



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118355056 A

(43) 申请公布日 2024.07.16

(21) 申请号 202280080377.5

(22) 申请日 2022.10.12

(30) 优先权数据

63/291553 2021.12.20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/077933 2022.10.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/122364 EN 2023.06.29

(71) 申请人 美国陶氏有机硅公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S·优加齐奥 S·汉斯恩斯

M·库特别科沃

(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 77/46 (2006.01)

权利要求书3页 说明书11页

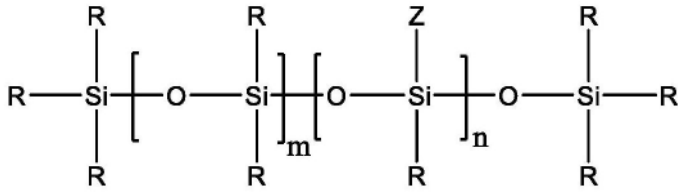
(54) 发明名称

有机硅聚醚

(57) 摘要

一类由式(I)表示的有机硅聚醚以及它们的制备方法,包括以下步骤:将a)由式(VI)表示的聚有机氢硅氧烷(“-SiH聚合物”)和b)由式(VII)表示的聚氧化烯在c)氢化硅烷化催化剂的存在下组合。

1. 一种由下式表示的有机硅聚醚：



其中：

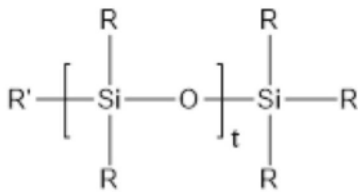
R是相同或不同的并且选自：H和包含1个至18个碳原子的烃基团，条件是R包含小于80摩尔%的H，

m为0至100的整数，

n为10至500的整数，并且

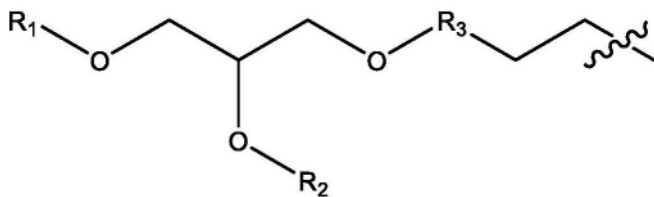
Z是相同或不同的并且选自：Y、OH和由下式表示的有机硅氧烷基团：

(II)：



其中R如先前所定义，R' 为具有2个至4个碳原子的脂肪族二价烃基团，并且t为10至800；

Y由下式表示：



其中：

R₁是相同或不同的并且选自包含8个至20个碳原子的脂肪族烃基团；

R₂由下式表示：-(AO)_q-X，其中：

A是相同或不同的并且选自具有2个至4个碳原子的脂肪族二价烃基团，条件是(AO)_q包含至少3个环氧乙烷部分

q为3至40的整数，并且

X是相同或不同的并且选自：H和具有1个至4个碳原子的脂肪族烃基团；并且

R₃是相同或不同的并且是包含1个至4个碳原子的脂肪族二价烃基团，

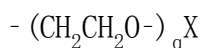
条件是Z包含：

i) 10摩尔%至80摩尔%的Y，

ii) 0摩尔%至60摩尔%的OH，以及

iv) 0摩尔%至60摩尔%的式II的所述有机硅氧烷基团。

2. 根据权利要求1所述的有机硅聚醚，其中R₂由下式表示：



其中：

q为介于3与40之间的整数,并且

X是相同或不同的并且选自:H和具有1个至4个碳原子的烷基基团。

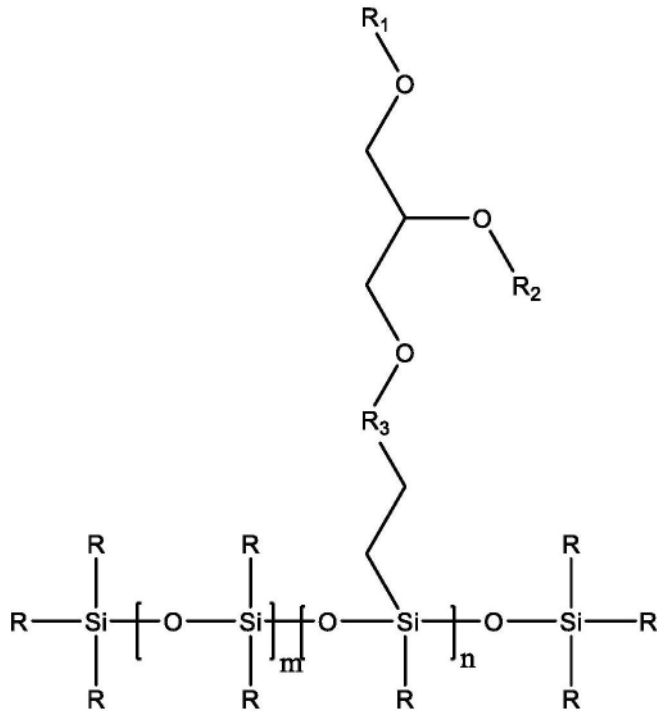
3.根据任一前述权利要求所述的有机硅聚醚,其中R₃为亚甲基基团。

4.根据任一前述权利要求所述的有机硅聚醚,其中R₁是相同或不同的并且选自包含8个至20个碳原子的烷基基团。

5.根据任一前述权利要求所述的有机硅聚醚,其中R包含至少90摩尔%的甲基基团。

6.根据任一前述权利要求所述的有机硅聚醚,其中Z包含大于40摩尔%的Y,并且OH和有机硅氧烷的总和小于60摩尔%。

7.一种由下式表示的有机硅聚醚:



其中:

R是相同或不同的并且选自:H和包含1个至18个碳原子的烃基团,条件是R包含小于80摩尔%的H,

m为0至100的整数,

n为10至500的整数,

R₁是相同或不同的并且选自包含8个至20个碳原子的脂肪族烃基团;

R₂由下式表示:-(AO)_q-X,其中:

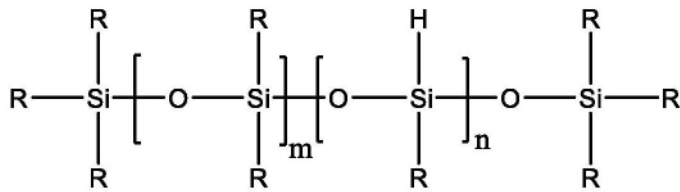
A是相同或不同的并且选自具有2个至4个碳原子的脂肪族二价烃基团,条件是(AO)_q包含至少3个环氧乙烷部分q为3至40的整数,并且

X是相同或不同的并且选自:H和具有1个至4个碳原子的脂肪族烃基团;并且

R₃是相同或不同的并且是包含1个至4个碳原子的脂肪族二价烃基团。

8.一种用于制备有机硅聚醚的方法,包括将以下组分组合的步骤:

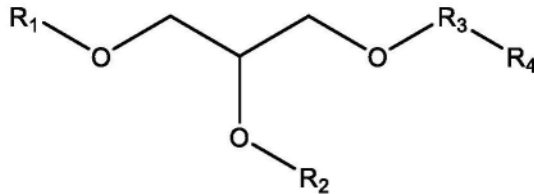
a) 由下式表示的聚有机氢硅氧烷:



其中:

R是相同或不同的并且选自:H和包含1个至18个碳原子的烃基团,条件是R包含小于80摩尔%的H,m为0至100的整数,并且n为10至500的整数,

b) 由下式表示的聚氧化烯:



其中:

R₁是相同或不同的并且选自包含8个至20个碳原子的脂肪族烃基团,

R₂由下式表示:-(AO)_q-X

其中:

A是相同或不同的并且选自具有2个至4个碳原子的脂肪族二价烃基团,条件是(AO)_q包含至少3个环氧乙烷部分,q为3至40的整数,并且

X是相同或不同的并且选自:H和具有1个至4个碳原子的脂肪族烃基团,并且

R₃是相同或不同的并且是包含1个至4个碳原子的脂肪族二价烃基团,并且

R₄是相同或不同的并且选自烯基和炔基,以及

c) 氢化硅烷化催化剂。

9. 根据权利要求8所述的方法,还包括以下步骤:

i) 将组分a)、组分b)和组分c)在水中组合以形成乳液,以及

ii) 在组分a)与组分b)之间进行氢化硅烷化反应以形成原位有机硅聚醚反应产物。

10. 根据权利要求8或9所述的方法,还包括以下步骤:

i) 将组分a)和组分b)在水中组合以形成乳液,

ii) 将组分c)添加到步骤i)的所述乳液中以形成原位有机硅聚醚反应产物。

11. 根据权利要求8、9或10所述的方法,还包括将醇添加到包含所述有机硅聚醚反应产物的所述乳液中以形成包含至少10重量%醇的乳液的步骤。

12. 根据权利要求8、9、10或11所述的方法,其中包含所述有机硅聚醚反应产物的所述乳液基本上不含表面活性剂。

13. 根据权利要求8、9、10、11或12所述的方法,其中组合组分a)和组分b)的步骤还包括组合d)烯基官能聚有机硅氧烷。

14. 根据权利要求8、9、10、11、12或13所述的方法,其中组合组分a)和组分b)的步骤还包括组合e)选自以下中的至少一种的油:i)聚二甲基硅氧烷和ii)基于烃的油。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述基于烃的油选自矿物油和植物油中的至少一种。

有机硅聚醚

[0001] 相关申请的交叉引用:本申请根据35 U.S.C. §119(e) 要求于2021年12月20日提交的美国临时专利申请序列号63/291,553的权益。美国临时专利申请序列号63/291,553特此以引用方式并入。

技术领域:

[0002] 本发明涉及一类新的有机硅聚醚,包括用于制备和使用该有机硅聚醚的方法。

背景技术:

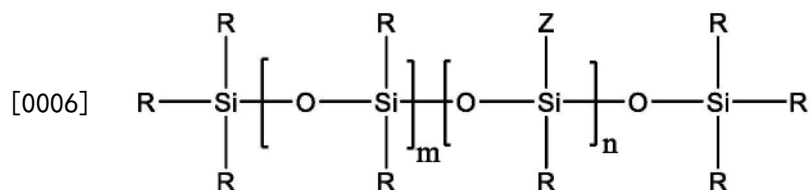
[0003] 有机硅聚醚(“SPE”)代表一类熟知的聚有机硅氧烷-聚氧化烯共聚物。已知多种聚合结构,包括嵌段、支化、倾斜和双子型结构。SPE用于多种应用中,包括作为表面活性剂、发泡剂、增溶剂和软化剂。还已知它们用于为涂料配制剂增加流平性、防滑性和耐擦伤特性以及用作个人护理产品中的添加剂。SPE通常通过众所周知的聚有机氢硅氧烷的-SiH基团与聚氧化烯的不饱和脂肪族烃基团(例如,乙烯基、烯丙基等)之间的铂催化氢化硅烷化反应制备。此类反应最通常在纯的或在有机溶剂(例如,醇、烃、醚等)中进行。参见例如:US6346553、US6987157、US8008407、US8541514、US10385212和EP349877。

发明内容:

[0004] 在一个方面,本发明包括由式(I)表示的一类新的SPE。在另一个方面,本发明包括制备此类SPE的方法,包括将a)由式(VI)表示的聚有机氢硅氧烷(“-SiH聚合物”)和b)由式(VII)表示的聚氧化烯在c)氢化硅烷化催化剂的存在下组合。在本发明的另一个方面,主题方法包括将上述组分a)、组分b)和组分c)在水中组合。在本发明的另一个方面,主题方法包括将上述组分a)、组分b)和组分c)在水中组合,并且形成水包油乳液,并且进行原位氢化硅烷化以在乳液中形成作为反应产物的主题SPE。

具体实施方式:

[0005] 主题发明包括一类由式(I)表示的有机硅聚醚(SPE):



[0007] 其中:

[0008] R是相同或不同的并且选自:H(氢)和包含1个至18个碳原子且更优选1个至8个碳原子的烃基团,条件是R包含小于80摩尔%、50摩尔%或25摩尔%的H。在选择实施方案中,R包含0摩尔%至25摩尔%或0摩尔%至5摩尔%的H。代表性烃基团包括:a)烷基基团,诸如:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基和庚基;b)芳基基团,诸如苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基;以及c)芳烷基基团,诸如苄基和苯乙基;然而,优选甲基和苯基基团,最优选甲

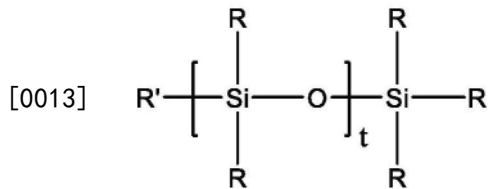
基。在一类实施方案中,R包含至少20摩尔%、50摩尔%、75摩尔%、90摩尔%或甚至95摩尔%的甲基基团(如通过²⁹Si NMR所测定)。

[0009] m为0至100、0至70或0至40的整数。

[0010] n为10至500、20至200、40至100或50至70的整数。

[0011] Z是相同或不同的并且选自:Y、OH(羟基)和由下式表示的有机硅氧烷基团:

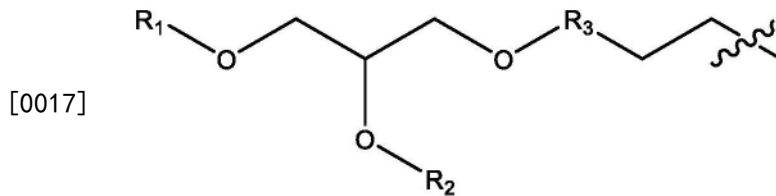
[0012] (II):




[0014] 其中R如先前所定义,R'为具有2个至4个碳原子的脂肪族二价烃(例如,亚烷基)基团,并且t为10至800。

[0015] Y由下式表示:

[0016] (III):



[0018] 其中:

[0019] 符号  表示与式I中的重复单元n的硅原子的共价键。

[0020] R₁是相同或不同的并且选自包含8个至20个碳原子的脂肪族烃基团(例如,烷基基团)。

[0021] R₂由下式表示:(IV):-(AO)_q-X

[0022] 其中:

[0023] A是相同或不同的并且选自具有2个至4个碳原子的脂肪族二价烃(例如,亚烷基)基团,条件是(AO)_q包含至少3个(例如,8个至40个或10个至40个)环氧乙烷部分。例如,在一类实施方案中,R₂由下式表示:

[0024] (V):-(CH₂CH₂O)_q-X。

[0025] 其中:

[0026] q为3至40的整数。

[0027] X(如式IV或式V中所示)是相同或不同的并且选自:H(氢)和具有1个至4个碳原子的脂肪族烃(例如,烷基)基团。

[0028] R₃是相同或不同的并且是包含1个至4个碳原子的脂肪族二价烃(例如,亚烷基)基团。在一类实施方案中,R₃为亚甲基基团。

[0029] Z额外受制于包括以下内容的条件:

[0030] i) 10摩尔%至80摩尔%的Y,

[0031] ii) 0摩尔%至60摩尔%的OH,以及

[0032] iii) 0摩尔%至60摩尔%的0式II的有机硅氧烷基团。

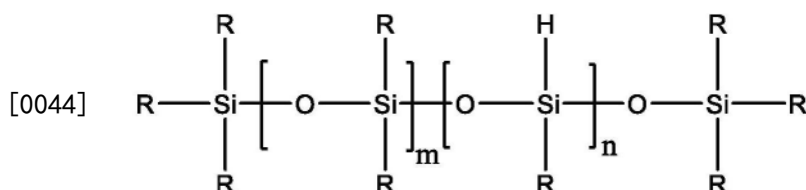
主题有机硅聚醚反应产物,并且不再原样存在于最终乳液中。这种属性在许多应用中是有益的,包括在其中不期望存在可迁移表面活性剂的各种疏水化应用中使用这种乳液。因此,尽管常规非反应性表面活性剂可用于制备主题乳液,但在一类实施方案中,主题乳液在没有非反应性表面活性剂(即不与组分a反应形成共价键的表面活性剂)的情况下制备。因此,主题有机硅聚醚反应产物的所得乳液基本上不含表面活性剂。如本文所用,术语“基本上不含”意指基于悬浮液的总重量,小于1重量%,优选小于0.5重量%,并且更优选小于0.1重量%,并且还更优选小于0.01重量%。为了清楚起见,在本文中,有机硅聚醚反应产物本身不被认为是“表面活性剂”。

[0040] 可使用混合以促进乳液的形成。可使用任何已知技术进行混合。代表性混合装置包括均质器、声谱显示仪、转子-定子涡轮、胶体磨、微射流机、超声波仪、叶片、螺旋以及它们的组合。代表性方法描述于US6013682、US8877293和US2015/0010711中。可使用均质器或声波探针来获得所需的粒度。不连续油相的颗粒优选地具有如使用Malvern 3000并根据ISO 13320(2009)经由激光衍射测定的100nm至7000nm,并且更优选地200nm至3000nm的粒径分布的体积加权中值“Dv(0.5)”。如本文所用,术语“颗粒”是指油相液滴。

[0041] 组分a):聚有机氢硅氧烷(“SiH聚合物”)

[0042] 适用于本发明的聚有机氢硅氧烷的类别没有特别限制,并且包括宽范围的可商购获得的材料。适用的聚合物可具有根据ASTM D2196-05在25°C下测量的5cSt至1000cSt,更优选10cSt至500cSt的粘度。可以组合使用不同的聚有机氢硅氧烷,例如具有不同化学结构、分子量和/或粘度的那些。一类优选的SiH聚合物可由下式表示:

[0043] (VI):



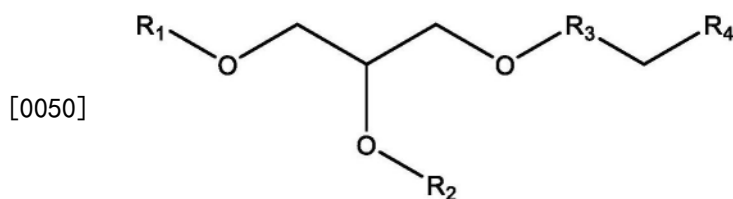
[0045] 其中R、m和n如先前所定义。

[0046] 如所指示,主题SiH聚合物包括-SiH基团,其可以位于聚硅氧烷主链的末端(端部)和中间(侧链)位置处。然而,在优选的实施方案中,-SiH基团主要位于侧链位置处,即如通过²⁹Si NMR测定,大于95重量%,并且更优选大于99重量%的所有-SiH基团位于沿着聚硅氧烷链的侧链位置处。适用的可商购获得的SiH聚合物包括:SYL-OFF™7672交联剂、SYL-OFF™7678交联剂、SYL-OFF™SL 7028交联剂、SYL-OFF™7682-000交联剂和XIAMETER™MHX-1107流体30cSt,均得自Dow Chemical Co.。

[0047] 组分b):聚氧化烯

[0048] 适用于本发明的聚氧化烯的类别可由下式表示:

[0049] (VII):



[0051] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 如先前所定义,并且 R_4 是相同或不同的并选自烯基和炔基。

[0052] 主题聚氧化烯优选具有3至35,或更优选6至15的亲水-亲油平衡值(HLB),如根据Davies方法(J.T.Davies, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces. Proc. 2nd Int. Congress Surface Activity, 第1卷, A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent. Butterworths, London (1957))使用以下等式所计算: $HLB = 7 + \Sigma(\text{亲水基团}) + \Sigma(\text{疏水基团})$ 。适用的聚氧化烯的商业示例包括: 可得自Adeka的ADEKA™ REASOAP ER10、ADEKA™ REASOAP ER20和ADEKA™ REASOAP ER30。

[0053] 组分c): 氢化硅烷化催化剂

[0054] 适用于本发明的氢化硅烷化催化剂不受特别限制并且包括铂、铑、铈、钇、钆或它们的组合。氢化硅烷化催化剂可以是例如细铂粉、铂黑、乙酰丙酮铂、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、氯铂酸的烯基络合物、氯铂酸和烯基硅氧烷(例如, 在二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷中稀释的二乙烯基四甲基二硅氧烷, 其可根据US3419593中描述的方法制备)的络合物、如US5175325中所描述的氯化亚铂和二乙烯基四甲基二硅氧烷的络合物或包括上述铂催化剂的热塑性树脂。在其他实施方案中, 氢化硅烷化催化剂是铂乙基硅氧烷络合物, 如卡斯特催化剂(Karstedt's catalyst)或斯派尔催化剂(Speier's catalyst)或它们的组合。适用的催化剂的其他示例描述于以下中: US2823218、US315960、US3220972、US3296291、US3419359、US3445420、US3516946、US3697473、US3715334、US3814730、US3814731、US3890359、US3923705、US3989668、US4123604、US4784879和US5036117。氢化硅烷化催化剂可以是单一催化剂或两种或更多种催化剂的组合。适用的氢化硅烷化催化剂的商业示例包括: SYL-OFF™ 4000催化剂。

[0055] 组分b)与组分a)的SiH基团的摩尔比优选小于1:1, 例如1:1至1:2。使用这个摩尔比确保组分b)充分反应并且所得有机硅聚醚反应产物(和含有其的对应乳液)基本上不含残余表面活性剂。用于本发明的组分c)(即氢化硅烷化催化剂)的浓度可通过常规实验测定。通常, 基于组分a)和组分b)的重量, 催化剂的有效量在一定范围内, 以提供0.1份/百万份(ppm)至3000份/百万份的实际金属(例如, 铂)。

[0056] 任选的组分d): 烯基官能聚有机硅氧烷

[0057] 用于制备主题SPE的方法可包括将烯基官能聚有机硅氧烷作为另外的任选组分(“组分d”)组合的步骤。适用的聚合物的类别不受特别限制, 只要它们包括至少一个并且更优选至少两个烯基官能基团(例如, 乙烯基、烯丙基等)即可。尽管烯基基团可存在于沿着聚有机硅氧烷的硅氧烷主链的末端位置和/或侧链位置处, 但它们优选仅位于末端处。例如, 在一个优选的实施方案中, 主题烯基官能聚有机硅氧烷是具有以下通式的乙烯基封端的聚二有机硅氧烷: $V_i - [Si(R'_2)O]_v - Si(R'_2)V_i$, 其中 R' 是相同或不同的并选自与上面定义的R相同的烃基团, V_i 为乙烯基基团, 并且 v 为使得聚合物具有根据ASTM D2196-05在25°C下测量的5至100,000范围内的粘度的整数的整数。 R' 优选为甲基。当存在时, 任选的组分d)优选以使得其烯基官能基团与组分a)的-SiH基团的摩尔比为2:1至0.1:1的量使用。代表性聚合物描述于US10385212中。适用的聚合物的商业示例包括: SILASTIC™ SFD 128、SILASTIC™ SFD-120和DOWSIL™ SFD-119, 所有这些都来自The Dow Chemical Company。

[0058] 任选的组分e): 油

[0059] 制备主题SPE的方法可包括将一种或多种油作为另外的任选组分(“组分e”)组合

的步骤。适用的油的类别没有特别限制并且包括：i) 矿物、植物或合成来源的基于烃的油，例如石蜡油、氢化异链烷烃、氢化液体聚癸烯、矿脂、橄榄油、亚麻籽油等，和ii) 非反应性聚有机硅氧烷，即“有机硅”。优选在室温下为液体的油。代表性有机硅包括非挥发性物质以及直链和支链物质。代表性类别包括：聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、聚硅氧烷胶、聚硅氧烷弹性体以及它们的组合。优选的组包括DOWSIL™200流体（三甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷），包括根据ASTM D4283-98 (2015) 在25°C测量的粘度为约5cSt至约200,000cSt (厘沓) 的那些。不同聚有机硅氧烷的组合可以一起使用。当存在时，任选的组分e) 优选占乳液的不连续油相的10重量%至80重量%或20重量%至70重量%。

[0060] 当使用时，当形成组分a) 和组分b) 的初始乳液时，任选的组分d) 和/或组分e) 优选与组分a) 和组分b) 组合。尽管烯基官能聚有机硅氧烷可参与组分a) 的氢化硅烷化反应，例如导致在有机硅聚醚反应产物上形成由式 (II) 表示的有机硅氧烷基团，但组分e) 优选为非反应性的且不直接参与（例如，断裂或形成共价键）氢化硅烷化反应。因此，组分e) 仍存在于包含有机硅聚醚反应产物的最终乳液的不连续油相中。

[0061] 在另一个实施方案中，可将醇添加到所得有机硅聚醚反应产物的乳液中。即使在添加足够的醇以形成具有抗微生物特性的乳液之后，主题乳液仍令人惊讶地稳定。例如，通过添加足够的醇以占乳液的总重量的至少10重量%、25重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或甚至90重量%，主题乳液保持稳定。在其他实施方案中，醇占乳液的总重量的5重量%至95重量%、10重量%至90重量%或25重量%至75重量%。醇的选择将通常取决于预期的应用；然而，C₁-C₆一元醇（诸如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、2-丁醇、戊醇、己醇以及它们的组合）通常是优选的。在一个亚类的实施方案中，C₂-C₄一元醇是优选的，诸如乙醇、1-丙醇和2-丙醇以及它们的组合。主题乳液的连续相的剩余部分可包含水。

[0062] 已经描述了本发明的许多实施方案，并且在一些情况下，某些实施方案、选择、范围、组分或其他特征已被表征为“优选的”。这种“优选”特征的名称绝不应被解释为本发明的必要或关键方面。表达的范围特别包括指定的终点。如本文所用，术语“分子量”和“Mw”是指如通过凝胶渗透色谱 (GPC) 使用Agilent Technologies 1260Infinity色谱仪和甲苯作为溶剂测量的重均分子量。该仪器配备有三个柱，一个PLgel 5μm 7.5×50mm保护柱和两个PLgel 5μm Mixed-C 7.5×300mm柱。使用聚苯乙烯标准物进行校准。通过将聚合物溶解于甲苯（约1mg/mL）中，然后立即通过GPC（1mL/min流速，35°C柱温，25分钟运行时间）分析材料来制备样品。根据ISO 13320 (2009)，使用来自Malvern Instruments的Mastersizer™3000激光衍射粒度分析仪，将粒度测量测定为粒径分布的体积加权中值 (Dv50)。

[0063] 实施例：

[0064] 除非另有指示，否则所有制备和测试在室温 (RT) 和标准压力 (1atm或760mm Hg) 下进行。除非另外指示，否则百分比为重量百分比 (重量%)。下面表1中列出的材料用于制备样品乳液。聚有机硅氧烷结构在表1中使用常规结构命名来指定：M-单官能 (R₃SiO_{1/2})；

[0065] D-二官能 (R₂SiO_{2/2})；

[0066] T-三官能 (RSiO_{3/2})；

[0067] Q-四官能 (SiO_{4/2})。

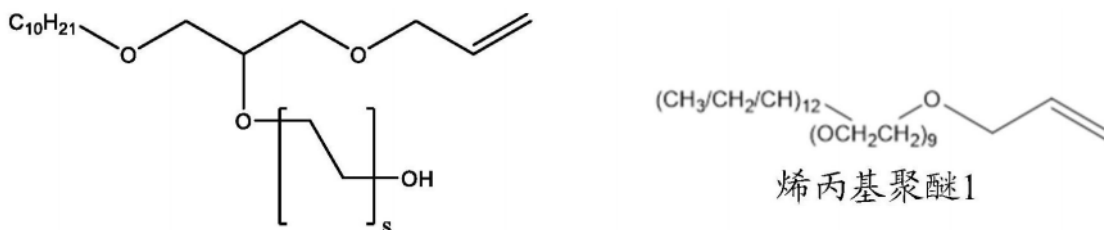
[0068] 对于表1中列出的聚合物，R为甲基并且按照惯例没有指出；然而，氢取代基以上标

表示。关于这种命名法使用的更多信息,参见Chemistry and Technology of Silicones, Noll, Academic Press, 1968。

[0069] 表1:

组分	名称	描述
SiH 聚合物	SiH 聚合物 1 (发明性)	MD33.5D ^H 55.0M
SiH 聚合物	SiH 聚合物 2 (比较性)	MD92.3D ^H 6.2M
SiH 聚合物	SiH 聚合物 3 (比较性)	M ^H D14.45M ^H
SiH 聚合物	SiH 聚合物 4 (发明性)	M0.44Q0.56 + MD ^H 65M
SiH 聚合物	SiH 聚合物 5 (比较性)	M ^H D184M ^H
SiH 聚合物	SiH 聚合物 6 (比较性)	M ^H D60.84M ^H
SiH 聚合物	SiH 聚合物 7 (比较性)	M ^H D34.66M ^H
聚氧化烯	ADEKA TM REASOAP ER-10	参见下面的化学结构 (s=10)
聚氧化烯	ADEKA TM REASOAP ER-20	参见下面的化学结构 (s=20)
聚氧化烯	ADEKA TM REASOAP ER-30	参见下面的化学结构 (s=30)
聚氧化烯	烯丙基聚醚 1	参见下面的化学结构
氢化硅烷化催化剂	SYL-OFF TM 4000 催化剂	铂催化剂
烯基官能聚有机硅氧烷	SILASTIC TM SFD 128 聚合物	0.088 重量% 乙烯基线性聚二甲基硅氧烷
有机硅油	DOWSIL TM 200 流体	MDnM *n 取决于粘度

[0070]



[0071]

ADEKATM REASOAP ER

[0072] 除非另有说明,否则使用上表中指定的组分制备样品乳液。经由经典的相转化方法制备乳液,该相转化方法涉及在聚氧化烯的存在下将水相继添加到油中,该聚氧化烯最终经历相转化形成油包水乳液。按照这个方法,首先混合指定的油、SiH聚合物和烯基官能聚有机硅氧烷(如果使用的话),随后添加指定的聚氧化烯、转化水和氢化硅烷化催化剂(如果使用的话),随后依序添加剩余的水。除非另有说明,否则使用牙科混合器(Hauschild SpeedMixer)以3500rpm混合所有组分30秒。使聚氧化烯与SiH聚合物之间的反应在室温(RT)下进行约一周,随后测量粒度分布(Malvern Metasizer 3000)。不使用催化剂制备的乳液作为比较。

[0073] 在使乳液凝固约1周后测量样品乳液的稳定性。测试所制备的和/或添加异丙醇后的样品乳液(即1g乳液与5g异丙醇混合)的稳定性。根据以下标准目测评估乳液的稳定性;(1)完全聚结,(2)部分聚结/膏化,(3)无聚结迹象。

[0074] 实施例1:

[0075] 使用下表2中指定的组分制备样品乳液。为了评估疏水性性能,将样品乳液施加到纸,即(LENETA FORM N2A-2)和松木块上。施加到纸的样品乳液使用DOWSILTM200流体100,000cSt制备,而施加到松木的那些使用DOWSILTM200流体12,500cSt制备。对于纸,将样品乳液作为120 μ m厚的涂层施加,将其在室温下干燥过夜,并且使用固着液滴法(Biolin

Scientific Theta Optical) 分析。基于2.5 μ l液滴沉积后19秒捕获的图像估计水接触角,并且对三次测量取平均值。对于松木,首先将样品乳液稀释至10重量%有机硅(即组分a和组分e的总和),并以5.6mg/cm²的平均密度施加,然后在室温下干燥约一周。然后,在沉积0.1ml水滴后10分钟,使用以下从1至5的数值标度,使用三次测量的平均值来评估每个样品的所得润湿性能。

[0076]	评级	润湿性能
	1	底物的完全润湿
	2	强润湿和液滴扩散
	3	介质润湿
	4	低润湿
	5	无润湿,可见高接触角

[0077] 如表2中报告的测试结果所示,与1-3号和5-6号比较性样品相比,4号发明性样品显示出纸和松木两者的疏水性的统计学显著改善以及异丙醇(IPA)中的改善的稳定性。有趣的是,催化剂的添加对比较性样品(即1相比于2和5相比于6)的性能几乎没有影响。

[0078] 表2:

样品编号	1	2	3	4	5	6
重量%硅油(DOWSIL™ 200 流体)	53.4	53.4	59.4	59.4	56.8	56.8
重量% SiH 聚合物 1 (发明性)			0.6	0.6		
[0079] 重量% SiH 聚合物 2 (比较性)	6.6	6.6				
重量% SiH 聚合物 3 (比较性)					3.2	3.2
重量%聚氧化烯 (ADEKA™ REASOAP ER-10)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
重量%催化剂(SYL-OFF™ 4000)		0.1		0.1		0.1
重量%转化水	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
重量%稀释水	32.0	31.9	32.0	31.9	32.0	31.9
SiH/烯丙基比率	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
[0080] 测试结果:						
Lenta 图上的水接触角	52.2°	57.6°	62.8°	84.4°	60.3°	61.2°
松木块上的润湿性能	1	1	1	3	1	2
异丙醇中的乳液稳定性	1	2	1	3	1	1

[0081] 实施例2:

[0082] 使用表3中指定的组分制备7-9号样品乳液。按照前面描述的方法测试每个样品的稳定性。每个样品使用不同种类的聚氧化烯,所有这些都选自所要求保护的种类。如下所指示,每种乳液具有良好的稳定性。

[0083] 表3:

样品编号	7	8	9
聚氧化烯:	ADEKA™ REASOAP ER-10	ADEKA™ REASOAP ER-20	ADEKA™ REASOAP ER-30
重量%有机硅油 (DOWSIL™ 200 流体 12500cSt)	60.0	60.0	60.0
重量% SiH 聚合物 1	0.7	0.5	0.3
重量%聚氧化烯 (ADEKA™ REASOAP)	5.0	5.00	5.0
重量%催化剂 (SYL-OFF™ 4000)	0.4	0.4	0.4
重量%转化水	4.3	4.3	4.3
重量%稀释水	29.6	29.9	30.0
乳液稳定性	3	3	3
在 IPA 中的乳液稳定性	3	3	3
粒度: D _v 50	6.6	3.1	4.1

[0084] 实施例3:(比较性)

[0086] 为了证明聚氧化烯结构的技术效果,使用不属于要求保护的种类的聚氧化烯物质(烯丙基聚醚1)制备比较样品乳液(10号)。即,尽管烯丙基聚醚1具有与所要求保护的种类类似数目的重复烷氧基(EO)单元和烷基基团,但烯丙基聚醚1具有不同的结构。参见上面提供的相应结构。在制备期间,10号比较性样品破乳并且在反应过程中经历相分离。尽管不希望受理论束缚,但据信烯丙基聚醚1的烯丙基基团的位置在反应时分配到有机硅不连续相中,而不是保留在水-油界面处。因此,乳液不稳定。

[0087] 表4:

样品编号	10
重量%有机硅油(DOWSIL™ 200流体12500cSt)	59.7
重量%SiH聚合物1	0.3
重量%聚氧化烯(烯丙基聚醚1)	4.0
重量%催化剂(SYL-OFF™ 4000)	0.1
重量%转化水	4.0
重量%稀释水	31.9
SiH/烯丙基比率	1/2
乳液稳定性	2

[0089] 实施例4:

[0090] 当用多种油制备时,11号至15号样品说明了主题乳液在异丙醇(IPA)中的稳定性。根据前面描述的方法使用下表5中列出的组分制备这些样品,不同之处在于:样品13和样品14根据前述方法在牙科混合器中混合,然后使用转子-定子分散器(ULTRA-TURRAX均化器)以11000rpm混合,最后使用牙科混合器以3500rpm混合30秒。

[0091] 表5:

	样品编号	11	12	13	14
	油类型	DOWSIL™ 200 流体 12500cSt	杏仁油	矿物油	亚麻籽油
	重量%油	60.0	60.0	60.0	60.0
	重量% SiH 聚合物 1	0.5	0.5	0.5	0.5
[0092]	重量% 聚氧化烯 (ADEKA REASOAP ER-10)	5.0	5.0	5.0	5.0
	重量% 催化剂 (SYL-OFF™ 4000)	0.4	0.4	0.4	0.4
	重量% 转化水	4.3	4.3	4.3	4.3
	重量% 稀释水	19.9	19.9	19.9	19.9
	在 IPA 中的乳液稳定性	3	3	3	3

[0093] 实施例5:

[0094] 这个实施例说明了在主题乳液中包括另外的反应性聚合物(例如, SiH聚合物2和 SILASTIC™SFD 128聚合物)的能力, 例如以增加分子量和交联, 同时仍保持良好的乳液稳定性。在这个实施例中, 认为氢化硅烷化发生在乳液液滴内以形成支化聚合物(例如, 在SiH聚合物2与SILASTIC™SFD128聚合物之间), 而且也发生在聚氧化烯与SiH聚合物1之间的界面处。即, 其他反应性聚合物(诸如SiH聚合物2和SILASTIC™SFD 128聚合物)的添加不干扰包括主题有机硅聚醚反应产物的乳液的改进的醇稳定性。

[0095] 表6:

[0096]	样品编号	15
	重量% 有机硅油 (DOWSIL™200流体5cSt)	24.0
	重量% 烯基官能聚有机硅氧烷 (SILASTIC™SFD 128聚合物)	35.2
	重量% SiH聚合物2	0.6
	重量% SiH聚合物1	0.3
	重量% 催化剂 (SYL-OFF™4000)	0.2
	重量% 聚氧化烯 (ADEKA™REASOAP ER-10)	4.0
	% 转化水	4.0
	% 稀释水	31.8
	摩尔比 (SiH/C=C)	1
	乳液稳定性	3
	在IPA中的乳液稳定性	3
	D _v 50	0.64
	干燥乳液	膜

[0097] 实施例6:

[0098] 使用表7中列出的组分制备样品乳液, 然后测试其在异丙醇中的稳定性。如下文报告的测试结果所示, SiH基团在SiH聚合物中的位置对稳定性具有显著影响, 即SiH聚合物3和5-7具有仅位于末端位置处的SiH基团, 而SiH聚合物1和4具有位于沿着聚有机硅氧烷主链的侧链位置处的SiH基团。样品乳液的¹H NMR分析证实, 与16号和19号样品乳液中的1号和4号SiH聚合物相比, 18号和20-22号样品中的3号和5-7号SiH聚合物的SiH基团大部分保持未反应, 其中NMR谱显示通过Si-CH₂-的形成(0.7ppm至0.4ppm)和Si-H强度的降低

(4.7ppm)的氢化硅烷化的证据。因此, SiH键的位置对与主题聚氧化烯的反应具有显著影响,并且这又影响乳液稳定性。虽然SiH聚合物2在侧链位置处具有SiH基团,但其具有不足以有效稳定所得乳液的数目的SiH基团。

[0099] 表7:

样品编号	16	17	18	19	20	21	22
SiH聚合物编号	1 发明 性	2 比较 性	3 比较 性	4 发明 性	5 比较 性	6 比较 性	7 比较 性
重量%硅油 (DOWSIL™ 200流体12500cst)	59.4	59.0	62.8	56.7	24.6	52.3	58.2
重量% SiH聚合物	0.6	7.7	3.9	3.3	42.1	14.3	8.4
重量%聚氧化烯 (ADEKA™ REASOAP ER-10)	4.0	4.4	4.4	4.0	4.4	4.4	4.4
重量%催化剂 (SYL-OFF™ 4000)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
重量%转化水	4.3	4.8	4.8	4.3	4.8	4.8	4.8
重量%稀释水	31.4	23.8	23.8	31.4	23.8	23.8	23.8
在IPA中的乳液稳定性	3	1	1	3	1	1	1
Dv50	9.48	0.71	0.80	3.58	0.68	0.66	0.74

[0101] 实施例7:

[0102] 通过将0.6g SiH聚合物1和4g聚氧化烯(ADEKA™ REASOAP ER-10)与0.1g SYL-OFF 4000催化剂共混来以纯形式制备有机硅聚醚反应产物并使其在室温下反应约一周。在一周后,最初为液体的共混物形成粉状固体。然后将4.60g固体与60.00g有机硅油(DOWSIL™ 200流体12500cSt)和35.4g转化水组合,随后使用牙科混合器(Hauschild SpeedMixer)以3500rpm混合30秒。之后,形成粗乳液(24号样品),其中大液滴被果冻状颗粒包围。与作为油包水乳液的部分原位形成时不同,当以纯形式制备时,主题有机硅聚醚反应产物不能形成等效的稳定乳液。即,预先形成的有机硅聚醚反应产物不能用作有效的表面活性剂。