

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 77/46

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95102266.0

[45]授权公告日 2000年9月13日

[11]授权公告号 CN 1056389C

[22]申请日 1995.3.3 [24]颁证日 2000.7.28

[21]申请号 95102266.0

[30]优先权

[32]1994.3.4 [33]DE [31]P4407189.2

[73]专利权人 戈尔德施米特股份公司

地址 联邦德国埃森

[72]发明人 格奥尔格·布尔克哈特

罗尔夫-迪特尔·朗根哈根

安德烈亚斯·魏埃尔

福尔克尔·策默尔

[56]参考文献

EP275563 1988.7.27 C08G77/46

US5104998 1992.4.14 C08G77/46

US5159096 1992.10.27 C08G77/46

审查员 高胜华

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 林晓红

权利要求书 6 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物及其应用

[57]摘要

本发明涉及聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,该聚硅氧烷带有:

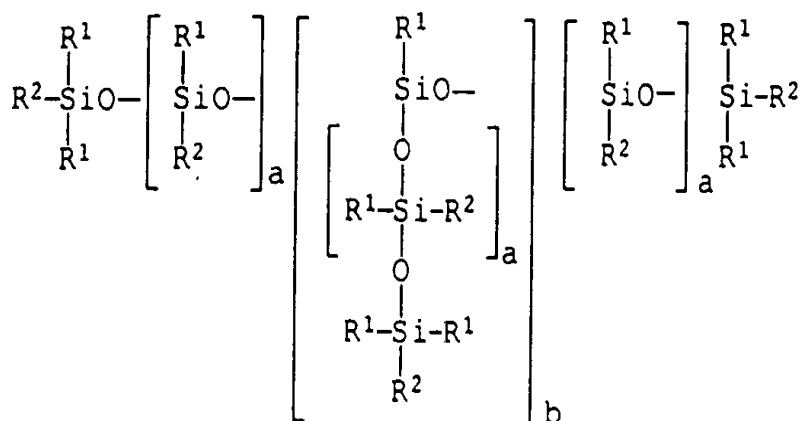
(1)至少两个聚醚基团 A 和 B;其中聚氧化烯基 A 具有 600—5500 的平均分子量,它由 20—100 重%的氧化乙烯单元和 80—0% (重量)的氧化丙烯单元组成;聚氧化烯基 B 具有 700—5000 的平均分子量,它由 0—(20% (重量)的氧化乙烯单元和 100—80% (重量)的氧化丙烯单元组成;

(2)连接在硅原子上、具有 6—30 个碳原子的烃基。本发明还涉及这些聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物的合成,及其作为发用化妆品,尤其是洗发香波的添加剂,以改善头发手感和易梳理性的应用。

ISSN 1000-8427-4

# 权 利 要 求 书

1、一种聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物，其通式为：



其中：

$\text{R}^1$  为具有1 - 4 个碳原子的烷基，或为苯基，条件是至少90%的 $\text{R}^1$  基团是甲基，

$\text{R}^2$  为：

- (1) 和 $\text{R}^1$  基团相同的基团，或者
- (2) 由具一个烯双键的烃在硅氧烷的Si-H基团上经加成反应所得、具有6 - 30 个碳原子的基团，或者

(3)  $-\text{M}-\text{R}^3$  基团，式中

$\text{M}$ 是通式为 $-\text{R}^4 \cdot \text{x} \cdot \text{O}-$ 的二价基团，其中 $\text{R}^4$  是二价亚烷基，它是直链或是支链的， $\text{x}$  的值为0 或1，

$\text{R}^3$  是聚醚基团的混合物，它至少含有一种

- (1) 平均分子量为600 - 5500 的聚氧化烯

基团A，它由20-100%（重量）的氧化乙烯单元和80-0%（重量）的氧化丙烯单元组成，

和一种

(2) 平均分子量为700-5000的聚氧化烯基团B，它由0-20%（重量）的氧化乙烯单元和100-80%（重量）的氧化丙烯单元，

其中各有至多20%（重量）的氧化丙烯单元可以被氧化丁烯单元取代，而且聚氧化烯基团A与聚氧化烯基团B的摩尔比为1:4到4:1；

条件是：

(I) 具有含义(2)的 $R^2$ 基团的数目至少等于1，且至多等于硅原子数的30%，

(II) 平均在嵌段共聚物中至少有两个 $R^3$ 基团，

b的数值为0-10，

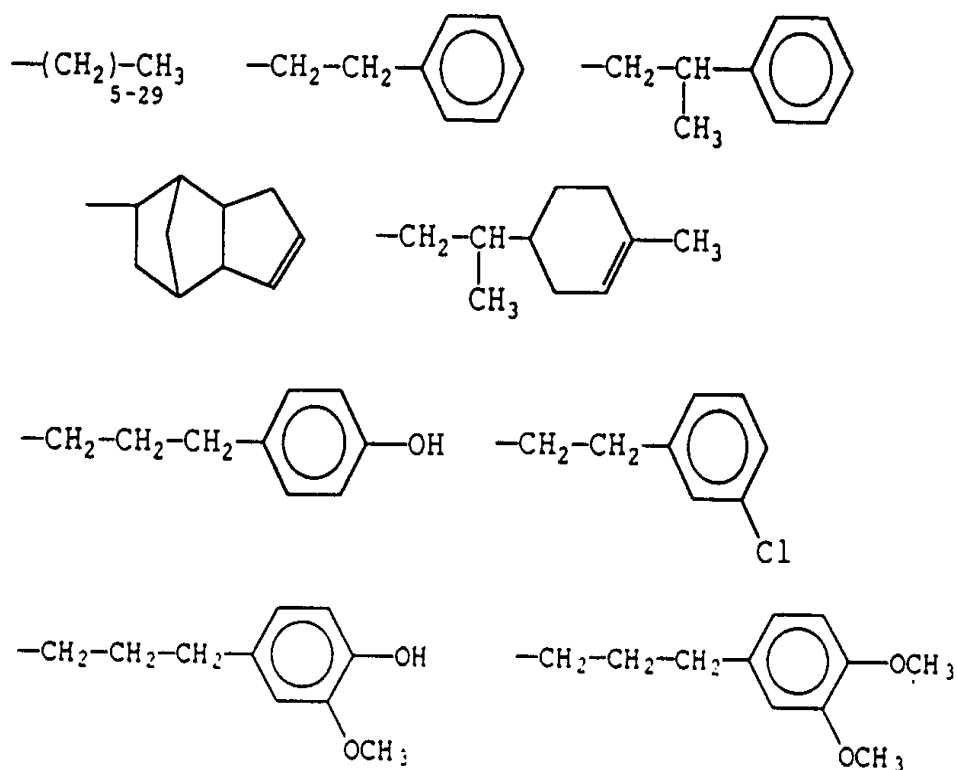
a的数值为：当b=0时，a=10-100，或者

当 $0 < b \leq 4$ 时，a=3-70，或者

者

当 $b > 4$ 时，a=3-30。

2、按照权利要求1所述的嵌段共聚物，其特征在于，具有含义(2)的 $R^2$ 基团从下列基团中选择：



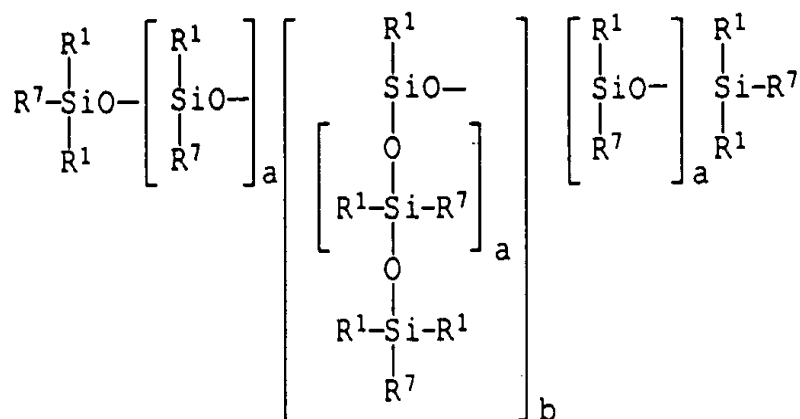
3、按照权利要求1或2所述的嵌段共聚物，其特征在于，聚氧化烯嵌段的结构式为



式中下标n和m的选择应使不同的聚氧化烯嵌段的组成和各自分子量达到要求，R<sup>5</sup>是具有1-4个碳原子的烷基、酰基或-O-CO-NH-R<sup>6</sup>基，式中R<sup>6</sup>为烷基或芳基。

4、前述一项或多项权利要求所述的、x值为1的嵌段共聚物的制备方法，其特征在于，该方法包括在一种适用于氢化硅烷化反应的铂催化剂存在下，在有机聚硅氧烷上依次或同时经氢化硅烷化反应加成物质a)和b)

所述有机聚硅氧烷的通式为



式中， $R^1$  及下标a 和b 的定义同前所述；

$R^7$  的定义为：(1) 与 $R^1$  相同，或者

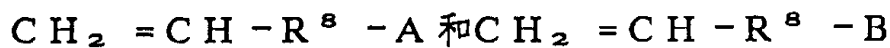
(2) 是一个SiH基；

条件是，至少有三个 $R^7$  基团是SiH基，

所述物质a) 和b) 为：

a) 有一个烯双键、碳原子数为6 - 30 的烃，

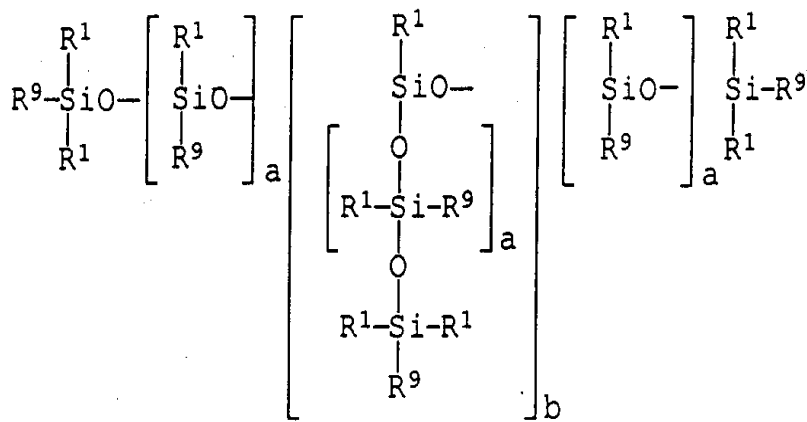
b) 分子式为



的聚醚混合物，式中 $R^8$  的意义与去掉 $-(CH_2)_2-$  基以后的 $R^4$  的定义相同，两种聚醚的摩尔比为1 : 4 到4 : 1 。

5、前述一项或多项权利要求所述的、且x 值为0 的嵌段共聚物的制备方法，其特征在于，该方法包括在

一种酸受体存在时，在 $\geq 50^\circ\text{C}$ 的温度下使有机聚硅氧烷与聚醚A-OH和B-OH的混合物反应，其中聚醚A-OH和B-OH的摩尔比为1:4到4:1，聚醚混合物的用量应能使所需有机聚硅氧烷中至少连有两个聚醚基，所述有机聚硅氧烷的通式为：



式中：

$\text{R}^1$  及下标a 和b 的定义同前所述，

$\text{R}^9$  的定义为：

(1) 与 $\text{R}^1$  相同，或者

(2) 由带有烯双键的烃在硅氧烷的Si-H基上经加成反应所得的、具有6-30个碳原子的基团，或者

(3) 卤基或其他酸基，如 $-\text{SO}_4 / 2$  或 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ，

条件是，至少一个 $\text{R}^9$  基团具有(2) 的意义，而且至少有两个 $\text{R}^9$  基团具有(3) 的意义。

6、权利要求1、2或3所述的嵌段共聚物以0.

5 - 4 % (重量, 以香波总重量计) 作美发化妆品、尤其作洗发香波的添加剂, 以改善头发手感和易梳理性的应用。

# 说 明 书

---

## 聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物及其应用

本发明涉及聚硅氧烷-聚氧化烯(polyoxyalkylen)嵌段共聚物,及其作为发用化妆品尤其是洗发香波中的添加剂的应用。

人们已发现,聚氧化烯-聚硅氧烷嵌段共聚物(以下称之为聚醚硅氧烷)具有广泛的应用范围。它们可以用作表面活性剂,乳化剂,分散剂,涂料流平剂,润滑剂,在三次采油时用作助剂,在聚亚胺酯发泡时用作稳泡剂,用作纤维、纱线或织物面料增白的织物助剂,用做改善纤维素纤维卫生制品亲水性的织物助剂,以及其他许多用途。

聚醚硅氧烷之所以具有多方面的用途,是因为人们可以一方面通过适当选择一个或多个硅氧烷嵌段,另一方面通过构成合适的一个或多个聚醚嵌段来影响其性质,特别是其亲水/亲油平衡度,并可调节到所需值。

例如,硅氧烷嵌段可以是直链的或者是支链的,而且双官能硅氧基单元和三官能硅氧基单元的绝对数目及其相互间数目比可以在很宽的范围内变化。除聚醚嵌段之外,还可以在硅原子上连接其他各种改性基团。这些基团的例子是:最多有30个碳原子的长链烃基,被卤素原子、氰基或极性基取代的烃基,羟基等。

聚醚基团同样可以有不同的结构。每个聚氧化烯嵌段可以由不同的氧化烯单元,主要是氧化乙烯单元、氧化丙烯单元和氧化丁烯单元组成。另外,这些单元之间的分子量比以及该聚氧化烯嵌段的分子量都可以改变。



聚氧化烯嵌段的端基也是很重要的，它们可以是活性的（例如-OH基），也可以是惰性的（例如烷氧基）。

聚氧化烯嵌段和聚硅氧烷嵌段之间可以通过一个具有水解稳定性的C-Si键或者通过一个水解稳定性较差的C-O-Si键来连接。

聚硅氧烷嵌段上也可连接不同的聚醚嵌段，而且在许多应用方面也需要如此。在这种连接中，这些不同聚醚嵌段的不同之处在于其分子量和/或其亲水性和/或其惰性或活性端基。

此外，具有不同聚醚嵌段的聚硅氧烷还在下述专利说明书和公开的专利申请中予以记载：

德国专利说明书1 5 7 0 6 4 7：使氯化聚硅氧烷基硫酸盐与烯化氧加成物的混合物反应，该加成物混合物由50-95羟基当量百分数的聚亚烷基二醇单醚，和5-50羟基当量百分数、分子量为130-3500的多羟基化合物的烯化氧加成物所组成。所述聚亚烷基二醇单醚由环氧乙烷和氧化丙烯单元组成，含有40-70%（摩尔）氧化丙烯单元并且分子量为1000到3000，其中的羟基优选为仲羟基。所述的烯化氧加成物的混合物中的聚亚烷基二醇组分由环氧乙烷和/或氧化丙烯单元组成，其具有至高为1750的羟基当量，而且其中的羟基优选为仲羟基。而且，该加成物混合物中所述聚亚烷基二醇单醚与多羟基化合物的烯化氧加成物的量比要选择得当，对氯化聚硅氧烷基硫酸酯中的每个酸当量而言，羟基当量至多为1.4，优选的是1.05-1.2。

德国专利说明书1 6 9 4 3 6 6：该专利涉及聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物，其中的聚硅氧烷嵌段以已

知的方法构成，而聚氧化烯嵌段则由25 - 70% (重量) 的，平均分子量为1600 - 4000的聚氧化烯和30 - 75% (重量) 的、平均分子量为400 - 1200的聚氧化烯所组成。其中平均分子量为1600 - 4000的聚氧化烯中环氧乙烷的含量为20 - 100% (重量)，其余为氧化丙烯和可能有的高碳烯化氧；而平均分子量为400 - 1200的聚氧化烯中环氧乙烷的含量为65 - 100% (重量)，其余为氧化丙烯和可能有的高碳烯化氧。

德国专利申请公开说明书2541865：所述聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物根据其聚氧化烯嵌段来定义：其中的一个聚氧化烯嵌段具有900 - 1300的平均分子量，并由30 - 55% (重量) 的环氧乙烷和余量的氧化丙烯组成；而另一个聚氧化烯嵌段则具有3800 - 5000的平均分子量，并由30 - 50% (重量) 环氧乙烷和余量的氧化丙烯组成。

欧洲专利申请公开说明书0275563：该公开的欧洲专利申请中记载的嵌段共聚物中含有三种不同的聚氧化烯嵌段，其中一个嵌段含有20 - 60% (重量) 的氧化乙烯单元，并具有3000 - 5500的分子量，另一种嵌段含有20 - 60% (重量) 的氧化乙烯单元，并具有800 - 2900的分子量，第三种嵌段只含聚氧化丙烯单元，且分子量为130 - 1200。

根据现有技术中的陈述，这种聚醚硅氧烷可根据现有技术，用不同的方法来制备。对此可参阅下述各专利说明书：

德国专利说明书1012602：在一种溶剂和一种催化剂存在下，使聚醚一元醇或聚醚二醇与带有 $\equiv S$

i - O - 烷基端基的聚硅氧烷反应，将释放出的脂肪醇从该反应混合物中蒸馏掉。所以该反应是酯基转移反应。

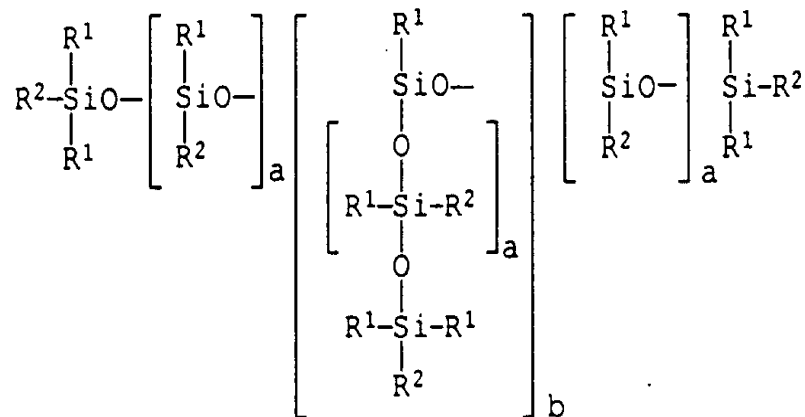
德国专利说明书1 7 9 5 5 5 7：使通式为 $R_x Si O_y (Si O_4)_z X_4 - (z + 2x + 2y)$ 的平衡硅氧烷混合物与单羟基聚醚反应，将反应过程中释放出的酸中和，过滤反应产物并去除溶剂。上述通式中R为任何一价的烃基，X代表卤素或烷氧基，x的值为0.9 - 2.2，y的值为0.75 - 1.75，z的值为0.0001 - 0.5，条件是 $4 > (z + 2y + 2x) > 2$ 。

用上述两种方法得到聚醚硅氧烷，其中（诸）聚醚基团是通过一个Si - O - C桥键连接到硅氧烷的主链上。

通过Si - C桥键将聚醚基连接到硅氧烷主链的聚醚硅氧烷合成方法，在德国专利说明书3 1 3 3 8 6 9中作了说明。根据该说明书中所述的方法，使烯丙基聚醚与带有Si H基的聚硅氧烷在特定的铂催化剂和必要时在惰性溶剂存在下进行反应。

本发明涉及到寻找聚醚硅氧烷的技术问题，该聚醚硅氧烷特别适用于发用化妆品，并特别能用作洗发香波添加剂。同时，本发明的进一步的目标是改善头发的手感和易梳理性。

因此，本发明的主题是新的聚硅氧烷 - 聚氧化烯嵌段共聚物。该聚硅氧烷 - 聚氧化烯嵌段共聚物的通式为：



式中,

$\text{R}^1$  为具有1 - 4 个碳原子的烷基, 或者为苯基, 条件是至少90%的 $\text{R}^1$  基团是甲基,

$\text{R}^2$  为:

- (1) 与 $\text{R}^1$  基团相同的基团, 或者
- (2) 由具一个烯双键的烃在硅氧烷的Si-H基团上经加成反应所得的、具有6 - 30 个碳原子的基团, 或

(3)  $-\text{M}-\text{R}^3$  基团, 式中

M是通式为 $-\text{R}^4 \cdot \text{x} \text{O}-$ 的二价基团, 式中 $\text{R}^4$  是一种二价亚烷基, 它也可以是支链的, x 的值为0 或1,

$\text{R}^3$  是聚醚基团的一种混合物, 它至少含有一种

- (1) 平均分子量为600 - 5500 的聚氧化烯基团A, 它由20 - 100% (重量) 的氧化乙烯单元和80 - 0% (重量) 的氧化丙烯单元组成,

和一种

- (2) 平均分子量为700 - 5000 的聚氧化烯基团B, 它由0 - < 20% (重量) 的氧化乙烯单元和100 - 80% (重量) 的氧化丙烯单元组成,

其中各有至多20% (重量) 的氧化丙烯单元可以

被氧化丁烯单元取代，而且聚氧化烯基团A与聚氧化烯基团B的摩尔比为1:4到4:1，条件是：

(I) 具有含义为(2)的 $R^2$ 基团的数目至少等于1，且至多等于硅原子数的30%，

(II) 平均在嵌段共聚物中至少有两个 $R^3$ 基团，  
b的数值是0-10，

a的数值是：当 $b = 0$ 时， $a = 10-100$ ，

或当 $0 < b \leq 4$ 时， $a = 3-70$ ，

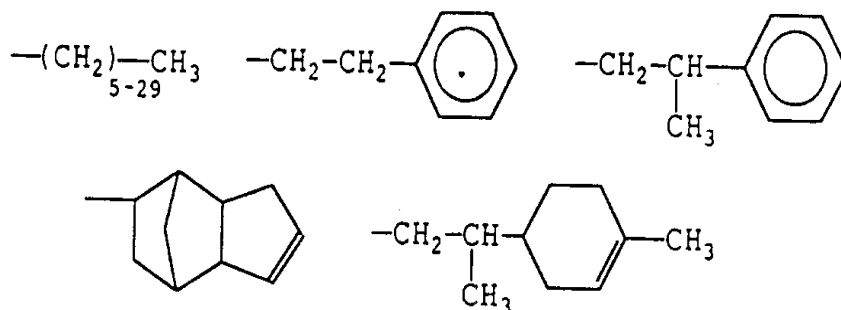
或当 $b > 4$ 时， $a = 3-30$ 。

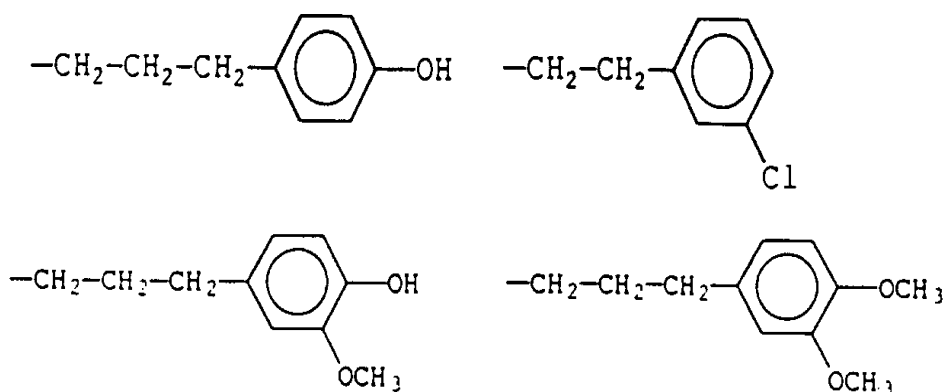
本发明的一个基本特征是具有6-30个碳原子的烃基和与聚硅氧烷主链相连的聚氧化烯基团的同时存在，以及这些基团的性质和数量。

$R^1$  优选为甲基。

大多数情况下 $R^2$ 与 $R^1$ 相同。但是，本发明的一个基本特征是，一些 $R^2$ 基团是由带有烯双键的烃与硅氧烷中Si-H基团之间进行加成反应得到的、具有6-30个碳原子的基团。

下面是这种烃基的优选例子：





另外,  $R^2$  基团还可以是通式为  $-R^4 \times O-$  的基团。

$R^4$  基团优选为  $-(CH_2)_2-$  或  $-(CH_2)_3-$  基团。

聚氧化烯嵌段优选是符合下述通式:



式中下标  $n$  和  $m$  的选择应满足不同聚氧化烯嵌段的组成和各自分子量的条件。 $R^5$  是具有 1 - 4 个碳原子的烷基、酰基或  $-O-CO-NH-R^6$  基, 式中  $R^6$  为烷基或芳基。

聚氧化烯基团 A 和 B 的平均分子量各自独立地优选为 1000 - 4000。

嵌段 A 和 B 可以重复多次连接到一个共同的平均分子上。如果 A 和 B 聚氧化烯基重复包含几次, 则各类嵌段中的聚氧化烯基不必彼此相同。聚醚基 A 和 B 只需符合各种嵌段的各自条件。

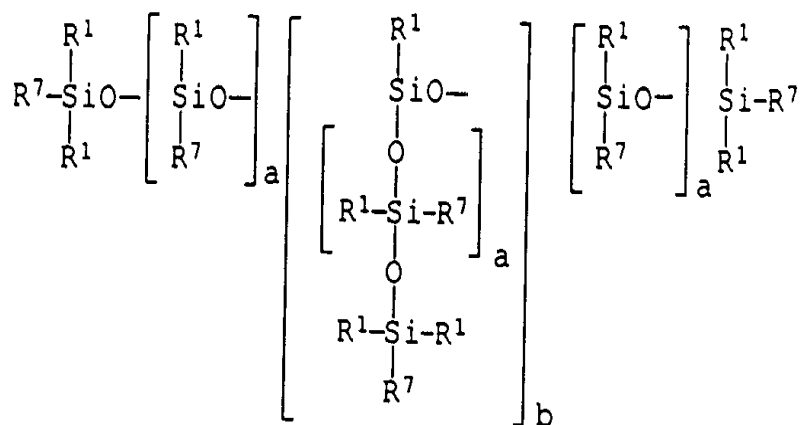
聚氧化烯基团A与聚氧化烯基团B的摩尔比优选为1:3到3:1。

本发明中的嵌段共聚物可按已知的方法来合成。这些合成方法须根据聚醚嵌段是否通过Si-C键或Si-O-C键与聚硅氧烷键连来区别。

下面的方法对于合成本发明所涉及的、连有Si-C键的化合物是特别优选的:

该方法是在适用于氢化硅烷化反应的已知铂催化剂如六氯铂酸存在下,在有机硅氧烷上依次或同时经氢化硅烷反应加成物质a)和b),

所述有机聚硅氧烷的通式为



式中,

R<sup>1</sup>及下标a和b的定义同前所述,

R<sup>7</sup>的定义为:

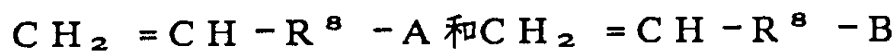
(1) 与 $R^1$  相同, 或者

(2) 是一个 $Si-H$ 基, 条件是, 至少有三个 $R^7$ 基团是 $Si-H$ 基,

所述物质a) 和b) 是:

a) 有一个烯双键、碳原子数为6-30的烃,

b) 分子式为



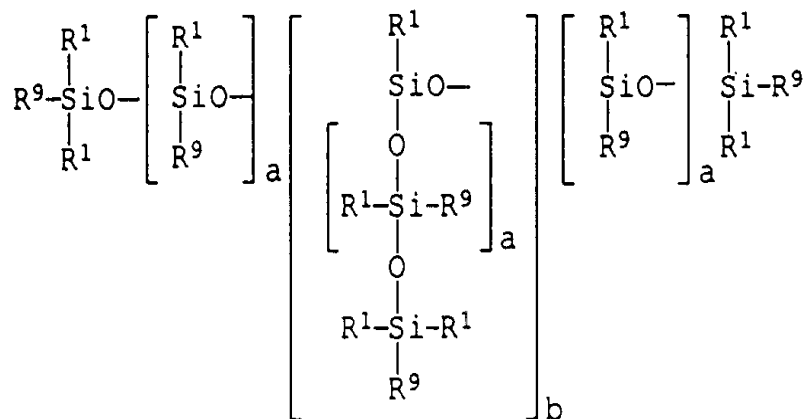
的聚醚混合物, 式中 $R^8$  的意义与去掉 $-(CH_2)_2-$ 基以后的 $R^4$  的定义相同, 两种聚醚的摩尔比为1:4到4:1。

也就是说, 先将烯烃加成到氢化硅烷上, 然后将聚醚混合物加成到剩下的 $Si-H$ 基上, 或者同时进行这两种加成反应。

另一种优选的方法可用于合成本发明中带有 $Si-O-C$ 键的化合物。该方法的特征是, 反应物为下述两种物质:

A) 通式为





的有机聚硅氧烷，式中

$\text{R}^1$  及下标  $a$  和  $b$  的定义同前所述，

$\text{R}^9$  的定义为：

- (1) 与  $\text{R}^1$  相同，或者
- (2) 由带有烯双键的烃在硅氧烷的  $\text{Si-H}$  基上经加成反应所得的、具有 6-30 个碳原子的基团，或者
- (3) 卤素或者其他酸基，如  $-\text{SO}_4 / 2$  或  $-\text{CH}_3\text{SO}_3$ ，条件是至少一个  $\text{R}^9$  基团具有 (2) 的意义，而且至少有两个  $\text{R}^9$  基团具有 (3) 的意义。

B) 分子式为  $\text{A-OH}$  和  $\text{B-OH}$  的聚醚混合物，二者的摩尔比为 1:4 到 4:1；

将上述两种物质在有一种酸受体存在时并在  $\geq 50^\circ\text{C}$  的温度下进行反应，聚醚混合物的用量应能使所需有机聚硅氧烷中至少有两个聚醚基。

合适的酸受体是氨气、三乙胺和异丙基胺。

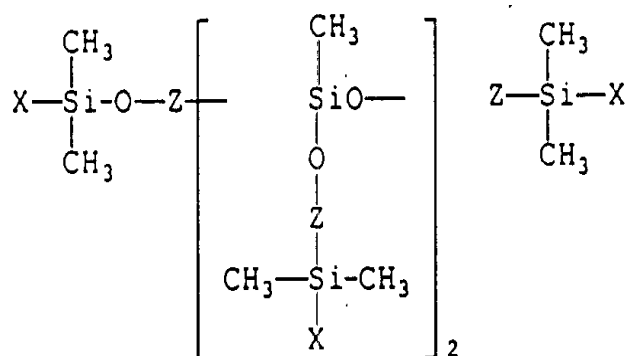
本发明化合物具有作为发用化妆品添加剂所希望的性质。因此，本发明的另一个主题是，应用本发明化合

物作为发用化妆品的、特别是洗发香波的添加剂，以改善头发的手感和易梳理性，添加量为洗发香波总量的0.5 - 4.0 % (重量)。

在下面的实施例中使用了下述化合物。

硅氧烷：

- I)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO-}]_{58}[(\text{CH}_3)\text{HSiO-}]_9\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
- II)  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO-}]_{80}[(\text{CH}_3)\text{HSiO-}]_8\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
- III)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO-}]_{130}[(\text{CH}_3)\text{HSiO-}]_{18}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
- IV)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO-}]_{100}[(\text{CH}_3)\text{HSiO-}]_{12}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
- V)



式中 Z 为  $-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO-}]_7[(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{SiO-}]$

X 为 75 % 的 Cl 和 25 % 的  $\text{SO}_4 / 2$ 。

A 类聚醚：

- a)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{12}\text{CH}_3$
- b)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{12}\text{H}$
- c)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{21}\text{CH}_3$
- d)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{12}\text{H}$
- e)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{82}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_5, 4\text{H}$
- f)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{45}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{34}\text{CH}_3$
- g)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{42}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{34}\text{COCH}_3$
- h)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{46}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{16}\text{CH}_3$
- i)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{16}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{12}\text{CH}_3$
- k)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{45}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{34}\text{H}$
- l)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_{23}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{33}\text{H}$

### B 类聚醚:

- m)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{21}\text{CH}_3$
- n)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{32}\text{CH}_3$
- o)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{13}\text{CH}_3$
- p)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_6(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-)_{25}\text{H}$

可进行氢化硅烷化的链烯烃:

C<sub>6</sub> 为己烯-1,

C<sub>8</sub> 为辛烯-1，  
C<sub>12</sub> 为十二烯-1，  
C<sub>20/24</sub> 为具有20-24个碳原子的 $\alpha$ 链烯  
烃的混合物，其平均分子量为301，  
ST 为苯乙烯，  
AMS 为 $\alpha$ -甲基苯乙烯，  
DCPD 为二聚环戊二烯，  
LIM 为苈烯，  
ALPH 为烯丙基苯酚，  
VBC 为乙烯基苄基氯化物。

### 实施例1

向一个按装有搅拌器、温度计、进气管和蒸馏头的烧瓶中，加入18.7克(0.0188摩尔)聚醚c)，150.9克(0.0375摩尔)聚醚f)，47.2克(0.0313摩尔)聚醚m)和320毫升甲苯。

在氮气氛下蒸馏掉150毫升甲苯，使聚醚混合物共沸干燥。然后在烧瓶装上回流冷凝器，并继续向该装置通入氮气。在105℃下，向此烧瓶中加入6.3克(0.375摩尔)十二烯-1和55.6克(0.1摩尔的SiH)硅氧烷I。在烧瓶中的物料充分混合后，向其中加入0.18克10%的H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O的异丙醇溶液。让该混合物反应3.5小时，并且SiH的转化率达97.8% (通过在一种碱性介质中可用正丁醇分解出的氢气量来测定)。在该混合物中加入3克膨润土，搅拌30分钟并过滤。然后，在80℃和20毫巴下蒸除甲苯，得到淡黄色的透明产物。

## 实施例2 -1 2

按照实施例1 中的条件制备下列产物 (见表1 和续表1 )。所用催化剂为 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 。每1000 克配料 (硅氧烷量+聚醚量) 使用约0.7 克10% 的 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  的异丙醇溶液。反应所用溶剂为甲苯, 每1000 克配料使用300-800 毫升甲苯。

表1

实施例	硅氧烷			聚醚			烯烃			转化率 <sup>g</sup>
	类型	克	摩尔 SiH	类型	克	摩尔	类型	克	摩尔	
2	II	65,5	0,1	a	7,5	0,0125	C16	7,0	0,0313	99,5
				f	201,2	0,05				
				m	47,2	0,0313				
3	III	60,5	0,1	c	12,5	0,0125	C6	3,7	0,0438	99,3
				h	37,8	0,0125				
				i	27,6	0,0188				
				n	75,6	0,0375				
4	IV	69,2	0,1	a	7,5	0,0125	C20 / C24	9,4	0,0313	98,3
				i	27,6	0,0188				
				k	50,1	0,0125				
				m	75,5	0,05				
5	III	60,5	0,1	c	12,5	0,0125	ST	2,6	0,025	97,4
				g	98,0	0,025				
				i	18,4	0,0125				
				o	41,3	0,05				
6	III	60,5	0,1	b	7,3	0,0125	AMS	3,0	0,025	98,9
				f	201,2	0,05				
				m	56,6	0,0375				
7	II	65,5	0,1	a	7,5	0,0125	DCPD	4,1	0,0313	97,1
				h	56,7	0,0188				
				k	75,2	0,0188				
				m	66,1	0,0438				

续表1

实施例	硅氧烷			聚醚			烯烃			转化率 <sup>g</sup>
	类型	克	摩尔 SiH	类型	克	摩尔	类型	克	摩尔	
8	III	60,5	0,1	a	11,3	0,0188	LIM	4,3	0,0313	99,3
				f	176,1	0,0438				
				m	47,2	0,0313				
9	III	60,5	0,1	a	11,3	0,0188	ALPH	4,2	0,0313	98,7
				f	176,1	0,0438				
				m	47,2	0,0313				
10	III	60,5	0,1	a	11,3	0,0188	VBC	4,8	0,0313	98,9
				f	176,1	0,0438				
				m	47,2	0,0313				
11	III	60,5	0,1	a	7,5	0,0125	C12	8,4	0,05	99,1
				f	150,9	0,0375				
				m	37,8	0,025				
12	III	60,5	0,1	c	12,5	0,0125	C8	4,2	0,0375	97,9
				h	56,7	0,0188	LIM	3,4	0,025	
				k	50,1	0,0125				
				n	37,8	0,0188				

### 实施例1 3

向一个装有搅拌器、温度计、进气管和蒸馏头的烧瓶中，加入13.2克(0.022摩尔)聚醚d)，87.9克(0.022摩尔)聚醚e)，66.0克(0.022摩尔)聚醚l)，78.7克(0.044摩尔)聚醚p)和1100毫升甲苯。在氮气氛下蒸除150毫升甲苯，使聚醚混合物共沸干燥。在50℃下将蒸馏头换成回流冷凝器。接着，向其中加入83克(0.1摩尔Si X)硅氧烷V。再在60℃下通入氨气直至烧瓶中的物料呈氨性反应。再让此反应继续进行一小时，此时以大大降低的速度继续通入氨气。接着，滤除已沉淀下来的盐。再在70℃和20毫巴下蒸除甲苯，得到淡棕色的几近透明的产物。

### 实施例1 4

(非本发明)

使7.5克(0.0125摩尔)聚醚a)，301.8克(0.075摩尔)聚醚f)和56.6克(0.0375摩尔)聚醚m)，在实施例2-12的条件下与65.5克(0.1摩尔Si H)硅氧烷II反应。Si H的转化率为99.4%。

以护发香波在印欧语系人的头发上进行的对比试验，可以发现上面所述的性质。

为了进行对比试验，每种情况下的香波配方是将下



述物料进行混合:

2.0% 用于试验的聚醚硅氧烷,

3.0% 的 TEGOS OFT GC (具有7 摩尔  
环氧乙烷的烯酸甘油酯),

40.0% 的 Texapon N 25 (十二烷  
基硫酸醚),

43.2% 的水,

10.0% 的 TEGO Betain F 50  
(椰酰胺基丙基甜菜碱 (cocosoamidopropylbetaine)),

1.3% 的 ANTI L 171 (增稠剂), 以及

0.5% 的 NaCl。

对比试验中的等级分从0 到4 判给, 0 为最差 (无  
效) 级, 4 为最好 (非常好) 级。表2 中列出了七种香  
波在十位志愿者上彼此比较的平均等级结果。

表2

	实施例的产物						ABIL B 8852
	2	3	4	8	12	14	
湿头发							
打结性能	2.5	2.3	2.5	2.4	2.5	2.2	2.2
易梳理性	2.2	2.2	2.3	2.3	2.2	1.9	2.2
手感	2.2	2.2	2.3	2.2	2.3	2.2	2.2
干头发							
易梳理性	3.0	3.0	3.1	3.0	3.1	2.8	2.8
手感	2.6	2.6	2.8	2.7	2.6	1.8	1.8
光泽	2.2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.0	2.0

表2 中实施例2、3、4、8 和12 的产物属于本发明，而实施例14 的产物和ABIL B 8852 (Th. Goldschmidt AG 的一种商品) 不属于本发明。

从表2 可以看出，香波中加入实施例2、3、4、8 和12 的本发明的化合物后，跟加入不属于本发明的对比例的产物相比，其干头发的手感明显地好，湿头发

的打结性能和易梳理性以及干头发的易梳理性也要好一些。