

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 77/06

C12N 11/08 A61K 7/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814891.1

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1116343C

[22] 申请日 1999.12.16 [21] 申请号 99814891.1

[30] 优先权

[32] 1998.12.22 [33] CH [31] 2533/1998

[86] 国际申请 PCT/IB99/02019 1999.12.16

[87] 国际公布 WO00/37540 法 2000.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.22

[71] 专利权人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦(8)

[72] 发明人 于贝尔·米蒙

审查员 刘亚

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

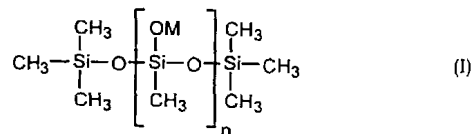
代理人 刘激扬

权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 2 页

[54] 发明名称 具有吸附性的多孔聚甲基倍半硅氧烷

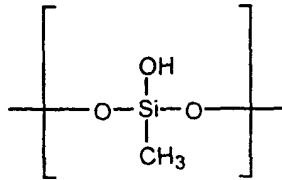
[57] 摘要

本发明涉及一种多孔聚甲基倍半硅氧烷 (PMS), 其比表面积约在 $50\text{m}^2/\text{g} \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 之间, 孔体积约在 $0.1\text{cm}^3/\text{g} \sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 之间, 单分子层体积约在 $10\text{cm}^3/\text{g} \sim 60\text{cm}^3/\text{g}$ 之间, 90% 孔的孔半径小于 1nm 并且不溶于水和有机溶剂。通过具有下列通式的聚甲基硅酸盐的沉淀反应制备本发明 PMS: 其中 n 为约在 20 ~ 100 之间的整数, M 是碱金属或碱土金属或 NH_4^+ 。



ISSN 1008-4274

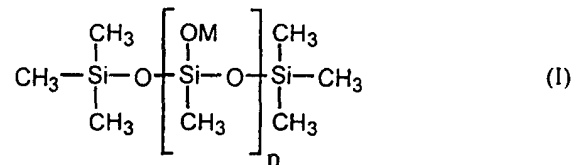
9.如权利要求1所述的多孔聚甲基倍半硅氧烷,其特征在于它还含有下列单元



非聚合的硅烷醇。

10.如权利要求1所述的多孔聚甲基倍半硅氧烷,其特征在于比表面积在 $75\text{m}^2/\text{g}$ 和 $375\text{m}^2/\text{g}$ 之间,孔体积在 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 之间,单分子层体积在 $15\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $50\text{cm}^3/\text{g}$ 之间,90%的孔的孔半径小于 0.9nm 。

11.一种粉末形式的多孔聚甲基倍半硅氧烷的制备方法,该方法包括用酸将含有下列通式的聚甲基硅酸盐水溶液沉淀:



其中 n 为在 $20\sim 100$ 之间的整数, M 是碱金属或碱土金属或 NH_4^+ , 并且还包括分离、洗涤以及在 $80\sim 400^\circ\text{C}$ 的温度下干燥所述聚甲基倍半硅氧烷的步骤。

12.如权利要求11所述的方法,其特征在于将酸加入到溶液中,直到 pH 达到至少 11。

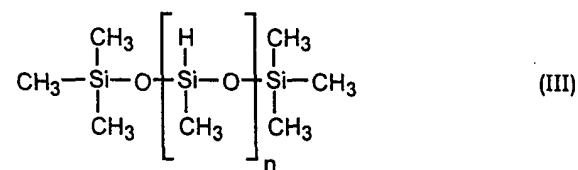
13.如权利要求11所述的方法,其特征在于将酸加入到溶液

中，直到 pH 达到至少 7。

14.如权利要求 11 所述的方法，其特征在于 M 是钠或钾。

15.如权利要求 11 所述的方法，其特征在于使用的酸是硫酸，磷酸或乙酸。

16.如权利要求 11 所述的方法，其特征在于从具有下列通式的聚甲基氢化-硅氧烷制备式(I)的聚甲基硅酸盐：



其中 n 为在 20~100 之间的整数。

17.如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述的聚甲基硅酸盐是通过用一种含水碱断裂 Si-H 键制备的，或通过用一种锌盐催化羰基作用物接着水解的反应制备的。

18.通过权利要求 11~17 中所述的任何一种方法得到的以粉末形式存在的多孔聚甲基倍半硅氧烷。

19.如权利要求 1~10 和 18 中所述的任何一项的多孔聚甲基倍半硅氧烷的用途，作为固定化酶的载体或用于制备该载体。

20.如权利要求 19 所述的用途，其特征在于通过与有机硅氧烷的反应从所述的聚甲基倍半硅氧烷制备所述的载体。

21.如权利要求 19 或 20 所述的用途，其特征在于酶是脂酶、过氧化物酶、氢化酶、裂合酶、蛋白酶或异构酶。

22.如权利要求 19 或 20 所述的用途，其特征在于所述的酶是能够完成酯或醇的对映体混合物的旋光拆开的脂酶。

23.如权利要求 1~10 和 18 中所述的任何一项的聚甲基倍半

硅氧烷的用途，作为过渡金属或其衍生物的载体。

24.如权利要求 1~10 和 18 中所述的任何一项的聚甲基倍半硅氧烷的用途，可作为提取有机物质的吸附剂。

25.如权利要求 1~10 和 18 中所述的任何一项的聚甲基倍半硅氧烷的用途，可用于净化空气和水或用于气相色谱的分子分离。

26.如权利要求 1~10 和 18 中所述的任何一项的聚甲基倍半硅氧烷的用途，可作为有气味化合物的吸附剂。

27.如权利要求 26 所述的用途，其特征在于在空气清新剂，肥皂，洗发液或其它护发产品中使用含有有气味化合物的聚甲基倍半硅氧烷。

28.如权利要求 26 所述的用途，其特征在于将聚甲基倍半硅氧烷用于无香料肥皂以吸附由所述肥皂释放的令人不快的气味。

29.如权利要求 1~10 和 18 中所述的任何一项的聚甲基倍半硅氧烷的用途，作为香料、制备肥皂、浴液或喷淋凝胶、洗发液、护发素、漆、化妆品组合物、洗涤剂或织物柔软剂的载体。

30.一种发香组合物或加香的产品，其特征在于其含有权利要求 9 所述的聚甲基倍半硅氧烷。

31.如权利要求 30 所述的加香的产品，其特征在于其为肥皂，洗发液或其它护发产品的形式。

具有吸附性的多孔聚甲基倍半硅氧烷

技术领域

本发明涉及材料领域。尤其是涉及具有显著吸附有机分子性质的多孔、疏水聚甲基倍半硅氧烷(polymethylsilsesquioxane)。

现有技术

用于工业中的吸附材料如活性炭、硅石类、矾土类或沸石类因各种各样的用途而众所周知，如为防止污染用于水或空气的净化，通过色谱仪分离液体或气体，用作催化剂的载体或活性物质的封装，仅仅是例举出的少数例子。

材料的吸附性质取决于一定数量的物理参数如表观密度，比表面积，颗粒尺寸，孔体积和孔径分布，表明它们的微孔率(<2nm)，它们的中孔率(2nm 和 50nm 之间)或它们的大孔率(>50nm)。载体的特点还在于它的热稳定性、再生性、吸附容量的可逆性、疏水性、易燃性和无毒性。

目前，最常使用的疏水吸附剂是活性炭。但是它的缺点是易燃和与空气形成爆炸性的混合物。它也难于再生和具有有限的吸附容量。

通常使用的其它种类吸附剂是硅石类。它们具有宽范围的比表面积和颗粒尺寸，因此其具有不同的吸附性质。

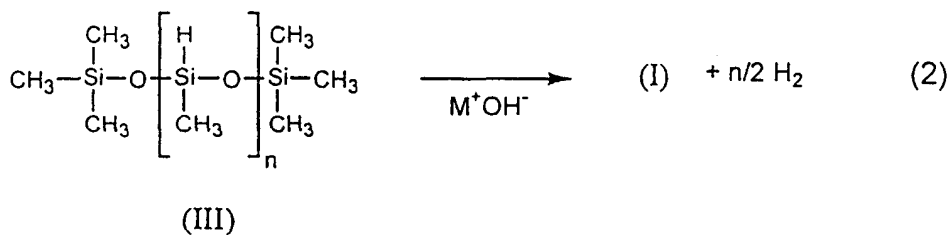
发明的详述

本发明涉及一种属于聚甲基倍半硅氧烷类系列的疏水材

x, 也就是给出聚甲基倍半硅氧烷确切的分子量是不可能的, 这由于它的非常高的分子量, 给出后者在所有已知的溶剂中是不溶的。

在反应式(1)中, 字母 M 表示一个碱金属如 Li、Na、K, 一个碱土金属如 Mg、Ca, 或一个 NH_4^+ 基团, 优选是 Na 和 K。在式(I)中表示重复单元 $[\text{MOSi}(\text{O})\text{CH}_3]$ 个数的数值 n 是在整数 20~100 之间, 优选 30~80 之间。用式(I)表示的硅酸盐(siliconates)的特点是可溶于水, 并且可以作为水溶液在市场上购得。我们发现如果使用由 Rhone-Poulenc 销售的通称为 Rhodorsil[®] Siliconate 51T 的产品作为硅酸盐可以得到良好的结果。该产品是约 46 重量%的聚甲基硅酸钾的水溶液, 其 pH 值约为 13 和密度约为 1.34。

尽管如此, 从通称为 PMHS 和由下式(III)表示的聚甲基氢化-硅氧烷制备用于合成 PMS 的聚甲基硅酸盐也是可能的:



在式(III)中, n 具有与上文聚甲基硅酸盐相同的规定值, 即大约在 20~100 之间, 优选约在 30~80 之间。通过将 Si-H 键转化为 $\text{Si}-\text{O}^+\text{M}^-$ 键得到所期望的聚甲基硅酸盐, M 表示碱金属, 碱土金属或 NH_4^+ 。例如通过使用碱如 NaOH、KOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碱性水解, 或通过醇的反应, 再加上碱性水解进行该转化。使用

PMHS 和催化剂，催化剂为金属盐，优选锌，通过羰基作用物 (substrate) 还原然后再加上碱性水解得到聚甲基硅酸盐也是可能的。该方法形成了弗门尼舍有限公司的国际专利申请 WO 96/12694 的主题。关于从 PMHS 制备聚甲基硅酸盐的申请内容，形成了本专利申请的一部分，并在此引入作为参考。

当依赖于 PMHS 粘度在 15cSt 和 50cSt 之间，优选在 25cSt 和 35cSt 之间，并且密度在 0.95 和 1.02 之间时，在所述的用作起始原料的聚甲基硅酸盐的制备中，从作为最终产物所得到的 PMS 性能考虑，我们得到了最好的结果。

从反应式(1)很显然，当用适当的酸对其中和时，聚甲基硅酸盐(I)进行了缩合反应。一直加入酸，达到 pH 值约为至少 11，优选 pH 值约为 7 时止。甚至可以加入酸直到 pH 值达到约为 1。所使用的酸可以是无机酸如硫酸、磷酸、硝酸、盐酸、氢溴酸、氢氟酸、过氯酸、或氟硼酸。所使用的酸还可以是有机酸如醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、2-乙基己酸、氯乙酸、二氯乙酸或三氯乙酸。还可以使用二氧化碳气。

优选的酸是乙酸、硫酸或磷酸，在本发明中最优选后者。

接着，过滤或离心在中和聚甲基硅酸盐的过程中所形成的沉淀，然后用水洗涤一次或几次，以除去碱金属盐，如果需要的话，用溶剂与水混溶，溶剂如甲醇、乙醇、异丙醇或丙酮，以更好地干燥所得到的 PMS。

在使水和/或洗涤溶剂去除的条件下，干燥完成 PMS 的制备。可以在 80℃ 和 400℃ 之间，在常压或在真空条件下进行干燥。

优选使用干燥温度在 90℃ 和 150℃ 之间，真空在 1hPa~100hPa。在本领域技术人员已知的常规条件下完成干燥加工，例如使用旋转干燥器，在此作为非限制性的例子引用。

干燥加工的结果是,得到水含量小于约 8 重量%,优选小于约 5 重量%的多孔 PMS。按照最优选的实施例,会得到水含量约 1 重量%或更低的 PMS。正如前述所提到的,该 PMS 不溶于亲水的或疏水的有机溶剂或水中。

通过上面所述的方法所得到的多孔 PMS 是能吸收大量疏水物质的精细粉末。根据制备方法,该粉末的表观密度在约 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。已确定的是,密度在约 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的粉末具有最大的吸收容量,随着密度减小时,其容量增加。通过氮气的物理吸收(在由 Carlo Erba 生产的 Sorptomatic 1900 仪器上进行)测定这些材料的特性参数,并评价如下所述的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)式的主要参数:

-比表面积在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 和 $500\text{m}^2/\text{g}$ 之间,优选在 $75\text{m}^2/\text{g}$ 和 $375\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

-90%的孔具有小于 10 埃(1nm)的半径,优选小于 9 埃(0.9nm)。

在优选的实验方案中,本发明 PMS 的孔体积是在 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 之间。更优选该体积是在 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 之间。

在另一优选的实验方案中,本发明 PMS 的单分子层体积是在 $10\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $60\text{cm}^3/\text{g}$ 之间。更优选该体积是在 $15\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $50\text{cm}^3/\text{g}$ 之间。

此外,在有表面活性剂的情况下,通过在粉末和水中悬浮液状态下的激光衍射,测量的 PMS 的平均颗粒尺寸是在(当然,其变化取决于制备方法) $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 之间。表面活性剂可以是例如以 Tween^{0.9} 80 名字销售的聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单油酸(产自:ICI,英国)。

热重量分析法测量表明本发明的多孔 PMS 的热稳定高达或

稍高于约 400℃。除此以外，在约 500℃发生化学转变，PMS 失去它的甲基并且转化为硅石。图 1 表明在所指示的条件下，在本发明的 PMS 上进行微分量热法测量的结果，它说明本发明聚甲基倍半硅氧烷的良好热性能。

本发明 PMS 的另一特点是其基本上无定形特性。图 2 表明通过 X-射线衍射得到的以 10°和 22° θ 为中心的两个吸附带(晕圈)。上述的这两个带是本发明 PMS 的特征，并且表明该 PMS 是一种具有低结晶度的无定形粉末。

最后，本发明的 PMS 呈凝聚成团的多孔性质的微粒(nanoparticle)状态，并且颗粒尺寸约在 1 μm ~200 μm 之间。优选颗粒尺寸约在 2 μm ~50 μm 之间。该尺寸随制备条件的不同而不同。

本发明 PMS 的显著特点是疏水性质，这可通过 PMS 浮在水面上和保持完全干燥状态的事实证明。相反，如在下面的实施例中所示的，由于它的亲油性，本发明的 PMS 把它自己与任何有机分子紧密地联系起来，并且能够吸附超过它自身重量 5 倍的有机物质。

由于亲油性、它的比表面积和它的高孔体积，作为用于化学，香料和/或化妆品的各种各样材料的固体载体，本发明的 PMS 适用于多种应用。

在许多可能的应用中，以证明作为固体载体使用的 PMS 对于酶是极有益的。对于仅仅引用的两个例子，目前，固定到固体载体如硅石、粘土或聚烯烃上的酶被用于制药或食用香料工业。与用途相同，非固定的酶比较，酶的固定便于其从反应介质中分离，并且常常增加作用(substrate)的转化。因此本发明的 PMS 有利于替换酶固定领域中公知的载体。

可以被固定在本发明 PMS 上的酶的非限定例子是脂酶、过氧化物酶、氢化酶、裂合酶、蛋白酶和异构酶。

为了作为酶载体使用, PMS 可以按原样或经过便于酶固定的处理如热、酸或碱处理后使用, 或通过有机硅氧烷进行其表面改性后使用。改性载体以获得良好的酶固定对本领域熟练技术人员来说是公知的。

本发明的 PMS 用作酶载体的反应的一个具体例子是酯或醇的对映体混合物的旋光拆开。就酯而论, 该术语指手性酯的对映体混合物的水解或对映选择(enantioselective)酯交换, 即单个对映体。就醇而论, 该术语指手性醇的对映体混合物的对映选择酯化。通常用于这种拆开反应的酶是脂酶, 其例子是 *Candida antarctica*, 荧光假单胞菌 (*Pseudomonas fluorescens*), *Pseudomonas amano*, *Humicola lang.*, *Candida cylindracea*, *Mucor miehei*, *Chromobacterium viscosum*, *Aspergillus niger*, *Mucor javanicus* 和 *Rhizopus arrhizus*。

本发明的 PMS 也可以作为过渡金属元素或其衍生物的载体使用, 因此得到能够均匀或不均匀固定的催化剂。

在此适于引用的本发明 PMS 的另一个应用是作为对于活性物质如香料、食用香料、驱虫剂或抗菌剂的固体接收剂使用, 例如由于在空气或水中这些活性物质的缓慢恢复, 达到这些物质持久作用的目的。例如, 含有吸附在其表面上的有气味的化合物的本发明的 PMS 可以作为空气清新剂使用。

另一个例子是在肥皂中使用 PMS, 把 PMS 作为香料载体掺入到肥皂中。我们已能够确定含有 PMS 的肥皂的气味扩散比不含有 PMS 的肥皂更好。PMS 的存在能使香味持久, 并且由于酸或碱介质, 在肥皂中香料的变质过程往往放慢了。

这种类型的另外的应用包括洗发液和其它发用产品，如调理剂、整发油和干洗液，此外还有“可遗留(leave-on)”产品，即使用后可保持在头发中的头发净化和头发处理产品。当然，我们确定对于想要掺入这些护发产品中的香料，PMS 是非常有效的载体，香料以受控制方式和比仅仅使用香料本身时(即不保持在 PMS 上)更持久的方式被释放。

在这些应用中可以使用的 PMS 的浓度在相当宽的值的范围内可以变化。作为被引述的例子，相对于其掺入的产品的重量，其浓度在 0.05~0.5 重量%的范围内。当然，该浓度取决于添加到产品中香料的数量，并且作为该数量的函数可以容易地调节该浓度。

作为在所有传统的发香化妆品、护体(body-care)或护发(hair-care)用途中的香料载体，和在功能香料中的其它用途，例如洗涤剂或织物柔软剂，已经证明 PMS 具有显著的优点。

例如在果汁，植物物质的浸渍液，酒或其它浸渍产品，或香料或由水蒸气携带的芳香成份的情况下，也可以将其用于水溶液或水悬浮液中有机物质的提取。本发明 PMS 的吸附性质也可以用于烟雾和气体的净化，例如用在防毒面具或卷烟过滤嘴中。

PMS 已经被证明在无香料肥皂中非常有用，在这些肥皂中它有助于吸附由于这些肥皂中使用的基本组份散发出的令人不快的气味。

相对于极性物质由于减少了极性物质的吸附，在通过色谱法的分子的分离过程中 PMS 也是有用的。结果是本发明的 PMS 特别好的适用于通过反向色谱法的分子的分离。例如我们能够确定，经过本发明 PMS 柱从胡萝卜素分离提取叶绿素是可能的，一开始用 50:50 水和甲醇的混合物洗脱，并增加甲醇的比例，用

纯甲醇，完成着色剂的洗脱是可能的。本发明的 PMS 也适用于空间排阻色谱。

当然，在上文引用的用途不构成本发明 PMS 潜在应用的全部，并且有利地使用 PMS 的吸附性质的许多其它的用途是可能的。

现在将通过下列实施例说明本发明，其中缩写是本领域技术人员通常所指的，并且温度是指摄氏度。

实施例

实施例 1~4 聚甲基倍半硅氧烷(PMS)的制备

将 46%的聚甲基硅酸钾水溶液 1500g 用 6000g 的水稀释。保持温度低于 30℃，然后用 486g 的乙酸进行中和直到 pH 达到 7。过滤立即形成的白色沉淀，然后用水洗涤两次。然后在 10mbar 的真空条件下，在 120℃将沉淀干燥 12 小时。得到 400g 含有 1% 残留水(Karl Fischer 分析法)和密度为 0.08 的干燥多孔 PMS。该 PMS(表示为 PMS 1)具有 $191\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积， $0.32\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积和 $44\text{cm}^3/\text{g}$ 的单分子层体积(通过 BET 法测量氮气的物理吸附测定)。平均颗粒尺寸为 $7\mu\text{m}$ (通过激光衍射测定)。

为了测定其对于有机物质的吸附容量，用装在滴定管中的苈烯经过装在旋转槽中 2g PMS 1，直到 PMS 1 变得稍微粘稠进行测量。然后测量流出的体积为 11ml，即每克 PMS 1 吸附 5.5ml 的苈烯。

用上述的实施例 1 的方法，但是用 10 重量%的硫酸(实施例 2)，20%的磷酸(实施例 3)或二氧化碳气体(实施例 4)代替乙酸，过滤在 pH10 时形成的白色沉淀，用水洗涤两次并在 10mbar 的条件下，在 120℃将沉淀干燥 12 小时。

将干燥后得到的 PMS 的性质列在表 1(PMS 1~4)中。可以确定得到的 PMS 具有不同的表面积和不同的孔体积，并且在所有情况下每克 PMS 吸附的苾烯超过 3ml。

表 1: 使用实施例 1~4 中的方法得到的多孔 PMS 的吸附性质的相互比较

实施例	酸	表面积 (m ² /g)	密度	吸附的苾烯 (ml/g)	孔体积 (m ³ /g)	颗粒尺寸 (μm)
1	CH ₃ CO ₂ H	191	0.08	5.5	0.32	7
2	H ₂ SO ₄ 10%	275	0.086	4	0.21	15
3	H ₃ PO ₄ 20%	300	0.09	4	0.3	
4	CO ₂	220	0.138	3.4	0.18	

实施例 5~9 从水中提取有机物质

在 20℃ 搅拌 1 升水中含有 10g 有机物质的溶液或悬浮液与 5g 在实施例 1 中得到的粉状 PMS(PMS 1)10 分钟。然后过滤固体并称重，然后，称重用二乙醚萃取的残余水相。用这种方法测定在水中通过吸附提取的有机物质的量。

如表 2 所示，多孔 PMS 具有从水中非常有效地提取有机物质的显著性质。具有不良溶解性的产品，如甲苯(实施例 5)或柠檬醛(实施例 6)可以被完全提取，而极易溶的物质例如丁醇(实施例 7)，甲基乙基酮(实施例 8)或乙二醇二乙醚(实施例 9)至少被提取 70%。由于多孔 PMS 是疏水的，当使用有机溶剂如甲醇、乙醇、丙酮或二氯甲烷过滤时它仅含有少量的水。

表 2: 用 5g 吸附载体从 1 升水中含有 10g 有机物质的溶液中
提取产品的百分率

实施例	吸附的物质	提取水平
5	甲苯	100%
6	柠檬醛	100%
7	正丁醇	84%
8	甲基乙基酮	70%
9	乙二醇二乙醚	75%

实施例 10 使用固定在衍生自 PMS 载体上的脂酶的乙酸 2-戊基-1-环戊烯-1-(某)基酯的对映选择皂化

A. 固定的脂酶的制备

以每克载体 5ml 液体的比例制备在 2-丙醇:水为 9:1 的混合物中的本发明聚甲基倍半硅氧烷的悬浮液。在 50℃ 将悬浮液搅拌 1 小时。然后冷却至室温并在以 1:2 的比例用水稀释前再搅拌 10 小时。搅拌 1 小时后, 过滤悬浮液。可以湿润储存该产品。

将脂酶固定在该预处理的载体上, 将 1g 在粘土(产自: Biocatalysts, 英国)上的荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*)的吸附物悬浮在 4ml pH7 和 0° 的磷酸盐缓冲溶液中。搅拌 1 小时后, 将悬浮液过滤, 在加入上述预制的载体(基于干重 0.5 克~2 克当量)前按 1:1 的比例将提取液用 1:4 的 2-丙醇和磷酸盐缓冲溶液(0.5 M, pH7, 1ml)的混合物稀释。在过滤分离固定化酶前, 在 50℃, 将悬浮液搅拌 15 小时。用冷丙酮和戊烷洗涤。在室温将产品风干。

可以和原样一样使用因此得到的固定在本发明 PMS 上的脂酶。也可以将其用于脂酶-PMS-硅氧烷型的生物组合物的制备。

为了该目的，将如上所述得到的 10g 吸附物分散在含有 7g 具有硅烷醇封端的高官能度的聚甲基二硅氧烷(0.9%~1.2%的官能度；产自：ABCR GmbH, 德国)和 21g 具有具有硅烷醇封端的低官能度的聚甲基二硅氧烷(0.1%的官能度；产自：ABCR GmbH, 德国)的混合物中。

加入包括 12g 含有 45 重量%硅石固体的聚二乙基硅酸盐(产自：ABCR GmbH, 德国)和 0.6g 的 2-乙基己酸锡(产自：ABCR GmbH & Co., 德国)的交联剂后，将得到的混合物倾倒在金属铝上。在空气中和室温下的凝胶时间约为 30 分钟，熟化时间约 1 小时~2 小时。得到弹性材料，粉碎后将其用于下面描述的对映选择水解反应。

B. 皂化反应

使用 50mg 固定的荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*) (由在 A 中描述的两种制备方法得到，并且相当于约 15g 的酶)，将在含有 0.2g 乙醇，0.2g 异丙醇和 0.1g pH 为 7.5 的三乙醇胺缓冲溶液的混合物中以悬浮液的形式存在的 0.4g 乙酸 2-戊基-1-环戊烯-1-基酯外消旋混合物(如在弗门尼舍有限公司的欧洲专利申请 EP-A-841331 的描述中所得到的)水解。将温度保持在 25℃ 反应 40 小时。然后用甲基-叔丁基醚提取混合物。在 25 米长 Megadex 5 手性柱(100°~150°以 3°/分钟)的条件下用气相色谱分析提取液。得到约 93% 的对映过剩(enantiomeric excess)(ee)，和几乎 100% 转化率。

实施例 11 在护体产品中使用含有吸附香料的 PMS

A. 儿童爽身粉(baby powder)

将 0.3g 实施例 1 中得到的 PMS 与 0.5 克标准香料基质混合

以得到干燥粉末。将它与 95.7g 经过防菌处理的滑石粉(化妆品级)和 3.5g 微粉化的氧化锌混合。然后将由此得到的产品过筛以消除结块, 并得到所希望质量的儿童爽身粉。

B. 粉状除臭剂

将 1.0g 实施例 1 中得到的 PMS 与 1.5g 标准香料基质混合。将形成的干燥粉末与 97.0g 经过防菌处理的滑石和 0.5g 的 Triclosan(例如由 Ciba SC, Basle, 瑞士制造的产品 Irgasan[®] DP-300)混合。由此得到适于作发香除臭剂的粉末。

实施例 12 用作空气清新剂的香料组合物的制备

从下列各成份制备一种用作空气清新剂的香料组合物:

<u>成份</u>	<u>重量%</u>
I. 白云石	5.0
PMS	2.0
香料	13.0
Twccn [®] 20 ¹⁾	0.2
II. 水	49.4
Tylose MHB 30,000 ²⁾	0.4
III. 熟石膏(模制的)	<u>30.0</u>
总计	100.0

1) 聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯; 产自: ICI, 英国

2) 羧甲基纤维素; 产自: Hoechst AG, 德国

将部分 I 和 II 先充分地分别混合，然后共同混合。将由此得到的混合物注入预先制备的具有各种装饰形状的熟石膏塑模中。

实施例 13 用作空气清新剂的香料组合物的制备

从下列各成份制备一种用作空气清新凝胶的香料组合物：

<u>成份</u>	<u>组合物</u>	
	A	B
	<u>重量%</u>	
I. Satiagel K6 ¹⁾	1.3	1.3
甘油	3.0	3.0
水	87.4	86.4
Glydant II ²⁾	0.1	0.1
Tylose MHB 30,000 ³⁾	0.2	0.2
II. 碳酸镁	--	2.5
SiO ₂	3.0	1.5
香料	<u>5.0</u>	<u>5.0</u>
总计	100.0	100.0

1)角叉胶(carrageenan); 产自: Kelco Int. Ltd., 美国

2)防腐剂; 产自: Lonza Ind., 瑞士

3)见实施例 12

将部分 I 和 II 充分地分别混合。将部分 I 加热到 75℃后，将

部分 II 加入到部分 I 中并充分混合以得到均匀混合物。然后用公知的生产空气清新产品的方法将由此得到的组合物模塑成各种形状。

实施例 14 含有 PMS 的无香料肥皂的制备

从下列各成份制备一种非合成基的肥皂：

<u>成份</u>	<u>重量%</u>
牛脂脂肪酸或其它	
天然脂肪酸的钠盐*	88.95
水	10.00
氯化钠	0.50
甘油	0.50
游离碱	0.05(或游离脂肪酸 0.5%~1.0%)
总计	100.00

*棕榈，棕榈硬脂精，橄榄等。

由于该基质具有很强地令人不快的气味，然后制备没有任何添加剂和添加 1.5 重量% PMS 的肥皂。制备后，评价小组没有注意到这两种肥皂之间有任何不同。然后将肥皂在 40℃ 贮藏 30 天，由于降低了气味的程度，该小组强烈推荐含有 PMS 的肥皂。在室温下进一步贮藏两个月后，由同一个小组再次评价这些肥皂的气味进一步证实了该结果。所有的评价是在未知的情况下 (blind) 进行的。

实施例 15 可遗留调理剂的制备

从下列各成份制备一种可遗留调理剂，即一种不打算漂洗掉的调理剂：

<u>成份</u>	<u>重量%</u>
A) Phytantriol ^{® 1)}	0.10
Renex ^{® 690 2)}	0.20
丙二醇	1.00
D-Panthenol ¹⁾	0.20
去离子水	94.85
Ethoquad ^{® O/12 3)}	0.70
Crosilk liquid ⁴⁾	0.05
Mackpro NSP ⁵⁾	0.10
盐酸精氨酸	0.10
Kathon ^{® CG 6)}	0.05
Glydant ^{® 7)}	0.20
Germall II ⁸⁾	0.20
磷酸钠，三元的(12H ₂ O)	0.25
磷酸(42%的水溶液)	0.40
Dow Corning 929 阳离子乳液 ⁹⁾	1.00
B) PMS ¹⁰⁾	0.30
香料 ¹⁰⁾	<u>0.30</u>
总计	100.00

1)产自：Hoffmann-La Roche

2) Nonoxynol-10; 产自：ICI Surfactants

3)异丙醇(和)PEG-2 油酸铵氯化物; 产自：Akzo Nobel

4)丝粉末(silk powder); 产自：Croda

- 5) Quarternium-79 水解丝; 产自: McIntyre
- 6) 甲基氯异噻唑啉和甲基异噻唑啉; 产自: Rohm&Haas
- 7) DMDM 乙内酰脲; 产自: Lonza
- 8) 二唑啉(Diazolidinyl)脲; 产自: ISP
- 9) Amodimethicone(和)Nonoxynol-10(和)Tallowtrimonium Chloride; 产自: DOW Corning
- 10) 产自: 弗门尼舍有限公司

将 Phytantriol[®]与 Renex[®] 690 充分混合, 和加入部分 A 的其它成份。接着, 将本发明的 PMS 与香料充分混合并且放置过夜以完全吸附香料。将由此制备的部分 B 加入到部分 A 中并充分搅匀, 使用前摇动由此生产的调理剂, 并且用来涂敷到湿头发上而不需漂洗。

另一方面, 也可以将增稠剂加入到该产品中以防止香料 PMS 颗粒的离析。

如果必要的话, 用磷酸将 pH 值调节到 4~4.5。

当将该产品涂敷到头发上, 并在未知的情况下测试与类似产品的比较时, 但含有没有被承载在 PMS 上的香料, 可以确定用前者处理过的头发释放的香料香味比使用传统香料调节剂时的香味更持久。

实施例 16 洗发液的制备

从下列各成份制备一种液体洗发液:

<u>成份</u>	<u>重量%</u>
去离子水	64.38
Kathon ^{®1)} CG	0.10

Comperlan ^{® 2)} KD	1.50
Texapon ^{® 3)} NSO IS	32.00
柠檬酸	0.02
香料 ⁴⁾	0.50
氯化钠	<u>1.50</u>
总计	100.00

将各成份充分混合以得到均匀的洗发液基质，由此制备下列组合物：

<u>组合物</u>	<u>成份</u>
A	基质+0.5 重量%的 PMS
B	基质+0.5 重量%的 Luviquat Hold ⁵⁾
C	基质+0.5%的 Luviquat Hold ⁵⁾ +0.5%的 PMS
D	基质+0.5%的 Jaguar Exel ⁶⁾
E	基质+0.5%的 Jaguar Exel ⁶⁾ +0.5%的 PMS

- 1) 见实施例 15
- 2) cocamide DEA; 产自: Henkel
- 3) sodium laureth sulphate; 产自: Henkel
- 4) 产自: 弗门尼舍有限公司
- 5) 阳离子聚合物; 产自: BASF
- 6) 阳离子聚合物; 产自: Rhodia

在组合物 C 和 E 的制备中，如前面的实施例所描述的，在将这种混合物掺入到基质前，首先将香料与 PMS 混合。

由评价小组在未知的情况下比较组合物 A 和 E, 要求评价小组对比在湿发和干发上感觉出的气味的强度, 以 1~10 的增长标准确定数值。

下表中将这些评价的结果进行总结:

<u>组合物</u>	<u>气味强度</u>
基质	3
A	6
B	5
C	6
D	6
E	8

该表清楚地表明, 当将在本发明 PMS 载体上的香料加入到洗发液中时, 后者显然改进了香料在头发上的附着。此外, 可以确定头发上保留香气的时间比仅仅将香料本身加入到洗发液基质中时的时间更长。

实施例 17 需要漂洗掉的调理剂的制备

从下列各成份制备一种需要漂洗掉的调理剂:

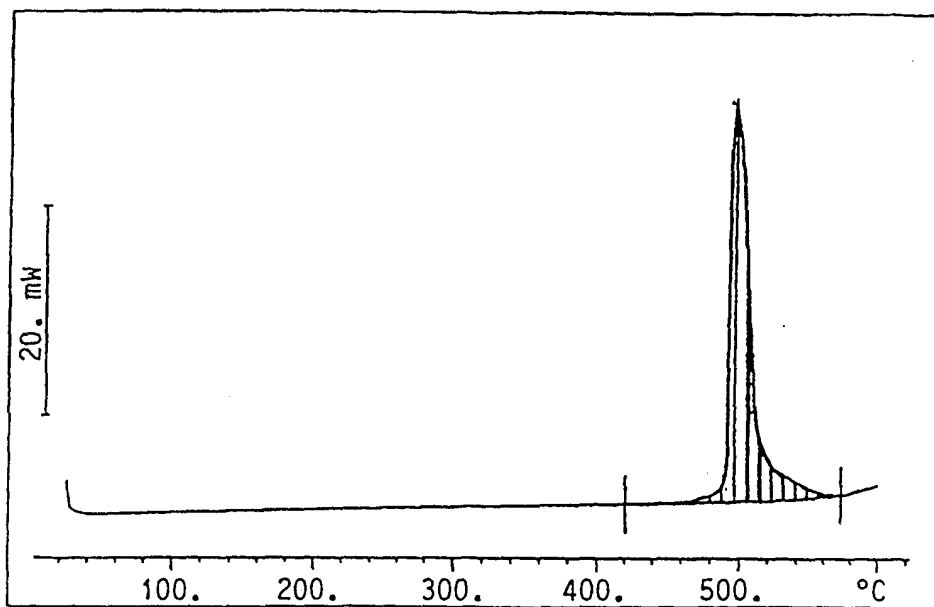
<u>成份</u>	<u>重量%</u>
A) 去离子水	91.60
20% 的 chlorhexidine digluconate ¹⁾ 的水溶液	0.25
Nipagin [®] MNa ²⁾	0.10
Nicotinamide ³⁾ 98%	0.05
Genamin [®] KSL ⁴⁾	3.00

乳酸 L(+)	85%~90%	0.30
D-Panthenol	⁵⁾	0.30
Dow Corning Q2-5200	⁶⁾	0.20
乙醇		1.30
Lanolinc Ultra	⁷⁾	0.20
B) Jaguar C-162	⁸⁾	1.00
Natrosol 250 H	⁹⁾	0.70
C) PMS	¹⁰⁾	0.50
香料	¹⁰⁾	<u>0.50</u>
总计		100.00

- 1) 产自: ICN Biochemicals
- 2) 甲基羟苯甲酸钠(Sodium methylparaben); 产自: NIPA
- 3) 烟酰胺; 产自: Acros Organics
- 4) PEG-5 硬脂酰乳酸铵; 产自: 克拉瑞特
- 5) 产自: Hoffmann-La Roche
- 6) Laurylmethicone Copolyol; 产自: Dow Corning
- 7) 产自: Westbrook Lauolin
- 8) Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride; 产自: Rhone-Poulenc
- 9) 羟乙基纤维素; 产自: Hercules
- 10) 产自: 弗门尼舍有限公司

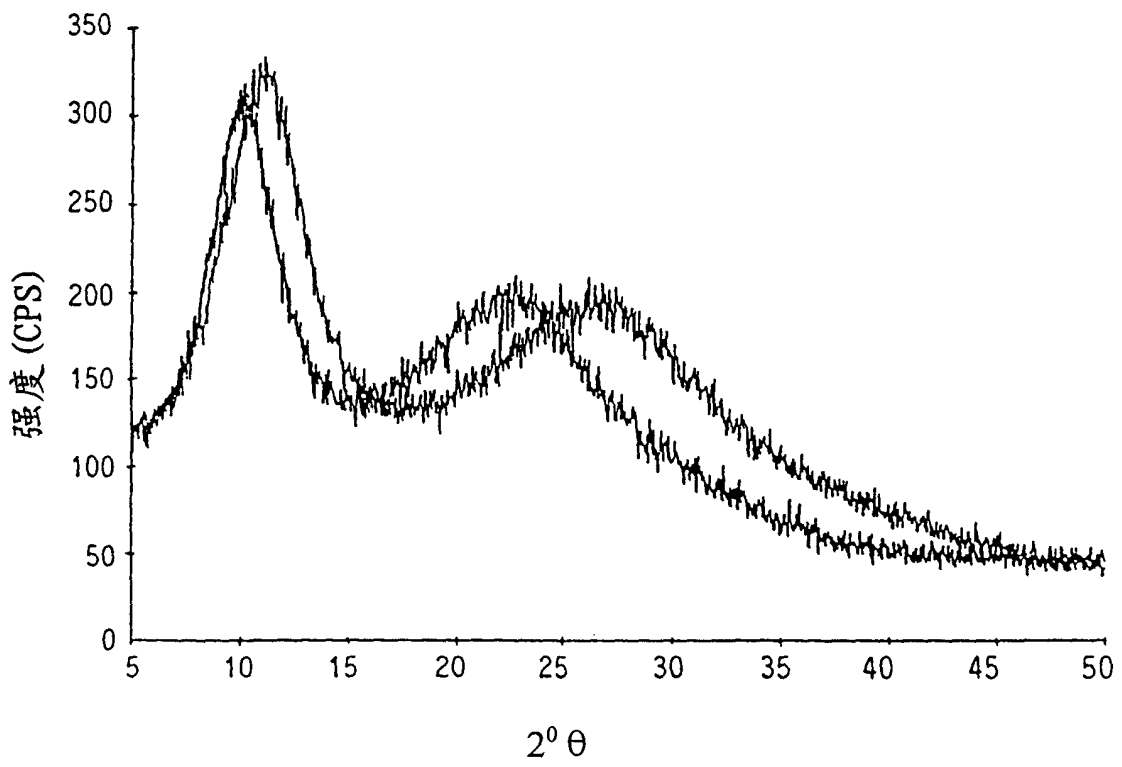
将部分 A 加热到约 60℃直到得到十六醇的溶液。然后加入事先混合好的部分 B。然后进行均化作用直到形成膏，冷却到室温。

将 PMS 与香料充分混合，并为了良好的吸附将混合物放置过夜。然后将香料 PMS 加入到预先制备的膏中以得到想要的调剂剂。如果需要，用乳酸调节后者的 pH 约为 4。



PMS 微分量热分析

图 1



多孔 PMS 的两种性能的射线衍射光谱

图 2