

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 83/08
C08G 77/388
A61K 7/48
A61K 7/06
C08G 77/26



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00814530. X

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 15 日 [11] 授权公告号 CN 1206281C

[22] 申请日 2000. 10. 26 [21] 申请号 00814530. X [30] 优先权 [32] 1999. 10. 26 [33] US [31] 09/427, 216 [86] 国际申请 PCT/US2000/041558 2000. 10. 26 [87] 国际公布 WO2001/030886 英 2001. 5. 3 [85] 进入国家阶段日期 2002. 4. 19 [71] 专利权人 莫纳工业公司 地址 美国新泽西 [72] 发明人 J · L · 格姆雷 A · 博格 D · L · 福斯特 审查员 高志纯	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 商标事务所 代理人 王 杰
权利要求书 5 页 说明书 30 页	

[54] 发明名称 两性离子硅氧烷聚合物及由其形成的离子交联聚合物

[57] 摘要

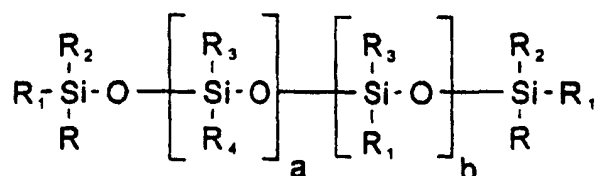
通过含有二氨基的聚硅氧烷与含有酸的反应物，其反应物选自衣康酸或其酯衍生物，取代或未取代的环烷酸和酸酐；取代或未取代的共轭烯属酸或它们的混合物，在高温下，在低分子量硅油或其它溶剂存在下反应直到生成具有凝胶状稠度的离子交联两性硅氧烷聚合物，可制备出具有增稠的凝胶状稠度的离子交联硅氧烷聚合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种具有增稠的凝胶状稠度的离子交联组合物的制备方法，该方法包括：

(A) 下述通式的含有二氨基的聚硅氧烷：

式 1：



式中：

R 相同或不同，选自烷基或-OR₉，式中 R₉ 是氢或烷基；

R₁ 相同或不同，选自 R、R₂ 或含二氨基的式-F₁-NR₅-F-NH₂ 基，其条件是至少一个 R₁ 基团是含有二氨基的基团，其中 F₁ 是有 1-12 个碳原子的直链或支链亚烷基；F 是有 1-10 个碳原子的直链或支链亚烷基，R₅ 是氢或 C₁₋₆ 低级烷基；

R₂ 相同或不同，选自烷基、OR₉ 或乙烯基，其中 R₉ 是氢或烷基；

R₃ 和 R₄ 相同或不同，选自烷基、封端的或未封端的聚氧亚烷基或乙烯基；

a 是 0-10 000 的整数；并且

b 是 10-1000 的整数；条件是如果侧链 R₁ 基团是含二氨基的基团，则 a 是 0，或 a 和 b 使 a:b 的比为至少 1:1 至 200:1。

(B) 含酸的反应物，该反应物选自衣康酸和/或其三烷基甲硅烷基酯衍生物、环状酸酐、共轭烯属酸或其混合物，

其中(A)与(B)在 25-175℃ 的温度条件下，在(C)低分子量硅油存在下进行反应，其反应时间足以生成具有凝胶状稠度的离子交联的两性离子硅氧烷聚合物，该聚合物含有羧基和仲胺和/或叔胺基。

2、根据权利要求 1 所述的离子交联组合物的制备方法，其中所述含酸的反应物是衣康酸、衣康酸的三烷基甲硅烷基酯衍生物或它们的混合物。

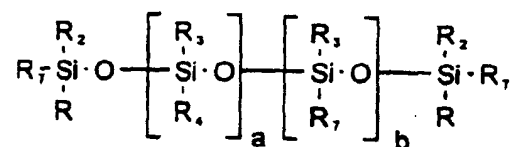
3、根据权利要求 1 所述的离子交联组合物的制备方法，其中所述的环状

酸酐反应物选自丁二酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、辛烯基丁二酸酐、十二碳烯基丁二酸酐和十八碳烯基丁二酸酐。

4、根据权利要求1所述的离子交联组合物的制备方法，其中所述的共轭烯属酸是不饱和羧酸。

5、一种离子交联的聚硅氧烷组合物，它含有至少5重量%的低分子量硅油和两性离子的硅氧烷聚合物组分，该组分含有用式2表示的具有增稠的凝胶状稠度的离子交联组合物组分：

式2：



式中：

R相同或不同，选自烷基或-OR₉，式中R₉是氢或烷基；

R₁相同或不同，选自R、R₂或含二氨基的式-F₁-NR₅-F-NH₂基，其条件是至少一个R₁基团是含有二氨基的基团，其中F₁是有1-12个碳原子的直链或支链亚烷基；F是有1-10个碳原子的直链或支链亚烷基，R₅是氢或C₁₋₆低级烷基；

R₂相同或不同，选自烷基、OR₉或乙烯基，其中R₉是氢或烷基；

R₃和R₄相同或不同，选自烷基、封端或未封端的聚氧亚烷基或乙烯基；

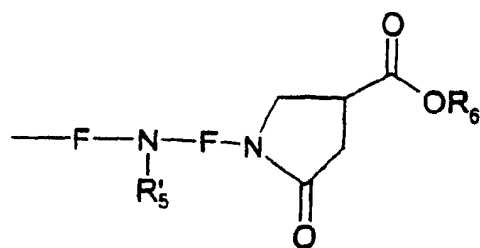
a是0-10 000的整数；并且

b是10-1000的整数；条件是如果侧链R₁基团是含二氨基的基团，则a是0，或a和b使a:b的比为至少1:1至200:1；

R₇相同或不同，选自R₁或选自下述(a)、(b)或(c)的基团，其条件是至少一个R₇基团选自：

(a) 如果一当量衣康酸或其酯与二胺基团的伯胺反应，则是用式3表示的含有吡咯烷酮的通用结构基团：

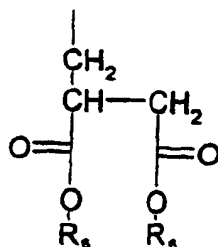
式3：



式中:

R'_5 是氢、 C_{1-6} 低级烷基或用式 3a 表示的基团, 其条件是如果高于一当量的衣康酸或其酯加入到含有式 1 的反应混合物中, 则 R'_5 可包含用式 3a 表示的基团。

式 3a:



式中:

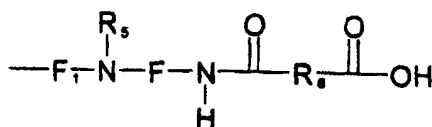
R_6 是 H、M 或三烷基甲硅烷氧基, 其中 M 是选自碱土金属、碱金属或铵盐的阳离子; 和

F_1 是具有 1-12 个碳原子的直链或支链亚烷基; 以及

F 是具有 1-10 个碳原子的直链或支链亚烷基;

(b) 如果使用一当量环状酸酐反应物, 则是用式 4 表示的通用结构基团;

式 4:



式中:

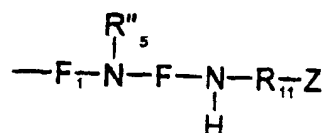
R_8 是支链或非支链亚烷基;

R_5 是氢或 C_{1-6} 低级烷基; 和

F_1 和 F 如上所定义; 和

(c) 如果使用一当量共轭烯属酸, 则是用式 5 表示的通用结构基团;

式 5:



式中:

R''_5 是氢、 C_{1-6} 低级烷基或用式 5a 表示的基团, 其条件是如果高于一当量的共轭烯属酸加入到含有式 1 的反应混合物中, 则 R''_5 是用式 5a 表示的基团;

式 5a:

$-R_{11}-Z$

式中:

R_{11} 是亚乙基;

Z 是 $-CO_2H$; 和

F 和 F_1 如上所定义。

6、根据权利要求 5 所述的离子交联聚硅氧烷组合物, 其中用式 2 表示的组分的 R_7 基团选自 R_1 或(a)的基团, 其条件是至少一个 R_7 基团是(a)的基团。

7、根据权利要求 5 所述的离子交联聚硅氧烷组合物, 其中至少一个 R_7 基团是(a)的基团, 并且其中 R'_5 是氢或 C_{1-6} 低级烷基。

8、根据权利要求 5 所述的离子交联聚硅氧烷组合物, 它含有 5-95 重量%的低分子量硅油。

9、根据权利要求 7 所述的离子交联聚硅氧烷组合物, 它含有 5-95 重量%低分子量硅油。

10、根据权利要求 7 所述的离子交联聚硅氧烷组合物, 其中 a:b 的比为 15:1 至 25:1。

11、根据权利要求 7 所述的离子交联聚硅氧烷组合物, 它含有 75-95 重量%低分子量硅油。

12、一种化妆材料, 它选自含有权利要求 5 所述的离子交联聚硅氧烷的发型固定剂、洗发和沐浴香波、护肤霜和护肤露、止汗剂、祛臭剂、防晒剂、自

行变黑剂、唇制剂、个人用擦巾、皮肤或经皮的药膏以及化妆品。

13、根据权利要求12所述的化妆材料，其中所述的化妆材料含有根据权利要求6所述的组合物。

14、根据权利要求12所述的化妆材料，其中所述的化妆材料含有根据权利要求7所述的组合物。

两性离子硅氧烷聚合物及由其形成的离子交联聚合物

发明领域

本发明涉及两性离子的硅氧烷聚合物，更具体地涉及两性离子的硅氧烷聚合物和具有凝胶状稠度的离子交联改性的氨基官能聚硅氧烷聚合物，其用于增稠硅油或其他溶剂。交联是在三维网络中聚合物链的连接。离子交联是优选的，因为最终的凝胶粘度可能还取决于温度和离子强度，从而允许进行另外的后加工处理。

技术背景

人们知道各种含有两性离子的硅烷和硅氧烷聚合物，并且曾发现使用其中一些聚合物可提供离子交联，生成硅氧烷凝胶和固体橡胶。但是，迄今为止借助离子交联生成凝胶时所公开的硅氧烷聚合物需要使用特别的试剂，因为生产能充分交联而得到凝胶和固体橡胶的聚合物很困难，成本也很高。

例如，在1985年6月25日授权的Campbell等人的美国专利No. 4 525 567中公开了一种弹性体的硅氧烷两性离聚物。公开的两性离聚物具有离子交联性，可形成凝胶或固体橡胶，其两性离聚物特征在于它是基于磺内酯的两性离聚物，然而与其相反，本发明的组合物是不含硫的，基于酰胺酸或吡咯烷酮羧基的两性离聚物。Campbell等人提出的产品与本发明组合物之间还有一个不同，本发明的这些反应可以在硅油或其他优选的溶剂的存在下进行。

在1976年5月11日授权的Plueddemann的美国专利No. 3 956 353中，公开了氨基官能的硅烷与环状酸酐的反应产物。但是，这些反应物局限于乙烯基苄基官能胺，它既不同于本发明反应物的胺官能基团，也不要求这样一种取代。而且，与本发明公开的增稠组合物相反，该专利中公开的产物是低分子量的单体，它们是水性或醇性的偶合剂成分。

Halloran等人在美国专利No. 5 008 424中，公开了以氨基官能硅氧烷与环状酸酐的反应产物为主要成分的两性离子的氨基官能硅氧烷，它们用于抛光剂配方。但是，Halloran等人仅公开了低至中等分子量的流体，并且也没有提及高分子量两性离子流体或其溶剂增稠的性质。

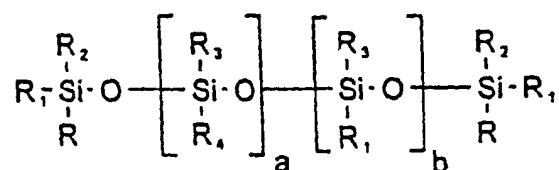
Schulz 等人在美国专利 5 654 362 中公开了用交联的硅氧烷弹性体,特别是通过在低分子量硅油存在下,用铂催化含有硅烷的流体与 α, ω -二烯的反应增稠的硅油和溶剂。本发明的不同之处在于通过分子间和/或分子内的非共价连接形成两性离子交联系统。Schulz 等人进一步要求在加入另外的低分子量油时,在剪切力作用下机械迫使凝胶变成糊状物或粉末。与 Schulz 等人不同,在本发明中,凝胶的稠度部分地与温度相关,需要进一步稀释时,可以在加热下添加另外的硅油或溶剂。

因此,与增稠硅油配方的典型现有技术相比,本发明具有新的独特优点,这些优点在下文中将变得显而易见。

发明简述

本发明涉及具有增稠的凝胶状稠度的新离子交联聚硅氧烷组合物,其制备如下:(A)下述通式(式 1)的含有二氨基的聚硅氧烷:

式 1:



式中:

R 相同或不同,选自取代或未取代烷基或-OR₉, 式中 R₉ 是氢或烷基;

R₁ 相同或不同,选自 R、R₂ 或含二氨基的式-F₁-NR₅-F-NH₂ 基,其中 F₁ 是有 1-12 个碳原子的直链或支链亚烷基;F 是有 2-10 个碳原子的直链或支链亚烷基, R₅ 是氢或低级烷基;条件是至少一个 R₁ 基团是含二氨基的基团;

R₂ 相同或不同,选自取代或未取代的烷基或 OR₉(R₉ 是氢或烷基)、芳基和烯烷基(乙烯基);

R₃ 和 R₄ 相同或不同,选自取代或未取代的烷基、芳基、封端或未封端的聚氧亚烷基、烷芳基、亚芳烷基或烯基;

a 是 0-10 000 的整数; 并且

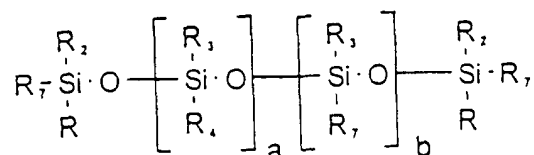
b 是 10-1000 的整数;条件是如果侧 R₁ 基团是含二氨基的基团,a 可以是 0, 或 a:b 的比为至少 1:1 至 200:1。

(B)含酸的反应物,该反应物选自衣康酸和/或其三烷基甲硅烷基酯衍生物;取代或未取代的环状酸酐;取代或未取代的共轭烯属酸,例如丙烯酸或其酯,

或乙烯基磷酸及其混合物, (A) 与 (B) 在高温(优选地约 25-150℃) 下反应, 生成含有羧酸和仲胺基和/或叔胺基的离子交联的两性离子硅氧烷聚合物, 该聚合物具有增稠的凝胶状稠度。选择性地, 该反应在 (C) 低分子量硅油或其他溶剂存在下进行, 它另外还包括将硅油或其他溶剂增稠为凝胶状稠度的新方法。

本发明的离子交联聚硅氧烷组合物含有两性离子的硅氧烷聚合物组合物组分(以后称之为“离聚物”), 它可用式 2 表示:

式 2:



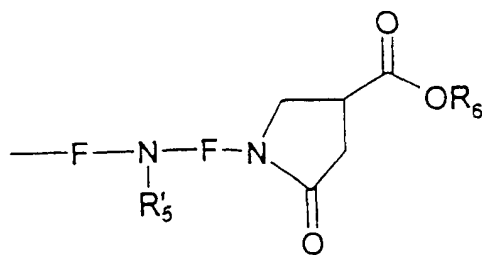
式中:

R 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 a 和 b 如上所定义; 以及

R_7 相同或不同, 选自 R 、 R_2 或选自于下述 (a)、(b) 或 (c) 基团, 其条件是至少一个 R_7 基团选自:

(a) 如果衣康酸或其酯与二胺基团的伯胺反应, 则是用下式 3 表示的含吡咯烷酮的通用结构基团;

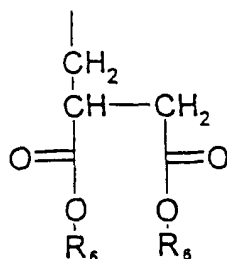
式 3:



式中:

R'_5 是氢、低级烷基或式 3a 基团, 条件是如果多于一当量的衣康酸或其酯加入到含有式 1 成分的反应混合物中, R'_5 可含有式 3a 基团:

式 3a



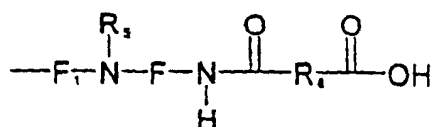
式中:

R_6 是 H、M 或三烷基甲硅烷氧基, 其中 M 是阳离子; 和

F_1 和 F 如上所定义;

(b) 如果使用约一当量的环状酸酐反应物, 则是用式 4 表示的通用结构基团;

式 4:



式中:

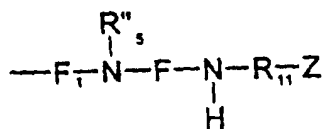
R_5 是氢或低级烷基;

R_6 是取代或未取代的支链或非支链亚烃基, 优选地是亚乙基、亚丙基、邻亚苯基或不饱和亚烷基, 如亚乙烯基; 和

F_1 和 F 如上所定义; 和

(c) 如果使用共轭烯属酸, 则是式 5 的通用结构基团;

式 5:



式中:

R''_5 是氢、低级烷基或式 5a 的基团, 其条件是如果多于一当量的共轭烯属酸加入到含有式 1 的反应混合物中, 则 R''_5 可包含式 5a 的基团。

式 5a:

$\text{---R}_{11}\text{---Z}$

R_{11} 是亚乙基或取代的亚乙基;

Z 选自 $\text{---CO}_2\text{H}$;

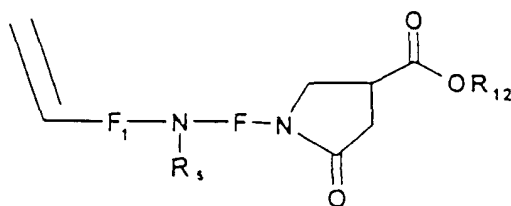
F、 F_1 如上所定义。

本发明的离子交联聚硅氧烷组合物含有至少 5 重量%低分子量硅油, 优选地

是挥发性硅油，尽管也可以使用非挥发性的硅油和/或不含硅氧烷的溶剂。

在本发明另一个方面，提供了另一种通过下述反应制备适合于生成离子交联聚硅氧烷凝胶的两性离子硅氧烷聚合物的方法：(A)含有有机硅烷氯化物的流体或组合物，在聚硅氧烷链上有一个或多个端氢化物基团或侧氢化物基团，与(B)用式6表示的含有端烯基的吡咯烷酮酯，其中亚烷基键被仲胺基或叔胺基间隔开：

式6:



式中:

R_5 是氢或低级烷基;

R_{12} 是三烷基甲硅烷基酯; 和

F_1 和 F 如上所定义;

以及(C)在贵金属催化剂，优选地可溶铂的存在下，在高温(优选地约65-130℃)下反应，其时间足以使硅氧烷流体或组合物上的硅烷基团与烯基吡咯烷酮酯反应，优选基本上完全反应，(D)选择性地在低分子量硅油存在下，接着使三烷基甲硅烷基酯水解生成两性离聚物。

在另一个实施方案中，离子交联的硅氧烷凝胶可以与另外的低分子量硅油或其他溶剂和/或化妆组分或其他组分混合，选择性地加热生产出配制的产品。

通过研究下面的详细说明，本发明的这些目的和其他目的变得显而易见。

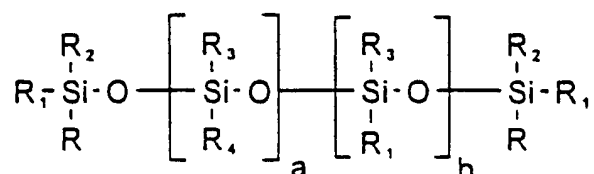
优选实施方案的描述

在低分子量直链或环状聚硅氧烷的存在下，通过在含有氨基和羧基的两性离子聚硅氧烷(离聚物)之间形成离子交联，制备具有凝胶状稠度的离子交联的聚硅氧烷组合物。含有硅氧烷离聚物的组合物可以在加热下选择性地用另外的低分子量聚硅氧烷稀释。含有5-95重量%，优选地5-25重量%离子交联的两性离子聚硅氧烷，和95-5重量%，优选地95-75重量%其他组分，特别是低分子量的挥发性和非挥发性硅氧烷以及如下文所述的其他溶剂的合适硅氧烷组合物，

生成均匀的具有很宽粘度范围的硅氧烷凝胶。硅氧烷凝胶具有出色的性质，其中包括透明度、触变性、剪切稀化、热塑性和在皮肤上涂抹光滑。它们可作为基础油应用于化妆品和药品中。含有硅氧烷离聚物的本发明组合物具有很容易地擦在皮肤上、提供改善的亲合性和抗水性的独特性质。这些材料用在如止汗剂和除臭剂之类的固体化妆品中是很理想的，用在要求提高工业硅氧烷的耐久性和性能的应用中也是很适合的。

本发明新的离子交联的聚硅氧烷组合物可以通过下述反应制备得到，(A)是通式(式1)的封端或未封端的含有二氨基的聚硅氧烷：

式1：



式中：

R 相同或不同，选自取代或未取代烷基或-OR₉，式中 R₉ 是氢或烷基；

R₁ 相同或不同，选自 R、R₂ 和含有二氨基的式-F₁-NR₅-F-NH₂ 的基团；其条件是至少一个 R₁ 基团是含有二氨基的基；F₁ 是有 1-12 个碳原子的直链或支链亚烷基，优选地是亚丙基或亚异丁基；F 是具有 1-10 个碳原子的直链或支链亚烷基，优选地是亚乙基，R₅ 是氢或低级烷基；

R₂ 相同或不同，选自取代或未取代的烷基或 OR₉(R₉ 是氢或烷基)、芳基和烯烷基(乙烯基)；

R₃ 和 R₄，相同或不同，选自取代或未取代的烷基、芳基、封端或未封端的聚氧亚烷基、亚烷芳基、亚芳烷基或烯基；

a 是 0-10,000 的整数；并且

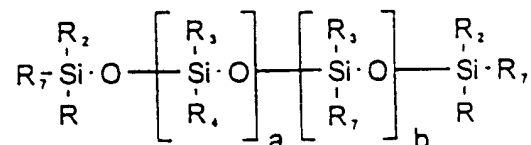
b 是 10-1000 的整数；其条件是侧 R₁ 基团是含有二氨基的基时，a 可以是 0，或 a:b 比为至少 1:1 至约 200:1，优选地 10:1 至 100:1，更优选地 15:1 至约 25:1。

(B) 是一种含有酸的反应物，该反应物例如是衣康酸和/或其三烷基甲硅烷基酯衍生物；取代或未取代的环状酸酐；或取代或未取代的共轭烯属酸，或这些的混合物，在高温下，优选地约 25-150℃ 下，(A) 与 (B) 反应生成一种具有凝胶状稠度的、含有羧酸和仲胺基和/或叔胺基的离子交联的两性离子硅氧烷聚合

物。该反应在低分子量硅油或其他溶剂存在下进行，它另外还包括将硅油或其他溶剂增稠到凝胶状稠度的新方法。

本发明的离子交联聚硅氧烷组合物含有本发明的封端或未封端的两性离子硅氧烷聚合物组分，它用式 2 表示：

式 2:



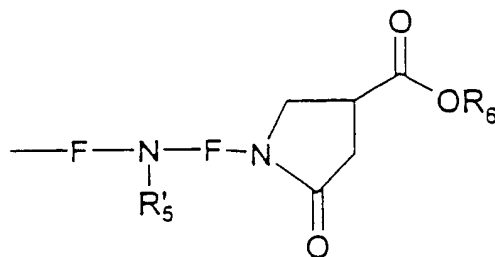
式中:

R、R₂、R₃、R₄、R₉、a 和 b 如上所定义；以及

R₇ 相同或不同，选自 R₁ 或选自下述 (a)、(b) 或 (c) 的基团，其条件是至少一个 R₇ 选自：

(a) 如果约一当量衣康酸或其酯与二胺基团的伯胺反应，则是用式 3 表示的含有吡咯烷酮的通用结构基团：

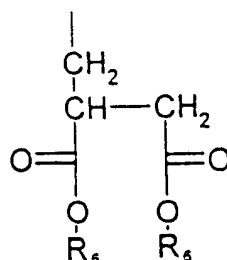
式 3:



式中:

R'₅ 是氢、低级烷基或用式 3a 表示的基团，其条件是如果多于一当量的衣康酸或其酯加入到含有式 1 的反应混合物中，R'₅ 可包括用式 3a 表示的基团。

式 3a:



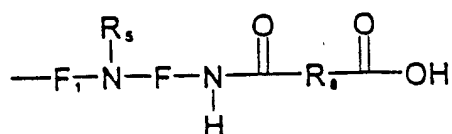
式中：

R_6 是 H、M 或三烷基甲硅烷氧基，其中 M 是如碱土金属、碱金属、铵盐或取代铵盐之类的阳离子；和

F_1 和 F 如上所定义；

(b) 如果使用约一当量环状酸酐反应物，则是用式 4 表示的通用结构基团；

式 4：



式中：

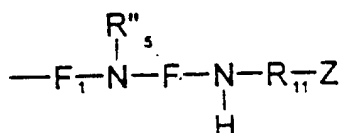
R_6 是取代或未取代的支链或非支链亚烃基，优选地是亚乙基、亚丙基、邻亚苯基，或不饱和亚烃基，如亚偏乙烯基；

R_5 是氢或低级烷基；和

F_1 和 F 如上所定义；和

(c) 如果使用约一当量共轭烯属酸，则是用式 5 表示的通用结构基团；

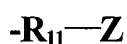
式 5：



式中：

R''_5 是氢、低级烷基或用式 5a 表示的基团，其条件是如果多于一当量的共轭烯属酸加入到含有式 1 的反应混合物中，则 R''_5 可包括用式 5a 表示的基团。

式 5a：



式中：

R_{11} 是亚乙基或取代的亚乙基；

Z 选自于 $-\text{CO}_2\text{H}$ ；和

F 和 F_1 如上所定义。

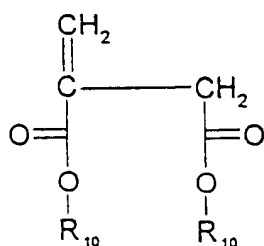
通过下述反应可令人吃惊地出人意料地迅速而直接地制备出新的离子交联组合物, 这些组合物具有凝胶状的稠度, 含有封端或未封端的两性离子类的聚硅氧烷: 具有一个或多个官能二胺基团的相应封端或未封端的硅氧烷组合物或流体 (其中每个二胺基团必须含有一个伯胺基团), 与每个官能二胺基团为约化学计算量的, 优选地约 0.8-1.2 当量含有酸的反应物 (其中包括衣康酸或其酯、取代或未取代的环状酸酐和取代或未取代的共轭烯属酸, 或它们的混合物), 在高温下反应, 其反应时间足以使基本上所有的如衣康酸或其酯之类的酸反应物与官能伯胺基团反应。优选地, 在挥发性或非挥发性硅油或其他溶剂的存在下进行该反应。通常, 每个官能伯胺基团为约 0.5-2.5, 优选地约 0.8-1.2 当量的酸反应物, 如衣康酸或其酯, 与其中含有二氨基官能团的硅氧烷流体反应, 其中例如, 基本上所有的衣康酸和优选地所有的官能伯胺基团都反应, 生成了聚硅氧烷组合物, 它有至少一个官能羧基基团, 如一个或多个含有吡咯烷酮的官能羧基基团或和/或其酯或盐。

在没有溶剂的条件下或在高达约 95 重量%惰性溶剂中, 例如低分子量的直链或环状聚硅氧烷油、醇、烃溶剂、氯化烃等, 如果需要, 在 25℃ 至约 175℃ 高温下, 优选地在约 40-130℃ 温度下进行该反应, 更优选的温度取决于选择的酸反应物。该反应易于进行, 一般在约 1-5 小时内完成衣康酸或其酯或在此所述的其他酸反应物与可利用的官能伯胺基团的反应, 其中包括在应用时环化生成吡咯烷酮基团。胺和酸值的常规分析技术以及监测粘度、颜色和放出的水和/或醇的常规分析技术都可用于确定反应的完成。

按照本发明实施使用的合适的封端或未封端官能二胺硅氧烷流体, 它们具有一个或多个含有伯胺基团的官能二胺基团, 如需要, 它们可以在末端、在侧面或既在末端又在侧面, 通过亚烷基键与硅相连, 这样的硅氧烷流体是熟知的, 并能从市场上买到, 例如从 Dow Corning、General Electric Witco 和 Shin-Etsu 等公司买到。合适的典型官能二胺硅氧烷流体是具有一个或多个氨烷基氨基亚烷基封端的官能基团的硅氧烷流体, 例如其中包括来自 Shin-Etsu 的 KF 393 之类的氨乙基氨基丙基官能硅氧烷流体, 和来自 Dow Corning 的 X2-8107 和 Q2-8220 之类的氨基乙基氨基异丁基官能硅氧烷流体。合适的未封端硅氧烷流体包括像来自 Shin-Etsu 的 KF857 之类的烷氧基或羟基封端的硅氧烷流体, 和其他的甲氧基封端的氨基乙基氨基丙基官能硅氧烷流体。在制备本发明具有凝胶状稠度

的含有两性离子羧基的官能聚硅氧烷时, 可以使用的硅氧烷流体或组合物当量不是关键时, 合适的组合物可以有 10 000 或更高的当量, 尽管约 500-5 000 当量的硅氧烷流体通常也是优选的。

如上所述, 本发明组合物中含有吡咯烷酮的羧基官能两性离子聚硅氧烷组分, 很容易通过二氨基官能硅氧烷流体(其中每个二胺基团都应该含有伯胺), 与衣康酸或其酯反应制备得到。衣康酸(亚甲基丁二酸)是具有下式的化合物:



式中:

R_{10} , 相同或不同, 是氢、低级烷基(1-6 碳原子)或三烷基甲硅烷基。

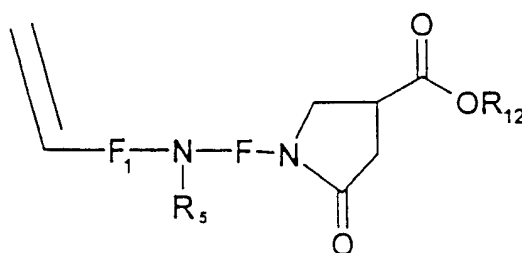
化合物衣康酸可从 Rhone Poulenc 和 Pfizer Chemicals Division 买到, 而其酯衍生物可从 Morflex Inc.、Greensboro, N.C. 买到。尽管化学合成方法是已知的, 但这些化合物还是采用已知的发酵技术生产。

如上所述, 还可通过下述反应制备具有凝胶状稠度的含有两性离子聚硅氧烷的组合物: 在低分子量的挥发性或非挥发性的硅氧烷或其他溶剂存在下, 在约 25-120℃ 高温下, 相应的封端和未封端硅氧烷成分与环状酸酐反应物进行反应, 该成分具有一个或多个官能的二胺基团, 这二胺基团如上所述含有一个伯胺基团。但是, 如果由酸酐和胺生成的酰胺酸反应产物开始环化生成酰亚胺时, 那么在超过 75℃ 的温度下延长反应时间可能会反向地改变反应产物。适合与式 1 成分反应的环状酸酐选自丁二酸酐, 马来酸酐、邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、辛烯基丁二酸酐、十二碳烯基丁二酸酐、十八碳烯基丁二酸酐、citricanoic 酸酐、十二烷基丁二酸酐、聚亚异丁基丁二酸酐或其他环状酸酐, 丁二酸酐是此处使用的优选材料。

根据本发明, 在高温下, 在低分子量的挥发性硅氧烷或其他溶剂存在下, 通过与具有一个或多个官能二胺基团的封端和未封端硅氧烷成分反应, 制备含有两性离子聚硅氧烷的组合物时, 也适合用作反应物的共轭烯属酸包括不饱和羧酸, 如丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸。

在本发明的另一个方面, 提供了一种下述反应制备适合于生成离子交联聚硅氧烷凝胶的两性离子硅氧烷聚合物的可选择方法: 在聚硅氧烷链上有一个或多个端或侧氢化物基的含有有机硅烷氢化物的流体或组合物, 与用式 6 表示的含有端烯基的吡咯烷酮酯反应, 特别是与三烷基甲硅烷基酯反应; 其中亚烷基键被仲胺基团或叔胺基团间隔, 如:

式 6:



式中:

R_{12} 是三烷基甲硅烷基酯; 和

F、 F_1 和 R_5 如上所定义;

在贵金属催化剂(第 VIII 族金属), 优选地在可溶铂催化剂存在下, 选择性地在低分子量硅油存在下, 在高温(优选地约 65-130°C)下反应, 其反应时间足以使硅氧烷流体或组合物上的硅烷基团与烯基吡咯烷酮酯反应, 优选地基本上完全地进行反应, 接着水解一种或多种三烷基甲硅烷基酯, 生成两性离聚物。

在制备本发明具有凝胶状稠度的离子交联的聚硅氧烷组合物时适合使用的低分子量硅油优选地是惰性的挥发性硅油, 尽管也可以使用非挥发性的硅油和多种含有非硅氧烷的惰性溶剂。

短语“低分子量硅油”试图包括(i)低分子量的直链和环状挥发性甲基硅氧烷, (ii)低分子量的直链或环状的挥发性和非挥发性烷基硅氧烷和芳基硅氧烷, 和(iii)低分子量直链和环状官能硅氧烷。但是, 最优选的是低分子量的直链和环状挥发性甲基硅氧烷(VMS)。

VMS 化合物相应于平均单元化学式 $(CH_3)_3SiO_{(4-a)}/2$, 式中“a”具有平均值 2-3。这些化合物含有由 $=Si-O-Si=$ 键相连的硅氧烷单元。代表性的单元是单官能“M”单元, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 和双官能“D”单元, $(CH_3)_2SiO$ 。未明确由二甲基硅氧烷构成的双官能单元通常系指 D' 单元。

三官能“T”单元, $CH_3SiO_{3/2}$ 的存在, 导致生成支化的直链或环状挥发性甲

基硅氧烷。四官能“Q”单元, $\text{SiO}_{4/2}$ 的存在, 导致生成支化的直链或环状挥发性甲基硅氧烷。

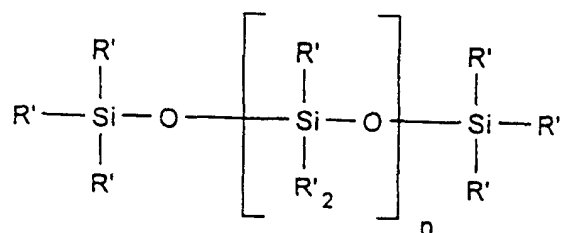
直链 VMS 具有式 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。“y”的值是 0-5。环状 VMS 具有化学式 $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_z$ 。“z”的值是 3-6。优选地, 这些挥发性甲基硅氧烷的沸点低于约 250°C , 粘度约 0.65-5.0 厘沲 (mm^2/s)。

代表性的直链挥发性甲基硅氧烷是六甲基二硅氧烷(MM), 其沸点 100°C , 粘度 0.65 毫米²/秒, 化学式 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$; 八甲基三硅氧烷(MDM), 沸点 152°C , 粘度 1.04 毫米²/秒, 化学式 $\text{Me}_3\text{SiOMe}_2\text{SiOSiMe}_3$; 十甲基四硅氧烷(MD_2M), 沸点 194°C , 粘度 1.53 毫米²/秒, 化学式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_3$; 十二甲基五硅氧烷(MD_3M), 沸点 229°C , 粘度 2.06 毫米²/秒, 化学式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{SiMe}_3$; 十四甲基六硅氧烷(MD_4M), 沸点 245°C , 粘度 2.63 毫米²/秒, 化学式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{SiMe}_3$; 十六甲基七硅氧烷(MD_5M), 沸点 270°C , 粘度 3.24 毫米²/秒, 化学式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_5\text{SiMe}_3$ 。

代表性的环状挥发性甲基硅氧烷是六甲基环三硅氧烷(D_3), 固体, 沸点 134°C , 化学式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_3$; 八甲基环四硅氧烷(D_4), 沸点 176°C , 粘度 2.3 毫米²/秒, 化学式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_4$; 十甲基环五硅氧烷(D_5), 沸点 210°C , 粘度 3.87 毫米²/秒, 化学式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_5$; 以及十二甲基环六硅氧烷(D_6), 沸点 245°C , 粘度 6.62 毫米²/秒, 化学式 $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_6$ 。代表性的挥发性支化甲基硅氧烷是七甲基-3-[(三甲基甲硅烷基)]三硅氧烷(M_3T), 其沸点 192°C , 粘度 1.57 毫米²/秒, 化学式 $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_4$; 六甲基-3, 3, 双[(三甲基甲硅烷基)氧]三硅氧烷(M_3Q), 其沸点 222°C , 粘度 2.86 毫米²/秒, 化学式 $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}_5$; 和五甲基[(三甲基甲硅烷基)氧]环三硅氧烷(MD_3), 化学式 $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$ 。

如前面所指出的, 我们的方法还包括使用低分子量的直链和环状挥发性和非挥发性烷基和芳基硅氧烷。代表性的直链聚硅氧烷是化学式 $\text{R}'_3\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_y\text{SiR}'_3$ 的化合物, 代表性的环状聚硅氧烷是化学式 $(\text{R}'_2\text{SiO})_z$ 的化合物, 式中 R' 是 1-20 个碳原子的烷基, 或如苯基之类的芳基。“y”的值是 0-80, 优选地 0-20。“z”的值是 0-9, 优选地 4-6。这些聚硅氧烷的粘度通常是约 1-100 厘沲(毫米²/秒)。

其他代表性的低分子量非挥发性聚硅氧烷具有如下通用结构:



式中:

n 的值能为聚合物提供约 100-1,000 厘沲(毫米²/秒)的粘度;

R' 如上所定义; 和

R'_2 是如苯基之类的芳基。典型地, n 的值是约 80-375。代表性的聚硅氧烷是聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷和聚二苯基硅氧烷。

低分子量的官能聚硅氧烷可以丙烯酰胺官能硅氧烷流体、丙烯酸酯官能硅氧烷流体、酰胺官能硅氧烷流体、氨基官能硅氧烷流体、甲醇官能硅氧烷流体、羧基官能硅氧烷流体、氯代烷基官能硅氧烷流体、二醇官能硅氧烷流体、酮缩醇官能流体、巯基官能硅氧烷流体、甲基酯官能硅氧烷流体、全氟代官能硅氧烷流体和硅烷醇官能硅氧烷为代表。

我们的发明并不局限于离子交联的聚硅氧烷凝胶, 还包括只是低分子量的惰性聚硅氧烷。可用两性离子硅氧烷使其他类的相容溶剂胶凝。因此, 可使用一种溶剂或多种溶剂混合物。

关于溶剂, 我们意指(i)有机化合物, (ii)含有硅原子的化合物, (iii)有机化合物的混合物, (iv)含有硅原子的化合物的混合物, 或(v)有机化合物和含有硅原子的化合物的混合物; 在工业上用来溶解、悬浮或改变其他材料的物理性质。

通常, 有机化合物优选地是惰性的芳族烃类、脂族烃类、醇类、醛类、酮类、酯类、醚类、二醇类、二醇醚类、烷基卤或芳族卤化物。一些代表性的常见有机溶剂是醇类, 例如甲醇、乙醇、1-丙醇、环己醇、苯甲醇、2-辛醇、乙二醇、丙二醇和丙三醇; 脂族烃, 例如戊烷、环己烷、庚烷、VM&P 溶剂、异链烷烃溶剂和石油溶剂油; 烷基卤, 例如氯仿、四氯化碳、全氯乙烯、氯乙烷和氯代苯; 芳族烃, 例如苯、甲苯、乙苯和二甲苯; 酯类, 例如醋酸乙酯、醋酸异丙酯、乙酰醋酸乙酯、醋酸戊酯、异丁酸异丁酯和醋酸苄酯; 醚类, 例如乙醚、正丁醚、四氢呋喃和 1,4-二噁烷; 二醇醚类, 例如乙二醇一甲醚、乙二醇

一甲醚醋酸酯、二甘醇一丁醚和丙二醇一苯醚；酮类，例如丙酮、甲乙酮、环己酮、双丙酮醇、甲戊酮和二异丁酮；石油烃，例如矿物油、汽油、石脑油、煤油、柴油、重油和原油；润滑油，例如锭子油和汽轮机油；脂油类，例如玉米油、豆油、橄榄油、菜子油、棉子油、沙丁鱼油、鲑鱼油和鲸油。还可使用“其他”各种有机溶剂，例如乙腈、硝基甲烷、二甲基异脱二水山梨醇、二甲基甲酰胺、环氧丙烷、磷酸三辛酯、丁内酯、糠醛、松油、松节油和间-甲氧甲酚。

我们进一步试图用术语“溶剂”包括挥发性增香剂，例如冬青油、薄荷油、留兰香油、薄荷醇、香草、肉桂油、丁香油、月桂叶油、茴香油、桉树油、百里香油、杉叶油、肉豆蔻油、鼠尾草油(oil of sag)、山扁豆油、可可粉、甘草、高果糖糖浆、柑桔油，如柠檬、橙、酸橙和柚子油、水果香精，例如苹果、梨、桃、葡萄、草莓、覆盆子、樱桃、李、菠萝和杏香精，和其他可用的增香剂，其中包括醛和酯，如醋酸肉桂酯、肉桂醛、甲酸丁子香酚酯、对-甲基苯甲醚、乙醛、苯甲醛、茴香醛(anisic aldehydem)、柠檬醛、枣醛(beral)、癸醛、香草醛、甲苯醛、2,6-二甲基辛醛和2-乙基丁醛。

另外，我们试图使术语“溶剂”包括挥发性香料，例如天然产物和芳香油。某些代表性的天然产物和芳香油是龙涎香、安息香、灵猫香、丁香、叶油、茉莉、冬青茶、荆树、麝香、没药、鳶尾草、檀香油和香根草油，例如水杨酸戊酯、戊基肉桂醛、醋酸苧酯、香茅醇、香豆素、香叶醇、醋酸异冰片酯、黄葵和醋酸蒾品酯之类的香味化学品；各种传统香型芳香油，如百花型、东方型、素心兰香型、木香型、柑橘型、轻舟(canoe)型、皮革香型、辛香料型和草药香型。

典型地，我们在下述条件下实施该方法：优选地在低分子量的挥发性甲基硅氧烷存在下，使用在含有二氨基的聚硅氧烷上的伯胺与(A)衣康酸或其酯衍生物或(B)环状酸酐或(C)共轭烯属酸或这些化合物的混合物的摩尔比为约1:1。也可以通过实施该方法制备有用材料，这时使用过量的在此处描述的含有二氨基的聚硅氧烷或含有酸的反应物，而在得到的产物是含有占主要的两性离子化合物的聚合物或含有混合两性离子化合物的聚合物时中止。混合的两性离子化合物在这里定义为一种含有两性离子部分的，但阴离子或阳离子最终电荷过量的聚合物。例如，在含有二氨基的聚硅氧烷上的伯胺与(A)衣康酸或其酯衍生物和/或(C)共轭烯属酸的摩尔比为约是1:2时，将反应生成有用材料，因为仲胺将

转化成叔胺，而叔胺应是等电点以下的阳离子化合物。(A)和(C)的相应反应产物应是混和的两性离子化合物，为净阴离子电荷。得到的产物粘度，与用相应的比 1:1 制备得到的产物粘度相比将略微降低，直至大大降低。组合物的余下部分包括低分子量硅油或其他溶剂，其量以组合物重量计为约 5-95 重量%，优选地 75-95 重量%。

本发明的含有粘弹性两性离子硅氧烷的组合物在个人护理制剂中具有特别的价值。因为这些组合物中 VMS 组分的独特挥发性特性，所以它们能单独使用，或与其他化妆流体掺合在一起，形成多种非处方 (OTC) 个人护理产品。

因此，由于它们使人感觉干燥，并且也不会在蒸发时冷却皮肤，因此，可在止汗剂和除臭剂中用作载体。它们光滑，可用于改进护肤霜、护肤液、保湿液、如止痛或去皱之类的皮肤护理产品、个人和面部清洁剂、沐浴油、香水、科隆香水、香粉、防晒霜、剃须前洗液和剃须后洗液、液体皂、剃须皂和剃须膏的性质。它们还可用于洗发液、护发液、发胶、摩丝、定形剂、脱毛剂和护膜涂层，以改善光泽和干燥时间，利于调理。

在化妆品中，它们在化妆品、彩妆、粉底、腮红、唇膏、润唇膏、眼线、睫毛膏、去油剂、卸妆剂和粉中起到颜料分散、均匀和铺展剂的作用。它们可用作如维生素之类的油溶性和水溶性物质的受控导出系统。当这些组合物加入到棒、凝胶、露、气雾剂和滚珠中时，它们赋予其他物质以丝般的光滑感觉。在个人护理领域之外也可使用含有我们的粘弹性两性离子硅氧烷的这些组合物，其中包括例如作为电子、电缆和 RTV 流体的填料或绝缘材料，稳定地下土层或防水层，或用作电子工业中环氧材料的替代品。

它们还可用作交联硅氧烷橡胶颗粒的载体。在此应用中，(i) 它们允许很容易地将这些颗粒加入这样的硅氧烷或有机相中，如密封剂、漆、涂料、润滑脂、粘合剂、消泡剂和封装化合物；(ii) 它们以其纯的或完成的状态提供改进这些相的流变性、物理性质或能量吸收性能。

另外，含有粘弹性两性离子硅氧烷的这些组合物可用作药剂、杀菌剂、除草剂、杀虫剂和其他生物活性物质的载体；还可用于往疏水系统加入水或水溶性物质。某些水溶性物质的实例是水杨酸、甘油、酶和乙醇酸。例如，酶可混合在硅氧烷凝胶中，然后混合在清洁剂系统中，以延长清洁剂的活性有效期。在不脱离本发明基本特征的情况下，可对本文所述的化合物、组合物和方法进

行其他改动。本发明的形式是举例性的，不是对如权利要求书所限定范围的限制。

以下实施例更详细地说明了本发明。

实施例 1

制备三甲基甲硅烷基封端的二氨基官能流体，其平均组成 $\text{MD}_{376}\text{D}'_{15}\text{M}$ 。

将下述中间产品混合：

- 1) 280 克 DC200 流体 1000 cS
- 2) 30.96 克氯乙基氨丙基甲基二乙氧基硅烷(D')
- 3) 8.1 克水
- 4) 1.6 克 KOH

该混合物慢慢加热到 160℃，在这段加热过程中除去了挥发性物质。保持该温度达 6 小时。在冷却时，加入 2ml 冰醋酸，反应时良好地进行搅拌。过滤产物，留下透明的粘稠液体，该液体具有以下特征：

碱性#理论值=55.36

碱性#测定值=58.7

当量=1911 克/当量

实施例 2: 两性离子聚合物

实施例 1 产物 ($\text{MD}_{376}\text{D}'_{15}\text{M}$) 与 20 重量%衣康酸在 D_5 中溶液的反应。

在反应容器中混合以下中间产物：

- 19.11 克实施例 1 的硅氧烷流体
- 1.3 克衣康酸
- 82 克十甲基环五硅氧烷(D_5)

该混合物缓慢加热到 115℃，同时很好地搅拌，并保持在 115℃，直到消耗所有的衣康酸晶体。在冷却过程中粘度显著增加。在进一步加热时，整个反应混合物胶凝，但能相反地进行液化。

实施例 3: 两性离子聚合物

实施例 1 产物 ($\text{MD}_{376}\text{D}'_{15}\text{M}$) 与十二碳烯基丁二酸酐的反应。

在反应容器内混合以下中间产物：

- 19.11 克实施例 1 的硅氧烷流体
- 2.66 克十二碳烯基丁二酸酐

87.08 克十甲基环五硅氧烷(D₅)

硅氧烷流体和酸酐总共以 D₅ 重量计为 20%。该混合物加热到约 50-60℃。观察到粘度明显增加。该温度保持 1/2 小时，然后冷却。得到透明的凝胶，再次加热时，它还会流动。

实施例 4: 混合的两性离子聚合物

Dow Corning Q2-8220 侧二氨基硅氧烷(当量 3965)与在 D₅ 中以非挥发性固体重量计 20% 的 2 当量丙烯酸(当量=72)反应。

在反应容器中混合 39.65 克 Q2-8220、1.44 克丙烯酸和 164 克十甲基环五硅氧烷(D₅)。搅拌该混合物，然后加热到约 125-130℃，并保持约 4 小时。该反应混合物在冷却时粘度明显增加。该混合物的酸分析表明仅有约 0.02% 丙烯酸存在，而最初的浓度是 0.7%。

实施例 5: 混合的两性离子聚合物

Dow Corning Q2-8220 侧二氨基硅氧烷(当量 3965)、一当量十二烷基丁二酸酐(DDSA)与 D₅ 一起进行反应，D₅ 的量足以使固体稀释到 20 重量%。该反应完成后，加入一当量衣康酸。

反应物的当量

Dow Corning Q2-8220=3965(每个侧氨基)

十二烷基丁二酸酐=266

衣康酸=130

以 0.01 摩尔为基准，按照下列比例往反应容器中加入这些反应物:

Dow Corning Q2-8220=39.65 克

DDSA=2.66 克

对于一次投料，43.61 克上述组分总固体要求 20% 固体浓度，因此应称量 218 克，需要 174.44 克十甲基环五硅氧烷(D₅)。

Q2-8220、DDSA 和 D₅ 混合(碱性#=5.2)并加热到 60℃ 达 2 小时。碱性#=2.3

这表示完全转化了，因为第一阶段后应该碱性#=酸#;

$$\frac{(0.01)(45100 \text{ 毫当量 KOH})}{(216.7 \text{ 克})} = 2.58$$

*由于衣康酸还未加入，总重量是 218-1.3=216.7。接下来，加入 1.3 克衣康酸，并将该反应混合物保持在 115℃ 约 2 小时。在冷却时，产物混合物是

透明的粘稠凝胶。最后的酸值是 4.9, 而理论酸值是 5.17。

实施例 6: 两性离子聚合物

在反应容器中, 将 16.12 克以商品名 KF857 从 Shin Etsu 获得的侧二氨基 α, ω 官能聚硅氧烷流体、1.3 克衣康酸和 52.3 克 D₅ 混合, 再加热到 115-120 °C 达 2 小时。得到的反应产物是透明的粘稠流体, 在冷却时该产物会固化。该反应产物的固体含量为 25%, 碱值为 8.4, 酸值为 8.2。

实施例 7: 两性离子聚合物

Witco Silsoft®A-887 是相当低的分子量的侧二氨基封端聚硅氧烷, 其当量为 3624 克/摩尔。120.7 克 Silsoft A-887 加入到 375 克 DC-245 中, 并与 1 当量或 4.3 克衣康酸在 125°C 反应 2 小时, 冷却时粘度是 450 厘泊。该反应产物的固体含量为 25%, 碱值为 4.2, 酸值为 4.0。

实施例 8: 混合的两性离子聚合物

116.4 克 Silsoft A-887 加入到 375 克 DC-245 中, 并与 2 当量或 8.6 克衣康酸在 125°C 反应 2 小时。该反应产物在冷却时的粘度是 200 厘泊。该反应产物的固体含量为 25%, 碱值为 3.65, 酸值为 8.61。

实施例 9: 两性离子聚合物

241.4 克 Silsoft A-887 加入到 250 克 DC-245 中, 并与 1 当量或 8.6 克衣康酸在 125°C 反应 2 小时。该反应产物在冷却时的粘度超过 100 000 厘泊。该反应产物的固体含量为 50%, 碱值为 8.2, 酸值为 7.2。

实施例 10: 纯两性离子聚合物

Dow Corning Q2-8220(实施例 5 中描述的)与一当量衣康酸的净反应。

在反应容器中, 将 96.8 克 Q2-8220 和 3.2 克衣康酸混合。搅拌该混合物并加热到约 125-130 °C, 保持约 2 小时。在加热期间粘度明显增加。冷却的产物是透明的硬橡胶, 其粘度 > 3.5 百万厘泊, 碱值为 14.3, 酸值为 16.7。

实施例 11: 纯两性离子聚合物

Dow Corning Q2-8220 与 2 当量衣康酸的净反应。

在反应容器中, 将 93.7 克 Q2-8220 和 6.3 克衣康酸混和。搅拌该混合物并加热到约 125-130 °C, 保持约 2 小时。在加热期间粘度明显增加。冷却的产物是白色凝胶, 其粘度 ~50 000 厘泊, 碱值为 8.9, 酸值为 33.1。实施例 10 与实施例 11 对比说明了, 伯胺与含有酸的反应物的摩尔比为 1:1 具有最佳的增粘特性。

实施例 12: 两性离子聚合物

18 克(0.005 摩尔)由 Shin-Etsu 提供的 KF-874、1.75 克十八碳烯基丁二酸酐(ODSA)和 78.9 克 D₅的混合物,为 20%活性溶液,加热到 70℃,保持 1 小时。最终产物是透明的凝胶。碱值为 2.3(理论值 2.8),酸值为 2.8。最终产物是透明的凝胶。

实施例 13: 两性离子聚合物

18 克(0.005 摩尔) KF-874、1.5 克十二碳烯基丁二酸酐(DDSA)和 78.4 克 D₅的混合物,为 20%活性溶液,加热到 50℃,保持 1 小时。产物的碱值是 2.5,酸值为 2.7。最终产物是透明的稠化流体,在 25℃的粘度是 23440 厘泊。

实施例 14: 两性离子聚合物

18 克(0.005 摩尔)由 Shin-Etsu 提供的 KF-874、1.75 克十八碳烯基丁二酸酐(ODSA)、39.45 克由 Exxon 提供的 Isopar[®]M 和 39.45 克 D₅的混合物,为 20%活性溶液,加热到 70℃,保持 1 小时。反应产物的碱值是 2.9,酸值为 3.0。最终产物是透明的凝胶。

实施例 15-20

在 100 毫升量筒中进行了沉降试验研究,测定在使无机防晒霜、止汗剂和颜料固体悬浮或分散时本发明组合物的固有值。实施例 7 的本发明聚合物体系用于制备实施例 18、19 和 20 的组合物。无机防晒霜粉末是来自 Uniqema 公司的称为 Uniq[®]UV1 的涂有氧化铝的微粒化 TiO₂。止汗粉是 REHEIS REACH[®]701 SUF(100%),颜料是 Hilton Davis Co.的商品名为 PureOxy[®]Umber 的氧化铁。另外的溶剂是 Dow Corning 公司的 DC245 环甲基硅氧烷。所用组分比例和试验结果列在下表 1 中。

表 1

实施例	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
Uniq UV1	1	-	-	1	-	-
Pure Oxy Umber	-	1	-	-	1	-
REACH701 SUF	-	-	1	-	-	1
DC245	99	99	99	89	89	89
实施例 7 产物	<u>二</u>	<u>二</u>	<u>二</u>	<u>10</u>	<u>10</u>	<u>10</u>
总量	100	100	100	100	100	100
<u>沉积数据</u>						
开始	无	无	无	无	无	无
30 分钟	98°	无	2°	无	无	无
1 天	充满	无	充满	无	无	无
1 周	-	无	-	无	无	无

°浮在表面的(毫升)。

该数据清楚地表明, < 2.5%的该新的聚合物(以活性计)与止汗剂盐、TiO₂和氧化铁粉末相容, 或者它基本以分散剂或悬浮剂起作用。选择性地, 其他的粉末可以包括(但不限于)云母、ZnO 和 PTFE 及其衍生物。这样的系统还可以使用一种或多种另外的共分散剂。

实施例 21

用本发明的离子交联组合物和下表 2 所列其他三种组分混和配制一种止汗剂。该止汗产品在其有益性质中包括高度的铺展性、光滑度, 低残留或无残留, 以及干燥性。

表 2

组分的量

Estol 1543(软化剂)	6 份
实施例 2 的产物	70 份
止汗有效成分	23 份
香料	1 份

在 65℃ 用旋转式混合器混合这些材料, 并冷却生成稠化产品而制得组合物。

在表 2 中, 软化剂 Estol 1543 是棕榈酸辛酯, 它是由 Uniqema 公司得到的

2-乙基己基醇和棕榈酸的酯。止汗的活性成分是呈超细微粉化粉末状的铝-锆 Tetrachlorohydrate-Gly (CTFA INCI 名字)。但是, 该配方可以含有其他止汗剂盐活性成分, 如二水合氯化铝、倍半水合氯化铝、铝-锆 Trichlorohydrate-Gly、铝-锆 Pentachlorohydrate-Gly 或铝-锆 Octachlorohydrate-Gly。

配制的止汗剂通常含有以无水计最大用量为 20 重量%铝-锆型和 25 重量%水合氯化铝型的止汗盐有效成分。

在配方中可使用除棕榈酸辛酯外的软化油, 如矿物油、花生油、芝麻油、鳄梨油、椰子油、可可油、杏仁油、红花油、玉米油、棉籽油、蓖麻油、橄榄油、西蒙得木油、石蜡油、鱼肝油、棕榈油、豆油、麦胚芽油、亚麻籽油和向日葵籽油; 脂肪酸酯, 例如肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸鲸蜡酯、己二酸二异丙酯、油酸异癸酯、癸二酸二异丙酯和乳酸月桂酯; 脂肪酸, 例如月桂酸、肉豆蔻酸、鲸蜡酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和山萘酸; 脂肪醇, 例如月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、异硬脂醇、油醇、蓖麻油醇、芥醇和 2-辛基十二烷醇; 羊毛脂及其衍生物, 例如羊毛脂、羊毛脂油、羊毛脂蜡、羊毛脂醇、羊毛脂脂肪酸、羊毛脂酸异丙酯、乙氧基化羊毛脂和乙酰基化羊毛脂醇; 和如矿脂和角鲨烷之类的烃类。适合在实施例 21 中使用的香料可包括前面列举的任何天然产品和芳香油。

生产化妆凝胶或乳液时, 选择性组分可与止汗剂盐一起使用, 或者选择性组分可完全取代止汗剂盐。选择性组分包括: 如前面列举的硅氧烷化合物等; 交联的胶凝有机聚硅氧烷, 例如二甲基硅氧烷/乙烯基二甲基硅氧烷交联共聚物; 如三氯生之类的杀菌剂; 驱昆虫剂; 抗真菌剂; 防晒剂; 维生素; 植物提取物; 如二羟基丙酮之类的自行变黑活性剂; 如二甲基异脱二水山梨醇之类的其他溶剂, 和如热解二氧化硅或粘土的微粒。

实施例 22-25

令人惊奇地发现本发明产品是成膜剂, 它在角蛋白和其他天然或合成表面上具有特佳的附着性。下面将说明本发明组合物作为第一固定剂组分与作为第二固定剂组分用作发型固定剂/护理剂。本发明包括但不限于以下固定剂实施例, 另外还包括本技术领域技术人员已知的那些树脂和添加剂。制备以下两类固定剂组合物, 每类各自涂敷到八组漂白和烫成棕色的头发上 (International Hair Importers & Products) 并让其固定 2 小时。按重量百分

比配制的配方和感官试验结果列在下表 3 中。

表 3

	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
实施例 2 的产物	20.0(4 克活性成分)	-	5.0(1 克活性成分)	-
DC245 [®]	80.0	100.0	-	5.0
乙醇	-	-	91.5	91.5
Amphomer [®]	-	-	3.0	3.0
AMP-95 [®] (Angus)	-	-	0.5	0.5
评定	实施例 22 的评议家 数	实施例 23 的 评议家数	实施例 24 的评议家 数	实施例 25 的 评议家数
光泽	8	0	7	1
挺度	8	0	4	4
干梳	3	5	8	0
防静电	3	5	7	1
发型持久性	8	0	5	3

实施例 22 说明了本发明的基本固定/调理性质，同不起固定剂作用的实施例 23 的环甲基硅氧烷进行了对比。光泽、挺度(固定)和发型持久性(相对湿度 80%，25℃)都明显得到改进。另外，用实施例 22 组合物处理的发束在梳理后具有高度调理的柔软感觉。在市场买到的固定聚合物和其他添加剂的掺混物也可达到干燥的感觉。National Starch and Chemical 公司的 Amphomer[®]，INCI 名为辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物是本技术领域已知两性离子固定剂，它具有出色的固定性质，但只使用它时难以干梳。令人惊奇地，实施例 24 的挺度与实施例 25 相同，但实施例 24 在光泽、干梳和防静电等方面有明显改进。

实施例 26-28

湿的或像湿的一样的清洁擦巾或类似物品在除去肛门周围或其他皮肤污垢方面是特别有用的。如近来美国专利 US 5 863 663、5 763 332 和 5 756 112 公开了用高内水相的反相乳液处理的无纺合成擦巾和薄纸，在摩擦时就能使其

降解。特别地, US 5 756 112 使用一种有机聚硅氧烷-聚亚烷基乳化剂, 该专利指出它比有机乳化剂具有更好的保水性能和手触美感。该专利还公开了用于这方面的共价交联的有机聚硅氧烷-聚亚烷基乳化剂。

令人惊奇地, 本发明非共价交联产品的界面张力显示出, 当量小于 4000 克/摩尔的这些产品在像环甲基硅氧烷之类的油相与水之间的界面活性开始大大降低。认为低当量衍生物的高界面活性作为共乳化剂是有益的。测定了在 D₅ 中 0.2% 浓度时 Q2-5200 的水-油界面活性是 4.75 达因/厘米。但是, Q2-5200 是十二碳烯、烷基硅氧烷-共聚醇和溶剂的混合物, 它使得直接与本发明相比变得很困难。

在下表 4, 专门说明了用高内相的类脂包水反相乳液处理薄纸织物, 制备本发明的湿状清洁巾。

表 4

	实施例 26	实施例 27	实施例 28
Ceresine Wax (SP 252P, 熔点-130℃)	6	6	6
Arlacel [®] P135	2	2	2
Span [®] 85	1	1	1
环甲基硅氧烷 D5	-	-	1
实施例 12 的产品	-	1	-
DI 水	84	84	84
NaCl	7	7	7

试验结果	实施例 26	实施例 27	实施例 28
乳液稳定性 25℃	稳定	稳定	稳定
完全干时手感	不平坦	平滑	不平坦
破乳所需要的剪切力	高	中等	中等

使用下述的制备方法按照上表的组分比例制备类脂包水乳液: 含水相加热到 75℃。余下类脂相组分(地蜡, D5 和聚合物)加热, 进行混合达到温度 75℃, 直到融化。非常缓慢地往类脂相混入水相, 再用平桨叶搅拌器在高剪切力下进

行混合。混合持续到生成了类脂包水乳液（当用 Brookfield RV-DC-II[®]粘度计测量时，粘度高于 2000 厘泊后粘度快速增加证明）。可以根据本技术领域的技术人员已知的方法将该乳液涂敷到基体上。

实施例 29: 护肤霜

本发明的产品不是水溶的，但可以采用通常的技术进行乳化而作为 O/W 或 W/O 乳液中油相的一部分。通常通过使用具有已知 HLB 值的标准表面活性剂混合物，例如通过使用 Uniqema 公司的 Span[®] & TWEEN[®]预定掺混物，可确定油相的 HLB 要求，以找到如下表 5 中列出的最稳定的乳液。

表 5

<u>护肤霜配方 (HLB8)</u>	<u>实施例 29</u>
去离子水	78 %
Brij [®] 72	1.4
Brij721	0.6
实施例 7 的产品 (25%活性剂)	20

这种乳液通过 HLB 8 筛选稳定性，以 5000 转/分离心 15 分钟还是稳定的。本技术领域的技术人员可以修改这个配方，以便包括许多其他的功能特性。一旦乳化并涂布到基体上，新的聚合物系统在完全干后形成了连续的薄膜，因此除其他特性外，提供了润滑性，光泽和抗水性。此外，配方的敏化活性剂包括但不限于维生素 C，该敏化活性剂可首先加入新的聚合物凝胶基体中，然后采用通常的方法进行乳化，以便延长该活性剂的有效期。

实施例 30: 香波

含有聚二甲基硅氧烷或其衍生物和沉积助剂的二合一香波在市场上已有十多年了。如下表 6 中所说明的，这种新的硅氧烷两性离子聚合物系统可以配制到这类香波中，毫无困难地提供附加的后定型和热活化的好处。

表 6

<u>组分</u>	<u>%, 以重量计</u>
去离子水	25.55
Celquat [®] SC-240 ¹ (National Starch and Chemical Co)	0.30
月桂基硫酸铵 (28%)	30.00
月桂基醚-2 硫酸铵 (26%)	30.00

实施例 7 的产品	2.00
Monasil PLN (Uniqema)	4.00
Estol [®] 3750 (Uniqema)	2.00
Cetearyl 醇	1.00
Monamid [®] CMA ³ (Uniqema)	3.00
磷脂 [®] SV ⁴ (Uniqema)	1.20
十六烷基三甲基氯化铵	0.75
香料	0.20
总量	100.00

INCI 名: ¹Polyquaterium-10. ²二硬脂酸乙二酯. ³椰油酰胺 DEA. ⁴硬脂酰氨基丙基 PG-二氯化铵磷酸酯(和)鲸蜡醇

在高速搅拌下往水中缓慢加入 Celquat[®]SC-240, 同时加热到 70℃。Celquat[®]SC-240 溶解后, 在适当搅拌下加入月桂基硫酸铵和月桂基醚硫酸铵。然后, 实施例 7 的产品加到 Monasil PLN 中, 然后再加到这批料中。温度达到 70℃时, 加入 Estol3750、Cetearyl 醇和 Monamid CMA, 加磷脂 SV, 搅拌。开始冷却到 50℃, 然后加入十六烷基三甲基氯化铵。加入香料, 同时冷却到室温。

这种高度亲和性配方(实施例 30)进行了头发损伤和烫发试验, 发现这种配方可获得出色的湿梳和合成一体(特别是在用通常的热空气枪热处理后)的效果, 并且头发还有光泽, 感觉也柔软。Monasil[®] PLN 因有助于乳化硅氧烷, 同时降低了对均化作用的要求而起作独特配方助剂的作用。磷脂 SV 起一种新的硅氧烷沉积助剂的作用。

实施例 31: 防水涂料

美容的健康的个人护理制剂包括但不限于防晒霜、自行变黑剂、眼线膏、眼影膏、胭脂、粉底霜、化妆水、睫毛膏、体或唇制剂以及皮肤或经皮的药膏, 在水存在下或简单机械摩擦时因跑掉或抹掉常常失去效力。工业防水应用可以包括但不限于粘合剂、涂料、油漆、纺织品、硬表面保护、防腐蚀、农用涂料、农药、杀虫剂、电子设备等。希望能配制这样一些应用的产品, 它们是抗水的, 或更优选地是防水的, 同时对名义上的摩擦力还保持耐久性或抗性。

使用由新泽西州, 米德尔塞克斯, Test Fabrics 公司得到的 4 英寸 ×4 英寸

初剪羊毛样品(# 526 包边线迹), 证明本发明组合物在角蛋白基质上的防水性能。

两个试验样品首先用异丙醇(IPA)清洁, 除去残留的脂肪污迹, 像羊毛脂, 然后完全干燥, 再称皮重, 记录。其次, 一个样品, 样品 31a, 浸入样品 13 产物中, 再取出。另外一个样品, 样品 31b, 只是浸入 D₅ 环甲基硅氧烷中。两个样品都在 45℃ 干燥 18 小时, 以保证 D₅ 环甲基硅氧烷完全蒸发。在 18 小时干燥步骤后于室温记录样品的重量。以未处理样品重量计, 用百分数报告重量的增加: (31a) 2.3%和(31b) 0%。

使用 Monawet[®]MO-70R, 二辛基磺基琥珀酸钠(来自 Uniqema), 制备 0.1%活性表面活性剂溶液。这种溶液在现有技术中作为加速润湿纺织品和其他基体是已知的。将 0.5 毫升等分的润湿溶液加到每个试验样品的中心, 目视观察该润湿溶液润湿其布所需要的时间如下: (31a) > 3 小时(水开始从样品蒸掉); (31b) 5 分钟。结论, 如角蛋白/羊毛之类的蛋白质基体完全防水需要以活性物计小于 2.3%的聚合物。但是, 防水可应用于其他的基体, 因为防水一般被认为是本发明组合物的性质, 而这种性质与溶剂蒸发时离子交联密度增加相关。这个特定实例是说明新的防水组合物和通过将侧基两性离子接枝在 α , ω -烷氧基-官能聚二甲基硅氧烷上可以达到的方法。

实施例 32: 防晒霜

在下表 7 中, 是一个与对照样品进行比较的含有防晒霜和实施例 7 产品的 W/O 乳液实施例。

表 7

相 I	对照, 重量%	实施例 32, 重量%
去离子水	81.8	81.8
硫酸镁	0.7	0.7
相 II		
环甲基硅氧烷 D5	10.0	2
Span 85	1	1
实施例 7 (25%聚合物)	0	8
Arlacel P135	0.5	0.5
对-甲氧基肉桂酸乙基己酯	3	3
硬脂酸辛酯	3	3

乳化方法: 将水和 MgSO_4 加热到 75°C 。合并油(相 II), 再加热到 85°C 。在良好的搅拌下, 非常缓慢地将该水相加到油相中。均化与冷却。将试验产物谨慎地涂布到玻璃板上, 任其干燥。每个板浸没在水中达 20 分钟, 脱水 20 分钟, 再放入水中达 20 分钟, 脱水 20 分钟, 总共 80 分钟。让板干燥, 然后用 ~1 克去离子水使其蒙上薄雾。用实施例 32 本发明聚合物处理的板, 比该试验结束后用环甲基硅氧烷处理的对照样品在更大程度上形成水珠, 因此更抗水。

含有本发明聚合物系统的抗水防晒配方还可以含有无机防晒霜, 例如 TiO_2 或 ZnO (以粉化或分散形式得到)。可以谨慎地使用无机防晒霜或其组合 (即 TiO_2 和 ZnO 混合物), 也可以采用本技术领域技术人员已知的这种或其他的乳液或溶液为基的配方与有机防晒霜结合使用。

实施例 33: 汽车蜡的应用

均匀成膜剂的耐久性部分地与在特定基体上的附着性、固有的膜韧性以及抗一般环境等因素相关。许多市售的含有硅氧烷的汽车蜡制剂使用例如 SF 1705 和 SF 1706 (GE Silicones, Waterford NY) 之类的氨基-官能硅氧烷混合物, 以增加光泽深度, 便于擦亮/擦去, 还提高对由洗涤、雨水和道路防冰冻用盐构成的反复的环境损害的耐久性。

通过下面详细描述模型试验, 可筛选抗雨水和汽车洗涤的市售和实验用蜡, 特别地, 汽车洗涤模型试验是足够严格的, 以致发现只一种市售的蜡/抛光剂能够通过一次以上的循环。

耐久性试验(通过/失败)

市售的试验产品	Water 5×	Alcojet [®] 1×
Turtle Wax [®]	通过	失败
Rain Dance [®]	通过	失败
Rally [®]	通过	失败
Zymol [®]	通过	通过 * * 仅通过 3 次
Black Magic Body Wet [®]	通过	失败
Nu Finish [®]	通过	失败
Finish 2001 [®]	失败	失败
Mequiars [®]	通过	失败

试验方法:

一种氧化的汽车发动机罩分成 4 ×6 英寸试验板。这些板用 0.3%活性月桂基硫酸钠溶液清洗，冲洗，然后干燥。在涂蜡之前，首先用去离子水使每块板蒙上薄雾，以保证水不在板表面上形成水珠。这些板干燥后，再用含有过量(~1 克)试验产品的布擦每块板，涂布试验产品。这些板在空气中干燥 30 分钟，擦一分钟，再重复进行完整的涂布循环 1 次。开始的光泽定为差、中、好或优。然后把板面向下放在家用自动洗盘机中，不用洗涤剂洗涤 5 个全循环。干后，取出板，把处理的面朝上放在桌子上，均匀地喷洒 ~1 克水。均匀形成水珠的试验板可通过。通过 5 次循环水试验的试验板放回到家用自动洗盘机中，用 70 克 Alcojet (低泡沫粉末洗涤剂，购自纽约，纽约 Alconox 公司) 洗涤一个循环，再评价形成水珠。那些通过 1 个循环的试验板再接着进行另外的洗涤循环试验与评价。

在下表 8 中列出了在制备实验汽车蜡配方中使用的组分比例。

表 8

组分	对照 33A 氨基官能对照	对照 33B 羧基官能对照	实施例 33A 本发明两性离子官能	实施例 33B 本发明两性离子官能
GE SF 1705 (氨基硅氧烷)	3	—	—	—
GE SF 1706 (氨基硅氧烷)	1.5	—	—	—
Monasil PCA 100%活性剂	—	4.5	—	—
实施例 14 产品	—	—	22.5	—
实施例 10 产品	—	—	—	4.5
DC200 流体(12500 厘沱)	2	2	2	2
Carnauba # 1Wax(Ross Wax)	6	6	2	6
Actinol [®] FA-2(Arizona Chemical)	3	3	3	3
Isopar [®] H(Exxon)	24	24	6	24
水	53	53	53	53
KapoliteSF (Kapolite 公司)	7	7	7	7
TEA	0.5	0.5	0.5	0.5
结果				
擦掉	好	差	可以	好
光泽深度	好	好	好	优
水洗 5 次	通过	通过	通过	通过
Auto Alcojet 试验 1 次	失败	通过	通过	通过
Auto Alcojet 试验 3 次	失败	失败	通过	通过

加入市售的羧酸官能硅氧烷, Monasil PCA(PCA 聚二甲基硅氧烷,

Uniqema, WilmingtonDE), 代替 GE 的氨基官能硅氧烷(对照 33A), 改善 1 次洗涤 Alcojet 抗性。但是, 只是含有本发明两性离子-官能的聚合物配方(实施例 33A 和实施例 33B)出乎意料地通过 3 个循环试验, 说明了新的耐久性特性。这种特定的实施例是与低的 VOC 涂布相关, 因为它只是使用 6%VOC。如在防水实施例, 实施例 31 中, 其他的基体是可应用的, 因为耐久性被认为是本发明的一般性质, 而该性质与溶剂蒸发时离子交联密度增加相关。