官能团、缩水甘油醚官能团、酸酐官能团或内酯的反应产物;

每个 X 独立地为二价的羧酸、磷酸根、硫酸根、磺酸根或季铵基, 并且

前提条件是

R^3 和 R^4 中的至少一者必须存在于所述连接基中, 并且每个 R^3 和每个 R^4 可以相同或不同。

2. 根据权利要求 1 所述的共聚物, 其中每个 R^1 可以相同或不同并且每个 R^1 包括氢、烷基或式 R^3-Q 基团; 其中 Q 包括环氧基、环烷基环氧基、伯胺或仲胺基、乙二胺、羧基、卤素、乙烯基、烯丙基、酸酐或巯基官能团。

3. 根据权利要求 1 所述的共聚物, 其中 G^2 为包含另外被有机硅基取代的 5 至 12 个碳原子的糖组分。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的共聚物, 其中下标 y 大于 0 并且下标 m 和下标 n 中的至少一者大于 0。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的共聚物, 其中每个下标 a 为 0 且每个 R^1 为 1 至 12 个碳原子的烷基。

6. 根据权利要求 4 所述的共聚物, 其中每个下标 a 为 0 且每个 R^1 为 1 至 12 个碳原子的烷基。

7. 产生根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的共聚物的方法, 所述方法包括:

1) 使含有伯胺和仲胺的胺官能聚有机硅氧烷与糖内酯反应,

2) 使步骤 1) 的产物与选自内酯、卤化不饱和化合物、环氧官能化合物或酸酐的封端剂

反应。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述糖内酯为醛糖酸内酯。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其中步骤 2) 中的所述内酯选自:丁内酯、 ϵ -己内酯、 γ -葡萄糖酸内酯、 δ -葡萄糖酸内酯和乳糖酸内酯。

10. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述卤化不饱和化合物是烯基氯。

11. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述环氧官能化合物选自烯丙基环氧官能化合物、环烷基环氧官能化合物、缩水甘油醚官能化合物和缩水甘油。

12. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述酸酐包括乙酸酐、氯乙酸酐、丙酸酐、巴豆酸酐、甲基丙烯酸酐、丁酸酐、异丁酸酐、焦碳酸二乙酯或 4-戊烯酸酐。

13. 一种产生根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的共聚物的方法,所述方法包括:

1) 使环氧官能聚有机硅氧烷与 N-烷基葡萄糖胺反应。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述 N-烷基葡萄糖胺是 N-甲基葡萄糖胺。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,所述方法还包括通过包含含有烯基官能环氧基的化合物的成分与聚有机基氢硅氧烷的氢化硅烷化来制备环氧官能聚有机硅氧烷。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述含有烯基官能环氧基的化合物是烯丙基缩水甘油醚、十二烷基缩水甘油醚、十四烷基缩水甘油醚或十八烷基缩水甘油醚。

17. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述成分还包含烯烃。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述烯烃包括十一碳烯。

19. 一种产生根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的共聚物的方法,所述方法包括:

1) 使 N-烷基葡萄糖胺与烯基官能环氧化合物反应,以及

2) 使步骤 1) 的产物与聚有机基氢硅氧烷发生氢化硅烷化。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述 N-烷基葡萄糖胺是 N-甲基葡萄糖胺。

21. 一种组合物,所述组合物包含:

(A) 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的共聚物,和

(B) 额外的成分。

22. 根据权利要求 21 所述的组合物,其中成分 (B) 包含:

(ii) 适于允许局部施加组合物于身体的一部分的载体介质,

(iii) 交联剂,

(iv) 表面活性剂,或

(v) 它们的组合。

23. 根据权利要求 22 所述的组合物,其中存在成分 (iii),并且成分 (iii) 包含水。

24. 根据权利要求 23 所述的组合物,其中所述组合物是乳液。

25. 根据权利要求 21 至 24 中任一项所述的组合物,其中所述组合物是适应于为其所施加的所述身体的一部分提供有益效果的个人护理组合物。

在水性环境中稳定的糖硅氧烷以及这些糖硅氧烷的制备和 使用方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用和关于联邦政府基金资助研究的声明无。

背景技术

[0002] 糖硅氧烷 (Saccharide siloxane) 是本领域已知的。据发现,包含羟基官能糖组分和有机硅氧烷组分的糖硅氧烷在施加于毛发、皮肤、织物、纸材、木材和其他基底时是有用的。糖组分可以在一个或多个侧挂或末端位置或它们的某种组合,通过键(包括但不限于醚、酯和酰胺键)共价结合至有机硅氧烷。然而,已知的糖硅氧烷可能具有丧失性能和 / 或官能团,特别是在水性环境中丧失性能和 / 或官能团的缺点。

发明内容

[0003] 糖硅氧烷共聚物(共聚物)具有下式:

[0004] $R^2_a R^1_{(3-a)} SiO - [(SiR^2 R^1 O)_m - (SiR^1_2 O)_n]_y - SiR^1_{(3-a)} R^2_a$; 其中每个 R^1 可以相同或不同并且每个 R^1 包含氢、1 至 12 个碳原子的烷基、有机基团或式 R^3-Q 基团;

[0005] Q 包括环氧基、环烷基环氧基、伯胺或仲胺基、乙二胺、羧基、卤素、乙烯基、烯丙基、酸酐或巯基官能团;

[0006] 下标 m 和 n 为 0 至 10,000 的整数并且可以相同或不同;

[0007] 每个下标 a 独立地为 0、1、2 或 3;

[0008] 下标 y 为使得该共聚物具有低于 1 百万的分子量的整数;

[0009] 每个 R^2 具有 $Z-(G^1)_b-(G^2)_c$, 每个共聚物分子平均具有至少一个 R^2 , 其中

[0010] G^1 为包含 5 至 12 个碳原子的糖组分,

[0011] 量 $(b+c)$ 具有范围 1 至 10 的值, 并且

[0012] 下标 b 或下标 c 可以为 0,

[0013] G^2 为包含另外被有机基团或有机硅基团取代的 5 至 12 个碳原子的糖组分,

[0014] 每个 Z 为连接基并且独立地选自: $-R^3-N(R^8)-C(O)-R^4-$ 、 $-R^3-CH(OH)-CH_2-N(R^8)-R^4-$ 或 $-R^3-CH(N(R^4)(R^8))CH_2OH$;

[0015] 其中每个 R^3 和每个 R^4 是包含式 $(R^5)_r(R^6)_s(R^7)_t$ 基团的二价间隔基团,

[0016] 其中下标 r 、 s 和 t 中的至少一者为 1, 并且

[0017] 每个 R^5 和每个 R^7 独立地为 1 至 12 个碳原子的亚烷基或式 $(R^9O)_p$ 基团, 其中

[0018] 下标 p 为具有范围 1 至 50 值的整数, 并且

[0019] 每个 R^9 为二价有机基团, 并且

[0020] 每个 R^9O 可以相同或不同, 每个 R^6 为 $-N(R^8)-$, 其中 R^8 选自 R^3 、式 $Z-X$ 基团、不饱和和烷基或 $-N(H)-$ 与环氧官能团、环烷基环氧官能团、缩水甘油醚官能团、酸酐官能团或内酯的反应产物;

[0021] 每个 X 独立地为二价的羧酸、磷酸根、硫酸根、磺酸根或季铵基, 并且

[0022] 前提条件是

[0023] R^3 和 R^4 中的至少一者必须存在于所述连接基中,并且每个 R^3 和每个 R^4 可以相同或不同。

具体实施方式

[0024] 糖硅氧烷共聚物(共聚物)具有改善的水稳定性。该共聚物含糖组分和硅氧烷组分。硅氧烷组分形成该共聚物分子的主链。糖组分可以在端基、侧基或端基和侧基二者中键合至硅氧烷主链。或者,糖组分可以在侧基中键合至硅氧烷主链。不希望受理论束缚,据认为当该共聚物含有侧挂糖组分时,与以前已知的糖硅氧烷相比,该共聚物在水存在的情况下具有改善的稳定性。并且,当共聚物含有侧挂糖组分且不含末端糖组分时,与以前已知的糖硅氧烷相比或与根据段落 [0003] 的具有末端糖组分且不具有侧挂糖组分的共聚物相比,该共聚物在水存在的情况下展现出甚至更改善的稳定性。

[0025] 在环境温度和压力条件下,例如在 25°C 和 760mmHg,该共聚物可以是固体或流体。该共聚物在环境条件下是固体还是流体(如液体或胶)取决于多种因素,包括共聚物的聚合度(DP)。该共聚物可以具有 2 至 15000,或者 50 至 5,000,或者 100 至 1,000,或者 50 至 1,000,以及或者 100 至 400 的 DP。

[0026] 该共聚物具有下式:

[0027] $R_a^2 R_1^{(3-a)} \text{SiO}-[(\text{Si} R^2 R^1 \text{O})_m-(\text{Si} R^1_2 \text{O})_n]_y-\text{Si} R^1_{(3-a)} R_a^2$ 。在该化学式中,每个 R^1 可以相同或不同。每个 R^1 包含氢、1 至 12 个碳原子的烷基、有机基团或式 R^3-Q 基团。基团 Q 包括环氧基、环烷基环氧基、伯胺或仲胺基、乙二胺、羧基、卤素、乙烯基、烯丙基、酸酐或巯基官能团。

[0028] 下标 m 和 n 为 0 至 10,000 的整数并且可以相同或不同。每个下标 a 独立地为 0、1、2 或 3。或者,每个下标 a 可以为 0。当下标 a 为 0 时,则下标 m 和 n 中的至少一者大于 0,并且所有的糖组分均在共聚物上的侧基(非端基)中。下标 y 为使得该共聚物具有低于 1 百万的分子量的整数。下标 y,以及下标 m 和 n 中的至少一者,可以大于 0,从而糖组分处于共聚物上的侧基中。

[0029] 每个 R^2 具有 $Z-(G^1)_b-(G^2)_c$,每个共聚物分子平均具有至少一个 R^2 。基团 G^1 为包含 5 至 12 个碳原子的糖组分。下标 b 或下标 c 可以为 0。然而,量(b+c)具有范围从 1 至 10 的值。基团 G^2 为包含另外被有机基团或有机硅基团取代的 5 至 12 个碳原子的糖组分。取代的意指与碳原子键合的氢原子已被另一取代基,例如被有机基团或有机硅基团代替。每个 Z 为连接基。

[0030] 每个 Z 独立地选自: $-R^3-N(R^8)-C(O)-R^4-$ 、 $-R^3-CH(OH)-CH_2-N(R^8)-R^4-$ 或 $-R^3-CH(N(R^4)(R^8))CH_2OH$ 。每个 R^3 和每个 R^4 为包含式 $(R^5)_r(R^6)_s(R^7)_t$ 基团的二价间隔基团。下标 r、s 和 t 中的至少一者为 1。每个 R^5 和每个 R^7 独立地为 1 至 12 个碳原子的亚烷基或式 $(R^9O)_p$ 基团。下标 p 为值的范围为 1 至 50 的整数。每个 R^9 为二价有机基团。每个 R^9O 可以相同或不同。每个 R^6 为 $-N(R^8)-$,其中 R^8 选自 R^3 、式 Z-X 基团、不饱和烃基或 $-N(H)-$ 与环氧官能团、环烷基环氧官能团、缩水甘油醚官能团、乙酸酐官能团或内酯的反应产物。当 R^8 为不饱和烃基时, R^8 可以是烯基。烯基可以具有 2 至 12 个碳原子,并且由乙烯基、烯丙基、癸烯基和十二碳烯基示例。每个 X 独立地为二价的羧酸根、磷酸根、硫酸根、磺酸根或季铵基。 R^3 和 R^4 中的至少一者必须存在于所述连接基中。每个 R^3 和每个 R^4 可以相同或不同。

[0031] 出人意料地发现,与以前已知的糖硅氧烷相比,上述共聚物在水性环境中具有改善的稳定性。该有益效果使得上述共聚物特别用于个人护理组合物中。上述共聚物也可以在个人护理组合物中具有改善的稳定性和改善的性能。

[0032] 术语的定义和用法

[0033] “个人护理”的技术领域旨在包括对身体的任何部分的任何局部处理,该处理旨在为该身体部分提供有益效果。该有益效果可以是直接的或间接的,并且可以是感官的、力学的、美容的、保护性的、预防性的或治疗性的。虽然考虑人体是本发明的个人护理组合物和由其配制的产品特别理想的目标基底,但对本领域技术人员显而易见的是,具有类似组织,尤其是角蛋白性组织如皮肤和毛发的其他哺乳动物可以是合适的目标基底并且因而兽医应用是在本发明的范围内。

[0034] 如所提供的个人护理组合物适应于为身体的一部分提供有益效果。如本文所用,“适应于”意指以允许安全和有效地施加有益效果至身体的一部分的方式配制。如本文所用,“安全和有效”意指向正在寻求这种有益效果的消费者提供可感知的有益效果水平的量,而不损伤正在寻求这种有益效果的消费者或对其造成明显不适。明显不适是超过所提供的有益效果的不适,从而普通消费者将不能忍受这种不适。

[0035] 个人护理制剂领域的普通技术人员将理解用于选择根据特定个人护理组合物的预期应用而合适的基本成分、可任选的添加剂和赋形剂的众知标准。除了所述共聚物外还可以配制入个人护理组合物中的添加剂的非限制性实例包括:另外的硅氧烷、气溶胶、抗氧化剂、清洁剂、着色剂、额外的调理剂、沉积剂、电解质、润肤剂和油、去角质剂、泡沫促进剂、香料、湿润剂、闭塞剂、灭虱药、pH 控制剂、颜料、防腐剂、杀生物剂、其他溶剂、稳定剂、防晒剂、助悬剂、鞣剂、其他表面活性剂、增稠剂、维生素、植物性药物、蜡、流变学改性剂、去头屑剂、抗痤疮剂、抗龋剂和伤口愈合促进剂。

[0036] 在配制用于单种产品中提供多种有益效果的个人护理产品中,牺牲某些有益效果并不罕见。例如,就毛发而言,调理有益效果的增加通常伴随着毛发“本体”或体积的降低。添加该共聚物可以允许配制组合这些有益效果而不牺牲某些有益效果的功效的产品,并且,的确,在一些制剂中就有有益效果的组合而言其提供了协同效应。从包含本文所述的共聚物的个人护理组合物中所配制的个人护理产品可以增强通常源于彼此拮抗的效果的有益效果,例如既增强调理有益效果又增强卷曲保持有益效果。它们还在毛发、皮肤和有色化妆品中提供增稠有益效果。

[0037] 此外,添加本文所述共聚物至个人护理组合物可以消除或减少对某些其他添加剂的需要。例如,由于本文所述的共聚物具有增加的成氢键性质,它是环状硅氧烷如环状二甲基硅氧烷(cyclomethicone)的有效增稠剂,并因而可减少对其他增稠添加剂的需要,这些其他增稠添加剂可能附带地赋予不期望的产品性质如紧缩性(stringency)、残留物形成/或调理缺陷。

[0038] 本文所述的共聚物可以在环境条件下是胶、蜡质固体或固体。然而应该指出,存在以液体形式出现的共聚物的子部分,液体可分散形式也可通过操纵诸如温度之类的条件来产生。然而,对于某些共聚物要实现使得能轻易形成分散体(例如溶液或乳液)的粘度范围,共聚物必须首先通过溶解于合适的溶剂或溶剂混合物中来增溶。

[0039] 增溶的共聚物随后用来形成准备递送进个人护理组合物的溶液或乳液。具体的溶

剂掺合物基于共聚物的离子性质以及这种溶剂对预期应用的适用性来选择。在一个具体的实施方案中,溶剂掺合物包含石蜡和醇的混合物。在一个十分具体的实施方案中,醇包含异丙醇、2-丁基-辛醇或它们的组合。或者,醇可以包含 2-丁基-辛醇。

[0040] 本文所用的术语“分散体”意指双相体系,其中第一相包含分布遍及第二本体相的最终细分粒子,并且第一相构成“内”相或分散相,而第二项构成“外”相或连续相。

[0041] 本文所用的术语“溶液”在广义上旨在包括力学分散体、胶态分散体和真溶液,并且不应该理解为局限于后者。溶液为包含均匀分散的混合物的分散体,其中第一相构成溶质并且第二相构成溶剂。

[0042] 本文所用的术语“乳液”意指包含两种不混溶液体的混合物的分散体,其中在乳化剂的帮助下构成第一分散内相的液体悬浮于第二连续相中。

[0043] 除非另外指明,否则所有数量、比率和百分比均按重量计。如本文所用,冠词“一个”、“一种”和“所述”各自指一个(种)或多个(种),除非由本申请的上下文另外指明。

[0044] 组合物

[0045] 上述共聚物可以配制于组合物中。该组合物包含 (A) 上面段落 [0003] 中所述的共聚物和 (B) 额外的成分。额外的成分取决于所选择的具体共聚物和组合物的所需最终用途。

[0046] 该组合物可以是个人护理组合物。该个人护理组合物可以包含:(i) 上面段落 [0003] 至 [0010] 中所述的共聚物,和任选的(ii) 适于允许个人护理组合物局部施加于身体的一部分的载体介质。个人护理组合物适应于为其所施加的身体的一部分提供有益效果。此外,个人护理组合物可任选包含(iii) 交联剂,其用于共聚物之间交联和/或与该组合物所施加的基底交联。个人护理组合物可以任选包含(iv) 表面活性剂。

[0047] 适于使共聚物交联的交联剂是本领域已知的。在具体的实施方案中,交联基本上在糖组分的羟基官能团之间发生。在更具体的实施方案中,交联剂可选自如下非限制性列表:硼酸、硼酸酯(例如,硼酸三正丙酯、三异丙醇胺环硼酸酯)、烷基硼酸或硼酸酯(苯基硼酸)、钛酸酯(例如,钛酸四异丙酯、二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯)、锆酸酯、乙二醛、戊二醛、环氧氯丙烷、脲醛、碳酸锆铵、多价离子的盐、双官能环氧或缩水甘油化合物(例如,1,4-丁二醇二缩水甘油醚)、二-(N-羟甲基)脲、二异氰酸酯(例如,甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯)、2-氯-N,N-二乙基乙酰胺、三偏磷酸钠、氧氯化磷、丙烯醛、N-甲基脲、二羧酸、双酰氯、二烷基二氯硅烷(例如,二甲基二氯硅烷)、烷基三氯硅烷(例如,甲基三氯硅烷)、反应性硅氧烷树脂以及它们的组合。在一个十分具体的实施方案中,交联剂包含反应性硅氧烷树脂或硼酸或硼酸酯。

[0048] 或者,该共聚物可以作为分散体递送至个人护理组合物。稀释或分散该共聚物使其更易于加工,并且可适宜采用的溶剂包括聚二甲硅氧烷、烃和醇。特别合适的溶剂是环状硅氧烷、烃-醇混合物、长直链醇和长支链醇以及水。

[0049] 由于该共聚物与烃、硅氧烷和醇以及与水的相容性,可以将它们掺入水基和非水基个人护理产品中,所述个人护理产品为身体的部分提供有益效果。在其中身体的部分包括毛发的实施方案中,该有益效果可以包括增加柔顺性和保持毛发造型、定型效果和增强光泽。

[0050] 制备组合物的方法

[0051] 可将共聚物以基本上纯的形式或作为溶液或乳液形式的分散体配制成组合物。根据所用的形式,可以将共聚物配制成水包油、油包水、硅氧烷包水和水包硅氧烷体系。就某些水基制剂而言,可以将糖-硅氧烷作为固体直接添加至制剂。在一些实施方案中,分散体为溶液形式。取决于组合物的所需最终用途,溶剂可以是基本上水性的或基本上非水性的。在一个具体的实施方案中,基本上非水性的溶剂包含挥发性或非挥发性溶剂,并且在一个十分具体的实施方案中,基本上非水性的溶剂包含挥发性烃或硅氧烷或它们的混合物。在一个更具体的实施方案中,基本上非水性的溶剂包含硅氧烷。

[0052] 本文所用的术语“挥发性”意指溶剂在环境条件下展现出明显的蒸气压。合适的挥发性硅氧烷的实例包括:硅氧烷如苯基五甲基二硅氧烷、苯乙基五甲基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、甲氧基丙基七甲基环四硅氧烷、氯丙基五甲基二硅氧烷、羟丙基五甲基二硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷以及它们的混合物。特别合适的硅氧烷是环状二甲硅氧烷。在一个十分具体的实施方案中,挥发性硅氧烷包含环状硅氧烷。

[0053] 共聚物成分通常作为分散体添加至个人护理组合物。因此,可以相对于分散体组分或个人护理组合物整体描述共聚物的浓度。在其中个人护理组合物包含分散体的一个实施方案中,该分散体以重量百分比计包含 0.1% 至 50% 的共聚物以及以该组合物的重量百分比计包含 0.01% 至 25% 的共聚物。在一个更具体的实施方案中,该分散体以重量百分比计包含 2% 至 40% 的共聚物以及以该组合物的重量百分比计包含 0.2% 至 10% 的共聚物。在一个甚至更具体的实施方案中,溶液以重量百分比计包含 20% 的共聚物以及以组合物的重量计包含 0.5 至 2% 的共聚物。

[0054] 在个人护理组合物的一个实施方案中,分散体为乳液形式。乳液另外包含维持分散体的表面活性剂和作为连续相的水。内相包含分散的溶解的共聚物。非离子表面活性剂、两性表面活性剂(包括两性离子表面活性剂)、阴离子表面活性剂或阳离子表面活性剂均可以是合适的。通常使用水包油乳液,因为它们更易于处理并且容易地分散入水基制剂。

[0055] 本发明的一个额外的实施方案涉及共聚物乳液。乳液是包括包含该共聚物的内相和包含水的连续相的水包油乳液。共聚物乳液包含因其两亲性质而维持内相分散的表面活性剂。

[0056] 本发明的一个额外的实施方案涉及水包油乳液的连续相。连续相的 pH 可以用酸和碱调节。在这些情况下,在中和该乳液后,已经显示出增强的高温稳定性。优选的是使用天然酸如乙酸或柠檬酸。其他酸包括花生四烯酸、抗坏血酸、苯甲酸、辛酰水杨酸、椰油酸、玉米油脂酸、棉籽油酸、脱氢乙酸、二亚油酸、异抗坏血酸、甲酸、富马酸、葡萄糖酸、谷氨酸、乙醇酸、甘草次酸、甘草酸、透明质酸、氢化椰油酸、羟基硬脂酸、异硬脂酸、乳酸、羊毛脂酸、月桂酸、亚油酸、马来酸、苹果酸、肉豆蔻酸、油酸、橄榄油酸、棕榈酸、泛酸、pca、花生油酸、钆喷酸、磷酸、苦氨酸、多聚谷氨酸、丙酸、米糠酸、蓖麻酸、水杨酸、山梨酸、大豆油酸、硬脂酸、葵花籽油酸、妥尔油酸、酒石酸、三聚亚油酸、十一碳烯酸、尿刊酸、 α -羟基辛酸、2-羟基辛酸、2-羟基癸酸、 α -硫辛酸,但对降低 pH 而言,几乎任何质子供体均是可接受的。

[0057] 附加实施例

[0058] 实施例 14- 聚合物乳化, Speed 搅拌器

[0059] 在 max100g 杯中,通过 Hauschild Engineering Speed 搅拌器(型号 DAC150FZ)以 3500rpm 的速度进行 15 秒,将来自上面实施例的共聚物(47.5 克)与得自沙索公司(Sasol

Co.) 的 Isofol112 (2-丁基辛醇) (2.5 克) 掺合, 并进一步与来自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司 (Dow Chemical Company, Midland, MI, USA) 的 Tergitol15-s-3 (其为具有 11 至 15 个碳原子的乙氧基化 (~3) 仲醇) (1.0 克) 掺合。添加也来自陶氏化学公司的 Tergitol15-s-40 (具有 11 至 15 个碳原子的乙氧基化 (~40) 仲醇, 水中 70% 浓度) (5.5 克) 和去离子水 (4.5 克) 并立刻进行如 Speed 搅拌器所提供的高水平混合剪切。通常, 需要以 3500rpm 混合 25 秒进行 4 个循环, 每个循环后刮擦搅拌器杯, 以将混合物完全转化为水包油构造的乳液。后续逐步添加去离子水 (总计 39.0 克) 也用 Speed 搅拌器完成。后面添加防腐剂进水相中, 所述防腐剂由来自科莱恩公司 (Clariant) 的 Phenoxetol - Low Phenol (苯氧基乙醇) (0.9 克) 和来自罗门哈斯公司 (Rohm and Haas) 的 Neolone950 (甲基异噻唑啉酮, 水中 9.5%) (0.079 克) 组成。一些乳化的糖硅氧烷共聚物产生酸性或碱性溶液。在这些情况下, 在中和乳液后, 已经显示出增强的高温稳定性。优选的是使用天然酸如柠檬酸或乙酸, 但对于降低 pH 而言, 几乎任何质子供体均是可接受的。为了升高测量的 pH 值, 可以掺入羟离子供体物质或多种其他碱。所用的中和剂应该适于乳液的最终应用。全部混合均在大气压下和室温下进行, 在转化步骤期间产生的一些热量观察到为大约 40℃。通过 Malvern 粒度分析仪 (型号 MS-S) 测量, 所得的产品为具有单模态 (mono-modal) 粒度分布的水包油乳液, 体积平均粒径为 300.0 纳米。通过将两克乳液置于 105℃ 两小时, 该产品具有 55 重量 % 的不挥发物含量 (NVC)。

[0060] 实施例 15- 聚合物乳化, 换罐式搅拌器

[0061] 通过装配有 2 个分散器桨片和一个锚式刮刀 (俗称三轴设计) 的 Ross 换罐式搅拌器 (型号 VMC-1), 以 40rpm 的刮刀速度进行 3 分钟, 将上面实施例中制备的糖硅氧烷共聚物的若干变型形式中的一者 (2042.5 克) 与来自沙索公司的 Isofol112 (2-丁基辛醇) (107.5 克) 掺合, 并进一步与来自陶氏化学公司的 Tergitol15-s-3 (C11 - C15 乙氧基化 (~3) 仲醇) (42.8 克) 掺合。添加来自陶氏化学公司的 Tergitol15-s-40 (C11 - C15 乙氧基化 (~40) 仲醇, 水中 70% 浓度) (236.8 克) 和去离子水 (100.9 克) 并立刻进行如 Ross 搅拌器所提供的高水平混合剪切。通常, 需要以 4000rpm 的分散器桨叶速度和 40rpm 的刮刀速度混合 3 分钟进行 2 个循环, 每个循环后用桨叶和罐的刮刀刮擦搅拌器, 以便将混合物完全转化为水包油构造的乳液。后续逐步添加去离子水 (总计 1727 克) 也用 Ross 搅拌器完成。后面添加防腐剂至水相中, 所述防腐剂由来自科莱恩公司的 Phenoxetol - Low Phenol (苯氧基乙醇) (38.7 克) 和来自罗门哈斯公司的 Neolone950 (甲基异噻唑啉酮, 水中 9.5%) (3.4 克) 组成。一些乳化的糖硅氧烷共聚物可以产生酸性或碱性溶液。在这些情况下, 在中和乳液后, 已经显示出增强的高温稳定性。优选的是使用天然酸如柠檬酸或乙酸, 但对降低 pH 而言, 几乎任何质子供体均是可接受的。为了升高测量的 pH 值, 可以掺入羟离子供体物质或多种其他碱。所用的中和剂应该适于乳液的最终应用。全部混合均在 20 英寸汞柱的真空水平下完成以使发泡程度最小。在转化步骤过程中产生自然热量, 利用搅拌器罐夹套来冷却以维持温度低于 40℃。通过 Malvern 粒度分析仪 (型号 MS-S) 测量, 所得的产品为具有单模态峰粒度分布的水包油乳液, 体积平均粒径为 300.0 纳米, 通过将两克乳液置于 105℃ 两小时, 该产品具有大约 55 重量 % 的不挥发物含量 (NVC)。

[0062] 其他实施方案提供了制备乳液的方法。共聚物乳液可以通过以下方式制备: 1) 乳化预先形成的共聚物或 2) 通过在每个单独的乳液粒子中使单体共聚成更高分子量的共聚

物,例如通过乳液聚合或悬浮聚合。在一个实施方案中,首先将表面活性剂-水掺合物添加至增溶的共聚物以便建立分散体并将水相固定。根据乳液的所需特性和/或其预期的应用,添加任选的额外部分的水。

[0063] 本领域普通技术人员将会理解,一直需要容易地形成所需乳液。共聚物乳液与其他乳液一样受到类似的约束。即,它们是热力学不稳定的,需要表面活性剂来维持分散,并且需要输入能量来引发乳化。通过混合进行简单的搅拌可能是足够的,或者可能需要更高级的剪切手段,包括采用高剪切装置。在其他情况下,可能需要聚合物乳化或转化方法。

[0064] 形成乳液所必要的搅拌程度可能需要采用混合装置。混合装置通常提供所需的能量输入。属于剪切范围的这些混合装置的非限制性实例包括:1) 带有叶轮,例如螺旋桨、斜叶桨、直叶桨、Rushton 桨或 Cowles 桨叶的容器;2) 捏合型搅拌器,例如,贝克珀金斯搅拌器(Baker-Perkins);3) 利用穿过孔口的正位移来产生剪切的高剪切装置,例如例如,匀化器、sonolator 或微射流机;4) 利用转子和定子构造的高剪切装置,例如胶体磨、homomic 连续研磨机(line mill)、IKA 或 Bimatek;5) 具有单或双螺杆的连续配混机;6) 具有内部叶轮或转子/定子装置的换罐式搅拌器,例如 Turello 搅拌器;和 7) 离心式搅拌器,例如 Hauschild speedmixer。混合装置的组合还可以提供有益效果,例如可将具有叶轮的容器连接至高剪切装置。

[0065] 混合装置的选择是基于待乳化的内相的类型。例如,低粘度内相可以使用高剪切装置乳化,所述高剪切装置利用穿过孔口的正位移。然而,就高粘度内相而言,转子/定子装置、双螺杆配混器或换罐式搅拌器经常是更好的选择。此外,含有亲水性基团的内相经常更易于乳化,因而配置有叶轮的简单容器可能是足够的。

[0066] 该共聚物的粘度取决于多种因素,包括硅氧烷部分的分子量、糖单元的数目、每个硅氧烷的糖单元摩尔百分比和诸如温度和压力之类的外部条件。本领域技术人员将认识到,可以通过改变共聚物与溶剂或溶剂混合物的掺合物中的比例来实现可变内相粘度。

[0067] 经验来确定在乳液制备时最理想的成分添加顺序。例如,粘稠相乳化的理想添加顺序可以是:(a) 使共聚物溶解于溶剂或溶剂掺合物至所需的粘度;(b) 在表面活性剂中掺合;(c) 伴随剪切,逐步增添水直至形成粘稠相乳液。(d) 伴随剪切,用水稀释至所需的浓度。利用高剪切的“预混物”的理想添加顺序可以是:(a) 将全部的水添加至配置有叶轮的混合容器;(b) 将表面活性剂与水掺合;(c) 将共聚物相缓慢添加至水以制备初步的乳液;(d) 将初步的乳液传送通过高剪切装置直至获得所需的粒度。

[0068] 非离子表面活性剂适于产生乳液,并且包括烷基乙氧基化物、醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物以及它们的混合物。阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和/或阴离子表面活性剂也是适合的,并且通常与非离子表面活性剂一起添加。在一个具体的实施方案中,乳液包含非离子表面活性剂,并且在另一具体的实施方案中,乳液包含阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂。

[0069] 在其中共聚物以乳液形式递送至个人护理组合物的个人护理组合物的一个实施方案中,该乳液包含以乳液的重量百分比计 5% 至 95% 的共聚物,该组合物以组合物的重量百分比计包含 0.01% 至 25% 的糖-硅氧烷。在一个更具体的实施方案中,该乳液以乳液的重量百分比计包含 10% 至 60% 的共聚物以及以组合物的重量百分比计包含 0.2% 至 10% 的共聚物。在一甚至更具体的实施方案中,溶液以重量百分比计包含 20 至 50% 的共聚物以及

以组合物的重量计包含 0.5 至 2% 的共聚物。

[0070] 可以将包含该共聚物的个人护理组合物配制成个人护理产品。个人护理产品可以对其所施加的身体的一部分具有美容功能、治疗功能或者这些功能的某种组合。这类产品的常规实例包括但不限于：防汗剂和除臭剂、护肤霜、皮肤护理洗剂、保湿剂、面部处理剂如除痤疮剂或除皱剂、个人清洁剂和面部清洁剂、浴油、香水、古龙香水、香粉、防晒剂、剃须前用和剃须后用洗剂、剃须皂和剃须膏、洗发香波、毛发调理剂、毛发着色剂、毛发直顺剂、发胶、摩丝、凝胶剂、烫发剂、脱毛剂和角质层包覆剂、化妆品、有色化妆品、粉底、遮瑕膏、胭脂、唇膏、眼线膏、睫毛膏、去油剂、彩妆去除剂、皱纹填充剂、皮肤缺陷隐藏剂、皮肤表面平滑剂、睫毛卷曲剂、指甲油、毛发化妆产品、眼影、身体化妆剂，以及粉剂、药物霜膏、糊剂或喷雾剂（包括抗痤疮剂、牙齿卫生剂、抗生素、愈合促进剂、营养剂等等，其可以是预防性的和 / 或治疗性的）。一般而言，个人护理产品可用能便于以任何常规形式施加的载体进行配制，所述形式包括但不限于液体、冲洗剂（rinse）、洗液、膏霜、糊、凝胶、泡沫、摩丝、油膏、喷剂、气溶胶、肥皂、棒（stick）、软固体、固体凝胶和凝胶。合适载体的构成是本领域普通技术人员显然知道的。

[0071] 在一些包含本发明个人护理组合物的个人护理产品的实施方案中，纳入这种共聚物可以降低制剂中对其他增稠剂的需要。在这些实施方案中，产品的所需粘度或稠度用比常规增稠剂常用更少的量维持。这在其中增稠剂拮抗另一有益剂例如调理剂的期望效果的产品中是特别期望的。这在以下产品中也是期望的，其中为了加工或配制特性，而不是为了它们向身体的一部分（它们施加于该身体部分上）提供的任何所需有益效果而包括一种或多种增稠剂。在这些情况下，该共聚物可以引起一种或多种具有拮抗性能特征的增稠剂减少。

[0072] 在包含本发明个人护理组合物的一些个人护理产品实施方案中，纳入该共聚物可以降低对油包水乳化剂，更具体地对硅氧烷包水乳化剂的需要。共聚物自身可以提供乳化特性。在这些实施方案中，产品的所需粘度或稠度用比常规硅氧烷包水乳化剂常用更少的量维持。

[0073] 在包含个人护理组合物的个人护理产品的一个具体的实施方案中，有益效果包括调理效果，而身体的部分包括毛发。调理有益效果的具体实例包括但不限于抗静电、润滑、光泽、粘度、触觉、易管理性或定型有益效果。易管理性有益效果的非限制性实例包括易于干梳理和 / 或湿梳理。定型有益效果的非限制性实例包括卷曲保持或毛发直顺有益效果。调理剂可以是洗去型或免冲洗型调理剂。在一个具体的实施方案中，调理有益效果包括卷曲保持有益效果。

[0074] 合适的调理剂的实例包括但不限于阳离子聚合物、阳离子表面活性剂、蛋白质、天然油、所述共聚物之外的硅氧烷、烃、非离子表面活性剂、两性表面活性剂或它们的混合物。可用于本发明个人护理组合物的另外的硅氧烷的实例包括但不限于：烷基甲基硅氧烷、环状硅氧烷、胶、直链硅氧烷、MQ 硅氧烷树脂、MTQ 硅氧烷树脂和聚醚硅氧烷共聚物。

[0075] 本发明的另外的实施方案涉及为身体的部分提供有益效果的方法。这样一种方法包括将安全和有效量的包含本发明个人护理组合物的个人护理产品施加于身体的部分。在一个具体的实施方案中，提供处理毛发的方法，所述方法包括施加安全和有效量的新型个人护理组合物。一个十分具体的实施方案提供了使毛发定型和保持的方法，所述方法包括

施加安全有效量的新型个人护理组合物。如本文所用,“安全和有效的”意指为正在寻求这种有益效果的消费者提供可感知的有益效果水平而不损害寻求这种有益效果的消费者或造成其明显不适的量。明显不适是超过所提供的有益效果的不适,从而普通消费者将不能忍受这种不适。

[0076] 用包含如上所述的共聚物的个人护理组合物配制个人护理产品可以提供增稠有益效果。在一个具体的实施方案中,提供了止汗剂、毛发化妆产品、皮肤化妆产品和有色化妆产品。止汗产品用包含如上所述的共聚物的个人护理组合物配制,其中所述有益效果包括在这种制剂包含实质上少于常用量的常规增稠剂时足以维持止汗剂盐悬浮的增稠有益效果。在具体的实施方案中,止汗产品以固体、软固体或凝胶形式提供。在一个更具体的实施方案中,固体形式包括软固体或凝胶。

[0077] 本发明的另一个具体的实施方案涉及油包水制剂,更具体地讲,硅氧烷包水制剂的乳化有益效果。当共聚物在这种制剂中使用,硅氧烷包水制剂助剂的所需量可能会低于常用量。在一个更具体的实施方案中,止汗产品用包含该共聚物的组合物配制。在一甚至更具体的实施方案中,固体形式包括凝胶。

[0078] 另一个具体的实施方案提供包含新型个人护理组合物的个人护理产品,其中有益效果包括增强的调理有益效果并且身体的部分包括皮肤。提供了涉及治疗皮肤的方法的实施方案,所述方法包括:(1) 施加安全有效量的包含新型个人护理组合物的个人护理产品;和(2) 将这种安全有效量摩擦入皮肤。

[0079] 另一个具体的实施方案涉及包含所述新型个人护理组合物的有色化妆品,其中有益效果包括美容有益效果。更具体的实施方案涉及液体粉底。

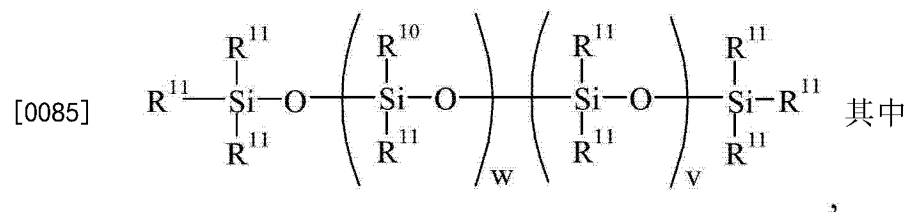
[0080] 制备糖硅氧烷共聚物的方法

[0081] 可以通过以下方法产生段落 [0003] 至 [0010] 中所描述的共聚物,所述方法包括:

[0082] 1) 使含有伯胺和仲胺的胺官能聚有机硅氧烷与糖内酯反应以消耗所述伯胺,

[0083] 2) 使步骤 1) 的产物与封端剂反应以封闭仲胺。仲胺官能团可以选自氨基乙基氨基丙基和氨基乙基氨基异丁基。糖内酯可以是醛糖酸内酯或衍生自糖的另一种内酯。醛糖酸内酯是衍生自糖醛酸的内酯。封端剂可以是内酯、卤化不饱和化合物、环氧官能化合物或酸酐。

[0084] 可以通过使 (A) 氨基官能聚有机硅氧烷和 (B) 醛糖酸内酯反应进行步骤 1)。成分 (A) 可具有下式:



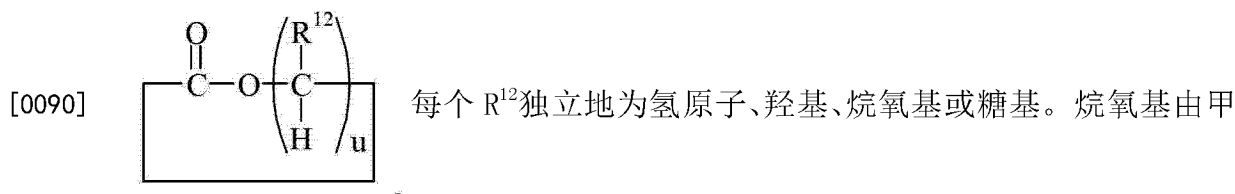
[0086] 每个 R^{10} 独立地为仲胺基团;每个 R^{11} 独立地为单价烃基或 R^{10} ;下标 w 的值为 0 至 10,000,下标 v 的值为 0 至 10,000,前提条件是当 R^{11} 的所有情况均为单价烃基时,则下标 w 大于 0。仲胺基可以是例如氨基乙基氨基异丁基或氨基乙基氨基丙基。

[0087] 成分 (A) 由三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基(氨基乙基氨基异

丁基)硅氧烷)、三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基(氨基乙基氨基丙基)硅氧烷)以及它们的组合示例。成分(B)为醛糖酸内酯或衍生自糖的另一种内酯。适用于成分(B)的醛糖酸内酯由葡萄糖酸内酯(GL)、赤酮酸内酯、半乳糖酸内酯、葡萄糖酸内酯、甘露糖酸内酯和核糖酸内酯例举。衍生自糖的其他内酯可以包括葡萄糖醛酸内酯、葡庚糖酸酯、葡辛糖内酯、异柠檬酸内酯、葡萄糖二酸单内酯和乳糖酸内酯(LBL)。或者,成分(B)可以是GL或LBL。适于成分(B)的内酯是市售的。

[0088] 可以通过使步骤1)的产物与封闭仲胺的(C)封端剂反应进行步骤2)。封端剂可以是内酯、能够与仲胺官能团上的氢反应的卤化不饱和化合物、环氧官能化合物或酸酐。

[0089] 封端剂可以是内酯。内酯可以具有下式:

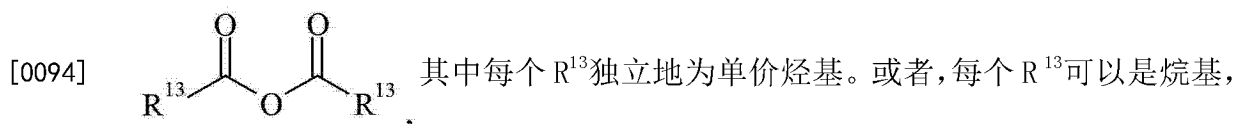


氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基例举。或者,每个 R¹²为羟基或糖基。下标 u 的值的范围为 5 至 12。步骤 2) 中使用的内酯由上述糖内酯例举。或者,所述内酯可以是丁内酯、ε 己内酯、γ 葡萄糖酸内酯、δ 葡萄糖酸内酯和 LBL。或者,内酯可以是 γ 葡萄糖酸内酯或 δ 葡萄糖酸内酯。

[0091] 或者,封端剂可以是能够与仲胺上氢原子反应的卤化不饱和化合物。卤化不饱和化合物可以是卤化不饱和烃,如烯基氯化物。合适的烯基氯化物可以具有 2 至 12 个碳原子并且可以包括氯乙烯、烯丙基氯、氯癸烷或氯十二烷。

[0092] 或者,封端剂可以是环氧官能化合物。环氧官能化合物可以选自烯丙基环氧官能化合物、环烷基环氧官能化合物、缩水甘油醚官能化合物和缩水甘油。

[0093] 或者,封端剂可以是酸酐。酸酐可以具有下式:



如 1 至 12 个碳原子的烷基。合适的烷基可以由甲基、乙基、丙基和丁基代表。或者,酸酐可以包括乙酸酐、氯乙酸酐、丙酸酐、巴豆酸酐、甲基丙烯酸酐、丁酸酐、异丁酸酐、焦碳酸二乙酯或 4-戊烯酸酐。或者,酸酐可以是乙酸酐。

[0095] 或者,可以通过以下方法制备根据段落 [0003] 的共聚物,所述方法包括使环氧官能聚有机硅氧烷与 N-烷基葡萄糖胺(如 N-甲基葡萄糖胺)反应。环氧官能聚有机硅氧烷可以通过本领域已知的方法制备,例如通过使包含含有烯基官能环氧的化合物的成分与聚有机基氢硅氧烷进行氢化硅烷化来制备。含有烯基官能环氧的化合物可以是烯丙基缩水甘油醚、十二碳烯基缩水甘油醚、十四碳烯基缩水甘油醚或十八碳烯基缩水甘油醚。这些成分可以任选还包含烯烃,如十一碳烯。或者,本领域技术人员可以首先使 N-烷基-葡萄糖胺与含有烯基官能环氧的化合物反应,然后进行氢化硅烷化反应以将其产物连接至聚有机基氢硅氧烷。

[0096] 上述方法可以不使用溶剂或在溶剂存在下进行。溶剂可以是如上所述的载体介质

或溶剂，如段落 [0017] 至 [0026] 中描述的那种。或者，胺官能聚有机硅氧烷或环氧官能聚有机硅氧烷可以与本方法中所用的其他成分一起溶解于乙醇中。在完成该方法后，可以移除全部或一部分的溶剂，例如通过汽提或蒸馏移除。或者，例如如果溶剂是适合于组合物（共聚物将配制于其中）的载体介质，则在完成该方法后，共聚物可以留在溶剂中。

[0097] 上述方法可以通过加热进行。确切的温度取决于多种因素，包括所选择的具体成分，然而，温度可以为 50℃ 至 100℃，每个步骤的反应时间可以是数小时，或者多至 10 小时，或者 1 至 10 小时。上述方法的第一个和第二步骤可以依次进行。或者，步骤 1 和步骤 2 可以合并并且同时进行。

[0098] 在上述方法中，可以使用试剂上与聚有机硅氧烷上官能团反应的摩尔过量的官能团。例如，在烯丙基缩水甘油醚与 SiH 中间体聚有机硅氧烷的氢化硅烷化中，使用烯丙基缩水甘油醚摩尔数对 SiH 摩尔数 1.1:1 的比率。试剂对硅氧烷键合的官能团的比率可以大至 1.8:1。或者，这个摩尔比可以为 1:1 至 1.8:1，或者 1.1:1 至 1.5:1。

[0099] 或者，根据胺官能聚有机硅氧烷的胺值计算，糖内酯对胺的摩尔比可以为 1:1。然而，糖内酯中的糖官能团对胺官能聚有机硅氧烷中的胺的摩尔比可以为 0.5:1 至 2.0:1。

[0100] 实施例

[0101] 包括如下实施例以向普通技术人员展示本发明。然而，根据本公开，本领域的普通技术人员应该理解，可以在所公开的具体实施方案中做出许多改变且仍可获得类似或相同的结果而不脱离本发明的精神和范围。除非另外指明，否则所有数量、比率和百分比均按重量计。

[0102] 如下成分用于实施例中。GL 指葡萄糖酸内酯。AGE 指烯丙基缩水甘油醚。DGE 指十二烷基缩水甘油醚。ACL 指烯丙基氯。DCL 指氯癸烷或 1-氯癸烷。AA 指乙酸酐。GLY 指缩水甘油。IPA 指异丙醇。Pt IV 指其中 Pt 与二乙烯基四甲基二硅氧烷络合的铂催化剂，也称为 Karstedt's 催化剂。

[0103] 实施例 -1a : (氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 AGE 反应)

[0104] 使 DOW CORNING® Q2-8175 液（密歇根州米德兰的道康宁公司（Dow Corning Corp., Midland, MI））（其为具有氨基乙基氨基异丁基侧基的 150-400 厘沱的聚二甲基硅氧烷）（大约 2.3 摩尔百分比）与葡萄糖酸内酯在如下条件下反应。首先，通过胺值为 0.51meq/g 的 DOW CORNING® Q2-8175 液与乙醇溶剂中的 11.36g 葡萄糖酸内酯在 74℃ 反应直至胺值达到 0.25±0.05meq/g 以产生聚合物 / 乙醇反应混合物，制备 250g 反应混合物。在第二步骤，将 2.05g AGE 添加至 250g 聚合物 / 乙醇反应混合物（约 50% 浓度）。聚合物中的仲胺对 AGE 的摩尔比为 1.0:0.5。该反应在 75℃ 持续 8 至 12 小时。质子核磁共振（H-NMR）用于确认反应的完成。然后真空汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物，并且在 ARES 流变仪上检查动力粘度。

[0105] 实施例 -1b : (氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 AGE 反应)

[0106] 具有 350DP 且含有 2 个侧挂氨基乙基氨基异丁基官能团的三甲基甲硅烷氧基封端的胺官能聚二甲基硅氧烷（300g）与乙醇溶剂中的葡萄糖酸内酯（4.14g）在 74℃ 反应 6 小时。反应后，聚合物中的胺含量从 0.155 减少至 0.076meq/g。H-NMR 确认聚有机硅氧烷的伯胺由葡萄糖酸内酯通过酰胺键消耗。在第二步骤中，添加 1.35g AGE 至 250g 反应混合物（60.3%

浓度)并在 74℃反应 9 小时。汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物,其确认仲胺与环氧环反应。

[0107] 实施例 -1c : (氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 AGE 反应)

[0108] 使具有 375DP 且含有 4 个侧挂氨基乙基氨基异丁基官能团的三甲基甲硅烷氧基封端的仲胺官能聚二甲基硅氧烷 (200g) 与在 1 升烧瓶内乙醇溶剂中的 4.9g GL 和 3.14g AGE 在 74℃就地反应。尽管葡萄糖酸内酯反应在 4 小时内完成,但仅一半的 AGE 与仲胺反应。添加额外的 AGE (3.2g) 至反应混合物并反应 6 小时。质子 NMR 显示仲胺完全反应。真空下从产物中汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物,并测试室温流变性。

[0109] 实施例 -1d : (氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 AGE 反应)

[0110] 在第一步骤中,通过使 13.67g 葡萄糖酸内酯与 250g 具有 0.61meq/g 胺值的氨基硅氧烷反应,合成具有 400DP 且每分子具有 8 个侧挂氨基乙基氨基异丁基官能团的三甲基甲硅烷氧基封端的胺官能聚二甲基硅氧烷。该反应在乙醇溶剂中于 74℃进行 3 至 5 小时直至胺值达到 0.30 ± 0.04 。在第二步骤中,添加 8.94g AGE 至该反应混合物并在 74℃反应 5 至 8 小时。汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物,在 ARES 流变仪上检查频率扫描动力粘度。

[0111] 实施例 -1e : (比较例)

[0112] DOW CORNING® Q2-8175 液 (密歇根州米德兰的道康宁公司 (其为具有侧挂氨基乙基氨基异丁基基团的 150-400 厘沱聚二甲基硅氧烷) (大约 2.3 摩尔百分比) 与葡萄糖酸内酯在如下条件下反应。首先,通过具有 0.51meq/g 胺值的 DOW CORNING® Q2-8175 液与乙醇溶剂中的 11.36g 葡萄糖酸内酯在 74℃反应直至胺值达到 0.25 ± 0.05 meq/g 以产生聚合物 / 乙醇反应混合物,制备 250g 反应混合物。然后真空汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物,在 ARES 流变仪上检查动力粘度。

[0113] 实施例 -2a : (氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 DGE 反应)

[0114] 第一步骤与实施例 1a 中相同。然而,代替使用 AGE,在第二步骤中,将 5.28g 十二烷基缩水甘油基醚 (DGE) 添加至 246g 反应混合物 (约 50% 浓度)。仲胺对 DGE 的摩尔比为 1.0:0.5。反应在 75℃持续 8 小时。H-NMR 用于确认反应的完成。然后真空汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物,并且在 ARES 流变仪上检查动力粘度。

[0115] 实施例 -2b : (氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 DGE 反应)

[0116] 具有 350DP 的三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 (其含有 2 个侧挂氨基乙基氨基异丁基官能团) (300g) 与 200g 乙醇溶剂中的葡萄糖酸内酯 (4.14g) 在 74℃反应 6 小时。反应后,聚合物中的胺含量从 0.155 减少至 0.074meq/g。H-NMR 确认伯胺由葡萄糖酸内酯通过酰胺键消耗。在第二步骤中,添加 3.31g DGE 至 246g 反应混合物 (60.3% 浓度)并在 74℃反应 8 小时。通过打开环氧环,仲胺与 DGE 反应。汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物。

[0117] 实施例 -3a : (氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 ACL 反应)

[0118] 首先,300g DOW CORNING® Q2-8175 液与 14.0g 葡萄糖酸内酯反应。该反应在 74℃以 60% 浓度在乙醇溶剂中进行直至胺值从 0.51meq/g 降低至 0.25 ± 0.05 以形成反应混合物。在第二步骤中,将 3.80g 烯丙基氯 (ACL) 添加至 313g 反应混合物 (约 60% 浓度)。

仲胺对 ACL 的摩尔比为 1.0:1.0。该反应在 55℃持续 2 小时且在 74℃持续 9 小时。H-NMR 用于确认反应的完成。然后真空汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物,在 ARES 流变仪上检查动力粘度。

[0119] 实施例 -3b:(氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 ACL 反应)

[0120] 首先,300g 具有 375DP 且含有 4 个侧挂氨基乙基氨基异丁基官能团的三甲基甲硅烷氧基封端的仲胺官能聚二甲基硅氧烷与 1 升烧瓶内 200g 乙醇溶剂中的 7.35g 葡糖酸内酯在 74℃反应。如从 H-NMR 显示,反应在 3 小时内完成。接着,将 270g 反应混合物装入单独的烧瓶中并与 3.14g 烯丙基氯在 55℃反应 2 小时并且在 74℃反应 13 小时。H NMR 显示仲胺完全反应。真空下从产物中汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物并测试室温流变性。

[0121] 实施例 -4a:(氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 AA 反应)

[0122] 使 DOW CORNING® Q2-8175 液(密歇根州米德兰的道康宁公司(其为具有侧挂氨基乙基氨基异丁基基团、具有 0.51meq/g 胺值的 150-400 厘沱聚二甲基硅氧烷)(大约 2.3 摩尔百分比)与葡糖酸内酯在如下条件下反应。首先,通过 250g DOW CORNING® Q2-8175 液与 11.36g 葡糖酸内酯反应,制备反应混合物。该反应在乙醇溶剂中在 74℃进行直至聚合物中的胺值达到 0.25 ± 0.05 。在第二步骤中,将 3.5g 乙酸酐添加至 238g 反应混合物(约 50% 浓度)。仲胺对 AA 的摩尔比为 1.0:1.0。该反应在 75℃持续 5.5 小时。H-NMR 用于确认反应的完成。然后真空汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物,在 ARES 流变仪上检查动力粘度。

[0123] 实施例 -4b:(氨基乙基氨基异丁基的仲胺与 AA 反应)

[0124] 具有 350DP 且含有 2 个侧挂氨基乙基氨基异丁基官能团的三甲基甲硅烷氧基封端的仲胺官能聚二甲基硅氧烷(300g)与 200g 乙醇溶剂的葡糖酸内酯(4.14g)在 74℃反应 6 小时以形成反应混合物。反应后,聚有机硅氧烷中的胺含量从 0.155 减少至 0.074meq/g。H-NMR 确认伯胺由葡糖酸内酯通过酰胺键消耗。在第二步骤中,将 1.12g 乙酸酐(AA)添加至 242g 反应混合物(60.3% 浓度)并在 74℃反应 9 小时。聚有机硅氧烷的仲胺与 AA 反应并形成副产物乙酸。在 1mm/Hg 真空下汽提乙醇溶剂和乙酸。通过 NMR 表征所得的共聚物。

[0125] 实施例 -5a:(使氨基乙基氨基丙基的仲胺与 DCL 反应)

[0126] 具有 350DP 且含有 2 个侧挂氨基乙基氨基丙基官能团的三甲基甲硅烷氧基封端的仲胺官能聚二甲基硅氧烷(400g)与 100g 乙醇溶剂中的葡糖酸内酯(4.96g)在 74℃反应 7 小时。反应后,聚有机硅氧烷中的胺含量从 0.138 减少至 0.078meq/g。H-NMR 确认聚有机硅氧烷的伯胺由葡糖酸内酯通过酰胺键消耗。在第二步骤,添加 1.80g 1-氯癸烷(DCL)至 170.5g 反应混合物(61.8% 浓度)并在 74℃反应 9 小时。该聚有机硅氧烷的仲胺难以与氯癸烷反应,并且反应不能达到完成(20% 发生反应)。真空下汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的聚合物。

[0127] 实施例 -6a:(与 N-甲基葡糖胺的环氧硅氧烷反应)

[0128] 具有 100DP 且含有 2 个末端的氢键合硅原子的聚二甲基氢硅氧烷(200g)与 4.95g 烯丙基缩水甘油醚(AGE)在 0.10g Pt IV/IPA 催化剂溶液(5ppm Pt)的存在下反应。形成环氧官能聚有机硅氧烷的氢化硅烷化反应在 100 至 120℃ 3 小时内完成,如 FTIR 谱中未观

察到 SiH 峰所示。然后,环氧官能聚有机硅氧烷 (100g) 与 100g 乙醇溶剂中的 4.2g N- 甲基葡萄糖胺在 75℃ 反应。反应在约 11 小时内完成。真空下汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物。

[0129] 实施例 -6b : (与 N- 甲基葡萄糖胺的环氧硅氧烷反应)

[0130] 含有 2 个末端的氢键合硅原子的聚二甲基氢硅氧烷 (200g) 与 108g 甲苯中的 1.60g 烯丙基缩水甘油醚 (AGE) 在 0.10g Pt IV/IPA 催化剂溶液 (5ppm Pt) 存在下反应。形成环氧官能聚有机硅氧烷的氢化硅烷化反应在 85 至 95℃ 5.5 小时内完成,如 FTIR 谱中未观察到 SiH 峰所示。然后,环氧官能聚有机硅氧烷 (201.5g) 与 201.5g 的乙醇 /IPA (1:1 重量比) 溶剂混合物中的 2.7g N- 甲基葡萄糖胺在 74℃ 反应。该反应在约 11 小时内完成。真空下汽提乙醇和 IPA 溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物。

[0131] 实施例 -6c : (与 N- 甲基葡萄糖胺的环氧硅氧烷反应)

[0132] 使含有 1.87 个侧挂 SiH 基团的三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基氢硅氧烷 (200g) 与 1.94g 烯丙基缩水甘油醚 (AGE) 在 0.12g Pt IV/IPA 催化剂溶液 (5ppm Pt) 存在下反应。形成环氧官能聚有机硅氧烷的氢化硅烷化在 90 至 100℃ 3.5 小时内完成,如 FTIR 谱中未观察到 SiH 峰所示。然后,环氧官能聚有机硅氧烷 (160g) 与 160g 乙醇 /IPA (1:1 重量比) 溶剂中的 2.68g N- 甲基葡萄糖胺在 74℃ 反应。该反应在 8 小时内完成。真空下汽提乙醇和 IPA 溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物。

[0133] 实施例 -6d : (与 N- 甲基葡萄糖胺的环氧硅氧烷反应)

[0134] 含有 4 个侧挂 SiH 基团的三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基氢硅氧烷 (160g) 与 100g 甲苯中的 1.94g AGE 在 0.12g Pt IV/IPA 催化剂溶液 (5ppm Pt) 存在下反应。氢化硅烷化反应在 85 至 100℃ 4.5 小时内完成,如 FTIR 谱中未观察到 SiH 峰所示。然后,所得的环氧官能聚有机硅氧烷 (140g) 与 220g 乙醇 /IPA (1:1 重量比) 溶剂中的 2.9g N- 甲基葡萄糖胺在 74℃ 反应。该反应在约 9 小时内完成。真空下汽提乙醇和 IPA 溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物。

[0135] 实施例 -7 : (氨丙基官能硅氧烷基糖硅氧烷共聚物)

[0136] 氨丙基官能聚有机硅氧烷在分子中仅具有伯胺,因而与葡萄糖酸内酯反应后未留下要保护的未反应的胺。当乳化并在 50℃ 加热老化时,这些共聚物是水解稳定性的。如下实施例显示氨丙基官能硅氧烷的合成。

[0137] 实施例 -7a : (氨丙基官能硅氧烷基糖硅氧烷共聚物)

[0138] 具有 350DP 且含有 2 个侧挂氨基丙基官能团的三甲基甲硅烷氧基封端的胺官能聚二甲基硅氧烷 (300g) 与 203g 乙醇溶剂中的 4.06g 葡萄糖酸内酯在 74℃ 反应 8.5 小时。反应后,聚有机硅氧烷中的胺含量为 0.003meq/g。H-NMR 确认胺官能聚有机硅氧烷的全部伯胺由葡萄糖酸内酯通过酰胺键消耗。然后真空汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征所得的共聚物。

[0139] 实施例 -7b : (氨丙基官能硅氧烷基糖硅氧烷共聚物)

[0140] 使 DP 为 350 且含有 4 个侧挂氨基丙基官能团的三甲基甲硅烷氧基封端的胺官能聚二甲基硅氧烷 (250g) 与 250g 乙醇溶剂中的 6.72g 葡萄糖酸内酯在 74℃ 反应 10 小时。反应后,聚有机硅氧烷中的胺含量从 0.151 减少至 0.014meq/g。H-NMR 确认聚有机硅氧烷的全部伯胺由葡萄糖酸内酯通过酰胺键消耗。然后真空汽提乙醇溶剂。通过 NMR 表征了该共聚物。

[0141] 实施例 8

[0142] 通过将 987.87g 直链硅烷醇官能聚二甲基硅氧烷液和 15.56g (76.1 毫摩尔)的甲基氨基乙基氨基丙基二甲基乙氧基硅烷混合, 制备具有氨基乙基氨基丙基官能团的聚二有机硅氧烷。向该混合物添加 4.0g (27.7 毫摩尔)的辛酸。将该混合物在 $95^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热 4 小时。然后, 通过加热至 $120^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C} / 25\text{mmHg}$ 并在该条件下保持 3 小时, 汽提除去混合物的挥发性物质。通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR 表征表明所需的反应已发生。

[0143] 向 303.74g 由远螯氨基乙基氨基丙基官能聚二甲基硅氧烷与葡糖酸内酯的反应制备的聚二有机硅氧烷(0.07meg 胺 /g 聚合物)和 200g 乙醇的混合物添加 1.8g (.024 摩尔)的缩水甘油。将混合物在 $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热 4 小时。此时, ^1H -NMR 表明该反应已完成。通过在低于 $<35\text{mmHg}$ 下加热至 $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 在旋转蒸发仪上移除大部分乙醇。将粗产物置于高真空管列上过夜以移除剩余的乙醇。通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR 表征以及胺滴定表明, 形成共聚物的所需反应已经发生。

[0144] 实施例 9

[0145] 如实施例 1a 中那样, 通过 DOW CORNING[®] Q2-8175 液(密歇根州米德兰的道康宁公司)(具有侧挂氨基乙基氨基异丁基基团的 150-400 厘沱三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷)(大约 2.3 摩尔百分比)与葡糖酸内酯反应, 制备聚合物。

[0146] 向 120.76g 聚合物(0.250meg 胺 /g 聚合物)在 79.24g 乙醇中的混合物添加 2.24g (30.0 毫摩尔)缩水甘油。将混合物在 $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热 4 小时。此时, ^1H -NMR 表明反应已完成。通过在低于 $<35\text{mmHg}$ 下加热至 $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 在旋转蒸发仪上移除大部分乙醇。将粗产物置于高真空管列上过夜以移除剩余的乙醇。通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR 表征以及胺滴定表明, 形成共聚物的所需反应已经发生。

[0147] 实施例 10

[0148] 向 981.7g 直链硅烷醇官能聚二甲基硅氧烷液的混合物添加 11.1g (68.8 毫摩尔)六甲基二硅氮烷和 0.05g 三氟乙酸。将混合物加热并在 $60^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 保持 1.5 小时。接着, 添加 8.37g (38.1 毫摩尔)氨基乙基氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷和 2.0g 辛酸。将混合物在 $95^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热 4 小时。然后, 通过加热至 $120^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C} / 25\text{mmHg}$ 并在这些条件下保持 3 小时, 汽提除去混合物的挥发性物质。通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR 表征表明, 形成具有 2 个侧挂氨基乙基氨基异丁基基团的聚有机硅氧烷的所需反应已发生。

[0149] 向(上文制备的)100.01g 具有 2 个侧挂氨基乙基氨基异丁基基团的聚有机硅氧烷(0.145meg 胺 /g 聚合物)和 200.10g 乙醇的混合物添加 1.29g (7.0 毫摩尔)葡糖酸内酯。将混合物在 $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热 4 小时。胺滴定表明一半的胺已反应。接着, 添加 0.54g (7.3 毫摩尔)缩水甘油并将混合物在 $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热 4 小时。此时, ^1H -NMR 表明反应已完成。通过在低于 $<35\text{mmHg}$ 下加热至 $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 在旋转蒸发仪上移除大部分乙醇。将粗产物置于高真空管列上过夜以移除剩余的乙醇。通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR 表征以及胺滴定表明, 形成共聚物的所需反应已经发生。

[0150] 实施例 11

[0151] 通过将 987.87g 直链硅烷醇官能聚二甲基硅氧烷液和 15.56g (76.1 毫摩尔)的甲基氨基乙基氨基丙基二甲基乙氧基硅烷混合, 制备具有氨基乙基氨基丙基官能团的聚二有机硅氧烷。向混合物添加 4.0g (27.7 毫摩尔)的辛酸。将混合物在 $95^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热 4

小时。然后通过加热至 $120^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ /25mmHg 并在这些条件下保持 3 小时,汽提除去混合物的挥发性物质。过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR 表征表明,形远螯氨基乙基氨基丙基官能聚有机硅氧烷的所需反应已经发生。

[0152] 向 150g 上文制备的远螯氨基乙基氨基丙基官能聚有机硅氧烷(0.14meq 胺 /g 聚合物)和 150g 乙醇的混合物添加 2.23g(30.1 毫摩尔)缩水甘油。将混合物在 $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热 4 小时。此时, ^1H -NMR 表明反应已完成。通过在低于 <35mmHg 下加热至 $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$,在旋转蒸发仪上移除大部分乙醇。将粗产物置于高真空管列上过夜以移除剩余的乙醇。通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR 表征以及胺滴定表明,形成共聚物的所需反应已经发生。

[0153] 实施例 -12 : (氨丙基官能硅氧烷基糖硅氧烷共聚物)

[0154] 在第一步骤中,通过具有末端氨基乙基氨基丙基基团的聚有机硅氧烷与葡萄糖内酯反应,制备具有 350DP 且具有末端糖组分的糖硅氧烷。使用乙醇溶剂来促进该反应。一旦通过与葡萄糖内酯反应将全部伯胺转化为酰胺后,在第二步骤,封端剂(例如 AGE、DGE 或 AA)与剩余的仲胺反应。

[0155] 实施例 -12a (比较例):

[0156] 每克含有 0.140meq 胺的具有末端氨基乙基氨基丙基基团且 DP 为 350 的聚有机硅氧烷(300g)与葡萄糖内酯(3.74g)反应。这种聚有机硅氧烷中的胺含量减少至 0.067meq/g。真空下通过汽提从该反应混合物除去乙醇,获得粘稠的产物。 ^1H -NMR 确认伯胺与葡萄糖内酯完全反应。将产物在 50°C 加热老化 3 周,通过 ^1H -NMR 表征以及用 ARES 流变仪测量粘度。结果在表 1 中给出。

[0157] 实施例 -12b

[0158] 每克含有 0.040meq 胺的来自实施例 12a 的反应混合物(229g)与烯丙基缩水甘油醚在 74°C 反应 8 小时。 ^1H -NMR 显示仲胺与 AGE 的环氧基团完全反应。然后真空汽提乙醇溶剂,获得粘稠的共聚物。将共聚物在 50°C 加热老化 3 周并进行表征。在 ARES 流变仪上检查共聚物粘度。结果在表 1 中给出。

[0159] 实施例 -12c

[0160] 每克含有 0.040meq 胺的来自实施例 12a 的反应混合物(262g)与十二烷基缩水甘油醚在 74°C 反应 8 小时。 ^1H -NMR 显示仲胺与 DGE 的环氧基团完全反应。然后真空汽提乙醇溶剂,获得粘稠的共聚物。将共聚物在 50°C 加热老化 3 周并进行表征。在 ARES 流变仪上检查共聚物粘度。结果在下面的表 1 中给出。

[0161] 实施例 -12d

[0162] 如实施例 12a 制备反应混合物。反应混合物每克含有 0.045meq 胺,并且将这种反应混合物(240g)与乙酸酐在 74°C 反应 8 小时。 ^1H -NMR 显示,仲胺与酸酐官能团完全反应。然后真空汽提乙醇溶剂,获得粘稠的共聚物。将共聚物在 50°C 加热老化 3 周并进行表征。在流变仪上检查共聚物粘度。

[0163] 实施例 13

[0164] 向 150g 聚有机硅氧烷(具有 350DP 且具有 SiH 端基)和 150g 2-丙醇(IPA)的混合物添加 0.3g 乙酸钠和 2.13g(11.5 毫摩尔)烯丙基木糖醇。将该混合物搅拌加热至 $60^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$,此时添加 0.454g 氯铂酸(CPA)在 IPA 中的 1 重量 % 溶液(7ppm Pt)。然后将混合物在 $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 搅拌加热 7 小时。FTIR 分析反应物表明,超过 >95% 的 SiH 已被消耗。

通过在低于 <35mmHg 下加热至 $60^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, 在旋转蒸发仪上移除大部分 IPA。将粗产物置于高真空管列上过夜以移除剩余的 IPA。通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR 表征表明, 形成共聚物的所需反应已经发生。

[0165] 实施例 14- 聚合物乳化, Speed 搅拌器

[0166] 在 max100 杯中, 通过 Hauschild Engineering Speed 搅拌器(型号 DAC150FZ) 以 3500rpm 的速度进行 15 秒, 将来自上面实施例的共聚物(47.5 克) 与得自沙索公司的 sofol12 (2- 丁基辛醇) (2.5 克) 掺合, 并进一步与来自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司的 Tergitol15-s-3 (其为具有 11 至 15 个碳原子的乙氧基化 (~ 3) 仲醇) (1.0 克) 掺合。添加也来自陶氏化学公司(5.5 克) 的 Tergitol15-s-40 (具有 11 至 15 个碳原子的乙氧基化 (~ 40) 仲醇, 水中 70% 活性物质) 和去离子水(4.5 克) 并立刻进行如 Speed 搅拌器所提供的高水平混合剪切。通常, 需要以 3500rpm 混合 25 秒进行 4 个循环, 每个循环后刮擦搅拌器杯, 以便将混合物完全转化为水包油构造的乳液。后续逐步添加去离子水(总计 39.0 克) 也用 Speed 搅拌器完成。后面添加防腐剂入水相中, 所述防腐剂由来自科莱恩公司的 Phenoxetol - Low Phenol (苯氧基乙醇) (0.9 克) 和来自罗门哈斯公司的 Neolone950 (甲基异噻唑啉酮, 水中 9.5%) (0.079 克) 组成。全部混合均在大气压下和室温下进行, 在转化步骤期间产生一些热量至大约 40°C 。通过 Malvern 粒度分析仪(型号 MS-S) 测量, 所得的产品为具有单模式粒度分布的水包油乳液, 体积平均粒径为 300.0 纳米。测试该共聚物, 并且结果在表 1 中给出。当将两克乳液在 105°C 放置两小时时, 该产物的不挥发物含量(NVC) 为 55%。

[0167] 实施例 15- 聚合物乳化, 换罐式搅拌器

[0168] 通过装配有 2 个分散器桨片和一个锚式刮刀(俗称三轴设计) 的 Ross 换罐式搅拌器(型号 VMC-1), 以 40rpm 的刮刀速度进行 3 分钟, 将上面实施例中制备的糖硅氧烷共聚物的若干变型形式中的一者(2042.5 克) 与来自沙索公司的 Isofol12(2- 丁基辛醇)(107.5 克) 掺合, 并进一步与来自陶氏化学公司的 Tergitol15-s-3 (C11 - C15 乙氧基化 (~ 3) 的仲醇) (42.8 克) 掺合。添加来自陶氏化学公司的 Tergitol15-s-40 (C11 - C15 乙氧基化 (~ 40) 的仲醇, 水中 70% 活性物质) (236.8 克) 和去离子水(100.9 克) 并立刻进行如 Ross 搅拌器所提供的高水平混合剪切。通常, 需要以 4000rpm 的分散器桨叶速度和 40rpm 的刮刀速度混合 3 分钟进行 2 个循环, 每个循环后用桨叶和罐的刮刀刮擦搅拌器, 以便将混合物完全转化为水包油构造的乳液。后续逐步添加去离子水(总计 1727 克) 也用 Ross 搅拌器完成。后面添加防腐剂入水相, 所述防腐剂由来自科莱恩公司的 Phenoxetol - Low Phenol (苯氧基乙醇) (38.7 克) 和来自罗门哈斯公司的 Neolone950 (甲基异噻唑啉酮, 水中 9.5%) (3.4 克) 组成。全部混合均在 20 英寸汞柱的真空水平下完成以使发泡程度最小。在转化步骤过程中产生自然热量, 利用搅拌器罐夹套来冷却以维持温度低于 40°C 。通过 Malvern 粒度分析仪(型号 MS-S) 测量, 所得的产品为具有单模式粒度分布的水包油乳液, 体积平均粒径为 300.0 纳米, 当使两克乳液在 105°C 两小时时, 该产品具有大约 55 重量% 的不挥发物含量(NVC)。

[0169] 实施例 16- 内相提取

[0170] 通过添加 10 克乳液至离心管, 然后添加 30-40 克丙酮, 提取实施例 14 中制备的水包油乳液的内相。混合物通过手工或其他方法掺合以分散丙酮。将离心管置于 3600G 力的

离心机(5cm@8000rpm, accu-spin 型号 400)内。从离心管滗析通常处于顶部的非聚合物层。将丙酮 / 水 / 表面活性剂 / Isofol / 防腐剂混合物收集入单独的容器用于进一步分析。需要两个或三个循环的添加丙酮、混合和离心来从该乳液移除全部但微量的水、表面活性剂、Isofol 和防腐剂,这随着澄清聚合物层的出现是目视明显的。然后,将这种澄清的聚合物层倾入合适的铝干燥盘中并置于化学通风橱中过夜干燥。在产生乳液的数天内以及在将乳液在室温或 50℃保存一定时间(通常是 50℃ 7 天)后,完成提取程序。

[0171] 实施例 17- 内相的流变学测量

[0172] 使用 Rheometric Scientific 流变仪(型号 ARES),利用间隙为 1mm 的 40mm 平行板检验主要含有共聚物的干燥乳液提取物的动力粘度。在 0.05Hz 至 80Hz 的范围内以 10% 应变进行动力粘度扫描。通过将最初扫描结果与加热老化和室温老化提取物的扫描结果相比作图,进行分析。对于测试的样品,下表 1 中给出结果。

[0173] 实施例 18 :NMR 表征

[0174] 对于每种测试的共聚物,将 0.2g 样品称入小瓶中,将 0.175g CD₃OD (奥德里奇公司 (Aldrich))和 2.5-2.7g 含有 0.03% 甲苯的 CDCl₃ 添加至含有样品的小瓶并混合直至混溶。用 Varian Mercury300MHZ 波谱仪产生质子 NMR 谱。通过对特征性样品峰和甲苯内标进行峰积分,获得官能团浓度。通过利用内标,邻近于羰基的碳上的醛糖酸酰胺质子用来确定醛糖酸酰胺浓度。将在 50℃老化 4 周后的醛糖酸酰胺浓度与初始浓度相比以确定浓度的改变。结果在表 1 中给出。

[0175] 实例 19 :湿梳理测试

[0176] 将上述的某些共聚物的样品配制成毛发调理组合物。湿梳理测试用来筛选所述共聚物的调理有益效果。当使用抗张强度测定仪时,测量梳子梳过湿发络时的摩擦力来指示梳理的难易度。梳理力减少与毛发的调理相关。所用的抗张强度测定仪为 Instron4644 型,发络具有可比的确定重量、宽度、长度和类型。梳子具有确定的间距和材料。在受控温度下用组合物洗涤和冲洗发络。在恒定温度和湿度的气候控制室中进行梳理力测量。下表 1 中给出对毛发样品进行的湿梳理测试的结果。

[0177] 表 1

[0178]

实施例	实施例 19 50℃ 6-8 周时 进行的湿梳理	实施例 17 50℃ 4 周时的流 变趋势线 保留百分比 (提 取过的乳液)	实施例 18 H NMR 50℃ 老 化 4 周 保留百分比 (提 取过的乳液)	实施例 17 初始的 内相粘度 (Pa s)	Malvern S 粒度 D(v, 0.5) (μm)
2a	0.032	20	55	137	0.261
9	0.033	68	30		0.36
3a	0.041	35	48	1523	0.337
8, 11	0.041	17	30		0.433
6a	0.041	51	38	216	0.2
6c	0.043	60	77	44	0.485
12c	0.057	4	32	120	0.38
6d	0.059	32	60	450	0.696
2b	0.196	12	33	76	0.347
12b	0.196	3	30	195	0.353
4b	0.484	25	59	136	0.397
12a 比较例	0.532	0.5	8	310	0.343
7a	0.653	80	79	44	0.361
1b	0.150			97	0.318
1e 比较例	0.208			595	0.268