



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월16일

(11) 등록번호 10-1858022

(24) 등록일자 2018년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/42 (2006.01) *A61K 8/89* (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) *C08L 83/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7003674
(22) 출원일자(국제) 2013년08월02일
심사청구일자 2016년05월26일
(85) 번역문제출일자 2013년02월13일
(65) 공개번호 10-2013-0100098
(43) 공개일자 2013년09월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/046190
(87) 국제공개번호 WO 2012/027073
국제공개일자 2012년03월01일
(30) 우선권주장
61/375,938 2010년08월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080015021 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 실리콘즈 코퍼레이션
미국 미시간 미들랜드 웨스트 찰츠부르크 로드
2200 (우:48686)
(72) 발명자
백, 제임스, 앤더슨
미국 48642 미시간 미드랜드 그린브라이어 테라스
3701
캔필드, 리레네테
미국 48640 미시간 미드랜드 웨스트 프레리 로드
1804
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김용원

(54) 발명의 명칭 **수성 환경에서 안정한 당 실록산 및 그러한 당 실록산의 제조 및 사용 방법**

(57) 요약

신규한 당 실록산 공중합체는 이전에 공지된 소정의 당 실록산과 비교하여 물의 존재 하에서 향상된 안정성을 갖는다. 당 실록산 공중합체는 개인 케어 조성물에서 유용하다.

(72) 발명자

페리토, 미셸, 살바토레

미국 48642 미시간 미드랜드 이스트 레이븐우드 드
라이브 2454

조프르, 에릭, 주드

미국 48642 미시간 미드랜드 위드우드 스트리트
1505

케나트, 마크

미국 48601 미시간 새기노 노쓰 데멜 595

린, 페이페이

미국 48640 미시간 미드랜드 실반 라인 1806

토마르, 안일, 쿠마르

미국 48640 미시간 미드랜드 노쓰 야스민 쿼트
2200

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식의 당 실록산 공중합체:

$R_a^2 R_{(3-a)}^1 SiO-[(SiR_m^2 R_n^1 O)-(SiR_{2n}^1 O)]_y-SiR_{(3-a)}^1 R_a^2$; (상기 화학식에서,

각각의 R^1 은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각의 R^1 은 수소, 알킬기, 또는 화학식 R^3-Q 의 기를 포함하고;

Q 는 에폭시, 사이클로알킬에폭시, 1차 또는 2차 아미노, 에틸렌다이아민, 카르복시, 할로젠, 비닐, 알릴, 언하이드라이드(anhydride), 또는 메르캡토 작용체를 포함하고;

하첨자 m 및 n 은 0 내지 10,000의 정수이며, 동일하거나 또는 상이할 수도 있고;

각각의 하첨자 a 는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;

하첨자 y 는 공중합체의 분자량이 100만 미만인 되도록 하는 정수이고;

각각의 R^2 는 화학식 $Z-(G^1)_b-(G^2)_c$ 를 가지며, 공중합체 분자 당 평균 적어도 하나의 R^2 가 있고, 여기서

G^1 은 5 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 당 성분이고,

양 $(b+c)$ 의 값은 1 내지 10의 값을 가지고,

하첨자 b 또는 하첨자 c 는 0일 수 있고,

G^2 는 유기 라디칼 또는 유기규소 라디칼로 추가로 치환된 5 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 당 성분이고,

각각의 Z 는 연결기이며 독립적으로 $-R^3-N(R^8)-C(O)-R^4-$, $-R^3-CH(OH)-CH_2-N(R^8)-R^4-$, 또는 $-R^3-CH(N(R^4)(R^8))CH_2OH$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

여기서 각각의 R^3 및 각각의 R^4 는 화학식 $(R^5)_r(R^6)_s(R^7)_t$ 의 기를 포함하는 2가 스페이서 기이고,

여기서 하첨자 r , s 및 t 중 적어도 하나는 1이고,

각각의 R^5 및 각각의 R^7 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬렌기 또는 화학식 $(R^0)_p$ 의 기 중 어느 하나이고, 여기서

하첨자 p 는 1 내지 50의 범위의 값을 갖는 정수이고,

각각의 R^0 는 2가 유기 기이고,

각각의 R^0 는 동일하거나 또는 상이할 수도 있고,

각각의 R^6 은 $-N(R^8)-$ 이고, 여기서 R^8 은 R^3 , 화학식 $Z-X$ 의 기, 불포화 탄화수소 기, $-N(H)-$ 와 글리시딜 에테르 작용기의 반응 생성물 및 $-N(H)-$ 와 락톤의 반응 생성물로 이루어진 군으로부터 선택되고;

각각의 X 는 독립적으로 2가 카르복실산, 포스페이트, 설페이트, 설포네이트 또는 4차 암모늄 라디칼이되,

단,

R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 연결기에 존재하여야 하고,
각각의 R^3 및 각각의 R^4 는 동일하거나 또는 상이할 수도 있음).

청구항 2

제1항에 있어서, 하첨자 y 는 0보다 크며, 하첨자 m 및 하첨자 n 중 적어도 하나는 0보다 큰 공중합체.

청구항 3

[청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제1항 또는 제2항에 있어서, 각각의 하첨자 a 는 0이며, 각각의 R^1 은 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬기인 공중합체.

청구항 4

1) 1차 아민 및 2차 아민을 함유하는 아민 작용성 폴리오르가노실록산을 당 락톤과 반응시키는 단계와,
2) 단계 1)의 생성물을 락톤, 할로겐화 불포화 화합물, 에폭시 작용성 화합물 또는 산 언하이드라이드로부터 선택되는 캡핑제(capping agent)와 반응시키는 단계를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 공중합체의 제조 방법.

청구항 5

[청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제4항에 있어서, 당 락톤은 알도노락톤인 공중합체의 제조 방법.

청구항 6

[청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제4항에 있어서, 단계 2)에서의 락톤은 부티로락톤, 엡실론 카프로락톤, 감마 글루코노락톤, 델타 글루코노락톤 및 락토바이오노락톤으로부터 선택되는 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

[청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제4항에 있어서, 할로겐화 불포화 화합물은 알케닐 클로라이드인 공중합체의 제조 방법.

청구항 8

[청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제4항에 있어서, 에폭시 작용성 화합물은 알릴 에폭시 작용성 화합물, 사이클로알킬에폭시 작용성 화합물, 글리시딜 에테르 작용성 화합물 및 글리시돌로부터 선택되는 공중합체의 제조 방법.

청구항 9

[청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제4항에 있어서, 산 언하이드라이드는 아세트 언하이드라이드, 클로로아세트 언하이드라이드, 프로피오닉 언하이드라이드, 크로토닉 언하이드라이드, 메타크릴릭 언하이드라이드, 부티릭 언하이드라이드, 아이소부티릭 언하이드라이드, 다이에틸 파이로카르보네이트 또는 4-펜테노익 언하이드라이드를 포함하는 공중합체의 제조 방법.

청구항 10

1) 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산을 n -알킬 글루카민과 반응시키는 단계를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 공중합체의 제조 방법.

청구항 11

[청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제10항에 있어서, n-알킬 글루카민은 n-메틸 글루카민인 공중합체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 알케닐 작용성 에폭시 함유 화합물 및 폴리오르가노하이드로겐실록산을 포함하는 성분들의 하이드로실릴화에 의해 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산을 제조하는 단계를 추가로 포함하는 공중합체의 제조 방법.

청구항 13

[청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제12항에 있어서, 알케닐 작용성 에폭시 함유 화합물은 알릴 글리시딜 에테르, 도데세닐 글리시딜 에테르, 테트라데세닐 글리시딜 에테르 또는 옥타데세닐 글리시딜 에테르인 공중합체의 제조 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 성분들은 알켄을 추가로 포함하는 공중합체의 제조 방법.

청구항 15

[청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제14항에 있어서, 알켄은 운데센을 포함하는 공중합체의 제조 방법.

청구항 16

- 1) n-알킬-글루카민을 알케닐 작용성 에폭시 화합물과 반응시키는 단계와,
- 2) 단계 1의 생성물을 폴리오르가노하이드로겐실록산과 하이드로실릴화하는 단계를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 공중합체의 제조 방법.

청구항 17

[청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.]

제16항에 있어서, n-알킬 글루카민은 n-메틸 글루카민인 공중합체의 제조 방법.

청구항 18

- (A) 제1항 또는 제2항에 따른 공중합체와,
- (B) 추가 성분을 포함하는 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 성분 (B)는

- (ii) 신체의 일부분에의 조성물의 국소 적용을 가능케 하기에 적합한 캐리어 매질,
- (iii) 가교결합제,
- (iv) 계면활성제, 또는
- (v) 이들의 조합물을 포함하는 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 성분 (iii)이 존재하고 성분 (iii)은 물을 포함하는 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, 에멀전인 조성물.

청구항 22

제18항에 있어서, 적용되는 신체의 일부분에 효과를 제공하도록 된 개인 케어 조성물인 조성물.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 관련 출원의 상호 참조 및 미국 연방정부 지원의 연구에 관한 진술

[0002] 없음.

[0003] 당 실록산이 당업계에 공지되어 있다. 하이드록실 작용성 당 성분 및 유기실록산 성분을 포함하는 당 실록산은 모발, 피부, 천, 종이, 목재 및 다른 기재에 적용될 때 유용한 것으로 밝혀졌다. 당 성분은 하나 이상의 펜던트 또는 말단 위치, 또는 이들의 일부 조합에서, 에테르, 에스테르, 및 아마이드 결합을 포함하지만 이에 한정되지 않는 연결체를 통하여 유기실록산에 공유 결합될 수도 있다. 그러나, 공지된 당 실록산은 특히 수성 환경에서 성능 및/또는 작용성의 손실이라는 결점을 겪을 수도 있다.

발명의 내용

[0004] 당 실록산 공중합체(공중합체)는 하기 화학식을 갖는다:

[0005] $R_a^2 R_{(3-a)}^1 SiO-[(SiR_2R_{10})_m-(SiR_{20}^1)_y-SiR_{(3-a)}^1 R_a^2]$; 상기 화학식에서,

[0006] 각각의 R^1 은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각의 R^1 은 수소, 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬기, 유기 기, 또는 화학식 R^3-Q 의 기를 포함하고;

[0007] Q는 에폭시, 사이클로알킬에폭시, 1차 또는 2차 아미노, 에틸렌다이아민, 카르복시, 할로젠, 비닐, 알릴, 언하이드라이드(anhydride), 또는 메르캡토 작용체를 포함하고;

[0008] 하첨자 m 및 n은 0 내지 10,000의 정수이며, 동일하거나 또는 상이할 수도 있고;

[0009] 각각의 하첨자 a는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고;

[0010] 하첨자 y는 공중합체의 분자량이 100만 미만이 되도록 하는 정수이고;

[0011] 각각의 R^2 는 화학식 $Z-(G^1)_b-(G^2)_c$ 를 가지며, 공중합체 분자 당 평균 적어도 하나의 R^2 가 있고, 여기서

[0012] G^1 은 5 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 당 성분이고,

[0013] 양 (b+c)의 값은 1 내지 10의 범위이고,

[0014] 하첨자 b 또는 하첨자 c는 0일 수 있고,

[0015] G^2 는 유기 또는 유기규소 라디칼로 추가로 치환된 5 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 당 성분이고,

[0016] 각각의 Z는 연결기이며 독립적으로 $-R^3-N(R^8)-C(O)-R^4-$, $-R^3-CH(OH)-CH_2-N(R^8)-R^4-$, 또는 $-R^3-CH(N(R^4)(R^8))CH_2OH$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0017] 여기서 각각의 R^3 및 각각의 R^4 는 화학식 $(R^5)_r(R^6)_s(R^7)_t$ 의 기를 포함하는 2가 스페이서 기이고,

[0018] 여기서 하첨자 r, s 및 t 중 적어도 하나는 1이고,

[0019] 각각의 R^5 및 각각의 R^7 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬렌기 또는 화학식 $(R^9)_p$ 의

기 중 어느 하나이고, 여기서

- [0020] 하첨자 p는 1 내지 50의 범위의 값을 갖는 정수이고,
- [0021] 각각의 R^9 는 2가 유기 기이고,
- [0022] 각각의 R^9O 는 동일하거나 또는 상이할 수도 있고,
- [0023] 각각의 R^6 은 $-N(R^8)-$ 이고, 여기서 R^8 은 R^3 , 화학식 Z-X의 기, 불포화 탄화수소기, 또는 $-N(H)-$ 와 에폭시 작용기, 사이클로알킬에폭시 작용기, 글리시딜 에테르 작용기, 산성 언하이드라이드 작용기 또는 락톤의 반응 생성물로부터 선택되고;
- [0024] 각각의 X는 독립적으로 2가 카르복실산, 포스페이트, 설페이트, 설포네이트 또는 4차 암모늄 라디칼이되,
- [0025] 단,
- [0026] R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 연결기에 존재하여야 하고,
- [0027] 각각의 R^3 및 각각의 R^4 는 동일하거나 또는 상이할 수도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 당 실록산 공중합체(공중합체)는 개선된 수성 안정성을 갖는다. 본 공중합체는 당 성분 및 실록산 성분을 포함한다. 실록산 성분은 공중합체 분자의 골격을 형성한다. 당 성분은 말단 기, 펜던트 기, 또는 말단 기와 펜던트 기 둘 모두의 형태로 실록산 골격에 결합될 수 있다. 대안적으로, 당 성분은 펜던트 기 형태로 실록산 골격에 결합될 수 있다. 이론에 구애되고자 함이 없이, 공중합체가 펜던트 당 성분을 함유할 때, 공중합체는 이전에 공지된 당 실록산과 비교하여 물의 존재 하에서 개선된 안정성을 갖는 것으로 생각된다. 그리고, 공중합체가 펜던트 당 성분을 함유하며 말단 당 성분은 함유하지 않을 때, 공중합체는 이전에 공지된 당 실록산과 비교하여, 또는 말단 당 성분을 가지며 펜던트 당 성분은 갖지 않는 [발명의 내용] 단락에 따른 공중합체와 비교하여 물의 존재 하에서 더욱 더 개선된 안정성을 나타낼 수도 있다.
- [0029] 본 공중합체는 온도 및 압력, 예를 들어 25℃ 및 101.3 kPa(760 mmHg)의 주위 조건 하에서 고체 또는 유체일 수도 있다. 공중합체가 주위 조건에서 고체인지 또는 유체, 예를 들어 액체 또는 검(gum)인지는 공중합체의 중합도(degree of polymerization; DP)를 포함한 다양한 요인에 좌우된다. 본 공중합체의 DP는 2 내지 15000, 대안적으로 50 내지 5,000, 대안적으로 100 내지 1,000, 대안적으로 50 내지 1,000, 및 대안적으로 100 내지 400의 범위일 수도 있다.
- [0030] 본 공중합체는 하기 화학식을 갖는다:
- [0031] $R_a^2R_{(3-a)}^1SiO-[(SiR_m^2RO)-(SiR_n^1O)]_y-SiR_{(3-a)}^1R_a^2$. 이 화학식에서, 각각의 R^1 은 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 각각의 R^1 은 수소, 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬기, 유기 기, 또는 화학식 R^3-Q 의 기를 포함한다. 기 Q는 에폭시, 사이클로알킬에폭시, 1차 또는 2차 아미노, 에틸렌다이아민, 카르복시, 할로젠, 비닐, 알릴, 언하이드라이드, 또는 메르캅토 작용체를 포함한다.
- [0032] 하첨자 m 및 n은 0 내지 10,000의 정수이며, 동일하거나 또는 상이할 수도 있다. 각각의 하첨자 a는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이다. 대안적으로, 각각의 하첨자 a는 0일 수도 있다. 하첨자 a가 0이면, 하첨자 m 및 n 중 적어도 하나는 0보다 크며, 당 성분들 모두는 공중합체 상의 (말단 기가 아닌) 펜던트 기 형태로 있다. 하첨자 y는 공중합체의 분자량이 100만 미만인 되도록 하는 정수이다. 하첨자 y와, 하첨자 m 및 n 중 적어도 하나는 당 성분이 공중합체 상의 펜던트 기 형태로 있도록 0보다 클 수도 있다.
- [0033] 각각의 R^2 는 화학식 $Z-(G^1)_b-(G^2)_c$ 를 가지며, 공중합체 분자 당 평균 적어도 하나의 R^2 가 있다. 기 G^1 은 5 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 당 성분이다. 하첨자 b 또는 하첨자 c는 0일 수 있다. 그러나, 양 $(b+c)$ 의 값은 1 내지 10의 범위이다. 기 G^2 는 유기 또는 유기금속 기로 추가로 치환된 5 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 당 성분이다. 치환된이라는 것은 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환체로, 예를 들어 유기 기 또는

유기규소 기로 대체되었음을 의미한다. 각각의 Z는 연결기이다.

[0034] 각각의 Z는 독립적으로 $-R^3-N(R^8)-C(O)-R^4-$, $-R^3-CH(OH)-CH_2-N(R^8)-R^4-$, 또는 $-R^3-CH(N(R^4)(R^8))CH_2OH$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 각각의 R^3 및 각각의 R^4 는 화학식 $(R^5)_r(R^6)_s(R^7)_t$ 의 기를 포함하는 2가 스페이서 기이다. 하첨자 r, s 및 t 중 적어도 하나는 1이다. 각각의 R^5 및 각각의 R^7 은 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬렌기 또는 화학식 $(R^9O)_p$ 의 기 중 어느 하나이다. 하첨자 p는 1 내지 50의 범위의 값을 갖는 정수이다. 각각의 R^9 은 2가 유기 기이다. 각각의 R^9O 는 동일하거나 또는 상이할 수도 있다. 각각의 R^6 은 $-N(R^8)-$ 이고, 여기서 R^8 은 R^3 , 화학식 Z-X의 기, 불포화 탄화수소기, 또는 $-N(H)-$ 와 에폭시 작용기, 사이클로알킬에폭시 작용기, 글리시딜 에테르 작용기, 아세틱 언하이드라이드 작용기 또는 락톤의 반응 생성물로부터 선택된다. R^8 이 불포화 탄화수소기일 때, R^8 은 알케닐기일 수도 있다. 알케닐기는 2 내지 12개의 탄소 원자를 가질 수도 있으며, 비닐, 알릴, 데세닐, 및 도데세닐로 예시된다. 각각의 X는 독립적으로 2가 카르복실산, 포스페이트, 설페이트, 설포네이트 또는 4차 암모늄 라디칼이다. R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 연결기에 존재하여야 한다. 각각의 R^3 및 각각의 R^4 는 동일하거나 또는 상이할 수도 있다.

[0035] 놀랍게도, 상기에 기재된 공중합체는 이전에 공지된 당 실록산과 비교하여 수성 환경에서 개선된 안정성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 이러한 효과는 상기에 기재된 공중합체가 개인 케어 조성물에 특히 유용하게 만든다. 상기에 기재된 공중합체는 또한 개인 케어 조성물에서 개선된 안정성과 개선된 성능 둘 모두를 가질 수도 있다.

[0036] 용어의 정의 및 사용

[0037] "개인 케어"의 기술은 신체의 임의의 부분에 효과를 제공하도록 의도되는, 신체의 그 부분의 임의의 국소 처치를 포함하도록 의도된다. 효과는 직접적이거나 또는 간접적일 수도 있으며, 감각적 효과, 기계적 효과, 미용 효과, 보호 효과, 예방 효과 또는 치료 효과일 수도 있다. 인체는 현재 개시된 개인 케어 조성물 및 그로부터 조제된 제품에 대해 특히 바람직한 표적 기재인 것으로 고려되지만, 유사한 조직, 특히 케라틴이 많은 조직, 예를 들어 피부 및 모발을 갖는 다른 포유류가 적합한 표적 기재일 수 있고 이에 따라 수의학적 응용이 본 발명의 범주 내임이 당업자에게 용이하게 명백할 것이다.

[0038] 개인 케어 조성물은, 제공되는 바와 같이, 신체의 일부분에 효과를 제공하도록 된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "~하도록 된"이라는 것은 신체의 일부분에 대한 효과의 안전하고 유효한 적용을 가능케 하는 방식으로 조제됨을 의미한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "안전하고 유효한"이라는 것은 그러한 효과를 추구하는 소비자에게 피해를 입히지 않고서 또는 상당한 불편을 야기하지 않고서 그러한 효과를 추구하는 소비자에 의해 인지될 수 있는 수준의 효과를 제공하는 양을 의미한다. 상당한 불편은 제공되는 효과를 증가하여 보통의 소비자가 이를 용인하지 않게 할 불편이다.

[0039] 개인 케어 제형 기술분야의 당업자라면 특정 개인 케어 조성물의 의도된 응용에 따라 적합한 필수 성분, 선택적 첨가제 및 부형제의 선택에 대한 잘 알려진 기준을 인식할 것이다. 공중합체에 더하여 개인 케어 조성물로 조제될 수 있는 첨가제의 비제한적인 예에는 다음의 것이 포함된다: 추가의 실리콘, 에어로졸, 산화방지제, 클렌징제, 착색제, 추가의 컨디셔닝제, 침착제, 전해질, 연화제 및 오일, 박피제, 거품 촉진제, 방향제, 습윤제, 폐색제, 살슬제, pH 조절제, 안료, 방부제, 살생제, 다른 용매, 안정제, 썬스크리닝제, 현탁제, 태닝제, 다른 계면활성제, 증점제, 비타민, 식물성 물질(botanical), 왁스, 리올로지 조절제(rheology-modifying agent), 비듬 방지제, 향여드름제, 우식 방지제 및 창상 치유 촉진제.

[0040] 단일 제품으로 다수의 효과를 제공하도록 조제된 개인 케어 제품에서 소정의 효과가 희생되는 것은 드물지 않다. 예를 들어, 모발과 관련하여, 컨디셔닝 효과의 증가는 종종 모발의 "풍성함(body)" 또는 볼륨(volume)의 감소를 동반한다. 본 공중합체의 첨가는 일부의 효능을 희생시킴이 없이 그러한 효과들을 조합한 제품의 조제를 가능케 할 수도 있으며, 정말로, 일부 제형에서 그것은 효과들의 조합에 관한 시너지를 제공한다. 본 명세서에 기술된 공중합체를 포함하는 개인 케어 조성물로부터 조제된 개인 케어 제품은 서로를 길항하는 효과들로부터 전형적으로 유래되는 효과들의 향상을 제공할 수도 있는데, 예를 들어 컨디셔닝 효과와 컬(curl) 유지 효과 둘 모두를 향상시킨다. 개인 케어 제품은 또한 모발, 피부, 및 컬러 화장품에서 증점 효과를 제공할 수도 있다.

- [0041] 또한, 본 명세서에 기술된 공중합체를 개인 케어 조성물에 첨가하면 소정의 다른 첨가제에 대한 필요성이 제거되거나 줄어들 수도 있다. 예를 들어, 본 명세서에 기술된 공중합체의 증가된 수소 결합 특성 때문에, 그것은 환형 실리콘, 예를 들어 사이클로메티콘을 위한 효과적인 증점화제이며, 이에 따라 바람직하지 않은 제품 특성, 예를 들어 엄격성(stringency), 잔류물 형성 및/또는 컨디셔닝 결합을 부수적으로 부여할 수도 있는 다른 증점화 첨가제에 대한 필요성을 줄일 수도 있다.
- [0042] 본 명세서에 기술된 공중합체는 주위 조건에서 검, 왁스질 고체 또는 고체일 수도 있다. 그러나, 액체 형태로 존재하는 공중합체의 하위세트가 존재하며, 액체 분산성 형태가 또한 온도와 같은 조건의 조작에 의해 생성될 수도 있음에 유의해야 한다. 그러나, 분산물, 예를 들어 용액 또는 에멀전의 용이한 형성을 가능케 하는 점도 범위를 성취하기 위한 일부 공중합체의 경우, 공중합체는 먼저 적합한 용매 또는 용매 블렌드에 용해됨으로써 가용화되어야 한다.
- [0043] 가용화된 공중합체는 이어서 개인 케어 조성물 내로의 용이한 전달을 위한 용액 또는 에멀전을 형성하는 데 사용된다. 특정 용매 블렌드는 공중합체의 이온 특성, 및 의도된 응용에 대한 그 용매의 적합성에 기초해 선택된다. 구체적인 일 실시 형태에서, 용매 블렌드는 파라핀과 알코올의 혼합물을 포함한다. 매우 구체적인 실시 형태에서, 알코올은 아이소프로필 알코올, 2-부틸-옥탄올, 또는 이들의 조합을 포함한다. 대안적으로, 알코올은 2-부틸-옥탄올을 포함할 수도 있다.
- [0044] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "분산물"은 제1 상이 벌크형 제2 상 전체에 걸쳐 분포된 미분화 입자를 포함하고 제1 상이 "내부" 또는 분산 상을 구성하는 반면 제2 상은 "외부" 또는 연속 상을 구성하는 2상 시스템을 의미한다.
- [0045] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "용액"은 광범위하게는 기계적 분산물, 콜로이드성 분산물 및 참용액을 포함하고자 하며, 후자에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 용액은 균일하게 분산된 혼합물을 포함하는 분산물이며, 여기서 제1 상은 용질을 구성하고 제2 상은 용매를 구성한다.
- [0046] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "에멀전"은 2가지의 혼화불가능한 액체들의 혼합물을 포함하는 분산물을 의미하며, 이때 제1 분산 내부 상을 구성하는 액체는 유화제의 도움으로 제2 연속 상에 현탁된다.
- [0047] 달리 표시되지 않는 한, 모든 양, 비 및 백분율은 중량 기준이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 본 출원의 문맥에 의해 달리 표시되지 않는 한, 관사('a', 'an' 및 'the') 각각은 하나 이상을 말한다.
- [0048] 조성물
- [0049] 상기에 기재된 공중합체는 조성물로 조제될 수 있다. 이 조성물은 (A) [발명의 내용] 단락에 기술된 공중합체, 및 (B) 추가 성분을 포함한다. 추가 성분은 선택된 특정 공중합체 및 조성물의 원하는 최종 용도에 좌우된다.
- [0050] 조성물은 개인 케어 조성물일 수도 있다. 이 개인 케어 조성물은 (i) [발명의 내용] 단락 내지 [발명을 실시하기 위한 구체적인 내용]의 7번째 단락에 기술된 공중합체, 및 선택적으로 (ii) 신체의 일부분에 대한 개인 케어 조성물의 국소 적용을 가능케 하기에 적합한 캐리어 매질을 포함할 수도 있다. 개인 케어 조성물은 그것이 적용되는 신체의 일부분에 효과를 제공하도록 된다. 또한, 개인 케어 조성물은 선택적으로 (iii) 공중합체(들) 사이를 가교결합시키고/시키거나 조성물이 적용되는 기재와 가교결합되는 작용을 하는 가교결합제를 포함할 수도 있다. 개인 케어 조성물은 선택적으로 (iv) 계면활성제를 포함할 수도 있다.
- [0051] 공중합체의 가교결합에 적합한 가교결합제는 당업계에 공지되어 있다. 구체적인 실시 형태에서, 가교결합은 사실상 당 성분의 하이드록시 작용기들 사이에서 일어난다. 더 구체적인 실시 형태에서, 가교결합제는 다음의 비제한적인 목록으로부터 선택될 수도 있다: 봉산, 보레이트 에스테르 (예를 들어, 트라이-n-프로필 보레이트, 트라이아이소프로판올아민 보레이트), 알킬 보론산 또는 에스테르 (예를 들어, 페닐 보론산), 티탄산염, (예를 들어, 티타늄 아이소프로폭사이드, 다이아이소프로폭시티타늄 비스(아세틸아세토네이트)), 지르콘산염, 글리옥살, 글루타르알데히드, 에피클로로하이드린, 우레아-포름알데히드, 탄산지르코늄암모늄, 다가 이온의 염, 2작용성 에폭시 또는 글리시딜 화합물 (예를 들어, 1,4 부탄다이올 다이글리시딜 에테르), 다이-(N-하이드록시메틸) 우레아, 다이-아이소시아네이트 (예를 들어, 톨루엔 다이아이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트), 2-클로로 N,N 다이-에틸아세트아미드, 트라이메타인산나트륨, 옥시염화인, 아크롤레인, N-메틸 우레아, 다이카르복실산, 비스-산 클로라이드, 다이알킬다이클로로실란 (예를 들어, 다이메틸다이클로로실란), 알킬트라이클로로실란 (예를 들어, 메틸트라이클로로실란), 반응성 실록산 수지 및 이들의 조합. 매우 구체적인 실시 형태에서, 가교결합제는 반응성 실록산 수지 또는 보론산 또는 에스테르를 포함한다.

- [0052] 대안적으로, 공중합체는 분산물로서 개인 케어 조성물에 전달될 수도 있다. 공중합체의 희석 또는 분산은 처리하는 것을 보다 용이하게 만들며, 적합하게 채용가능한 용매는 폴리다이메틸실록산, 탄화수소 및 알코올을 포함한다. 특히 적합한 용매로는 환형 실록산, 탄화수소-알코올 혼합물, 선형 장쇄 알코올 및 분지형 장쇄 알코올 및 물이 있다.
- [0053] 공중합체와 탄화수소, 실리콘 및 알코올과의 상용성뿐만 아니라 공중합체와 물과의 상용성으로 인하여, 이들은 수성과 비수성 둘 모두의 기재의 개인 케어 제품에 혼입될 수 있으며, 이는 효과를 신체의 일부분에 제공한다. 신체의 일부분이 모발을 포함하는 실시 형태에서, 효과는 헤어 스타일링의 증가된 용이함 및 유지성, 고정 효과 및 광택 향상을 포함할 수도 있다.
- [0054] 조성물의 제조 방법
- [0055] 본 공중합체는 사실상 순수한 형태로, 또는 용액 또는 에멀전 중 어느 하나의 형태로 분산물로서 조성물로 조제될 수도 있다. 사용되는 형태에 따라, 본 공중합체는 수중유, 유중수, 실리콘중수 및 수중실리콘 시스템으로 조제될 수도 있다. 일부 수성 기재의 제형의 경우, 당-실록산이 고체로서 제형에 직접적으로 첨가될 수도 있다. 일 실시 형태에서, 분산물은 용액의 형태로 존재한다. 용매는 조성물의 원하는 최종 용도에 따라 사실상 수성이거나 또는 사실상 비수성일 수도 있다. 구체적인 실시 형태에서, 사실상 비수성인 용매는 휘발성 또는 비휘발성 용매를 포함하며, 매우 구체적인 실시 형태에서, 사실상 비수성인 용매는 휘발성 탄화수소 또는 실리콘 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 더 구체적인 실시 형태에서, 사실상 비수성인 용매는 실리콘을 포함한다.
- [0056] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "휘발성"은 용매가 주위 조건에서 상당한 증기압을 나타냄을 의미한다. 적합한 휘발성 실리콘의 예에는 실록산, 예를 들어 페닐 펜타메틸 다이실록산, 페닐에틸펜타메틸 다이실록산, 헥사메틸다이실록산, 메톡시 프로필헵타메틸 사이클로테트라실록산, 클로로프로필 펜타메틸 다이실록산, 하이드록시프로필 펜타메틸 다이실록산, 옥타메틸 사이클로테트라실록산, 데카메틸 사이클로헵타실록산 및 이들의 혼합물이 포함된다. 특히 적합한 실리콘은 사이클로메티콘이다. 매우 구체적인 실시 형태에서, 휘발성 실리콘은 환형 실록산을 포함한다.
- [0057] 공중합체 성분은 전형적으로 분산물로서 개인 케어 조성물에 첨가된다. 이 때문에, 전체로서의 개인 케어 조성물 또는 분산 성분 중 어느 하나와 관련하여 그의 농도가 기술될 수도 있다. 개인 케어 조성물이 분산물을 포함하는 일 실시 형태에서, 분산물은 중량% 기준으로 0.1% 내지 50%의 공중합체, 그리고 조성물의 중량% 기준으로 0.01% 내지 25%의 공중합체를 포함한다. 보다 구체적인 실시 형태에서, 분산물은 중량% 기준으로 2% 내지 40%의 공중합체, 그리고 조성물의 중량% 기준으로 0.2% 내지 10%의 공중합체를 포함한다. 더욱 더 구체적인 실시 형태에서, 용액은 중량% 기준으로 20%의 공중합체, 그리고 조성물의 중량 기준으로 0.5 내지 2%의 공중합체를 포함한다.
- [0058] 개인 케어 조성물의 일 실시 형태에서, 분산물은 에멀전의 형태로 존재한다. 에멀전은 분산을 유지하기 위한 계면활성제와, 연속 상으로서 물을 추가로 포함한다. 내부 상은 분산된 가용화 공중합체를 포함한다. 비이온성, 양쪽성 (즈비타이온성을 포함함), 음이온성 또는 양이온성 계면활성제 모두가 적합할 수도 있다. 수중유 에멀전들이 전형적으로 사용되는데, 그 이유는 이들이 취급하기가 더욱 용이하고 수 기재의 제형 내로 용이하게 분산되기 때문이다.
- [0059] 본 발명의 추가의 실시 형태는 공중합체 에멀전에 관한 것이다. 에멀전은 공중합체를 포함하는 내부 상 및 물을 포함하는 연속 상을 포함하는 수중유 에멀전이다. 공중합체 에멀전은 그의 양친매성 특징으로 인하여 내부 상의 분산을 유지하는 계면활성제를 포함한다.
- [0060] 본 발명의 추가의 실시 형태는 수중유 에멀전의 연속 상에 관한 것이다. 연속 상의 pH는 산 및 염기로 조정될 수 있다. 이들 경우에서, 향상된 승온 안정성이 에멀전의 중화 후에 나타났다. 바람직한 것은 천연 산, 예를 들어 아세트산 또는 시트르산을 사용하는 것이다. 다른 산은 아라키돈산, 아스코르브산, 벤조산, 카프릴로일 살리실산, 코코넛 산, 옥수수 산, 면실 산, 데하이드로아세트산, 다이리놀레산, 에리트로브산, 포름산, 푸마르산, 글루콘산, 글루탐산, 글리콜산, 글리시르레틴산, 글리시리직산, 하이알루론산, 수소화 코코넛 산, 하이드록시스테아르산, 아이소스테아르산, 락트산, 라놀린산, 라우르산, 리놀레산, 말레산, 말산, 미리스트산, 올레산, 올리브 산, 팔미트산, 판토텐산, pca, 땅콩 산, 펜테트산, 인산, 피크람산, 폴리글루탐산, 프로피온산, 미강산, 리시놀레산, 살리실산, 소르브산, 대두 산, 스테아르산, 해바라기씨 산, 톨유 산, 타르타르산, 트라이리놀레산, 운데실렌산, 유로칸산, 알파 하이드록시산, 2-하이드록시옥탄산, 2-하이드록시데칸산, 알파 리포익산을

포함하지만, 거의 임의의 양성자 공여체가 pH 저하용으로 허용가능하다.

[0061] 실시예에 대한 부가

[0062] 실시예 14 - 중합체 유화, 스피드 믹서(Speed Mixer)

[0063] 상기의 실시예로부터의 공중합체 (47.5 g)를 사솔 컴퍼니(Sasol Co.)로부터의 아이소폴(Isofol) 12 (2-부틸옥탄올) (2.5 g)와 블렌딩하고, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터의 테르기톨(Tergitol) 15-s-3 (이는 11 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 2차 에톡실화 (~3) 알코올임)(1.0 g)과 추가로 블렌딩하였으며, 이는 최대 100 g의 컵에서 15초 동안 3500 rpm의 속도로 하우스차일드 엔지니어링(Hauschild Engineering) 스피드 믹서(모델 번호: DAC 150 FZ)에 의한 것이었다. 또한 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 테르기톨 15-s-40 (11 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 2차 에톡실화 (~40) 알코올, 물 중 70%의 농도) (5.5 g) 및 탈이온수 (4.5 g)를 첨가하고, 스피드 믹서에 의해 제공되는 바와 같은 높은 수준의 혼합 전단을 즉시 가했다. 전형적으로, 25초 동안의 3500 rpm에서의 혼합의 4회 사이클 각각에 이어서 믹서 컵을 긁어내는 것이 상기 혼합물을 수중유 구성 에멀전으로 완전히 전이시키기 위해 필요하였다. 탈이온수의 후속적인 증분식 첨가 (총 39.0 g)를 또한 스피드 믹서를 사용하여 완료하였다. 수상 내로의 방부제들의 후 첨가를 행하였으며, 이는 클래리언트(Clariant)로부터의 페녹세톨 - 로우 페놀(Phenoxetol - Low Phenol) (페녹시에탄올) (0.9 g) 및 롬 앤드 하스(Rohm and Haas)로부터의 네올론(Neolone) 950 (메틸아이소티아졸리논, 물 중 9.5%) (0.079 g)으로 이루어졌다. 몇몇의 유화 당 실록산 공중합체는 산성 또는 염기성 용액 중 어느 하나를 생성한다. 이러한 경우들에서, 향상된 승온 안정성이 에멀전의 중화 후에 나타났다. 바람직한 것은 천연 산, 예를 들어 시트르산 또는 아세트산을 사용하는 것이지만, 거의 임의의 양성자 공여체가 pH 저하용으로 허용가능하다. 측정 pH 값의 상승을 위하여, 하이드록실 이온 공여 물질 또는 다양한 다른 염기를 혼입시킬 수 있다. 사용되는 중화제는 에멀전의 최종 응용에 적합하여야 한다. 모든 혼합을 대기압 및 실온에서 완료하였으며, 이때 반전 단계 동안 발생한 일부 열은 대략 40°C인 것으로 관찰되었다. 생성된 생성물은 맬번(Malvern) 입자 크기 분석기(모델 번호: MS-S)로 측정할 때 부피 평균 입자 직경이 300.0 nm인 단일 모드 입자 크기 분포를 갖는 수중유 에멀전이었다. 이 생성물은 2 g의 에멀전을 105°C로 2시간 동안 처리함으로써 비휘발성 내용물(Non-Volatile Content; NVC)이 55 중량%였다.

[0064] 실시예 15 - 중합체 유화, 체인지 캔 믹서(Change Can Mixer)

[0065] 상기 실시예에서 제조한 당 실록산 공중합체의 몇몇 변이체들 중 하나 (2042.5 g)를 사솔 컴퍼니로부터의 아이소폴 12(2-부틸옥탄올)(107.5 g)와 블렌딩하고, 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 테르기톨 15-s-3 (C11 - C15 2차 에톡실화 (~3) 알코올)(42.8 g)와 추가로 블렌딩하였으며, 이는 스크래퍼(scraper) 블레이드에서의 40 rpm의 속도, 3분을 이용한, 일반적으로 삼중 샤프트 디자인으로 볼리우는 앵커 스타일 스크래퍼 블레이드 및 2개의 분산 블레이드를 갖춘 로스(Ross) 체인지 캔 믹서(모델 번호: VMC-1)를 통한 것이었다. 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 테르기톨 15-s-40 (C11 - C15 2차 에톡실화 (~40) 알코올, 물 중 70%의 농도) (236.8 g) 및 탈이온수 (100.9 g)를 첨가하고, 로스 믹서에 의해 제공되는 높은 수준의 혼합 전단을 즉시 가하였다. 전형적으로, 분산 블레이드에서의 4000 rpm 및 스크래퍼 블레이드에서의 40 rpm에서의 3분간의 혼합의 2회 사이클 각각에 이어서 상기 블레이드들 및 포트 둘 모두의 스페큘라를 이용한 믹서 긁어냄이 상기 혼합물을 수중유 구성 에멀전으로 완전히 전이시키기 위해 필요하였다. 탈이온수의 후속적인 증분식 첨가 (총 1727 g)를 또한 로스 믹서를 사용하여 완료하였다. 수상 내로의 방부제들의 후 첨가를 행하였으며, 이는 클래리언트로부터의 페녹세톨 - 로우 페놀 (페녹시에탄올) (38.7 g) 및 롬 앤드 하스로부터의 네올론 950 (메틸아이소티아졸리논, 물 중 9.5%) (3.4 g)으로 이루어졌다. 몇몇의 유화 당 실록산 공중합체는 산성 또는 염기성 용액 중 어느 하나를 생성한다. 이러한 경우들에서, 향상된 승온 안정성이 에멀전의 중화 후에 나타났다. 바람직한 것은 천연 산, 예를 들어 시트르산 또는 아세트산을 사용하는 것이지만, 거의 임의의 양성자 공여체가 pH 저하용으로 허용가능하다. 측정 pH 값의 상승을 위하여, 하이드록실 이온 공여 물질 또는 다양한 다른 염기를 혼입시킬 수 있다. 사용되는 중화제는 에멀전의 최종 응용에 적합하여야 한다. 모든 혼합을 67.7 kPa(20 inHg)의 수준에서 진공 하에서 완료하여 거품 발생을 최소화하였다. 자연적인 열이 반전 단계 동안 발생하였으며, 믹서 포트 재킷에서의 냉각을 이용하여 온도를 40°C 미만으로 유지하였다. 생성된 생성물은 맬번 입자 크기 분석기(모델 번호: MS-S)로 측정할 때 부피 평균 입자 직경이 300.0 nm인 단일 모드 입자 크기 분포를 갖는, 그리고 2 g의 에멀전을 105°C로 2시간 동안 처리함에 의해 비휘발성 내용물(NVC)이 대략 55 중량%인 수중유 에멀전이었다.

[0066] 다른 실시 형태들은 에멀전의 제조 방법들을 제공한다. 공중합체 에멀전들은 1) 사전 형성시킨 공중합체들의 유화 또는 2) 예를 들어 유화 또는 현탁 중합을 통한 각각의 개별 에멀전 입자에서의 더욱 큰 분자량의 공중합

체로의 단량체들의 중합 중 어느 하나에 의해 제조할 수도 있다. 일 실시 형태에서, 계면활성제-물 블렌드를 먼저 가용화 공중합체에 첨가하여 분산을 확립하고 수상을 고정시킨다. 에멀전의 원하는 특성 프로파일 및/또는 그의 의도된 응용이 필요로 할 경우 선택적인 추가의 부분의 물을 첨가한다.

[0067] 당업자라면 원하는 에멀전 형성에서의 용이함에 대한 것이 계속하여 있음을 이해할 것이다. 공중합체 에멀전들은 다른 에멀전들과 유사한 제약을 공유한다. 즉, 이들은 열역학적으로 불안정하며, 분산을 유지하기 위하여 계면활성제를 요구하며, 유화를 개시하기 위하여 에너지 입력을 필요로 한다. 혼합을 통한 단순 교반이 충분할 수도 있거나, 또는 고 전단 장치의 이용을 포함하는 더욱 높은 전단 수단이 요구될 수도 있다. 다른 예에서, 중합체 유화 또는 반전 방법이 필요할 수도 있다.

[0068] 에멀전 형성에 필요한 정도의 교반은 혼합 장치의 이용을 요구할 수도 있다. 전형적으로 혼합 장치는 요구되는 에너지 입력을 제공한다. 전단력 범위를 포괄하는 이들 혼합 장치의 비제한적인 예는 하기를 포함한다: 1) 임펠러, 예를 들어 프로펠러, 피치형(pitched) 블레이드 임펠러, 직선 블레이드 임펠러, 러시톤(Rushton) 임펠러, 또는 콜스(Cowles) 블레이드를 갖춘 용기; 2) 혼련형 믹서, 예를 들어 베이커-퍼킨스(Baker-Perkins); 3) 오리피스들을 통한 정변위를 이용하여 전단력을 발생시키는 고 전단 장치, 예를 들어 균질화기, 소노레이터(sonolator) 또는 미세유동화기; 4) 회전자 및 고정자 구성을 이용하는 고 전단 장치, 예를 들어 콜로이드 밀, 호모믹 라인(homomic line) 밀, 아이케이아이(IKA), 또는 베마텍(Bematek); 5) 단축 또는 이축의 연속식 배합기; 6) 내부 임펠러 또는 회전자/고정자 장치를 갖춘 체인지 캔 믹서, 예를 들어 투렐로(Turello) 믹서; 및 7) 원심 믹서, 예를 들어 하우스차일드 스피드믹서. 혼합 장치들의 조합이 또한 효과를 제공할 수 있으며, 예를 들어 임펠러를 갖춘 용기를 고 전단 장치에 연결할 수 있다.

[0069] 혼합 장치의 선택은 유화시킬 내부 상의 유형을 바탕으로 한다. 예를 들어, 저 점도 내부 상은 오리피스들을 통한 정변위를 이용하는 고 전단 장치를 사용하여 유화시킬 수 있다. 그러나, 고 점도 내부 상의 경우, 회전자/고정자 장치, 이축 배합기 또는 체인지 캔 믹서가 흔히 더 나은 선택이다. 게다가, 친수성 기를 함유하는 내부 상은 흔히 유화가 더 용이하고, 따라서 임펠러로 구성된 단순 용기가 충분할 수도 있다.

[0070] 공중합체의 점도는 실록산 부분의 분자량, 당 단위의 개수, 실록산 당 당 단위의 몰 퍼센트 및 외부 조건, 예를 들어 온도 및 압력을 포함하는 다양한 요인에 의존한다. 당업자라면 가변성 내부 상 점도들이 공중합체와 용매 또는 용매 혼합물의 블렌드에서의 비율의 변화에 의해 달성될 수도 있음을 인식할 것이다.

[0071] 에멀전 제조에서 가장 바람직한 성분 첨가 순서는 실험적으로 결정한다. 예를 들어, 농후한 상의 유화에 있어서의 바람직한 첨가 순서는 다음과 같을 수도 있다: (a) 공중합체를 용매 또는 용매 블렌드에 원하는 점도로 가용화함; (b) 계면활성제에서 블렌딩함; (c) 농후한 상의 에멀전이 형성될 때까지 전단하면서 증분식으로 물을 첨가함; (d) 전단하면서 원하는 농도가 되도록 물로 희석시킴. 고 전단력을 이용한 "사전 혼합"에 있어서의 바람직한 첨가 순서는 다음과 같을 수도 있다: (a) 임펠러로 구성된 혼합 용기에 모든 물을 첨가함; (b) 계면활성제를 물과 블렌딩함; (c) 공중합체 상을 물에 서서히 첨가하여 조(rough) 에멀전을 제조함; (d) 원하는 입자 크기를 성취할 때까지 조 에멀전을 고 전단 장치를 통하여 수송함.

[0072] 비이온성 계면활성제가 에멀전 제조에 적합하며, 이는 알킬 에톡실레이트, 알코올 에톡실레이트, 알킬페놀 에톡실레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 양이온성, 양쪽성 및/또는 음이온성 계면활성제가 또한 적합하며, 이는 전형적으로 비이온성 계면활성제에 더하여 첨가된다. 구체적인 실시 형태에서, 에멀전은 비이온성 계면활성제를 포함하며, 다른 구체적인 실시 형태에서 에멀전은 양이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제를 포함한다.

[0073] 공중합체가 에멀전의 형태로 조성물에 전달되는 개인 케어 조성물의 일 실시 형태에서, 에멀전은 에멀전의 중량% 기준으로 5% 내지 95%의 공중합체를 포함하며, 조성물은 조성물의 중량% 기준으로 0.01% 내지 25%의 당-실록산을 포함한다. 더 구체적인 실시 형태에서, 에멀전은 에멀전의 중량% 기준으로 10% 내지 60%의 공중합체, 그리고 조성물의 중량% 기준으로 0.2% 내지 10%의 공중합체를 포함한다. 보다 더 구체적인 실시 형태에서, 용액은 중량% 기준으로 20 내지 50%의 공중합체, 그리고 조성물의 중량 기준으로 0.5 내지 2%의 공중합체를 포함한다.

[0074] 본 공중합체를 포함하는 개인 케어 조성물을 개인 케어 제품으로 조제할 수 있다. 개인 케어 제품은 이들이 적용되는 신체 부분에 대하여 기능성이거나, 미용용, 치료용 또는 이들의 몇몇 조합일 수도 있다. 그러한 제품의 통상적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다: 발한억제제 및 방취제, 스킨 크림, 스킨 케어 로션, 보습제, 페이스 트리트먼트(facial treatment), 예를 들어 여드름 또는 주름살 제거제, 개인 및 페이스 클렌저,

목욕용 오일, 향수, 코롱(cologne), 사세(sachet), 썬스크린, 프리셰이브(pre-shave) 및 애프터셰이브(after-shave) 로션, 면도 비누, 및 면도 거품, 헤어 샴푸, 헤어 컨디셔너, 모발 착색제, 모발 이완제, 헤어 스프레이, 무스, 젤, 퍼머넌트(permanent), 제모제, 및 큐티클 코트(cuticle coat), 메이크업(make-up), 컬러 화장품, 파운데이션, 컨실러(concealer), 블러시(blush), 립스틱, 아이라이너, 마스크라, 오일 리무버(oil remover), 컬러 화장품 리무버, 주름살 필러(wrinkle filler), 피부 결함 하이드(hider), 피부 표면 스무더(smooth), 아이래시 커러(eyelash curler), 매니큐어, 헤어 메이크업 제품, 아이새도, 바디 메이크업, 및 파우더, 예방적이고/이거나 치료적일 수도 있는 향여드름제, 치위생제, 항생제, 치유 촉진제, 영양제 등을 포함하는 의약품 크림, 페이스트 또는 스프레이. 일반적으로 개인 케어 제품은 리퀴드, 린스, 로션, 크림, 페이스트, 젤, 폼, 무스, 연고, 스프레이, 에어로졸, 비누, 스틱, 연질 고체, 고체 젤 및 젤을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 통상적인 형태로 적용하는 것을 가능케 하는 담체에 의해 조제될 수도 있다. 적합한 담체를 구성하는 것은 당업자에게 쉽게 명백하다.

[0075] 본 발명의 개인 케어 조성물을 포함하는 몇몇 개인 케어 제품 실시 형태에서, 본 공중합체의 포함은 제형에서의 다른 증점화제에 대한 필요성을 감소시킨다. 이들 실시 형태에서, 제품의 원하는 점도 또는 농후도는 통상적인 증점제에 전형적인 것보다 더 적은 양에 의해 유지된다. 이는 증점화제가 예를 들어 컨디셔닝제와 같은 다른 효과제의 바람직한 효과를 길항하는 제품에서 특히 바람직하다. 또한 이것은, 하나 이상의 증점화제를 그가 적용되는 신체의 부분에 그가 제공하는 임의의 원하는 효과를 위해서라기보다는 오히려 프로세싱 또는 조제 특징을 위하여 포함시키는 제품에서 바람직하다. 이러한 경우들에서, 본 공중합체는 길항 성능 특징을 보유하는 하나 이상의 증점화제의 감소를 가능케 할 수도 있다.

[0076] 본 발명의 개인 케어 조성물을 포함하는 몇몇 개인 케어 제품 실시 형태에서, 본 공중합체의 포함은 유중수 유화제에 대한, 그리고 더 구체적으로는 실리콘중수 유화제에 대한 필요성을 감소시킨다. 공중합체 그 자체가 유화 특성을 제공할 수도 있다. 이들 실시 형태에서, 제품의 원하는 유화는 통상적인 실리콘중수 유화제에 전형적인 것보다 더 적은 양에 의해 유지된다.

[0077] 본 개인 케어 조성물을 포함하는 개인 케어 제품의 구체적인 실시 형태에서, 효과는 컨디셔닝 효과를 포함하며, 신체의 부분은 모발을 포함한다. 컨디셔닝 효과의 구체예에는 정전기 방지, 매끄러움, 윤기, 점도, 촉감, 관리성 또는 스타일링 효과가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 관리 효과의 비제한적인 예에는 건식 및/또는 습식 빗질의 용이함이 포함된다. 스타일링 효과의 비제한적인 예에는 컬 유지 또는 모발 이완 효과가 포함된다. 컨디셔너는 린스오프(rinse-off) 또는 리브인(leave-in) 컨디셔너일 수도 있다. 구체적인 실시 형태에서, 컨디셔닝 효과는 컬 유지 효과를 포함한다.

[0078] 적합한 컨디셔닝제의 예에는 양이온성 중합체, 양이온성 계면활성제, 단백질, 천연 오일, 본 공중합체 이외의 실리콘, 탄화수소, 비이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 또는 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 개인 케어 조성물에서 유용할 수도 있는 추가의 실리콘의 예에는 하기가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다: 알킬 메틸 실록산, 환형 실록산, 검, 선형 실록산, MQ 실록산 수지, MTQ 실록산 수지 및 폴리에테르 실록산 공중합체.

[0079] 본 발명의 추가의 실시 형태들은 효과를 신체의 일부분에 제공하는 방법들에 관한 것이다. 한 가지 그러한 방법은 본 발명의 개인 케어 조성물을 포함하는 안전하고 유효한 양의 개인 케어 제품을 신체의 일부분에 투여하는 것을 포함한다. 하나의 구체적인 실시 형태에서, 안전하고 유효한 양의 신규한 개인 케어 조성물을 투여하는 단계를 포함하는 모발의 처리 방법이 제공된다. 매우 구체적인 실시 형태는 안전하고 유효한 양의 신규한 개인 케어 조성물을 투여하는 단계를 포함하는 모발의 스타일링 및 유지 방법을 제공한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "안전하고 유효한"이라는 것은 그러한 효과를 추구하는 소비자에게 피해를 입히지 않고서 또는 상당한 불편을 야기하지 않고서 그러한 효과를 추구하는 소비자에 의해 인지될 수 있는 수준의 효과를 제공하는 양을 의미한다. 상당한 불편은 제공되는 효과를 능가하여 보통의 소비자가 이를 용인하지 않게 할 불편이다.

[0080] 상기에 기재된 공중합체를 포함하는 개인 케어 조성물을 이용한 개인 케어 제품의 조제는 증점 효과를 제공한다. 구체적인 실시 형태에서, 발한 억제제, 헤어, 스킨 및 컬러 화장품이 제공된다. 발한 억제 제품은 상기에 기재된 공중합체를 포함하는 개인 케어 조성물을 이용하여 조제되며, 여기서 효과는 제형이 전형적인 양보다 사실상 더 적은 양의 통상적인 증점제를 포함할 때 발한 억제제 염의 현탁을 유지하기에 충분한 증점 효과를 포함한다. 구체적인 실시 형태에서, 발한 억제 제품은 고체, 연질 고체 또는 젤의 형태로 제공된다. 더 구체적인 실시 형태에서, 고체 형태는 연질 고체 또는 젤을 포함한다.

[0081] 본 발명의 다른 구체적인 실시 형태는 유중수 제형, 그리고 더 구체적으로는 실리콘중수 제형에 있어서의 유화

효과에 관한 것이다. 실리콘중수 제형 보조제의 필요량은 본 공중합체가 제형에서 사용될 때 전형적인 것보다 더 낮을 수도 있다. 더 구체적인 실시 형태에서, 발한 억제 제품은 본 공중합체를 포함하는 조성물을 이용하여 조제된다. 더욱 더 구체적인 실시 형태에서, 고체 형태는 겔을 포함한다.

[0082] 다른 구체적인 실시 형태는 신규한 개인 케어 조성물을 포함하는 개인 케어 제품을 제공하며, 여기서 효과는 향상된 컨디셔닝 효과를 포함하고, 신체의 부분은 피부를 포함한다. 피부 처치 방법에 관한 실시 형태가 제공되며, 이는 (1) 신규한 개인 케어 조성물을 포함하는 안전하고 유효한 양의 개인 케어 제품을 투여하는 단계와; (2) 상기 안전하고 유효한 양의 것을 문질러서 피부 내로 들어가게 하는 단계를 포함한다.

[0083] 다른 구체적인 실시 형태는 신규한 개인 케어 조성물을 포함하는 컬러 화장품에 관한 것이며, 여기서 효과는 미용 효과를 포함한다. 더 구체적인 실시 형태는 리퀴드 파운데이션에 관한 것이다.

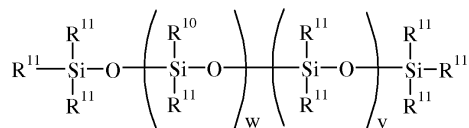
[0084] 당 실록산 공중합체의 제조 방법

[0085] [발명의 내용] 단락 내지 [발명을 실시하기 위한 구체적인 내용]의 7번째 단락에 기재된 공중합체는 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수도 있다:

[0086] 1) 1차 아민 및 2차 아민을 함유하는 아민 작용성 폴리오르가노실록산을 당 락톤과 반응시켜 1차 아민을 소비하는 단계와,

[0087] 2) 단계 1)의 생성물을 캡핑제와 반응시켜 2차 아민을 차단시키는 단계. 2차 아민 작용체는 아미노에틸아미노프로필, 및 아미노에틸아미노아이소부틸로부터 선택될 수도 있다. 당 락톤은 알도노락톤 또는 당으로부터 유도된 다른 락톤일 수도 있다. 알도노락톤은 알도산으로부터 유도된 락톤이다. 캡핑제는 락톤, 할로겐화 불포화 화합물, 에폭시 작용성 화합물, 또는 산 언하이드라이드일 수도 있다.

[0088] 단계 1)은 (A) 아미노-작용성 폴리오르가노실록산 및 (B) 알도노락톤의 반응에 의해 수행될 수도 있다. 성분 (A)는 하기 화학식을 가질 수도 있다:



[0089]

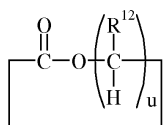
[0090] 상기 화학식에서,

[0091] 각각의 R^{10} 은 독립적으로 2차 아미노기이고; 각각의 R^{11} 은 독립적으로 1가 탄화수소기 또는 R^{10} 이고; 하첨자 w 의 값은 0 내지 10,000의 범위이고, 하첨자 v 의 값은 0 내지 10,000의 범위이되, 단, 모든 경우의 R^{11} 이 1가 탄화수소기이면, 하첨자 w 는 0보다 크다. 2차 아미노기는 예를 들어 아미노에틸아미노아이소부틸 또는 아미노에틸아미노프로필일 수도 있다.

[0092] 성분 (A)는 트라이메틸실록시-종결된 폴리(다이메틸실록산/메틸(아미노에틸아미노아이소부틸)실록산), 트라이메틸실록시-종결된 폴리(다이메틸실록산/메틸(아미노에틸아미노프로필)실록산) 및 이들의 조합으로 예시된다. 성분 (B)는 알도노락톤 또는 당으로부터 유도된 다른 락톤이다. 성분 (B)에 적합한 알도노락톤은 글루코노락톤 (GL), 에리트로노락톤, 갈락토노락톤, 글루코노락톤, 만노노락톤, 및 리보락톤으로 예시된다. 당으로부터 유도된 다른 락톤은 글루코로노락톤, 글루코헵타노락톤, 글루코옥타노락톤, 아이소시트르산 락톤, 사카로락톤 및 락토바이오노락톤(LBL)을 포함할 수 있다. 대안적으로, 성분 (B)는 GL 또는 LBL일 수도 있다. 성분 (B)에 적합한 락톤은 구매가능하다.

[0093] 단계 2)는 단계 1)의 생성물을 (C) 캡핑제와 반응시켜 2차 아민을 차단시킴으로써 수행될 수도 있다. 캡핑제는 락톤, 2차 아민 작용제 상의 수소와 반응할 수 있는 할로겐화 불포화 화합물, 에폭시 작용성 화합물, 또는 산 언하이드라이드일 수도 있다.

[0094] 캡핑제는 락톤일 수도 있다. 락톤은 하기 화학식을 가질 수도 있다:

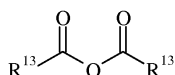


[0095] . 각각의 R^{12} 는 독립적으로 수소 원자, 하이드록실기, 알콕시기, 또는 당기이다. 알콕시기는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 및 부톡시로 예시된다. 대안적으로, 각각의 R^{12} 는 하이드록실기 또는 당기이다. 하첨자 u 의 값은 5 내지 12의 범위이다. 단계 2)에서 사용되는 락톤은 상기에 기재된 당 락톤으로 예시될 수도 있다. 대안적으로, 락톤은 부티로락톤, 엡실론 카프로락톤, 감마 글루코노락톤, 델타 글루코노락톤, 및 LBL일 수도 있다. 대안적으로, 락톤은 감마 글루코노락톤 또는 델타 글루코노락톤일 수도 있다.

[0096] 대안적으로, 캡핑제는 2차 아민 상의 수소 원자와 반응할 수 있는 할로겐화 불포화 화합물일 수도 있다. 할로겐화 불포화 화합물은 할로겐화 불포화 탄화수소, 예를 들어 알케닐 클로라이드일 수도 있다. 적합한 알케닐 클로라이드는 2 내지 12개의 탄소 원자를 가질 수도 있으며, 비닐 클로라이드, 알릴 클로라이드, 데실 클로라이드, 또는 도데실 클로라이드를 포함할 수도 있다.

[0097] 대안적으로, 캡핑제는 에폭시 작용성 화합물일 수도 있다. 에폭시 작용성 화합물은 알릴 에폭시 작용성 화합물, 사이클로알킬에폭시 작용성 화합물, 글리시딜 에테르 작용성 화합물 및 글리시돌로부터 선택될 수도 있다.

[0098] 대안적으로, 캡핑제는 산성 언하이드라이드일 수도 있다. 산 언하이드라이드는 하기 화학식을 가질 수도 있다:



[0099]

[0100] 상기 화학식에서, 각각의 R^{13} 은 독립적으로 1가 탄화수소기이다. 대안적으로, 각각의 R^{13} 은 알킬기, 예를 들어 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬기일 수도 있다. 적합한 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 및 부틸로 대표된다. 대안적으로, 산 언하이드라이드는 아세트 언하이드라이드, 클로로아세트 언하이드라이드, 프로피오닉 언하이드라이드, 크로토닉 언하이드라이드, 메타크릴릭 언하이드라이드, 부티릭 언하이드라이드, 아이소부티릭 언하이드라이드, 다이에틸 파이로카르보네이트, 또는 4-펜테노익 언하이드라이드를 포함할 수도 있다. 대안적으로, 산 언하이드라이드는 아세트 언하이드라이드일 수도 있다.

[0101] 대안적으로, [발명의 내용] 단락에 따른 공중합체는 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산을 n -알킬 글루카민, 예를 들어 n -메틸 글루카민과 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수도 있다. 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산은 당업계에 공지된 방법에 의해, 예를 들어 알케닐 작용성 에폭시 함유 화합물 및 폴리오르가노하이드로겐실록산을 포함하는 성분들의 하이드로실릴화에 의해 제조될 수도 있다. 알케닐 작용성 에폭시 함유 화합물은 알릴 글리시딜 에테르, 도데세닐 글리시딜 에테르, 테트라데세닐 글리시딜 에테르, 또는 옥타데세닐글리시딜 에테르일 수도 있다. 당해 성분들은 선택적으로 알켄, 예를 들어 운데센을 추가로 포함할 수도 있다. 대안적으로, 당업자라면 먼저 n -알킬-글루카민을 알케닐 작용성 에폭시 함유 화합물과 반응시킬 수 있고, 그 후 하이드로실릴화 반응을 수행하여 이의 생성물을 폴리오르가노하이드로겐실록산에 부착시킬 수 있다.

[0102] 상기에 기재된 방법은 순수하게 또는 용매의 존재 하에 수행될 수도 있다. 용매는 상기에 기재된 캐리어 매질 이거나 또는 [발명을 실시하기 위한 구체적인 내용]의 14번째 단락 내지 23번째 단락에 기재된 것과 같은 용매일 수도 있다. 대안적으로, 아민 작용성 폴리오르가노실록산, 또는 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산은 본 방법에서 사용되는 다른 성분들과 함께 에탄올에 용해될 수도 있다. 전부의 또는 일부의 용매가 본 방법의 완료 후 예를 들어 제거 또는 증류에 의해 제거될 수도 있다. 대안적으로, 공중합체는 본 방법의 완료 후 용매 중에 남겨질 수도 있으며, 이는 예를 들어 용매가 공중합체가 조제되는 조성물에 적합한 캐리어 매질일 경우 그러하다.

[0103] 상기에 기재된 방법은 가열에 의해 수행될 수도 있다. 정확한 온도는 선택되는 특정 성분들을 포함하는 다양한 요인에 의존하지만, 온도는 50℃ 내지 100℃의 범위일 수도 있으며, 각각의 단계에 있어서의 반응 시간은 수시간, 대안적으로 최대 10시간, 대안적으로 1 내지 10시간일 수도 있다. 상기에 기재된 방법에서 제1 및 제2 단계는 순차적으로 수행될 수도 있다. 대안적으로, 단계 1 및 단계 2는 조합되어 동시에 수행될 수도 있다.

[0104] 상기에 기재된 방법에서, 폴리오르가노실록산 상의 작용체와 반응하는 시약 상의 작용체의 몰 과량이 이용될 수

도 있다. 예를 들어, SiH 중간체 폴리오르가노실록산을 이용한 알릴 글리시딜 에테르의 하이드로실릴화에서, 1.1:1의 비의 알릴 글리시딜 에테르의 몰 대 SiH의 몰이 이용된다. 시약 대 실록산 결합된 작용체의 비는 1.8:1만큼 큰 것일 수도 있다. 대안적으로, 상기 몰비는 1:1 내지 1.8:1, 대안적으로 1.1:1 내지 1.5:1의 범위일 수도 있다.

[0105] 대안적으로, 당 락톤 대 아민의 몰비는 아민 작용성 폴리오르가노실록산의 아민가로부터 계산할 경우 1:1일 수도 있다. 그러나, 당 락톤 내의 당 작용체 대 아민 작용성 폴리오르가노실록산 내의 아민의 몰비는 0.5:1 내지 2.0:1의 범위일 수도 있다.

[0106] 실시예

[0107] 하기 실시예는 당업자에게 본 발명을 보여주기 위하여 포함시킨다. 그러나, 당업자라면, 본 발명의 개시 내용을 고려하여, 많은 변화가 개시된 구체적인 실시 형태들에서 이루어질 수 있으며 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고서 비슷한 또는 유사한 결과를 여전히 얻을 수 있음을 인식하여야 한다. 달리 표시되지 않는다면, 모든 양, 비 및 백분율은 중량 기준이다.

[0108] 하기 성분들을 실시예에서 사용하였다. GL은 글루코노락톤을 말한다. AGE는 알릴 글리시딜 에테르를 말한다. DGE는 도데실글리시딜 에테르를 말한다. ACL은 알릴 클로라이드를 말한다. DCL은 데실 클로라이드 또는 1-클로로데칸을 말한다. AA는 아세트 엔하이드라이드를 말한다. GLY는 글리시돌을 말한다. IPA는 아이소프로판올을 말한다. Pt IV는 Pt가 다이비닐테트라메틸다이실록산과 착체를 형성한 백금 촉매를 말하는데, 이는 카르슈테트 촉매(Karstedt's catalyst)로도 공지되어 있다.

[0109] 실시예-1a: (아미노에틸아미노아이소부틸의 2차 아민을 AGE와 반응시킴)

[0110] 다우 코닝(DOW CORNING; 등록상표) Q2-8175 유체 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코퍼레이션(Dow Corning Corp.)), 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸기 (대략 2.3 몰%)를 갖는 0.00015-0.0004 m²/s(150-400 cst)의 폴리다이메틸실록산을 하기 조건 하에서 글루코노락톤과 반응시켰다. 먼저, 250 g의 반응 혼합물은 아민가가 0.25 ± 0.05 meq/g에 도달할 때까지 아민가가 0.51 meq/g인 다우 코닝(등록상표) Q2-8175 유체를 74℃에서 에탄올 용매에서 11.36 g의 글루코노락톤과 반응시켜서 중합체/에탄올 반응 혼합물을 만들어서 제조하였다. 제2 단계에서, 2.05 g의 AGE를 250 g의 중합체/에탄올 반응 혼합물 (대략 50%의 농도)에 첨가하였다. 중합체 내의 2차 아민 대 AGE의 몰비는 1.0:0.5였다. 반응을 75℃에서 8 내지 12시간 동안 계속하였다. 양성자 핵 자기 공명(Proton Nuclear Magnetic Resonance; H-NMR)을 이용하여 반응의 완료를 확인하였다. 그 후 에탄올 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하고, 동적 점도를 ARES 유량계에서 체크하였다.

[0111] 실시예-1b: (아미노에틸아미노아이소부틸의 2차 아민을 AGE와 반응시킴)

[0112] DP가 350이고 2개의 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸 작용체를 함유하는 트라이메틸실록시-종결 아민 작용성 폴리다이메틸실록산 (300 g)을 74℃에서 6시간 동안 에탄올 용매에서 글루코노락톤 (4.14 g)과 반응시켰다. 반응 후 중합체 내의 아민 함량은 0.155 meq/g로부터 0.076 meq/g로 감소하였다. H-NMR에 의하면 아마이드 연결체를 통한 글루코노락톤에 의한 폴리오르가노실록산의 1차 아민의 소비가 확인되었다. 제2 단계에서, 1.35 g의 AGE를 250 g의 반응 혼합물 (60.3%의 농도)에 첨가하였으며 74℃에서 9시간 동안 반응시켰다. 에탄올 용매를 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하였으며, 이것에 의하면 2차 아민과 에폭시 고리의 반응이 확인되었다.

[0113] 실시예-1c: (아미노에틸아미노아이소부틸의 2차 아민을 AGE와 반응시킴)

[0114] DP가 375이고 4개의 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸 작용체를 함유하는 트라이메틸실록시-종결, 2차 아민 작용성 폴리다이메틸실록산 (200 g)을 1 리터 플라스크에서 74℃에서 에탄올 용매에서 원위치에서 4.9 g의 GL 및 3.14 g의 AGE와 반응시켰다. 글루코노락톤 반응은 4시간 후에 완료되었지만, AGE의 단지 절반이 2차 아민과 반응하였다. 가외의 AGE (3.2 g)를 반응 혼합물에 첨가하고, 6시간 동안 반응시켰다. 양성자 NMR에 의하면 2차 아민의 완전한 반응이 나타났다. 에탄올 용매를 진공 하에 생성물로부터 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하고, 실온 리올로지를 시험하였다.

[0115] 실시예-1d: (아미노에틸아미노아이소부틸의 2차 아민을 AGE와 반응시킴)

[0116] 제1 단계에서, DP가 400이고 분자 당 8개의 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸 작용기를 갖는 트라이메틸실록시 종결, 아민 작용성 폴리다이메틸실록산은 13.67 g의 글루코노락톤을 아민가가 0.61 meq/g인 250 g의 아미노

실록산과 반응시킴으로써 합성하였다. 아민가가 0.30 ± 0.04 에 도달할 때까지 반응을 에탄올 용매에서 74°C 에서 3 내지 5시간 동안 수행하였다. 제2 단계에서, 8.94 g의 AGE를 반응 혼합물에 첨가하였으며, 74°C 에서 5 내지 8시간 동안 반응시켰다. 에탄올 용매를 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하고, 주파수 스위프 (frequency sweep) 동적 점도를 ARES 유량계에서 체크하였다.

[0117] 예-1e: (비교예)

[0118] 다우 코닝(등록상표) Q2-8175 유체 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코포레이션), 펜던트 아미노에틸 아미노아이소부틸기 (대략 2.3 몰%)를 갖는 0.00015 내지 $0.0004 \text{ m}^2/\text{s}$ (150 내지 400 cst)의 폴리다이메틸실록산을 하기 조건 하에서 글루코노락톤과 반응시켰다. 먼저, 250 g의 반응 혼합물은 아민가가 0.25 ± 0.05 에 도달할 때까지 아민가가 0.51 meq /g인 다우 코닝(등록상표) Q2-8175 유체를 74°C 에서 에탄올 용매에서 11.36 g의 글루코노락톤과 반응시켜서 중합체/에탄올 반응 혼합물을 만들어서 제조하였다. 그 후 에탄올 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하고, 동적 점도를 ARES 유량계에서 체크하였다.

[0119] 실시예-2a: (아미노에틸아미노아이소부틸의 2차 아민을 DGE와 반응시킴)

[0120] 제1 단계는 실시예 1a에서와 동일하였다. 그러나, 제2 단계에서, AGE를 사용하는 대신, 5.28 g의 도데실글리시딜에테르(DGE)를 246 g의 반응 혼합물 (대략 50%의 농도)에 첨가하였다. 2차 아민 대 DGE의 몰비는 1.0:0.5였다. 반응을 75°C 에서 8시간 동안 계속하였다. H-NMR을 이용하여 반응의 완료를 확인하였다. 그 후 에탄올 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하고, 동적 점도를 ARES 유량계에서 체크하였다.

[0121] 실시예-2b: (아미노에틸아미노아이소부틸의 2차 아민을 DGE와 반응시킴)

[0122] DP가 350이고 2개의 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸 작용체를 함유하는 트라이메틸실록시-종결 폴리다이메틸실록산 (300 g)을 74°C 에서 6시간 동안 200 g의 에탄올 용매에서 글루코노락톤 (4.14 g)과 반응시켰다. 반응 후 중합체 내의 아민 함량은 0.155 meq/g로부터 0.074 meq/g로 감소하였다. H-NMR에 의하면 아미드 연결체를 통한 글루코노락톤에 의한 1차 아민의 소비가 확인되었다. 제2 단계에서, 3.31 g의 DGE를 246 g의 반응 혼합물 (60.3%의 농도)에 첨가하였으며 74°C 에서 8시간 동안 반응시켰다. 2차 아민은 에폭시 고리의 개환에 의해 DGE와 반응하였다. 에탄올 용매를 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하였다.

[0123] 실시예-3a: (아미노에틸아미노아이소부틸의 2차 아민을 ACL과 반응시킴)

[0124] 먼저, 300 g의 다우 코닝(등록상표) Q2-8175 유체를 14.0 g의 글루코노락톤과 반응시켰다. 아민가가 0.51 meq /g로부터 0.25 ± 0.05 로 감소될 때까지 반응을 74°C 에서 60% 농도에서 에탄올 용매에서 수행하여 반응 혼합물을 형성하였다. 제2 단계에서, 3.80 g의 알릴 클로라이드(ACL)를 313 g의 반응 혼합물 (대략 60%의 농도)에 첨가하였다. 2차 아민 대 ACL의 몰비는 1.0:1.0이었다. 반응을 55°C 에서 2시간 동안, 그리고 74°C 에서 9시간 동안 계속하였다. H-NMR을 이용하여 반응의 완료를 확인하였다. 그 후 에탄올 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하고, 동적 점도를 ARES 유량계에서 체크하였다.

[0125] 실시예-3b: (아미노에틸아미노아이소부틸의 2차 아민을 ACL과 반응시킴)

[0126] 첫 번째로, DP가 375이고 4개의 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸 작용체를 함유하는 트라이메틸실록시-종결, 2차 아민 작용성 폴리다이메틸실록산 300 g을 1리터 플라스크에서 74°C 에서 200 g의 에탄올 용매에서 7.35 g의 글루코노락톤과 반응시켰다. 반응은 H-NMR로부터 명백한 바와 같이 3시간 후에 완료되었다. 두 번째로, 270 g의 반응 혼합물을 별도의 플라스크에 충전시키고, 55°C 에서 2시간 동안 그리고 74°C 에서 13시간 동안 3.14 g의 알릴클로라이드와 반응시켰다. H NMR에 의하면 2차 아민의 완전한 반응이 나타났다. 에탄올 용매를 진공 하에 생성물로부터 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하고, 실온 리올로지를 시험하였다.

[0127] 실시예-4a: (아미노에틸아미노아이소부틸의 2차 아민을 AA와 반응시킴)

[0128] 다우 코닝(등록상표) Q2-8175 유체 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코포레이션), 아민가가 0.51 meq /g이고 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸기 (대략 2.3 몰%)를 갖는 0.00015 내지 $0.0004 \text{ m}^2/\text{s}$ (150 내지 400 cst)의 폴리다이메틸실록산을 하기 조건 하에서 글루코노락톤과 반응시켰다. 먼저, 반응 혼합물은 250 g의 다우 코닝(등록상표) Q2-8175 유체를 11.36 g의 글루코노락톤과 반응시킴으로써 제조하였다. 중합체에서의 아민가가 0.25 ± 0.05 에 도달할 때까지 반응을 에탄올 용매에서 74°C 에서 수행하였다. 제2 단계에서, 3.5 g의 아세트 엔하이드라이드를 238 g의 반응 혼합물 (대략 50%의 농도)에 첨가하였다. 2차 아민 대 AA의 몰비는 1.0:1.0이었다. 반응을 75°C 에서 5.5시간 동안 계속하였다. H-NMR을 이용하여 반응의 완료를 확인하였다. 그 후 에탄올 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하고, 동적 점도를 ARES 유량계에서 체크

하였다.

[0129] 실시예-4b: (아미노에틸아미노아미소부틸의 2차 아민을 AA와 반응시킴)

[0130] DP가 350이고 2개의 펜던트 아미노에틸아미노아미소부틸 작용체를 함유하는 트라이메틸실록시-종결, 2차 아민 작용성 폴리다이메틸실록산 (300 g)을 74℃에서 6시간 동안 200 g의 에탄올 용매에서 글루코노락톤 (4.14 g)과 반응시켜 반응 혼합물을 형성하였다. 반응 후 폴리오르가노실록산 내의 아민 함량은 0.155 meq/g로부터 0.074 meq/g로 감소하였다. H-NMR에 의하면 아미드 연결체를 통한 글루코노락톤에 의한 1차 아민의 소비가 확인되었다. 제2 단계에서, 1.12 g의 아세트 엔하이드라이드(AA)를 242 g의 반응 혼합물 (60.3 %의 농도)에 첨가하였으며, 74℃에서 9시간 동안 반응시켰다. 폴리오르가노실록산의 2차 아민을 AA와 반응시키고, 부산물로서 아세트산을 형성하였다. 에탄올 용매 및 아세트산을 1 mm/Hg 진공에서 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하였다.

[0131] 실시예-5a: (아미노에틸아미노프로필의 2차 아민을 DCL과 반응시킴)

[0132] DP가 350이고 2개의 말단 아미노에틸아미노프로필 작용체를 함유하는 트라이메틸실록시-종결, 2차 아민 작용성 폴리다이메틸실록산 (400 g)을 74℃에서 7시간 동안 100 g의 에탄올 용매에서 글루코노락톤 (4.96 g)과 반응시켰다. 반응 후 폴리오르가노실록산 내의 아민 함량은 0.138 meq/g로부터 0.078 meq/g로 감소하였다. H-NMR에 의하면 아미드 연결체를 통한 글루코노락톤에 의한 폴리오르가노실록산의 1차 아민의 소비가 확인되었다. 제2 단계에서, 1.80 g의 1-클로로데칸(DCL)을 170.5 g의 반응 혼합물 (61.8%의 농도)에 첨가하였으며 74℃에서 9시간 동안 반응시켰다. 폴리오르가노실록산의 2차 아민은 데실 클로라이드와의 반응이 어려웠으며, 반응은 완료까지 가지 못하였다 (20% 반응함). 에탄올 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 중합체를 NMR로 특성화하였다.

[0133] 실시예-6a: (N-메틸글루카민과의 에폭시실록산의 반응)

[0134] DP가 100이고 2개의 말단 수소 결합 규소 원자를 함유하는 폴리다이메틸하이드로젠실록산 (200 g)을 0.10 g의 Pt IV/IPA 촉매 용액 (5 ppm의 Pt)의 존재 하에 4.95 g의 알릴글리시딜에테르(AGE)와 반응시켰다. SiH 피크가 FTIR 스펙트럼에서 전혀 관찰되지 않는 것으로 나타내어지는 바와 같이, 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산을 형성하는 하이드로실릴화 반응은 100 내지 120℃에서 3시간 후에 완료되었다. 그 후, 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산 (100 g)을 75℃에서 100 g의 에탄올에서 4.2 g의 N-메틸글루카민과 반응시켰다. 반응은 대략 11시간 후에 완료되었다. 에탄올 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하였다.

[0135] 실시예-6b: (N-메틸글루카민과의 에폭시실록산의 반응)

[0136] 2개의 말단 수소 결합 규소 원자를 함유하는 폴리다이메틸하이드로젠실록산 (200 g)을 0.10 g의 Pt IV/IPA 촉매 용액 (5 ppm의 Pt)의 존재 하에 108 g의 톨루엔에서 1.60 g의 알릴글리시딜에테르(AGE)와 반응시켰다. SiH 피크가 FTIR 스펙트럼에서 전혀 관찰되지 않는 것으로 나타내어지는 바와 같이, 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산을 형성하는 하이드로실릴화 반응은 85 내지 95℃에서 5.5시간 후에 완료되었다. 그 후, 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산 (201.5 g)을 74℃에서 에탄올/IPA (중량 기준으로 1:1)의 용매 혼합물 201.5 g에서 2.7 g의 N-메틸글루카민과 반응시켰다. 반응은 대략 11시간 후에 완료되었다. 에탄올 및 IPA 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하였다.

[0137] 실시예-6c: (N-메틸글루카민과의 에폭시실록산의 반응)

[0138] 1.87개의 펜던트 SiH 기를 함유하는 트라이메틸실록시-종결 폴리다이메틸하이드로젠실록산 (200 g)을 0.12 g의 Pt IV/IPA 촉매 용액 (5 ppm의 Pt)의 존재 하에 1.94 g의 알릴글리시딜에테르(AGE)와 반응시켰다. SiH 피크가 FTIR 스펙트럼에서 전혀 관찰되지 않는 것으로 나타내어지는 바와 같이, 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산을 형성하는 하이드로실릴화 반응은 90 내지 100℃에서 3.5시간 후에 완료되었다. 그 후, 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산 (160 g)을 74℃에서 에탄올/IPA (중량 기준으로 1:1) 용매 160 g에서 2.68 g의 N-메틸글루카민과 반응시켰다. 반응은 대략 8시간 후에 완료되었다. 에탄올 및 IPA 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하였다.

[0139] 실시예-6d: (N-메틸글루카민과의 에폭시실록산의 반응)

[0140] 4개의 펜던트 SiH 기를 함유하는 트라이메틸실록시-종결 폴리다이메틸하이드로젠실록산 (160 g)을 0.12 g의 Pt IV/IPA 촉매 용액 (5 ppm의 Pt)의 존재 하에 100 g의 톨루엔에서 1.94 g의 AGE와 반응시켰다. SiH 피크가 FTIR 스펙트럼에서 전혀 관찰되지 않는 것으로 나타내어지는 바와 같이, 하이드로실릴화 반응은 85 내지 100℃

에서 4.5시간 후에 완료되었다. 그 후, 생성된 에폭시 작용성 폴리오르가노실록산 (140 g)을 74℃에서 에탄올/IPA (중량 기준으로 1:1) 용매 220 g에서 2.9 g의 N-메틸글루카민과 반응시켰다. 반응은 대략 9시간 후에 완료되었다. 에탄올 및 IPA 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하였다.

[0141] 실시예-7: (아미노프로필 작용성 실록산 기재의 당 실록산 공중합체)

[0142] 아미노프로필 작용성 폴리오르가노실록산은 분자 내에 단지 1차 아민을 가지며, 따라서 글루코노락톤과의 반응은 보호를 위한 어떠한 미반응 아민도 남기지 않는다. 이들 공중합체는 유화되고 50℃에서 열 에이징될 때 가수분해 안정성이었다. 하기 실시예는 아미노프로필 작용성 실록산의 합성을 예시한다.

[0143] 실시예-7a: (아미노프로필 작용성 실록산 기재의 당 실록산 공중합체)

[0144] DP가 350이고 2개의 펜던트 아미노프로필 작용체를 함유하는 트라이메틸실록시-종결, 아민 작용성 폴리다이메틸실록산 (300 g)을 74℃에서 8.5시간 동안 203 g의 에탄올 용매에서 글루코노락톤 4.06 g과 반응시켰다. 반응 후 폴리오르가노실록산 내의 아민 함량은 0.003 meq/g였다. H-NMR에 의하면 아미드 연결체를 통한 글루코노락톤에 의한 아민 작용성 폴리오르가노실록산의 모든 1차 아민의 소비가 확인되었다. 그 후 에탄올 용매를 진공 하에 제거하였다. 생성된 공중합체를 NMR로 특성화하였다.

[0145] 실시예-7b: (아미노프로필 작용성 실록산 기재의 당 실록산 공중합체)

[0146] DP가 350이고 4개의 펜던트 아미노프로필 작용체를 함유하는 트라이메틸실록시-종결, 아민 작용성 폴리다이메틸실록산 (250 g)을 74℃에서 10시간 동안 250 g의 에탄올 용매에서 글루코노락톤 6.72 g과 반응시켰다. 반응 후 폴리오르가노실록산 내의 아민 함량은 0.151 meq/g로부터 0.014 meq/g로 감소하였다. H-NMR에 의하면 아미드 연결체를 통한 글루코노락톤에 의한 폴리오르가노실록산의 모든 1차 아민의 소비가 확인되었다. 그 후 에탄올 용매를 진공 하에 제거하였다. 공중합체를 NMR로 확인하였다.

[0147] 실시예 8

[0148] 아미노에틸아미노프로필 작용기를 갖는 폴리다이오르가노실록산을 987.87 g의 선형 실란을 작용성 폴리다이메틸실록산 유체 및 15.56 g(76.1 mmole)의 메틸아미노에틸아미노프로필다이메틸에톡시실란의 혼합에 의해 제조하였다. 이 혼합물에 4.0 g(27.7 mmole)의 옥탄산을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 95° ±5℃에서 4시간 동안 가열하였다. 그 후, 상기 혼합물은 120° ±5℃/ 3.3 kPa(25 mmHg)로의 가열 및 3시간 동안의 이들 조건의 유지에 의해 휘발성 물질을 제거하였다. ¹H, ¹³C 및 ²⁹Si NMR로 특성화하였더니 원하는 반응이 일어났음이 나타났다.

[0149] 텔레켈릭(telechelic) 아미노에틸아미노프로필 작용성 폴리다이메틸실록산 및 글루코노락톤 (0.07 meg의 아민/g의 중합체)의 반응에 의해 제조한 폴리다이오르가노실록산 303.74 g과 에탄올 200 g의 혼합물에 1.8 g(.024 mole)의 글리시들을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 75° ±5℃에서 4시간 동안 가열하였다. 이 시점에서, H-NMR에 의하면 반응이 완료되었음이 나타났다. 대부분의 에탄올을 회전식 증발기에서 50° ±5℃ 및 < 4.7 kPa(35 mmHg)로의 가열에 의해 제거하였다. 조악한 생성물을 고 진공 라인에 하룻밤 두어서 나머지의 에탄올을 제거하였다. ¹H, ¹³C 및 ²⁹Si NMR과 아민 적정에 의해 특성화하였더니 원하는 반응이 일어나 공중합체가 형성되었음이 나타났다.

[0150] 실시예 9

[0151] 다우 코닝(등록상표) Q2-8175 유체 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코퍼레이션), 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸기 (대략 2.3 몰%)를 갖는 0.00015 내지 0.0004 m²/s(150 내지 400 cst)의 트라이메틸실록시-종결된 폴리다이메틸실록산을 글루코노락톤과 반응시킴으로써 중합체를 실시예 1a에서와 같이 제조하였다.

[0152] 79.24 g의 에탄올 중 120.76 g의 중합체 (0.250 meg의 아민/g의 중합체)의 혼합물에 2.24 g (30.0 mmole)의 글리시들을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 75° ±5℃에서 4시간 동안 가열하였다. 이 시점에서, ¹H-NMR에 의하면 반응이 완료되었음이 나타났다. 대부분의 에탄올을 회전식 증발기에서 50° ±5℃ 및 < 4.7 kPa(35 mmHg)로의 가열에 의해 제거하였다. 조악한 생성물을 고 진공 라인에 하룻밤 두어서 나머지의 에탄올을 제거하였다. ¹H, ¹³C 및 ²⁹Si NMR과 아민 적정에 의해 특성화하였더니 원하는 반응이 일어나 공중합체가 형성되었음이 나타났다.

[0153] 실시예 10

[0154] 981.7 g의 선형 실란을 작용성 폴리다이메틸실록산 유체의 혼합물에 11.1 g (68.8 mmole)의 헥사메틸다이실라잔

및 0.05 g의 트라이플루오로아세트산을 첨가하였다. 상기 혼합물을 가열하고 $60^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 1.5시간 동안 유지하였다. 다음, 8.37 g (38.1 mmole)의 아미노에틸아미노아이소부틸메틸다이메톡시실란을 2.0 g의 옥탄산과 함께 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 $95^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 가열하였다. 그 후, 상기 혼합물은 $120^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ / 3.3 kPa (25 mmHg)로의 가열 및 3시간 동안의 이들 조건의 유지에 의해 휘발성 물질을 제거하였다. ^1H , ^{13}C 및 ^{29}Si NMR에 의해 특성화하였더니 원하는 반응이 일어나 2개의 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸기를 갖는 폴리오르가노실록산이 형성되었음이 나타났다.

[0155] 2개의 펜던트 아미노에틸아미노아이소부틸기를 갖는 폴리오르가노실록산 (상기에서 제조함) (0.145 meq의 아민/g의 중합체) 100.01 g과 에탄올 200.10 g의 혼합물에 1.29 g (7.0 mmole)의 글루코노락톤을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 가열하였다. 아민 적정에 의하면 아민의 절반이 반응하였음이 나타났다. 다음, 0.54 g (7.3 mmole)의 글리시돌을 첨가하고, 이 혼합물을 교반하면서 $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 가열하였다. 이 시점에서, ^1H -NMR에 의하면 반응이 완료되었음이 나타났다. 대부분의 에탄올을 회전식 증발기에서 $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 및 < 4.7 kPa (35 mmHg)로의 가열에 의해 제거하였다. 조악한 생성물을 고 진공 라인에 하룻밤 두어서 나머지의 에탄올을 제거하였다. ^1H , ^{13}C 및 ^{29}Si NMR과 아민 적정에 의해 특성화하였더니 원하는 반응이 일어나 공중합체가 형성되었음이 나타났다.

[0156] 실시예 11

[0157] 아미노에틸아미노프로필 작용기를 갖는 폴리다이오르가노실록산을 987.87 g의 선형 실란을 작용성 폴리다이메틸실록산 유체 및 15.56 g (76.1 mmole)의 메틸아미노에틸아미노프로필다이메틸에톡시실란의 혼합에 의해 제조하였다. 이 혼합물에 4.0 g (27.7 mmole)의 옥탄산을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 $95^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 가열하였다. 그 후, 상기 혼합물은 $120^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ / 3.3 kPa (25 mmHg)로의 가열 및 3시간 동안의 이들 조건의 유지에 의해 휘발성 물질을 제거하였다. ^1H , ^{13}C 및 ^{29}Si NMR에 의해 특성화하였더니 원하는 반응이 일어나 텔레켈릭 아미노에틸아미노프로필 작용성 폴리오르가노실록산이 형성되었음이 나타났다.

[0158] 상기에서 제조한 텔레켈릭 아미노에틸아미노프로필 작용성 폴리오르가노실록산 (0.14 meq의 아민/g의 중합체) 150 g 및 에탄올 150 g의 혼합물에 2.23 g (30.1 mmole)의 글리시돌을 첨가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 $75^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 가열하였다. 이 시점에서, ^1H -NMR에 의하면 반응이 완료되었음이 나타났다. 대부분의 에탄올을 회전식 증발기에서 $50^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 및 < 4.7 kPa (35 mmHg)로의 가열에 의해 제거하였다. 조악한 생성물을 고 진공 라인에 하룻밤 두어서 나머지의 에탄올을 제거하였다. ^1H , ^{13}C 및 ^{29}Si NMR과 아민 적정에 의해 특성화하였더니 원하는 반응이 일어나 공중합체가 형성되었음이 나타났다.

[0159] 실시예-12: (아미노프로필 작용성 실록산 기재의 당 실록산 공중합체)

[0160] DP가 350이고 말단 당 성분을 갖는 당 실록산은 제1 단계에서 말단 아미노에틸아미노프로필기를 갖는 폴리오르가노실록산을 글루코노락톤과 반응시킴으로써 제조하였다. 에탄올 용매를 이용하여 반응을 용이하게 하였다. 일단 모든 1차 아민을 글루코노락톤과의 반응에 의해 아미드로 전환시켰으면, 캡핑제 (예를 들어, AGE, DGE 또는 AA)를 제2 단계에서 남아있는 2차 아민과 반응시켰다.

[0161] 예-12a (비교예):

[0162] 2개의 말단 아미노에틸아미노프로필기를 가지며 DP가 350인, 0.140 meq의 아민/g를 함유하는 폴리오르가노실록산 (300 g)을 글루코노락톤 (3.74 g)과 반응시켰다. 폴리오르가노실록산 중 아민 함량은 0.067 meq/g로 감소하였다. 에탄올을 진공 하에 반응 혼합물로부터 제거하고, 점성 생성물을 얻었다. ^1H -NMR에 의해 1차 아민과 글루코노락톤의 완전한 반응을 확인하였다. 생성물을 50°C 에서 3주 동안 열 에이징하고, ARES 유량계를 이용한 점도 측정 및 ^1H -NMR로 특성화하였다. 결과가 표 1에 있다.

[0163] 실시예-12b

[0164] 0.040 meq의 아민/g를 함유하는 실시예 12a로부터의 반응 혼합물 (229 g)을 74°C 에서 8시간 동안 알릴글리시딜 에테르와 반응시켰다. ^1H -NMR에 의하면 2차 아민과 AGE의 에폭시기의 완전한 반응이 나타났다. 그 후, 에탄올 용매를 진공 하에 제거하고, 점성 공중합체를 얻었다. 공중합체를 50°C 에서 3주 동안 열 에이징하고, 특성화하였다. 공중합체 점도를 ARES 유량계에서 체크하였다. 결과가 표 1에 있다.

[0165] 실시예-12c

[0166] 0.040 meq의 아민/g를 함유하는 실시예 12a로부터의 반응 혼합물 (262 g)을 74°C 에서 8시간 동안 도데실글리시딜 에테르와 반응시켰다. ^1H -NMR에 의하면 2차 아민과 DGE의 에폭시기의 완전한 반응이 나타났다. 그 후, 에탄

을 용매를 진공 하에 제거하고, 점성 공중합체를 얻었다. 공중합체를 50℃에서 3주 동안 열 에이징하고, 특성화하였다. 공중합체 점도를 ARES 유량계에서 체크하였다. 결과가 하기 표 1에 있다.

[0167] 실시예-12d

[0168] 반응 혼합물을 실시예 12a에서와 같이 제조하였다. 반응 혼합물은 0.045 meq의 아민/g를 함유하였으며, 이 반응 혼합물 (240 g)을 74℃에서 8시간 동안 아세트 연하이드라이드와 반응시켰다. H-NMR에 의하면 2차 아민과 연하이드라이드 작용체의 완전한 반응이 나타났다. 그 후, 에탄올 용매를 진공 하에 제거하고, 점성 공중합체를 얻었다. 공중합체를 50℃에서 3주 동안 열 에이징하고, 특성화하였다. 공중합체 점도를 유량계에서 체크하였다.

[0169] 실시예 13

[0170] 150 g의 폴리오르가노실록산 (DP가 350이고 말단 SiH기를 가짐) 및 150 g의 2-프로판올(IPA)의 혼합물에 0.3 g의 아세트산나트륨 및 2.13 g(11.5 mmole)의 알릴 자일리톨을 첨가하였다. 상기 혼합물을 교반하면서 60° ± 5℃로 가열하였으며 이때 IPA (7 ppm의 Pt) 중 클로로플라탄산(CPA)의 1 중량% 용액 0.454 g을 첨가하였다. 그 후 이 혼합물을 교반하면서 75° ± 5℃에서 7시간 동안 가열하였다. FTIR에 의한 반응물의 분석에 의하면, > 95%의 SiH가 소비되었음이 나타났다. 대부분의 IPA를 회전식 증발기에서 60° ± 5℃ 및 < 4.7 kPa(35 mmHg)로의 가열에 의해 제거하였다. 조악한 생성물을 고 진공 라인에 하룻밤 두어서 나머지의 IPA를 제거하였다. ¹H, ¹³C 및 ²⁹Si NMR에 의해 특성화하였더니 원하는 반응이 일어나 공중합체가 형성되었음이 나타났다.

[0171] 실시예 14 - 중합체 유화, 스피드 믹서

[0172] 상기 실시예로부터의 공중합체 (47.5 g)를 사슬 컴퍼니로부터의 아이소폴 12 (2-부틸옥탄올) (2.5 g)와 블렌딩하고, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 테르기톨 15-s-3 (이는 11 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 2차 에톡실화 (~3) 알코올임)(1.0 g)과 추가로 블렌딩하였으며, 이는 최대 100의 컵에서 3500 rpm의 속도, 15초를 이용한 하우스차일드 엔지니어링 스피드 믹서(모델 번호: DAC 150 FZ)를 통한 것이었다. 또한 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 테르기톨 15-s-40 (11 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 2차 에톡실화 (~40) 알코올, 물 중 70%의 활성물) (5.5 g) 및 탈이온수 (4.5 g)를 첨가하고, 스피드 믹서에 의해 제공되는 고수준의 혼합 전단을 즉시 가하였다. 전형적으로, 3500 rpm에서의 25초간의 혼합의 4회 사이클 각각에 이어서 믹서 컵의 긁어냄이 상기 혼합물의 수중유 구성 에멀전으로의 완전한 전이에 필요하였다. 탈이온수의 후속적인 증분식 첨가 (총 39.0 g)를 스피드 믹서를 사용하여 또한 완료하였다. 수상 내로의 방부제들의 후 첨가를 행하였으며, 이는 클래린트로부터의 페녹세톨 - 로우 페놀 (페녹시에탄올) (0.9 g) 및 롬 앤드 하스로부터의 네올론 950 (메틸 아이소티아졸리논, 물 중 9.5%) (0.079 g)으로 이루어졌다. 모든 혼합을 대기압 및 실온에서 완료하였으며, 이때 반전 단계 동안에 대략 40℃로의 약간의 열 발생이 있었다. 생성된 생성물은 맬번 입자 크기 분석기(모델 번호: MS-S)로 측정할 때 부피 평균 입자 직경이 300.0 nm인 단일 모드 입자 크기 분포를 갖는 수중유 에멀전이 있었다. 공중합체들을 시험하였으며, 결과는 표 1에 있다. 이 생성물은 2 g의 에멀전을 105℃에서 2시간 동안 처리할 때 비휘발성 내용물(NVC)이 55 중량%였다.

[0173] 실시예 15 - 중합체 유화, 체인지 캔 믹서

[0174] 상기 실시예에서 제조한 당 실록산 공중합체의 몇몇 변이체들 중 하나 (2042.5 g)를 사슬 컴퍼니로부터의 아이소폴 12(2-부틸옥탄올)(107.5 g)와 블렌딩하고, 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 테르기톨 15-s-3 (C11 - C15 2차 에톡실화 (~3) 알코올)(42.8 g)와 추가로 블렌딩하였으며, 이는 스크래퍼 블레이드에서의 40 rpm의 속도, 3분을 이용한, 일반적으로 삼중 샤프트 디자인으로 불리우는 앵커 스타일 스크래퍼 블레이드 및 2개의 분산 블레이드를 갖춘 로스 체인지 캔 믹서(모델 번호: VMC-1)를 통한 것이었다. 또한 다우 케미칼 컴퍼니로부터의 테르기톨 15-s-40 (C11 - C15 2차 에톡실화 (~40) 알코올, 물 중 70%의 활성물) (236.8 g) 및 탈이온수 (100.9 g)를 첨가하고, 로스 믹서에 의해 제공되는 고수준의 혼합 전단을 즉시 가하였다. 전형적으로, 분산 블레이드에서의 4000 rpm 및 스크래퍼 블레이드에서의 40 rpm에서의 3분간의 혼합의 2회 사이클 각각에 이어서 상기 블레이드들 및 포트 둘 모두의 스페툴라를 이용한 믹서 긁어냄이 상기 혼합물의 수중유 구성 에멀전으로의 완전한 전이에 필요하였다. 탈이온수의 후속적인 증분식 첨가 (총 1727 g)를 로스 믹서를 사용하여 또한 완료하였다. 수상 내로의 방부제들의 후 첨가를 행하였으며, 이는 클래린트로부터의 페녹세톨 - 로우 페놀 (페녹시에탄올) (38.7 g) 및 롬 앤드 하스로부터의 네올론 950 (메틸아이소티아졸리논, 물 중 9.5%) (3.4 g)으로 이루어졌다. 모든 혼합을 67.7 kPa(20 inHg)의 수준에서 진공 하에서 완료하여 거품 발생을 최소화하였다. 자연적인 열이 반전 단계 동안 발생하였으며, 믹서 포트 재킷에서의 냉각을 이용하여 온도를 40℃ 미만으로 유지하였다. 생성된

생성물은 밸브 입자 크기 분석기(모델 번호: MS-S)로 측정할 때 부피 평균 입자 직경이 300.0 nm인 단일 모드 입자 크기 분포를 갖는 그리고 2 g의 에멀전을 105℃로 2시간 동안 처리할 때 비휘발성 내용물(NVC)이 대략 55%인 수중유 에멀전이었다.

[0175] 실시예 16 - 내부 상 추출

[0176] 실시예 14에서 제조한 수중유 에멀전의 내부 상은 10 g의 에멀전을 원심분리 튜브에 첨가하고 이어서 30 내지 40 g의 아세톤을 첨가함으로써 추출하였다. 상기 혼합물을 수동으로 또는 다른 방법으로 블렌딩하여 아세톤을 분산시켰다. 튜브들을 G-힘을 3600 (8000 rpm에서 5 cm, 아큐스핀(accuspin) 모델 번호 400)으로 하여 원심분리기 내에 넣었다. 일반적으로 상부에 있는 비중합체 층을 튜브로부터 가만히 따라냈다. 아세톤/물/계면활성제/아이소플/방부제 혼합물을 추가의 분석을 위하여 별도의 컨테이너 내로 수집하였다. 아세톤, 혼합 및 원심분리의 2회 또는 3회의 사이클이 에멀전으로부터의 미량의 물, 계면활성제, 아이소플 및 방부제를 제외한 모든 것의 제거에 필요하였는데, 이는 투명 중합체 층의 출현에 의해 시각적으로 명백하였다. 그 후, 이 투명 중합체 층을 적합한 알루미늄 건조 팬 내에 붓고, 하룻밤 건조를 위하여 화학적 폼 후드(chemical fume hood) 내에 넣었다. 에멀전을 생성한지 수일 내에 추출 절차를 완료하였으며, 이외에도 에멀전을 실온 또는 50℃ 중 어느 하나에서 약간의 시간 동안 보관한 후에 (전형적으로 50℃에서 7일간) 추출 절차를 완료하였다.

[0177] 실시예 17 - 내부 상의 유동학적 측정

[0178] 주로 공중합체를 함유하는 건조 에멀전 추출물을 겹을 1 mm로 하여 40 mm 평행 플레이트들을 이용하여 레오메트릭 사이언티픽(Rheometric Scientific) 유량계 (모델 번호 ARES)를 사용하여 동적 점도에 대하여 조사하였다. 0.05 Hz 내지 80 Hz의 범위의 동적 진동수 스위프를 10% 변형율로 행하였다. 원래의 스캔을 열 및 실온 에이징 추출물과 비교하여 도시함으로써 분석을 행하였다. 시험한 샘플들에 대한 결과가 하기 표 1에 있다.

[0179] 실시예 18: NMR 특성화

[0180] 시험한 각각의 공중합체에 있어서, 0.2 g의 샘플을 작은 바이알 내로 칭량하여 넣고, CD3OD (알드리치(Aldrich)) 0.175 g 및 0.03% 톨루엔을 함유하는 CDC13 2.5 내지 2.7 g를 샘플을 함유하는 바이알에 첨가하고, 혼합가능해질 때까지 혼합하였다. 바리안 머큐리(Varian Mercury) 300 MHz 분광계를 사용하여 양성자 NMR 스펙트럼을 생성하였다. 특징적인 샘플 피크들과 톨루엔 내부 표준물 둘 모두의 피크 적분에 의해 작용기 농도들을 얻었다. 카르보닐에 인접한 탄소 상의 알도아미드 양성자를 이용하여 내부 표준물의 사용에 의해 알도아미드 농도를 결정하였다. 50℃에서 4주 동안 에이징 후 알도아미드 농도를 초기 농도와 비교하여 농도 변화를 결정하였다. 결과가 표 1에 있다.

[0181] 실시예 19: 습식 빗질 시험

[0182] 상기에 기재한 소정의 공중합체들의 샘플들을 헤어 컨디셔닝 조성물로 조제하였다. 습식 빗질 시험을 이용하여 공중합체들의 컨디셔닝 효과를 스크리닝하였다. 인장 시험기를 사용할 때, 빗을 습윤 머릿단을 통하여 이동시키는 동안의 마찰력을 측정하여 빗질의 용이함을 나타냈다. 빗질할 때의 힘의 감소를 모발의 컨디셔닝과 상관시켰다. 사용한 인장 시험기는 인스트론(Instron) 모델 4644였으며, 각각의 머릿단은 비견되는 규정된 중량, 폭, 길이 및 유형의 것이었고; 빗은 규정된 이격치 및 재료를 갖는 것이었다. 머릿단을 세척하고, 조절된 온도에서 상기 조성물들로 린스하였다. 빗질할 때의 힘의 측정은 일정한 온도 및 습도의 기후 조절된실에서 실시하였다. 모발 샘플들에서의 습식 빗질 시험의 결과가 하기 표 1에 있다.

표 1

실시예	실시예 19 습식 빋질 6 내지 8 주 50℃	실시예 17 50℃, 4 주에서의 리올로지 추세선 유지율 (%) (추출된 예멸전)	실시예 18 H NMR 50℃에서 4 주간 에이징함 유지율 (%) (추출된 예멸전)	실시예 17 초기 내부 상 점도 (Pa s)	멜번 S 입자 크기 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 비교예	0.532	0.5	8	310	0.343
7a	0.653	80	79	44	0.361
1b	0.150			97	0.318
1c 비교예	0.208			595	0.268

[0183]