

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02128235.8

[51] Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1260263C

[22] 申请日 2002.6.27 [21] 申请号 02128235.8

[30] 优先权

[32] 2001.6.27 [33] JP [31] 194685/01

[71] 专利权人 国家淀粉及化学投资控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 桥本友博 马场健 浅冈聖二

樱井哲生

审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 姜建成

权利要求书 4 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

两性聚氨酯树脂的制备方法以及由该方法获得的两性聚氨酯树脂及树脂组合物

[57] 摘要

本发明提出了制备两性聚氨酯树脂、改善包含该两性聚氨酯树脂的化妆品的性能和该聚氨酯树脂的储存稳定性中至少一种性能的方法。该两性聚氨酯树脂的制备方法使用(A)多元醇化合物;(B)多异氰酸酯化合物;(C)聚硅氧烷化合物(在硅氧烷链的一端或两端带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的除外);(D)带有羧基和选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的化合物;(E)带有叔氨基和选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的化合物;该方法包括在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物(A)、(B)和(D)进行反应,制备包含异氰酸酯基团的预聚物的步骤;和使包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物(E)反应的步骤;其中第一步和第二步的至少一步中存在化合物(C)。

1、 两性聚氨酯树脂的制备方法，该方法采用：

(A) 多元醇化合物，该多元醇化合物选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚烯烃多元醇、聚丙烯酸酯多元醇及其组合；

(B) 多异氰酸酯化合物；

(C) 聚硅氧烷化合物，在硅氧烷链的一端或两端带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的除外，其中聚硅氧烷化合物是选自聚二甲基硅氧烷、聚醚改性的硅氧烷、环硅氧烷、苯基改性的硅氧烷、烷基改性的硅氧烷，以及烷氧基改性的硅氧烷中的一种或几种化合物；

(D) 选自二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、含有羧基的聚己内酯二醇及其组合的化合物；

(E) 选自 N-烷基二链烷醇胺、三乙醇胺及其组合的化合物；

该方法包括：

第一步为在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物 (A)、(B) 和 (D) 进行反应，制备包含异氰酸酯基团的预聚物；和

第二部为使包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物 (E) 反应；

其中第一步和第二步的至少一步中存在化合物 (C)。

2、 两性聚氨酯树脂的制备方法，该方法采用：

(A) 多元醇化合物，该多元醇化合物选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚烯烃多元醇、聚丙烯酸酯多元醇及其组合；

(B) 多异氰酸酯化合物；

(C) 聚硅氧烷化合物，在硅氧烷链的一端或两端带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的除外，其中聚硅氧烷化合物是选自聚二甲基硅氧烷、聚醚改性的硅氧烷、环硅氧烷、苯基改性的硅氧烷、烷基改性的硅氧烷，以及烷氧基改性的硅氧烷中的一种或几种化合物；

(D) 选自二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、含有羧基的聚己内酯二醇及其组合的化合物；

(E) 选自 N-烷基二链烷醇胺、三乙醇胺及其组合的化合物；

该方法包括：

第一步为在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物 (A)、(B) 和 (E) 进行反应, 制备包含异氰酸酯基团的预聚物; 和

第二部为使包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物 (D) 反应;

其中第一步和第二步的至少一步中存在化合物 (C)。

- 5 3、 权利要求 1 或 2 的制备方法, 其中化合物 (C) 与化合物 (A)、(B)、(D) 和 (E) 的重量比, 即 $(C) / ((A) + (B) + (D) + (E))$ 为 0.1/100~30/100。

4、 两性聚氨酯树脂的制备方法, 该方法采用:

(A) 多元醇化合物, 该多元醇化合物选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚烯烃多元醇、聚丙烯酸酯多元醇及其组合;

- 10 (B) 多异氰酸酯化合物;

(C) 聚硅氧烷化合物, 在硅氧烷链的一端或两端带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的除外, 其中聚硅氧烷化合物是选自聚二甲基硅氧烷、聚醚改性的硅氧烷、环硅氧烷、苯基改性的硅氧烷、烷基改性的硅氧烷, 以及烷氧基改性的硅氧烷中的一种或几种化合物;

- 15 (D) 选自二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、含有羧基的聚己内酯二醇及其组合的化合物;

(E) 选自 N-烷基二链烷醇胺、三乙醇胺及其组合的化合物;

(F) 带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团及下式 (11) 表示的结构的化合物

- 20 $-(C_2H_4O)_p(C_3H_6O)_q-$ (11)

其中 “p” 为 1 到 500 的整数, “q” 为 0 到 400 的整数, 和

其中, 如果结构式 (11) 中的结构为 C_2H_4O 与 C_3H_6O 的共聚物, 它们可以是无规共聚物或嵌段共聚物;

该方法包括:

- 25 在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物 (A)、(B)、(D) 和 (F) 进行反应, 制备包含异氰酸酯基团的预聚物的第一步; 和

使包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物 (E) 反应的第二步;

其中第一步和第二步的至少一步中存在化合物 (C)。

5、 两性聚氨酯树脂的制备方法, 该方法采用:

- 30 (A) 多元醇化合物, 该多元醇化合物选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚

碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚烯烃多元醇、聚丙烯酸酯多元醇及其组合；

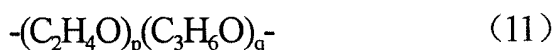
(B) 多异氰酸酯化合物；

(C) 聚硅氧烷化合物，在硅氧烷链的一端或两端带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的除外，其中聚硅氧烷化合物是选自聚二甲基硅氧烷、聚醚改性的硅氧烷、环硅氧烷、苯基改性的硅氧烷、烷基改性的硅氧烷，以及烷氧基改性的硅氧烷中的一种或几种化合物；

(D) 选自二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、含有羧基的聚己内酯二醇及其组合的化合物；

(E) 选自 N-烷基二链烷醇胺、三乙醇胺及其组合的化合物；

10 (F) 带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团及下式 (11) 表示的结构的化合物



其中“p”为1到500的整数，“q”为0到400的整数，和

其中，如果结构式 (11) 中的结构为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 与 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的共聚物，它们可以是无规共聚物或嵌段共聚物；

该方法包括：

在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物 (A)、(B)、(E) 和 (F) 进行反应，制备包含异氰酸酯基团的预聚物的第一步；和

使包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物 (D) 反应的第二步；

20 其中第一步和第二步的至少一步中存在化合物 (C)。

6、 权利要求 4 或 5 的制备方法，其中化合物 (C) 与化合物 (A)、(B)、(D)、(E) 和 (F) 的重量比，即 $(\text{C}) / ((\text{A}) + (\text{B}) + (\text{D}) + (\text{E}) + (\text{F}))$ 为 0.1/100~30/100。

7、 权利要求 1、2、4 和 5 的任何一个的制备方法，其中在第二步后，通过混合第二步的反应产物与水进行链增长反应。

8、 权利要求 1、2、4 和 5 的任何一个的制备方法，其中在第二步后，通过混合第二步的反应产物与碱水进行链增长反应，或通过将碱性化合物加入第二步的反应产物中，然后与水混合，进行链增长反应。

9、 通过权利要求 1、2、4 和 5 的任何一种制备方法得到的两性聚氨酯树脂。

- 10、权利要求 9 的两性聚氨酯树脂，其中在每个分子中包含羧基和叔氨基。
- 11、权利要求 9 或 10 的两性聚氨酯树脂，它与水混合形成溶液。
- 12、包含权利要求 9 的两性聚氨酯树脂的聚氨酯树脂组合物。

两性聚氨酯树脂的制备方法以及由该方法获得的两性聚氨酯树脂及树脂组合物

5

发明背景

发明领域

本发明涉及两性聚氨酯树脂的制备方法、用这些制备方法得到的两性树脂、以及包含这些两性聚氨酯树脂的树脂组合物。更具体地，本发明涉及用于
10 化妆品的树脂组合物，涉及用于这种组合物的两性聚氨酯树脂的制备方法，并涉及用该制备方法得到的两性聚氨酯树脂。

相关技术描述

聚氨酯树脂具有优异的柔韧性、硬度和耐磨性，广泛用作例如建筑、木材和汽车用涂料的基材。此外，聚氨酯树脂还尝试用作化妆品的原材料，尤其是
15 已建议用于发型固定剂的原材料。

JP H06-321741A 公开了采用阴离子聚氨酯树脂能得到具有优异的发型固定性能、发质和防止头发鳞片翘起性能的发型固定剂。然而，阴离子聚氨酯树脂具有较大的表面摩擦阻力，因此在采用阴离子聚氨酯树脂的发型固定剂中，
存在头发的手感、光泽和清洗性能差的问题。

20 为解决该问题，JP H11-228363A 公开了化妆品用树脂组合物，该组合物包含了在每个分子中同时带有羧基和叔氨基的两性聚氨酯树脂。

采用了包含这种两性聚氨酯树脂的化妆品用树脂组合物的发型固定剂得到了比包含阴离子聚氨酯树脂的发型固定剂更好的发质和洗发性能，但如果用更严格的标准来评价它们，当在头发上涂抹发型固定剂时，头发的光泽和手感，
25 以及发型固定剂的铺展性还不够，要求进一步提高其性能。似乎这些问题是由于两性聚氨酯树脂表面具有较大的摩擦系数造成的。

为了提高化妆品用树脂组合物中包含的两性聚氨酯树脂的品质来解决这些问题，JP 2000-192476A 公开了通过使用在硅氧烷链的一端或两端带有包含活泼氢的官能团的聚硅氧烷化合物，从而向两性聚氨酯树脂骨架中引入聚硅
30 氧烷链的方法。另一方面，JP 2001-48735A 提出了向两性聚氨酯树脂水溶液中

随后加入聚硅氧烷化合物的方法。

当使用具有包含两性聚氨酯树脂的化妆品用树脂化合物的发型固定剂时，所述两性聚氨酯树脂的骨架中通过使用在硅氧烷链的一端或两端带有包含活泼氢的官能团的聚硅氧烷化合物而引入了聚硅氧烷链（以下称为“1型两性聚氨酯树脂”），发型固定性能良好。然而，当使用具有包含1型两性聚氨酯树脂的化妆品用树脂组合物的发型固定剂时，发型固定剂的铺展性不够。

另一方面，当使用具有包含改进的两性聚氨酯树脂的化妆品用树脂化合物的发型固定剂时，其中向两性聚氨酯树脂溶液中随后加入了聚硅氧烷化合物（以下称为“2型两性聚氨酯树脂”），发型固定剂的铺展性良好。然而，在2型两性聚氨酯树脂中，随后加入的聚硅氧烷化合物会从两性聚氨酯树脂中分离，从而带来采用2型两性聚氨酯树脂的化妆品的储存稳定性不足的问题。

因此本发明的一个目的是解决这些问题，并提供两性聚氨酯树脂的制备方法，其中，采用两性聚氨酯树脂的涂料、涂膜剂和化妆品的性能（就发型固定剂而言，例如指发型固定性能、发质、洗发性能、头发的手感以及涂敷发型固定剂时的铺展性）和两性聚氨酯树脂的储存稳定性中至少有一种与传统两性聚氨酯树脂相比得到改善。本发明还提供一种用该制备方法得到的两性聚氨酯树脂和包含该两性聚氨酯树脂的树脂组合物。

本发明概述

为了达到这些目的，经深入研究，本发明人发现通过将聚硅氧烷化合物限定在某些化合物，并限制制备两性聚氨酯树脂时该聚硅氧烷化合物的添加时间，所得两性聚氨酯树脂的性能受到影响，这样得到本发明。

根据本发明一个方面，提出了两性聚氨酯树脂的新颖制备方法，该方法采用：

- (A) 多元醇化合物（以下也称为“化合物(A)”）；
- (B) 多异氰酸酯化合物（以下也称为“化合物(B)”）；
- (C) 聚硅氧烷化合物（在硅氧烷链的一端或两端带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的除外）（以下也称为“化合物(C)”）；
- (D) 带有羧基和选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的化合物（以下也称为“化合物(D)”）；
- (E) 带有叔氨基和选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团的化合物

(以下也称为“化合物(E)”);

该方法包括:

第一步为在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物(A)、(B)和(D)进行反应, 制备包含异氰酸酯基团的预聚物; 和

5 第二步为使包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物(E)反应;

其中第一步和第二步的至少一步中存在化合物(C)。

根据本发明的另一方面, 提供了两性聚氨酯树脂的另一种制备方法,

该方法使用化合物(A)到(E);

该方法包括:

10 第一步为在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物(A)、(B)和(E)进行反应, 制备包含异氰酸酯基团的预聚物; 和

第二步为使包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物(D)反应;

其中第一步和第二步的至少一步中存在化合物(C)。

这样, 在本发明制备方法中, 化合物(D)和化合物(E)的反应顺序可

15 颠倒。

本发明制备方法的一个特点是第一步和第二步的至少一步中存在化合物(C)。此处的化合物(C)可在第一步和第二步的任何时刻存在, 且化合物(C)不必从反应开始就存在。在第二步的反应产物与水混合时应有化合物(C)存在。因此, 在该说明书中, “第一步”表示从第一步反应开始到第二步反应开始之间的时间, “第二步”表示从第二步反应开始到随后进行的步骤的时间(更具体地说是直至下述的第二步的反应产物与水混合时为止)。

本发明制备方法的特点是第一步和第二步的至少一步中“存在”化合物(C)。此处, “存在”表示在反应体系中存在化合物(C), 尽管不打算进行化合物(C)的活性反应, 但最后必然有部分化合物(C)反应。就是说, 本发明的制备方法打算用两性聚氨酯树脂骨架“约束”化合物(C), 或用两性聚氨酯树脂骨架“缠结”化合物(C), 但不打算使化合物(C)与两性聚氨酯树脂骨架进行化学活性反应。然而, 化合物(C)最终也能形成两性聚氨酯树脂的部分骨架, 只要能得到要求的两性聚氨酯树脂, 也包括在本发明的制备方法中。因此, 本发明的“两性聚氨酯树脂”表示其中化合物(C)被两性聚氨酯树脂骨架“约束”和/或“缠结”的两性聚氨酯树脂, 但也可以是其中的部分

两性聚氨酯树脂骨架由化合物 (C) 产生的两性聚氨酯树脂。以下更详细地阐述本发明的意图。

根据本发明另一方面, 提出了一种新颖的两性聚氨酯树脂制备方法, 该方法使用了化合物 (A) 到 (E), 和带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团及下式 (11) 表示的结构单元的化合物 (F)

化学式 3



其中 “p” 为 1 到 500 的整数, “q” 为 0 到 400 的整数,

其中, 如果结构式(11)中的结构单元为 C_2H_4O 与 C_3H_6O 的共聚物(即 $q \neq 0$), 它们可以是无规共聚物或嵌段共聚物 (以下也称为 “化合物 (F)”);

该方法包括:

第一步为在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物 (A)、(B)、(D) 和 (F) 进行反应, 制备包含异氰酸酯基团的预聚物; 和

第二步为使包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物 (E) 反应;

其中第一步和第二步的至少一步中存在化合物 (C)。

根据本发明另一方面, 提供了两性聚氨酯树脂的另一种制备方法,

该方法使用化合物 (A) 到 (F);

该方法包括:

第一步为在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物 (A)、(B)、(E) 和 (F) 进行反应, 制备包含异氰酸酯基团的预聚物; 和

第二步为使包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物 (D) 反应;

其中第一步和第二步的至少一步中存在化合物 (C)。

这样, 在本发明制备方法中, 化合物 (D) 和化合物 (E) 的反应顺序可颠倒。而且 “存在”、“第一步” 和 “第二步” 的意义同上。

在本发明的制备方法中, 优选的是在第二步后, 通过使第二步的反应产物与水混合来进行链增长反应。

在本发明的制备方法中, 同样优选的是, 在第二步后, 通过使第二步的反应产物与碱水混合来进行链增长反应, 或通过向第二步的反应产物中加入碱性化合物, 然后与水混合来进行链增长反应。

本发明还提出了通过本发明的制备方法得到的两性聚氨酯树脂, 以及这种

两性聚氨酯树脂的水溶液，和包含这种两性聚氨酯树脂的树脂组合物。

本发明的树脂组合物可用作例如建筑、木材和汽车的涂料，用作涂膜剂或用于化妆品，但尤其可用于化妆品用树脂组合物。

优选实施方案描述

- 5 在本说明书中，“(A)多元醇化合物”指制备聚氨酯树脂常用的多元醇化合物，没有特别的限制。这种化合物(A)的实例包括聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚异戊二烯多元醇、聚烯烃多元醇和聚丙烯酸酯多元醇。

尤其优选采用聚酯多元醇或聚醚多元醇作为化合物(A)。

- 10 “聚酯多元醇”的实例包括通过至少一种诸如琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸的二羧酸，与至少一种诸如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、二乙二醇、螺环二醇和三羟甲基丙烷的多元醇的缩聚反应得到的聚酯多元醇，以及通过内酯的开环聚合反应得到的聚酯多元醇。

- 15 作为“聚醚多元醇”，可以使用通过水、用于合成上述聚酯多元醇的多元醇、诸如双酚A的酚、它们的酐，或伯胺或仲胺，与诸如环氧乙烷、环氧丙烷、氧杂环丁烷和四氢呋喃的环醚的开环加聚反应得到的聚醚多元醇。其实例还包括聚氧丙烯多元醇、聚氧四亚甲基多元醇，以及通过环氧丙烷和环氧乙烷的至少一种与双酚A的开环加聚反应得到的聚醚多元醇（在共聚物的情况下，可以
20 采用嵌段共聚物或无规共聚物）。

化合物(A)的其他实例包括LMW多元醇化合物，如1,4-环己烷二甲醇、乙二醇、丙二醇、异丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、二乙二醇、二丙二醇、螺环二醇、三羟甲基丙烷、甘油、二甘油和三甘油。

- 25 优选使用1,4-环己烷二甲醇作为化合物(A)。

化合物(A)可单独使用或组合使用。

在本说明书中，如果化合物(A)的化合物与下述的化合物(F)重叠，则该化合物包括在化合物(F)中，而不包括在化合物(A)中。

- 同样，在本说明书中，如果化合物(A)的化合物与下述的化合物(D)
30 重叠，则该化合物包括在化合物(D)中，而不包括在化合物(A)中。

在本说明书中，如果化合物(A)的化合物与下述的化合物(E)重叠，则该化合物包括在化合物(E)中，而不包括在化合物(A)中。

“ (B) 多异氰酸酯化合物 ” 指制备聚氨酯树脂常用的多异氰酸酯化合物，没有特别的限制。这种化合物(B)的实例包括有机二异氰酸酯化合物，如脂
5 族二异氰酸酯化合物、脂环二异氰酸酯化合物和芳族二异氰酸酯化合物。

“ 脂族二异氰酸酯化合物 ” 的实例包括亚乙基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯和 1,6-六亚甲基二异氰酸酯。

“ 脂环二异氰酸酯化合物 ” 的实例包括氢化 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基环己烯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和异冰
10 片烷二异氰酸酯。“ 芳族二异氰酸酯化合物 ” 的实例包括 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和萘二异氰酸酯。

优选的是 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和异冰片烷二异氰酸酯，因为它们有优异的耐候性且价格低廉。

化合物(B)可单独使用或组合使用。

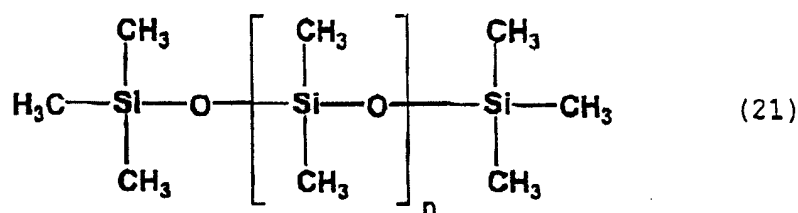
15 “ (C) 聚硅氧烷化合物 (在硅氧烷链的一端或两端带有羟基、伯氨基和仲氨基中的至少一个基团的除外) ” 指除了在硅氧烷链的一端或两端带有羟基 (-OH)、伯氨基 (-NH₂) 和仲氨基 (-NH-) 中的至少一个基团的聚硅氧烷化合物的聚硅氧烷化合物，没有特别的限制，只要能得到要求的两性聚氨酯树脂即可。

20 因此，化合物(C)包括在硅氧烷链除端部以外的其他部分上(或在硅氧烷链中部上)带有羟基、伯氨基和仲氨基中的至少一个基团的聚硅氧烷化合物，以及不含任何羟基、伯氨基或仲氨基的聚硅氧烷化合物。

化合物(C)的实例包括选自聚二甲基硅氧烷、聚醚改性的硅氧烷、环硅氧烷、苯基改性的硅氧烷、烷基改性的硅氧烷和烷氧基改性的硅氧烷的至少一种。

25 “ 聚二甲基硅氧烷 ” 的一个实例由下式 (21) 表示的化合物给出。

化学式 4



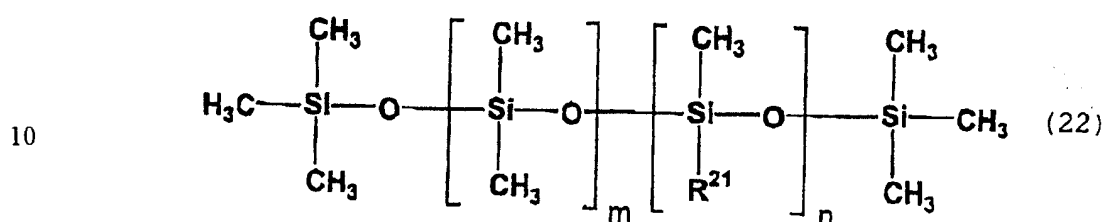
在式(21)中,“n”为1或1以上的整数。

优选的是式(21)中的“n”为1到100的整数,更优选1到50的整数,最优选3到30的整数。

“聚二甲基硅氧烷”的实例包括 Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH200™系列,以及 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的 KF96™系列。

“聚醚改性的硅氧烷”的一个实例由下式(22)表示的化合物给出。

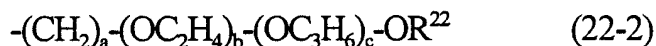
化学式5



在式(22)中,“m”为0或0以上的整数,“n”为1或1以上的整数。

R²¹为下式(22-2)表示的基:

化学式6



在式(22-2)中,R²²为氢原子或C₁-C₁₀烃基。

“a”为1到10的整数,“b”为1到300的整数,“c”为0到300的整数。

在式(22)中,优选的是“m”为1到300的整数,更优选1到100的整数,最优选1到50的整数。“n”优选的为1到300的整数,更优选1到100的整数,最优选1到50的整数。

在式(22-2)中,“a”优选的为1到5的整数,更优选2到4的整数。“b”优选的为2到50的整数,更优选2到40的整数,最优选2到30的整数。“c”优选的为0到50的整数,更优选0到40的整数,最优选0到30的整数。

对于化合物(C),优选的是在式22中,“m”为1到300的整数,“n”为1到300的整数,R²¹为式(22-2)表示的基,“a”为1到5的整数,“b”为2到50的整数,“c”为0到50的整数。

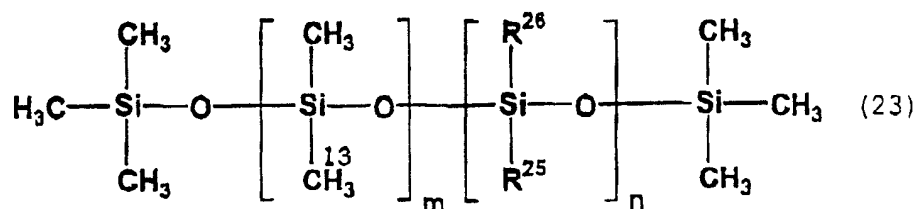
对于化合物(C),更优选的是在式22中,“m”为1到100的整数,“n”为1到100的整数,R²¹为式(22-2)表示的基,“a”为2到4的整数,“b”为2到40的整数,“c”为0到40的整数。

对于化合物 (C), 最优选的是在式 22 中, “m” 为 1 到 50 的整数, “n” 为 1 到 50 的整数, R^{21} 为式 (22-2) 表示的基, “a” 为 2 到 4 的整数, “b” 为 2 到 30 的整数, “c” 为 0 到 30 的整数。

式 (22) 表示的化合物的实例包括 Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd. 的 SH3746TM、SH3771CTM、SH3772CTM、SH3773CTM、SH3775CTM、SH3748TM、SH3749TM、SH3771MTM、SH3772MTM、SH3773MTM 和 SH3775MTM, 以及 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd. 的 KF351ATM、KF353ATM、KF945ATM、KF352ATM、KF615ATM、KF6011TM、KF6012TM、KF6013TM、KF6015TM、KF6016TM 和 KF6017TM。

“苯基改性的硅氧烷” 的实例由下式 (23) 表示的化合物给出。

10 化学式 7



在式 (23) 中, R^{25} 和 R^{26} 为 C_1 - C_{12} 烷基 (如直链或支链的饱和 C_1 - C_{12} 烷基)、 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 或苯基, R^{25} 和 R^{26} 可以相同或不同。然而, R^{25} 和 R^{26} 中的至少一个为苯基。

“m” 为 0 或 0 以上的整数, “n” 为 1 或 1 以上的整数。

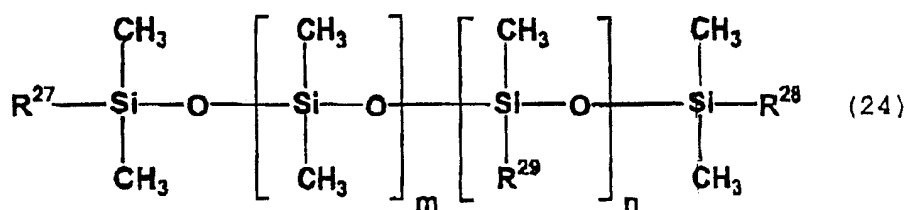
在式 (23) 中, 优选的是 “m” 为 0 到 300 的整数, 更优选为 0 到 100 的整数, 最优选 0 到 50 的整数。“n” 优选的为 1 到 500 的整数, 更优选 1 到 100 的整数, 最优选 1 到 50 的整数。

对于苯基改性的硅氧烷, 尤其优选的是如式 (23) 中 $R^{25}=\text{CH}_3$ 或 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, $R^{26}=\text{C}_6\text{H}_5$, $m=0$, $n=1\sim 100$ 的甲基苯基聚硅氧烷。

苯基改性的硅氧烷的实例包括 Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd. 的 SH556TM、SF557TM、SF558TM 和 SH559TM, Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd. 的 KF50-100csTM、KF50-1000csTM、KF53TM、KF54TM 和 KF56TM。

“烷基改性的硅氧烷” 的实例由下式 (24) 表示的化合物给出。

化学式 8



5

在式(24)中, R^{27} 到 R^{29} 为 C_1 - C_{50} 烃基, 它们可以相同或不同。然而, R^{27} 到 R^{29} 中的至少一个为 C_5 - C_{30} 烃基。

“m”为1或1以上的整数, “n”为1或1以上的整数。

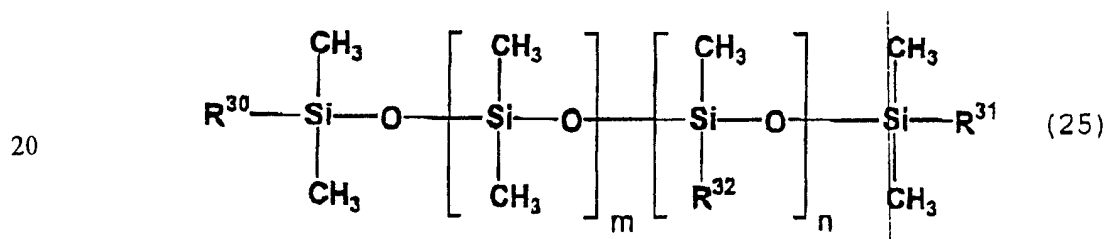
在式(24)中, R^{27} 到 R^{29} 为 C_1 - C_{50} 烃基, 如直链或支链的饱和烃基。优选的为 C_5 - C_{30} 烃基, 更优选为 C_5 - C_{20} 烃基, 最优选为 C_{10} - C_{20} 烃基。

而且, 优选的是“m”为1到300的整数, 更优选为1到100的整数, 最优选1到50的整数。“n”优选的为1到300的整数, 更优选1到100的整数, 最优选1到50的整数。

烷基改性的硅氧烷的实例包括 Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 的 SF8416TM, 和 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 的 KF-412TM、KF-413TM 和 KF414TM。

“烷氧基改性的硅氧烷”的实例由下式(25)表示的化合物给出。

化学式9



20

在式(25)中, R^{30} 到 R^{32} 为 C_1 - C_{12} 烃基, 或 C_1 - C_{50} 烷氧基, 且 R^{30} 到 R^{32} 可以相同或不同。然而, R^{30} 到 R^{32} 中的至少一个为 C_1 - C_{50} 烷氧基。

“m”为0或0以上的整数, “n”为1或1以上的整数。

在式(25)中, R^{30} 到 R^{32} 为 C_1 - C_{12} 烃基, 或 C_1 - C_{50} 烷氧基, C_1 - C_{12} 烃基的实例包括直链和支链的饱和烃基, 而 C_1 - C_{50} 烷氧基的实例包括直链和支链烷氧基。1~50个碳原子数的烷氧基的碳原子数优选的为1~30, 更优选的为1~25, 最优选为1~20。

优选的是“m”为1到500的整数, 更优选为1到100的整数, 最优选1

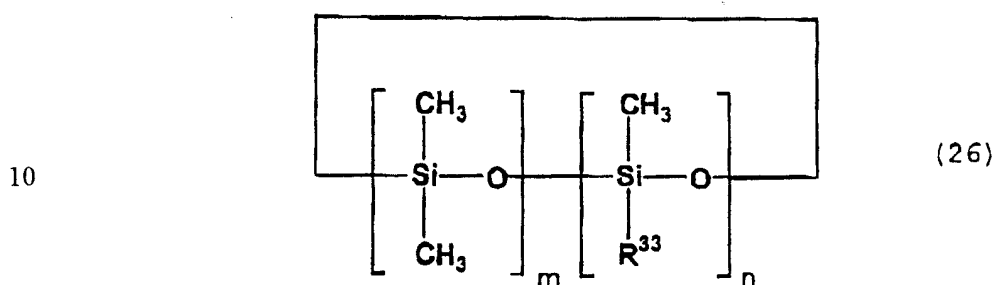
30

到 50 的整数。“n”优选的为 1 到 100 的整数，更优选 1 到 80 的整数，最优选 1 到 50 的整数。

“烷氧基改性的硅氧烷”的实例包括 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的 KF-851TM和 X-22-801BTM。

5 “环硅氧烷”的实例由下式 (26) 表示的化合物给出。

化学式 10



在式 (26) 中，R³³表示 C₂-C₁₂ 烃基，其中重复单元可以相同或不同。

“m”为 1 或 1 以上的整数，“n”为 0 或 0 以上的整数，“m”和“n”的
15 和 (m+n) 为 3~10。

在式 (26) 中，R³³为 C₂-C₁₂ 烃基，如直链或支链的饱和烃基。优选的是 R³³具有 2~10 个，更优选 2~8 个，最优选 2~5 个碳原子。

优选的是“m”为 3~8 的整数，更优选为 4~8 的整数，最优选 4~6 的整数。

“n”优选的为 0~7 的整数，更优选 0~5 的整数，最优选 0~3 的整数。“m”与
20 “n”的和 (m+n) 优选的为 3~8，更优选 4~8，最优选 4~6。

环硅氧烷的实例包括 Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd. 的 SH244TM、SH344TM、SH245TM、DC345TM和 DC246TM，以及 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的 KF-994TM、KF995TM和 KF9937TM。

式 (22) 到 (26) 中所示化合物中的重复单元可以是任何聚合物类型，如
25 无规聚合物或嵌段聚合物。

化合物 (C) 在 25°C 下的粘度 (动态粘度) 优选的为 1~5000mm²/s，更优选 1~2000mm²/s，最优选 1~1000mm²/s。

对于化合物 (C)，优选的是聚二甲基硅氧烷和聚醚改性的硅氧烷。

化合物 (C) 可单独使用或组合使用。

30 “带有羧基和选自羟基、伯氨基与仲氨基的至少一个基团的化合物 (D)”

指分子中含有选自羟基、伯氨基与仲氨基的至少一个基团及至少一个羧基的化合物，没有特别的限制，只要用该化合物能得到要求的两性聚氨酯树脂即可。

化合物(D)的实例包括二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸和含有羧基的聚己内酯二醇。

5 化合物(D)可单独使用或组合使用。

“带有叔氨基和选自羟基、伯氨基与仲氨基的至少一个基团的化合物(E)”指分子中含有选自羟基、伯氨基与仲氨基的至少一个基团及至少一个叔氨基的化合物，没有特别的限制，只要用该化合物能得到要求的两性聚氨酯树脂即可。

化合物(E)的实例包括N-烷基二链烷醇胺化合物，如N-甲基二乙醇胺、
10 N-乙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-月桂基二乙醇胺、N-甲基二丙醇胺，以及N,N-二烷基链烷醇胺化合物，如N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺，以及三乙醇胺。

化合物(E)可单独使用或组合使用。

化合物(C)与化合物(A)、(B)、(D)和(E)的重量比，即(C)/((A)
15 + (B) + (D) + (E))优选为0.1/100~30/100，更优选0.5/100~25/100，最优选1/100~20/100。

而且，化合物(B)与化合物(A)、(D)和(E)的摩尔比，即(B)/((A)+(D)+(E))优选为2.0/0.8~2.0/1.8，更优选2.0/1.0~2.0/1.8，最优选2.0/1.2~2.0/1.8。

本发明两性聚氨酯树脂的制备方法包括：

20 第一步为制备包含异氰酸酯基团的预聚物，包括在异氰酸酯基团过量的条件下使上述化合物(A)、(B)和(D)反应，和

第二步为包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物(E)的反应，

其中在第一步和第二步的至少一步中存在化合物(C)。

在本发明另一种两性聚氨酯树脂的制备方法中，将化合物(E)与化合物
25 (D)的反应顺序颠倒。

第一步和第二步的反应可在合适的聚合反应催化剂存在下，在制备聚氨酯常用的反应条件下进行。

“聚合反应催化剂”可采用制备聚氨酯树脂常用的任何聚合反应催化剂。对聚合反应催化剂没有特别的限制，只要能得到要求的两性聚氨酯树脂即可。

30 可采用例如叔胺催化剂或有机金属催化剂作为“聚合反应催化剂”。“叔胺”的

实例包括[2,2,2]-二氮杂二环辛烷 (DABCO)、四亚甲基二胺、N-甲基吗啉和二氮杂二环十一碳烯 (DBU)。“有机金属催化剂”的实例包括二丁基锡二月桂酸酯。

在本发明所有制备方法中,可根据需要在第一步和第二步反应中使用有机溶剂。尤其优选的是使用能溶解化合物(A)到(E)以及所要制备的聚氨酯树脂的有机溶剂。这种有机溶剂的实例包括酰胺,如N-甲基吡咯烷、二甲基富马酰胺和二甲基乙酰胺;酮如丙酮和甲乙酮;酯如乙酸乙酯和乙酸溶纤剂或醚溶纤剂。

此外,在本发明制备方法中,优选的是在第二步后将第二步的反应产物与水混合,进行链增长反应。

在本发明制备方法中,优选的是在第二步后通过将第二步的反应产物与碱水混合,或向第二步的反应产物中加入碱性化合物,然后与水混合来进行链增长反应。更优选的是通过将第二步的反应产物与碱水混合进行链增长反应。

此处,“碱水”指其中已溶解了碱性物质,使其具有碱性的水。碱水的实例包括例如其中已溶解了三乙胺、三乙醇胺、氨、氢氧化钠、氢氧化钾或2-氨基-2-甲基-1-丙醇的水。

优选的是在本发明制备方法中进行链增长反应。在链增长反应中,可以使用链增长剂,可通过该链增长反应调节最终获得的两性聚氨酯树脂的性能。

“链增长剂”是用于链增长反应的化合物。链增长剂的实例包括LMW多元醇、胺和水。LMW多元醇的实例包括二元醇,如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、1,6-己二醇、螺环二醇、双(β-羟基乙氧基)苯和亚二甲苯基二甲醇,以及三醇如三羟甲基丙烷和甘油。“胺”的实例包括亚甲基(双邻氯苯胺)。

在本发明两性聚氨酯树脂的制备方法中,优选的是在第二步后将第二步的反应产物与碱水混合,以在水中进行链增长反应。

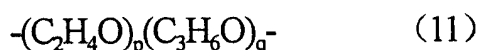
此外,在本发明两性聚氨酯树脂的制备方法中,优选的是已在有机溶剂中进行第一步和第二步反应后,将第二步后的反应混合物与碱水混合,接着在水中进行链增长反应。

将第二步后的反应混合物与碱水混合,接着在水中进行链增长反应的设置是优选的,因为这种方法能容易得到高分子量的两性聚氨酯树脂。在这种设置

的制备方法中,优选的是这样设定制备条件,使得第二步后的反应混合物为在其链端带有异氰酸酯基团的预聚物。

在本发明制备方法中,提出了一种制备方法,该方法除采用了化合物(A)到(E)外,还采用了“带有选自羟基、伯氨基和仲氨基的至少一个基团及下式(11)表示的结构单元的化合物(F)”

化学式 11



其中“p”为1到500的整数,“q”为0到400的整数,如果式(11)的结构单元为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 与 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的共聚物(即 $q \neq 0$),则它们可以是无规共聚物或嵌段共聚物(以下称为“化合物(F)”)。

化合物(F)是“带有选自羟基、伯氨基与仲氨基的至少一个基团及式(11)表示的结构单元的化合物”,化合物(F)没有特别的限制,只要能得到要求的两性聚氨酯树脂即可。

如果式(11)中的 $q=0$,式(11)表示的结构单元就形成 C_2H_4 聚合物(聚氧乙烯),如果 $q \neq 0$,就形成 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 与 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的共聚物。在 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 与 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的共聚物的情况下,式(11)表示的结构单元可以是无规共聚物或嵌段共聚物,而不受 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 与 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 排布的限制。

在式(11)中,无论 $q \neq 0$ 或 $q=0$,”p”优选的为3~250,更优选3~120,最优选3~50。

如果“p”小于3,化合物(F)就不含有足够的 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$,就很难获得具有足够亲水性的两性聚氨酯树脂。因此,如果用两性聚氨酯树脂作为发型固定剂,该发型固定剂的亲水性和洗发性能就不够。如果“p”大于500,化合物(F)就含有太多的 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$,使得两性聚氨酯树脂的亲水性太强。因此,发型固定剂的亲水性就太强,如果用该两性聚氨酯树脂作为发型固定剂,头发的抗湿性就降低。

如果式(11)中的 $q \neq 0$,则“q”优选的为3~200,更优选3~100,最优选3~40。

在式(11)中,不论 $q \neq 0$ 或 $q=0$, $p+q$ 优选的为3~300,更优选10~120,最优选3~50。

在式(11)中,不论 $q \neq 0$ 或 $q=0$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 与 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的重量比(即 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

优选的为 10/0~2/8, 更优选 10/0~3/7, 最优选 10/0~4/6。

对于式 (11) 的结构单元, 优选的是 $q=0$ 。

优选的是化合物 (F) 为两端引入 OH 基的类型、两端引入 NH_2 基的类型、一端引入 OH 基的类型, 或一端引入 NH_2 基的类型。如果采用两端引入 OH 基的类型或两端引入 NH_2 基的类型的化合物 (F), 就得到在主链中带有式 (11) 表示的结构单元的两性聚氨酯树脂。如果采用一端引入 OH 基的类型或一端引入 NH_2 基的类型的化合物 (F), 就得到在侧链中或链端上带有式 (11) 表示的结构单元的两性聚氨酯树脂。

化合物 (F) 的重均分子量优选的为 200~20000, 更优选的 200~5000, 最优选的 500~2000。

化合物 (F) 的实例包括聚乙二醇 (PEG) 和聚乙烯-聚丙烯二醇 (聚乙烯-聚丙烯嵌段共聚物), 但优选的是聚乙二醇 (或聚氧乙烯多元醇)。

化合物 (F) 可单独使用或组合使用。

因此, 本发明提供了两性聚氨酯树脂的制备方法, 包括
通过在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物 (A)、(B)、(D) 和 (F) 反应, 制备包含异氰酸酯基团的预聚物的第一步, 和

包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物 (E) 反应的第二步,
其中在第一步和第二步的至少一步中存在化合物 (C)。

本发明还提供了两性聚氨酯树脂的制备方法, 包括
通过在异氰酸酯基团过量的条件下使化合物 (A)、(B)、(E) 和 (F) 反应, 制备包含异氰酸酯基团的预聚物的第一步, 和

包含异氰酸酯基团的预聚物与化合物 (D) 反应的第二步,
其中在第一步和第二步的至少一步中存在化合物 (C)。

已加入化合物 (F) 的第一步和第二步反应可按与上述第一和第二步骤相似的方法进行, 可以在适当的聚合反应催化剂存在下, 和制备聚氨酯常用的反应条件下进行。

“聚合反应催化剂”、“有机溶剂”、“链增长剂”等可与上述相同, 当加入化合物 (F) 时, 优选的是第一步和第二步在有机溶剂中进行, 而在水中进行链增长反应。

化合物 (C) 与化合物 (A)、(B) 和 (D) 到 (F) 的重量比, 即 (C) /

((A) + (B) + (D) + (E) + (F)) 优选的为 0.1/100~30/100, 更优选的 0.5/100~25/100, 最优选的 1/100~20/100。

化合物 (B) 与化合物 (A)、(D)、(E) 和 (F) 的摩尔比, 即 (B) / ((A) + (D) + (E) + (F)) 优选的为 2.0/0.8~2.0/1.8, 更优选的 2.0/1.0~2.0/1.8, 最
5 优选的 2.0/1.2~2.0/1.8。

本发明提供了由上述制备方法得到的两性聚氨酯树脂。

用本发明制备方法获得的两性聚氨酯树脂的每个分子中都带有羧基和叔氨基。羧基与叔氨基的比例 (两种官能团的数量比值), 即羧基/叔氨基优选的为 1/50~50/1, 更优选的 1/1~50/1, 最优选的 1/1~25/1。如果两性聚氨酯树脂中
10 羧基与叔氨基的比例为 1/50~50/1, 当使用含有包括两性聚氨酯树脂的树脂组合物的发型固定剂时, 能使头发具有更舒适的质地, 或用包括两性聚氨酯树脂的树脂组合物作涂料或涂膜剂时, 与基材的附着性更好。

在本发明制备方法中, 化合物 (D) 与 (E) 的比例 (摩尔比), 即化合物 (D) / 化合物 (E) 优选的为 1/50~50/1, 更优选的 1/1~50/1, 最优选的 1/1~25/1。

15 本发明的两性聚氨酯树脂优选的以水溶液形式使用, 且优选的是本发明的两性聚氨酯树脂与水混合时形成水溶液。在本说明书中, “水溶液” 不仅指两性聚氨酯树脂已完全溶解在水中的水溶液, 还指两性聚氨酯树脂分散和/或悬浮在水中的水性分散体和/或水性悬浮液。本发明提供了本发明两性聚氨酯树脂的水溶液。

20 然而, 也能采用几乎省略溶剂而得到的两性聚氨酯树脂的树脂成分。

在本说明书中, “水” 指任何类型的水, 包括蒸馏水、离子交换水和纯水。而且, 在对所需两性聚氨酯树脂的制备和质量不产生负面影响的范围内, “水” 还可以包括能溶解或分散在水中的有机溶剂、单体等。

本发明提出了包括上述两性聚氨酯树脂的树脂组合物。此处, “树脂组合物” 指包含聚氨酯树脂常用的各种添加剂的组合物。这种 “添加剂” 的实例包
25 括颜料、染料、着色剂、香料、表面活性剂、吸湿剂、防腐剂、消毒剂、抗菌剂、抗氧化剂、增稠剂和 pH 值调节剂。优选的是 “树脂组合物” 也以水溶液形式使用。毋庸置疑, 也能对 “树脂组合物” 进行额外加工, 如加入其他添加剂, 以及根据其用途进行其他合适的改性。

30 本发明的 “两性聚氨酯树脂” 和 “包含两性聚氨酯树脂的树脂组合物” 可

用于聚氨酯树脂常用的任何领域，如化妆品、涂料和涂膜剂。优选的是用作化妆品。“化妆品”的实例包括发型固定剂、涂膜剂和粘度调节剂。“发型固定剂”的实例包括泡沫、凝胶、气雾剂和泵喷射形式的发型固定剂。“涂膜剂”和“粘度调节剂”的实例包括调理/剃须/乳化剂、护肤露、乳化粉底、粉底霜、眼线、睫毛油、指甲油和面膜。

采用本发明的两性聚氨酯树脂，与普通两性聚氨酯树脂比较能达到改善采用本发明两性聚氨酯树脂的涂料、涂膜剂和化妆品的性能以及提高两性聚氨酯树脂的储存稳定性中的至少一种效果，对于化妆品尤其优异。这似乎是由于以下原因。

本发明的两性聚氨酯树脂不必通过其骨架中的共价键来带有聚硅氧烷化合物（C）的聚硅氧烷链，似乎该两性聚氨酯树脂通过其骨架与聚硅氧烷化合物（C）的聚硅氧烷链的物理缠结而带有聚硅氧烷链。这种相互缠结由于两性聚氨酯的聚合反应的进行进一步复杂化，似乎很难将聚硅氧烷化合物与所得两性聚氨酯树脂分开。

在本说明书中，两性聚氨酯树脂的骨架与聚硅氧烷化合物的缠结被称为两性聚氨酯树脂骨架“约束”聚硅氧烷化合物的状态。此处，“约束”依两性聚氨酯树脂为水溶液形态或水性分散体形态而不同。两性聚氨酯树脂骨架通常具有直链结构，但也可以具有支化的结构或交联的结构。如果两性聚氨酯树脂为“水溶液”形态，似乎就是聚硅氧烷链进入两性聚氨酯树脂骨架中。

另一方面，如果两性聚氨酯树脂为“水性分散体”形态，似乎就是两性聚氨酯树脂具有分散在水中的颗粒的形态，该颗粒相对于聚硅氧烷链的“约束”可以有几种形式。在第一种形式中，所有或部分聚硅氧烷链束集在颗粒内。在第二种形式中，聚硅氧烷链端部束集在颗粒内。在第三种形式中，聚硅氧烷链连接到颗粒表面。第一到第三种形式都相当于“约束”，第一到第三种形式的任何混合物也相当于约束。

本发明的两性聚氨酯树脂的骨架似乎约束了聚硅氧烷化合物（C）。因此，虽然聚硅氧烷链具有相对流动性，但似乎聚硅氧烷化合物较难与两性聚氨酯树脂分离。因此，与普通两性聚氨酯树脂比较，能达到改善采用本发明两性聚氨酯树脂的涂料、涂膜剂和化妆品的性能（例如就发型固定剂而言，是指诸如发型固定性能、发质、洗发性能和头发的手感，以及涂抹发型固定剂时的铺展性之类的性能）以及提高两性聚氨酯树脂的储存稳定性的至少一种效果，对于化

妆品尤其优异。

需指出的是本发明两性聚氨酯树脂优异的质量看起来是由于这些原因，但本发明的两性聚氨酯树脂决不受这些原因的限制。

实施例

5 以下通过实施例和比较例更详细描述本发明。然而，这些实施例仅仅是本发明可能的实施方案的一部分，本发明不限于这些实施例。

(1) 实施例和比较例的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

实施例 1 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

10 将 70g 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、63g 聚丙二醇 (PPG; 重均分子量 1000)、7g 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM)、8g 聚二甲基硅氧烷 (25°C 下的粘度为 10mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH200C-10csTM) 和 20g 二羟甲基丁酸 (DMBA) 注入装有搅拌器、温度计、氮气入口管和回流冷凝器的四颈烧瓶中。加入 50g 乙酸乙酯作为溶剂，并用油浴加热到 80°C，将混合物反应 3 小时。然后，加入 2g N-甲基二乙醇胺 (NMDEtA) 和 60g 乙酸乙酯，
15 在 80°C 下再反应 3 小时，得到带有残余异氰酸酯基团的预聚物。将带有残余异氰酸酯基团的预聚物冷却到 50°C 后，通过高速搅拌将其分散到含有 10g 氢氧化钾的 700g 水中，在 50°C 下进行 3 小时链增长反应，从而获得高分子量。乙酸乙酯从所得水溶液中回收，得到基本上不含溶剂的实施例 1 的两性聚氨酯树脂水溶液。

20 实施例 2 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

用与实施例 1 制备方法相同的方式得到实施例 2 的两性聚氨酯树脂水溶液，不同的是用 8g 聚醚改性的硅氧烷(25°C 下的粘度为 1600mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH3775CTM) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

实施例 3 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

25 用与实施例 1 制备方法相同的方式得到实施例 3 的两性聚氨酯树脂水溶液，不同的是用 8g 环硅氧烷 (25°C 下的粘度为 4mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH245TM) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

实施例 4 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

30 用与实施例 1 制备方法相同的方式得到实施例 4 的两性聚氨酯树脂水溶液，不同的是用 8g 苯基改性的硅氧烷 (25°C 下的粘度为 22mm²/s; Dow Corning

Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH556™) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

实施例 5 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

用与实施例 1 制备方法相同的方式得到实施例 5 的两性聚氨酯树脂水溶液, 不同的是用 8g 烷基改性的硅氧烷 (25°C 下的粘度为 500mm²/s; Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的 KF-412™) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

实施例 6 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

用与实施例 1 制备方法相同的方式得到实施例 6 的两性聚氨酯树脂水溶液, 不同的是用 8g 烷氧基改性的硅氧烷 (25°C 下的粘度为 80mm²/s; Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的 KF-851™) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

10 实施例 7 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

用与实施例 1 制备方法相同的方式得到实施例 7 的两性聚氨酯树脂水溶液, 不同的是用 20g 聚二甲基硅氧烷 (25°C 下的粘度为 10mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH200C-10cs™) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

实施例 8 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

15 用与实施例 1 制备方法相同的方式得到实施例 8 的两性聚氨酯树脂水溶液, 不同的是用 20g 聚醚改性的硅氧烷 (25°C 下的粘度为 1600mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH3775C™) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

实施例 9 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

20 将 70g 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、55g 聚丙二醇 (PPG; 重均分子量 1000)、8g 聚乙二醇 (PEG; 重均分子量 1000)、7g 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM)、8g 聚二甲基硅氧烷 (25°C 下的粘度为 10mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH200C-10cs™) 和 20g 二羟甲基丁酸 (DMBA) 注入装有搅拌器、温度计、氮气入口管和回流冷凝器的四颈烧瓶中。加入 50g 乙酸乙酯作为溶剂, 并用油浴加热到 80°C, 将混合物反应 3 小时。然后, 加入 2g N-甲基二乙醇胺 (NMDEtA) 和 60g 乙酸乙酯, 在 80°C 下再反应 3 小时, 得到带有残余异氰酸酯基团的预聚物。将带有残余异氰酸酯基团的预聚物冷却到 50°C 后, 通过高速搅拌将其分散到含有 10g 氢氧化钾的 700g 水中, 在 50°C 下进行 3 小时链增长反应, 从而获得高分子量。乙酸乙酯从所得水溶液中回收, 得到基本上不含溶剂的实施例 9 的两性聚氨酯树脂水溶液。

30 实施例 10 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

用与实施例 9 制备方法相同的方式得到实施例 10 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 8g 聚醚改性的硅氧烷(25°C 下的粘度为 1600mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH3775C™) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

实施例 11 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

- 5 用与实施例 9 制备方法相同的方式得到实施例 11 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 20g 聚二甲基硅氧烷 (25°C 下的粘度为 10mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH200C-10cs™) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

实施例 12 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

- 10 用与实施例 9 制备方法相同的方式得到实施例 12 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 20g 聚醚改性的硅氧烷 (25°C 下的粘度为 1600mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH3775C™) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

比较例 1 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

用与实施例 1 制备方法相同的方式得到比较例 1 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是不使用聚二甲基硅氧烷。

- 15 比较例 2 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

- 将 70g 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、63g 聚丙二醇 (PPG; 重均分子量 1000)、7g 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 和 20g 二羟甲基丁酸 (DMBA) 注入装有搅拌器、温度计、氮气入口管和回流冷凝器的四颈烧瓶中,加入 50g 乙酸乙酯作为溶剂,并用油浴加热到 80°C,将混合物反应 3 小时。然后,加入 2g
20 N-甲基二乙醇胺 (NMDEtA) 和 60g 乙酸乙酯,在 80°C 下再反应 3 小时,得到带有残余异氰酸酯基团的预聚物。将带有残余异氰酸酯基团的预聚物冷却到 50°C 后,通过高速搅拌将其分散到含有 10g 氢氧化钾的 700g 水中,在 50°C 下进行 3 小时链增长反应,从而获得高分子量。乙酸乙酯从所得水溶液中回收,得到基本上不含溶剂的两性聚氨酯树脂水溶液,加入 8g 聚二甲基硅氧烷 (25°C
25 下的粘度为 10mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH200C-10cs™), 得到比较例 2 的两性聚氨酯树脂水溶液。

比较例 3 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

- 30 用与比较例 2 制备方法相同的方式得到比较例 3 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 8g 聚醚改性的硅氧烷(25°C 下的粘度为 1600mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH3775C™) 代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

比较例 4 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

用与比较例 2 制备方法相同的方式得到比较例 4 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 8g 环硅氧烷(25°C 下的粘度为 4mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH245™)代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

5 比较例 5 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

用与比较例 2 制备方法相同的方式得到比较例 5 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 8g 苯基改性的硅氧烷(25°C 下的粘度为 22mm²/s; Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.的 SH556™)代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

比较例 6 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

10 用与比较例 2 制备方法相同的方式得到比较例 6 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 8g 烷基改性的硅氧烷(25°C 下的粘度为 500mm²/s; Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的 KF-412™)代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

比较例 7 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

15 用与比较例 2 制备方法相同的方式得到比较例 7 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 8g 烷氧基改性的硅氧烷(25°C 下的粘度为 80mm²/s; Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的 KF-851™)代替 8g 聚二甲基硅氧烷。

比较例 8 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

20 用与实施例 1 制备方法相同的方式得到比较例 8 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 8g 聚二甲基硅氧烷二醇(在两端引入 OH 基的类型; 25°C 下的粘度为 62mm²/s; Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的 KF-6002™)代替 8g 聚二甲基硅氧烷,用 55g 聚丙二醇(PPG; 重均分子量 1000)代替 63g 聚丙二醇(PPG; 重均分子量 1000)。

比较例 9 的两性聚氨酯树脂水溶液的制备

25 用与实施例 1 制备方法相同的方式得到比较例 9 的两性聚氨酯树脂水溶液,不同的是用 8g 聚二甲基硅氧烷二醇(在一端引入 OH 基的类型; 25°C 下的粘度为 88mm²/s; Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.的 X-22-176B™)代替 8g 聚二甲基硅氧烷,用 55g 聚丙二醇(PPG; 重均分子量 1000)代替 63g 聚丙二醇(PPG; 重均分子量 1000)。

(2) 实施例与比较例的两性聚氨酯树脂水溶液的评价

30 用作发型固定剂泡沫的评价

为了评价如上所述得到的实施例和比较例的两性聚氨酯树脂，用每种两性聚氨酯树脂水溶液制备实施例和比较例的发型固定剂泡沫。

- 就是说，将表 1 中的成分按表中所示比例混合，搅拌至均匀，得到实施例和比较例的 X 成分。然后将表 1 中的 Y 成分以表中所示比例加入到 X 成分中，
- 5 制备每个实施例和比较例的发型固定剂泡沫。这些泡沫称为实施例 1 到 12 的发型固定剂泡沫和比较例 1 到 9 的发型固定剂泡沫。

表 1

实施例和比较例的发型固定剂泡沫		重量%
X 成分	实施例和比较例的两性聚氨酯树脂水溶液	2.5 ^{a)}
	去离子水	78.5
	聚氧乙烯月桂基醚	0.5
	可可油脂肪酸二乙醇酰胺	0.5
	乙醇	10.0
Y 成分	抛射剂	8.0

a) 干重。溶液加热到 105°C 达 3 小时后的残余物重量。

- 使用以这种方式获得的实施例和比较例的发型固定剂泡沫，评价发型固定性能（以下也称为“固定性能”）、发质（以下也称为“质地”）、洗发性能（以下也称为“洗发性能”）、头发的手感（以下也称为“手感”），以及发型固定剂的铺展性（以下也称为“铺展性”）。而且，评价实施例和比较例的两性聚氨酯树脂水溶液的储存稳定性。结果示于表 2 和表 3 中。
- 10

固定性能

- 15 将 0.8g 每种发型固定剂泡沫涂抹在一束黑色天然头发上（长度：25cm；重量：5.0g），在室温下干燥制备用于评价固发性能的头束。用 10 个评价其固定性能的测试者对这些头束进行感觉测试。关于固定性能的评价准则如下：

- “A”表示头束的固定性能由至少 9 个测试者评价为很好；
- “B”表示头束的固定性能由 6 到 8 个测试者评价为很好；
- 20 “C”表示头束的固定性能由 2 到 5 个测试者评价为很好；
- “D”表示头束的固定性能由 1 个或没有测试者评价为很好。

质地

将 0.8g 每种发型固定剂泡沫涂抹在一束黑色天然头发上（长度：25cm；

重量: 5.0g), 在室温下干燥制备用于评价质地的头发束。用 10 个评价其质地的测试者对这些头发束进行感觉测试。关于质地的评价准则如下:

“A”表示至少 9 个测试者评价头发束的感觉为很柔软;

“B”表示 6 到 8 个测试者评价头发束的感觉为很柔软;

5 “C”表示 2 到 5 个测试者评价头发束的感觉为很柔软;

“D”表示 1 个或没有测试者评价头发束的感觉为很柔软。

洗发性能

将 0.8g 每种发型固定剂泡沫涂抹在一束黑色天然头发上(长度: 15cm; 重量: 3.0g), 在室温下干燥制备待洗涤的头发束。在 40°C 温水中清洗该头发束 30 秒后, 涂抹 0.4g 10% 的香波溶液, 并清洗该头发束 30 秒。此后用 40°C 温水再冲洗该头发束, 洗去香波溶液, 并在 50°C 下充分干燥, 这样得到用于评价洗发性能的头发束。用 10 个评价其洗发性能的测试者对这些头发束进行洗发性能的感觉测试。关于洗发性能的评价准则如下:

“A”表示头发束的洗发性能由至少 9 个测试者评价为很好;

15 “B”表示头发束的洗发性能由 6 到 8 个测试者评价为很好;

“C”表示头发束的洗发性能由 2 到 5 个测试者评价为很好;

“D”表示头发束的洗发性能由 1 个或没有测试者评价为很好。

手感

将 0.8g 每种发型固定剂泡沫涂抹在一束黑色天然头发上(长度: 25cm; 重量: 5.0g), 在室温下干燥制备用于评价手感头发束。用 10 个评价其手感的测试者对这些头发束进行感觉测试。关于手感的评价准则如下:

“A”表示至少 9 个测试者评价头发束的手感很好;

“B”表示 6 到 8 个测试者评价头发束的手感很好;

“C”表示 2 到 5 个测试者评价头发束的手感很好;

25 “D”表示 1 个或没有测试者评价头发束的手感很好。

发型固定剂的铺展性

将 0.8g 每种发型固定剂泡沫涂抹在一束黑色天然头发上(长度: 25cm; 重量: 5.0g), 用 10 个测试者进行感觉测试判断铺展性, 并评价用作发型固定剂化妆品的发型固定剂的铺展性。关于铺展性的评价准则如下:

30 “A”表示至少 9 个测试者评价涂抹时的铺展性很好;

- “B”表示6到8个测试者评价涂抹时的铺展性很好;
- “C”表示2到5个测试者评价涂抹时的铺展性很好;
- “D”表示1个或没有测试者评价涂抹时的铺展性很好。

储存稳定性

- 5
- 将各种两性聚氨酯树脂溶液倒入 100ml 的透明玻璃瓶中,并在 50℃ 下放置 2 个星期。观察其外观,评价两性聚氨酯树脂溶液的储存稳定性。关于储存稳定性的评价准则如下:
- “A”表示硅聚合物没有任何分离;
 - “B”表示几乎没有硅聚合物发生分离;
 - “D”表示观察到硅聚合物的分离。
- 10

表 2

	实施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
固定性能	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
质地	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
洗发性能	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A
手感	B	B	B	B	B	B	A	A	B	B	A	A
铺展性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
储存稳定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

表 3

	比较例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
固定性能	A	C	C	C	C	C	C	A	A
质地	A	A	A	A	A	A	A	A	A
洗发性能	B	B	B	B	B	B	B	B	B
手感	C	B	B	B	B	B	B	A	A
铺展性	C	A	A	A	A	A	A	C	C
储存稳定性	-	D	D	D	D	D	D	A	A

如表 2 所示,实施例的两性聚氨酯树脂在从固定性能到储存稳定性的所有

各项中都具有满意的性能。另一方面，如表 3 所示，比较例的两性聚氨酯树脂没有一个在所有性能上都满意。比较例 1 的两性聚氨酯树脂不含聚硅氧烷化合物，因此其手感和铺展性差。

在比较例 2 到 7 的两性聚氨酯树脂中，在将第二步的反应产物与水混合后加入聚硅氧烷化合物，因此它们是 2 型两性聚氨酯树脂，聚硅氧烷化合物似乎未被两性聚氨酯树脂的骨架束缚，导致储存稳定性差。而且，由于比较例 2 到 7 的两性聚氨酯树脂含有聚硅氧烷化合物，该化合物似乎未被两性聚氨酯树脂的骨架束缚，阻碍了两性聚氨酯树脂的分子链的缠结，因此，使成膜能力降低，固定性能变差。比较例 8 和 9 的两性聚氨酯树脂为 1 型两性聚氨酯树脂，聚硅氧烷链引入两性聚氨酯树脂骨架中，因此该发型固定剂的铺展性差。

用于发型固定剂凝胶的评价

为了评价上述实施例和比较例的两性聚氨酯树脂溶液，用每种两性聚氨酯树脂水溶液制备实施例和比较例的发型固定剂凝胶。

就是说，将表 4 中的成分按表中所示比例混合，搅拌至形成粘稠凝胶，得到实施例和比较例的 X 成分。然后将表 4 中的 Y 成分以表中所示比例加入到 X 成分中并混合至均匀，制备每个实施例和比较例的发型固定剂凝胶。这些凝胶称为实施例 1 到 12 的发型固定剂凝胶和比较例 1 到 9 的发型固定剂凝胶。

用上述相同的评价方法评价实施例 1 到 12 的发型固定剂凝胶和比较例 1 到 9 的发型固定剂凝胶。得到与实施例 1 到 12 的发型固定剂泡沫和比较例 1 到 9 的发型固定剂泡沫相同的结果。

表 4

实施例和比较例的发型固定剂凝胶		重量%
X 成分	增稠剂 ^{b)}	1.5 ^{a)}
	三乙醇胺	1.1
	乙醇	10.0
	丙二醇	0.5
	1,3-丁二醇	0.5
	去离子水	50.0
Y 成分	实施例或比较例各自的两性聚氨酯树脂水溶液	2.5 ^{a)}
	去离子水	33.9

a) 干重。溶液加热到 105°C 达 3 小时后的残余物重量。

b) National Starch and Chemical Company 的 Structure 2001™。

用作发型固定剂气雾剂的评价

5 为了评价上述实施例和比较例的两性聚氨酯树脂水溶液，用每种两性聚氨酯树脂水溶液制备实施例和比较例的发型固定剂气雾剂。

就是说，将表 5 中的成分按表中所示比例混合，搅拌至均匀，得到实施例和比较例的 X 成分。然后将表 5 中的 Y 成分按表中所示比例加入到 X 成分中，制备每个实施例和比较例的发型固定剂气雾剂。这些气雾剂称为实施例 1 到 12 的发型固定剂气雾剂和比较例 1 到 9 的发型固定剂气雾剂。

10 用上述相同的评价方法评价实施例 1 到 12 的发型固定剂气雾剂和比较例 1 到 9 的发型固定剂气雾剂。得到与实施例 1 到 12 的发型固定剂泡沫和比较例 1 到 9 的发型固定剂泡沫相同的结果。

表 5

实施例和比较例的发型固定剂气雾剂		重量%
X 成分	实施例或比较例各自的两性聚氨酯树脂水溶液	2.5 ^{a)}
	去离子水	8.0
	二辛基硫代琥珀酸钠	0.5
	丙二醇	0.1
	1,3-丁二醇	0.3
	乙醇	48.6
Y 成分	抛射剂	40.0

a) 干重。溶液加热到 105°C 达 3 小时后的残余物重量。

15 用作发型固定剂泵喷射剂的评价

为了评价上述实施例和比较例的两性聚氨酯树脂水溶液，通过将表 6 中所示成分按该表中所示比例混合并搅拌至均匀，用每种两性聚氨酯树脂水溶液制备实施例和比较例的发型固定剂泵喷射剂。

20 它们被称为实施例 1 到 12 的发型固定剂泵喷射剂和比较例 1 到 9 的发型固定剂泵喷射剂。

用上述相同的评价方法评价实施例 1 到 12 的发型固定剂泵喷射剂和比较例 1 到 9 的发型固定剂泵喷射剂。得到与实施例 1 到 12 的发型固定剂泡沫和

比较例 1 到 9 的发型固定剂泡沫相同的结果。

表 6

实施例和比较例的发型固定剂泵喷射剂	重量%
实施例或比较例各自的两性聚氨酯树脂水溶液	2.5 ^{a)}
去离子水	85.5
二辛基硫代琥珀酸钠	0.5
鲸蜡醇	0.5
十八烷醇	0.5
丙二醇	0.5
乙醇	10.0
抗菌剂	适量

a) 干重。溶液加热到 105°C 达 3 小时后的残余物重量。

- 5 本发明提出了一种两性聚氨酯树脂的新颖的制备方法，以及用该制备方法制备的新颖的两性聚氨酯树脂。该两性聚氨酯树脂能有益地用于涂料、涂膜剂和化妆品，尤其有益地用于化妆品（如发型固定剂）。用本发明的制备方法很容易制备这种两性聚氨酯树脂。与普通两性聚氨酯树脂比较，使用本发明的两性聚氨酯树脂，至少能达到以下之一的效果：改善采用本发明的两性聚氨酯树脂的涂料、涂膜剂和化妆品的性能（就发型固定剂而言，例如指发型固定性能、发质、洗发性能、头发的手感和涂抹发型固定剂时的铺展性），和提高该两性聚氨酯树脂的储存稳定性。
- 10

- 本发明可以用不脱离其精神或基本特征的其他具体形式来表达。本申请公开的实施方案在各个方面都被认为是说明性的而非限制性的，本发明的范围是由所附的权利要求来说明的，而不是由前面的叙述来说明的。在权利要求的含义之内以及在权利要求等效范围之内内的所有改变都被认为包含在其中。
- 15