



(10) 授权公告号 CN 111148794 B

(45) 授权公告日 2022.11.04

(21) 申请号 201980004678.8

(22) 申请日 2019.04.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111148794 A

(43) 申请公布日 2020.05.12

(30) 优先权数据
62/678430 2018.05.31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/025498 2019.04.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/231558 EN 2019.12.05

(73) 专利权人 美国陶氏有机硅公司
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 N·萨斯艾旺查隆 K·阮
H·韦奇

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
专利代理师 郭辉 胡嘉倩

(51) Int.Cl.
C08L 83/04 (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1980987 A, 2007.06.13
CN 1798792 A, 2006.07.05
CN 104220490 A, 2014.12.17
CN 101353480 A, 2009.01.28
US 4633002 A, 1986.12.30

审查员 欧阳检

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

使用可移除固体催化剂制备氨基官能聚二
有机硅氧烷的方法

(57) 摘要

本公开涉及一种采用可移除催化剂制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法。该方法与先前方法的区别在于催化剂的选择、催化剂相对于其他起始物质的添加顺序、以及催化剂移除。

1. 一种用于制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法, 包括:

1) 使起始物质混合并且在50°C至160°C的温度下加热, 所述起始物质包括

A) 硅醇官能聚二有机硅氧烷,

B) 氨基烷基官能烷氧基硅烷,

其中起始物质A) 和B) 的量使得存在相对于烷氧基基团而言摩尔过量的硅醇基团, 以及

C) 基于全部起始物质的合并重量计0%至0.5%的具有三有机甲硅烷基基团的封端剂; 以及此后

2) 在允许预催化剂与一种或多种其他起始物质或副产物反应形成催化剂的条件下, 提供起始物质D) 基于起始物质B) 的重量计0.01%至5%在20°C至25°C以及101kPa的条件下的固体预催化剂, 所述预催化剂选自羧酸、酸酐、以及所述羧酸和所述酸酐两者的组合; 从而形成反应混合物; 以及

3) 使所述反应混合物混合, 并且在形成反应产物的条件下加热; 以及

4) 通过在冷却之后过滤和/或离心所述反应产物, 移除残余酸的全部或一部分, 从而使所述残余酸的量降低到基于所述氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<500ppm。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中在步骤4) 中, 所述残余酸的量降低到基于所述氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<300ppm。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中起始物质A) 选自

A1) 粘度为30cP至70cP的硅醇封端的聚二甲基硅氧烷, 以及

A2) 聚合度为4至1000的硅醇封端的聚二甲基硅氧烷。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中起始物质B) 选自:

B1) 3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,

B2) 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,

B3) 氨基乙基-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷,

B4) 氨基乙基-氨基异丁基甲基二乙氧基硅烷

B5) 3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷,

B6) 3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷,

B7) 3-(2-氨基乙基氨基) 丙基-二甲氧基甲基硅烷,

B8) 3-(2-氨基乙基氨基) 丙基-二乙氧基甲基硅烷,

B9) 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,

B10) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷, 以及

B11) B1) 至B10) 中的两者或更多者的组合。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法, 其中起始物质C) 以至少0.1%的量存在, 并且起始物质C) 选自:

C1) 六甲基二硅氮烷,

C2) 三甲基甲氧基硅烷,

C3) 三甲基乙氧基硅烷, 以及

C4) C1)、C2) 和C3) 中的两者或更多者的组合。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述固体羧酸具有1至7的pKa值以及101kPa下40°C至170°C的熔融温度。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述羧酸选自:D2) 苯甲酸,D3) 柠檬酸,D4) 马来酸,D5) 肉豆蔻酸,D6) 水杨酸,以及D7) D2)、D3)、D4)、D5) 和D6) 中的两者或更多者的组合。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述预催化剂包括所述酸酐,并且所述方法还包括使所述酸酐与水混合。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述固体酸酐选自:D10) 琥珀酸酐,D9) 马来酸酐,以及D10) 和D9) 两者。

10. 根据权利要求8或9所述的方法,其中所述水是原位存在的。

11. 根据权利要求8或9所述的方法,其中在添加B) 所述氨基烷基官能烷氧基硅烷之前,将水添加到所述酸酐中。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中:i) 在步骤1) 中添加起始物质C) 的全部或一部分,或者ii) 在步骤2) 中添加起始物质D) 的全部或一部分,或者i) 和ii) 两者。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中:i) 在步骤1) 中添加起始物质C) 的一部分,或者ii) 在步骤2) 中添加起始物质D) 的一部分,或者i) 和ii) 两者;并且所述方法还包括在步骤4) 之前添加到所述方法的附加步骤中,iii) 添加起始物质C) 的第二部分,或者iv) 添加起始物质D) 的第二部分,或者iii) 和iv) 两者。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中在步骤1) 中添加起始物质C) 的全部,并且在步骤2) 中添加起始物质D) 的全部。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中起始物质A) 和B) 以使得硅醇基团与相应烷氧基基团的摩尔比为至少1.1:1的量存在。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述摩尔比的范围是从1.2:1到2.0:1。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述催化剂为苯甲酸,并且步骤3) 通过在至少80℃的温度、<50mmHg的压力下将所述反应产物加热至少2小时来进行。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中步骤3) 通过在90℃至110℃的温度、0至<50mmHg的压力下将所述反应产物加热2至8小时来进行。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中在起始物质A) 中,水作为副产物存在。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤2) 中添加起始物质D1) 所述羧酸,并且在已添加所述羧酸之后以及在水已作为副产物形成之后添加D8) 所述酸酐。

使用可移除固体催化剂制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据35U.S.C.119(e)要求于2018年5月31日提交的美国临时专利申请序列号62/678430的权益。据此将序列号为62/678430的美国临时专利申请以引用方式并入。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种经由缩合反应制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法。更具体地讲,用于制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法采用可移除催化剂。

背景技术

[0004] 氨基官能聚二有机硅氧烷可用作毛发护理应用中的调理剂或用作纺织物应用中的软化剂。氨基可连接到聚二有机硅氧烷的末端硅原子上,或者作为侧基连接到硅氧烷链主链内无规分布的硅原子上。

[0005] 待解决的问题

[0006] 羧酸催化的缩合反应已经被用于制备氨基官能聚二有机硅氧烷。然而,在已知的方法中,羧酸或其羧酸盐或这两者在其整个储存寿命内一直保持为聚有机硅氧烷中的“活性催化剂”,并且这可能对稳定性产生有害效应。

发明内容

[0007] 用于制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法包括:

[0008] 1) 使起始物质混合并且在50°C至160°C的温度下加热,所述起始物质包括

[0009] A) 硅醇官能聚二有机硅氧烷,

[0010] B) 氨基烷基官能烷氧基硅烷,

[0011] 其中起始物质A) 和B) 的量使得存在相对于烷氧基基团而言摩尔过量的硅醇基团; 以及

[0012] 2) 提供起始物质D) 催化剂,从而形成反应混合物;

[0013] 3) 使反应混合物混合并加热,以形成反应产物;以及

[0014] 4) 使残余酸的量降低到基于氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<500ppm。

具体实施方式

[0015] 用于制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法包括:

[0016] 1) 使起始物质混合并且在50°C至160°C的温度下加热,所述起始物质包括

[0017] A) 硅醇官能聚二有机硅氧烷,

[0018] B) 氨基烷基官能烷氧基硅烷,

[0019] 其中起始物质A) 和B) 的量使得存在相对于烷氧基基团而言摩尔过量的硅醇基团, 以及

[0020] C) 基于全部起始物质的合并重量计0%至0.5%的封端剂;以及此后

[0021] 2) 提供起始物质D) 基于起始物质B) 的重量计0.01%至5%的催化剂,从而形成反应混合物;

[0022] 3) 使反应混合物混合,并且在足以形成反应产物的温度下加热;以及

[0023] 4) 移除残余酸的全部或一部分,从而使反应产物中残余酸的量降低到基于氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<500ppm。

[0024] 步骤1)

[0025] 混合和加热可使用任何方便的装置进行,诸如将起始物质装入搅拌的带夹套间歇式反应器或具有夹套容器的反应蒸馏设备中,其可通过使蒸汽/水或传热流体通过夹套来加热和冷却。步骤1) 可以在至少50℃、或者至少85℃、或者至少90℃的温度下进行。另选地,步骤1) 中的加热可以在50℃至150℃、或者85℃至150℃、或者90℃至150℃下进行。

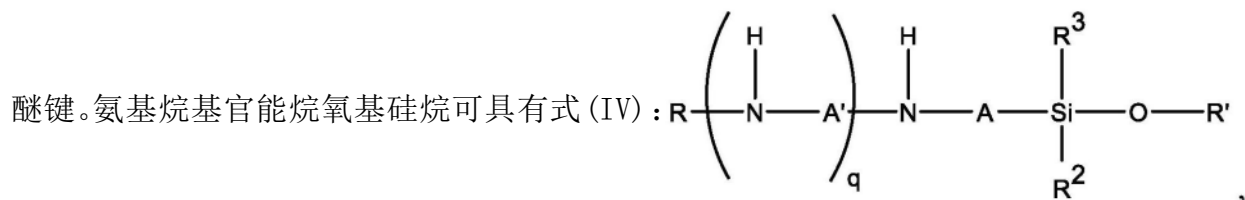
[0026] A) 硅醇官能聚二有机硅氧烷

[0027] 起始物质A) 为硅醇官能聚二有机硅氧烷。起始物质A) 包括单元式(I): $(R^1_3SiO_{1/2})_a (R^1_2SiO_{2/2})_b (HOR^1SiO_{2/2})_c (HOR^1_2SiO_{1/2})_d$, 其中每个 R^1 独立地选自如下所定义的单价烃基团以及单价卤代烃基团;并且下标的值使得: $2 \geq a \geq 0, 4000 \geq b \geq 0, 4000 \geq c \geq 0$, 并且 $2 \geq d \geq 0$, 条件是量 $(a+d) = 2$, 量 $(c+d) \geq 2$, 并且量 $4 \leq (a+b+c+d) \leq 8000$ 。另选地, $4 \leq (a+b+c+d) \leq 4000$ 。另选地, $10 \leq (a+b+c+d) \leq 100$ 。另选地,下标a至d的值可足以提供粘度为10cP至100cP、或者30cP至70cP的硅醇官能聚二有机硅氧烷。另选地,每个 R^1 可选自烷基和芳基。另选地,每个 R^1 可选自甲基和苯基。另选地,全部 R^1 基团中有至少80%为甲基。另选地,每个 R^1 为甲基。另选地,起始物质A) 可包括式(II)的 α, ω -硅醇封端的聚二有机硅氧烷: $HOR^1_2SiO-(R^1_2SiO)_e-SiR^1_2OH$, 其中 R^1 如上所述,并且下标e的值足以提供粘度为10cP至100cP、或者30cP至70cP的聚二有机硅氧烷。另选地,下标e具有这样的值,使得 $4 \leq e \leq 1000$ 。另选地, $10 \leq e \leq 100$ 。适于起始物质A) 的硅醇官能聚二有机硅氧烷的示例的例子为A1) 具有30cP至70cP的粘度的硅醇封端的聚二甲基硅氧烷,A2) 具有4至1000的聚合度的硅醇封端的聚二甲基硅氧烷,或A1) 和A2) 两者。适合用作起始物质A) 的硅醇封端的聚二有机硅氧烷可通过本领域已知的方法制备,诸如相应有机卤代硅烷的水解和缩合或环状聚二有机硅氧烷的平衡。

[0028] 起始物质A) 的量足以使起始物质A) 上的硅醇基团与起始物质B) 的Si-键合的烷氧基基团的摩尔比大于1:1。不受理论的束缚,认为这将确保发生扩链聚合,而非仅仅由氨基烷基官能烷氧基硅烷B) 封端硅醇基团。另选地,起始物质A) 的硅醇基团与起始物质B) 的Si-键合的烷氧基基团的摩尔比可在1.2:1至2:1的范围内。

[0029] B) 氨基烷基官能烷氧基硅烷

[0030] 起始物质B) 含有氨基烷基基团以及键合到Si上的烷氧基基团。氨基烷基基团可具有式(III): $R-(NH-A')_q-NH-A-$, 其中A和A' 各自独立地为具有1至6个碳原子并任选含有醚键的直链或者支链亚烷基基团;下标q为0至4;R为氢、烷基基团、或具有1至4个碳原子的羟烷基基团。另选地,R可为氢;q可为0或1;并且A和A' (如果存在) 各自含有2至4个碳原子。合适的氨基烷基基团的示例包括 $-(CH_2)_3NH_2$ 、 $-(CH_2)_4NH_2$ 、 $-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2NH(CH_2)_2NH_2$ 、 $-(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH(CH_2)_2NH_2$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2NH(CH_2)_3NH_2$ 、 $-(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH_2$ 、以及 $-(CH_2)_3O(CH_2)_2NH_2$ 。键合到Si上的烷氧基基团可含有非反应性取代基或键,诸如



其中A、A'、R和下标q如上所定义;R' 为具有1至6个碳原子的烷基基团或烷氧基烷基基团,例如甲基、乙基、丁基或甲氧基乙基;并且R²和R³各自独立地为基团-OR' 或任选取代的烷基或芳基基团。另选地,对于直链聚二有机硅氧烷的制备,基团R²可为烷基基团诸如甲基,并且基团R³可具有式-OR', 诸如甲氧基或乙氧基。适于起始物质B) 的氨基烷基官能烷氧基硅烷的示例包括B1) 3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,B2) 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,B3) 氨基乙基-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷,B4) 氨基乙基-氨基异丁基甲基二乙氧基硅烷,B5) 3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷,B6) 3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷,B7) 3-(2-氨基乙基氨基)丙基-二甲氧基甲基硅烷,B8) 3-(2-氨基乙基氨基)丙基-二乙氧基甲基硅烷,B9) 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,B10) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,以及B11) B1) 至B10) 中的两者或更多者的组合。在一个实施方案中,氨基烷基官能烷氧基硅烷包括单烷氧基硅烷,诸如B5) 3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷或B6) 3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷,并且氨基官能聚二有机硅氧烷具有由其形成的氨基官能封端。另选地,起始物质可包含单独的封端剂。

[0031] C) 封端剂

[0032] 起始物质C) 为封端剂,其可在本文所述方法中任选地添加到起始物质中。例如,当氨基官能聚二有机硅氧烷具有侧基式氨基官能团时,并且/或者当通过该方法制备三烷基甲硅烷基封端的(例如三烷基-甲硅烷基封端的,诸如三甲基甲硅烷基封端的)氨基官能聚二有机硅氧烷时,封端剂可用于封端起始物质A) 上的一些硅醇基团。封端剂能够与硅醇基团反应并且生成封端三有机甲硅烷基单元,其中三有机甲硅烷基官能团不与起始物质A) 的硅醇基团反应。合适的封端剂的例子有C1) 单烷氧基硅烷,C2) 硅氮烷,或C3) C1) 和C2) 两者。

[0033] 单烷氧基硅烷可具有式(V): R⁴₃SiOR⁵, 其中每个R⁴独立地为不与硅醇官能团起反应的单价有机基团,并且每个R⁵为1至6个碳原子的单价烃基团。另选地,R⁵可为1至6个碳原子、或者1至4个碳原子、或者1至2个碳原子的烷基基团,并且另选地,R⁵可为甲基。每个R⁴可为选自烷基、烯基、以及芳基基团的单价烃基团。另选地,每个R⁴可为1至6个碳原子的烷基基团、2至6个碳原子的烯基基团或苯基基团。另选地,每个R⁴可为1至6个碳原子、或者1至4个碳原子的烷基基团,并且另选地,每个R⁴可为甲基。用于起始物质C1) 的单烷氧基硅烷的示例包括C4) 三甲基甲氧基硅烷和C5) 三甲基乙氧基硅烷。

[0034] 合适的硅氮烷可具有式(VI): (R⁶R⁷₂Si)₂NH, 其中每个R⁶独立地选自单价烃基团和单价卤代烃基团(如本文对R¹所述), 每个R⁷为独立选择的1至6个碳原子的单价烃基团,如上对R⁵所述。每个R⁶可为烷基基团、烯基基团、或卤代烷基基团。适于R⁶的烷基基团包括甲基、乙基、丙基和丁基。合适的烯基基团包括乙烯基和烯丙基。合适的卤代烷基基团包括三氟丙基。适于起始物质C2) 的硅氮烷的示例包括C6) 六甲基二硅氮烷,C7) 对称四甲基二乙烯基二硅氮烷,以及C8) [(CF₃CH₂CH₂)(CH₃)₂Si]₂NH。

[0035] 封端剂是可选的,并且确切的量取决于各种因素,包括待形成的氨基官能聚二有机硅氧烷的期望DP。然而,封端剂能够以基于方法步骤1) 中使用的全部起始物质的合并重

量计最高至5%、或者0.1%至5%的量添加。当存在时,可在步骤1)中添加起始物质C)的全部或一部分。另选地,可在步骤1)中添加起始物质C)的第一部分,并且可在步骤4)之前增加到方法的附加步骤中添加起始物质C)的第二部分。该附加步骤可在步骤2)之后进行。

[0036] 步骤2)

[0037] 步骤2)可使用任何方便的方式诸如手动,或使用计量设备来进行。步骤2)可在以上对步骤1)所述的温度下进行。步骤2)可通过在允许预催化剂与一种或多种其他起始物质或副产物反应形成D)催化剂的条件下添加预催化剂来进行。

[0038] 预催化剂可为这样的酸:在环境条件(例如室温和101kPa)下呈固体,并在反应条件(例如在本文所述方法的步骤3)中所用的温度和压力)下可熔融,并且能够在步骤4)中所选择的条件下被移除(例如,能够在冷却时固化)。例如,预催化剂可为D1)羧酸。羧酸预催化剂可具有1至7的pKa值。羧酸可在101kPa下具有40℃至170℃的熔融温度。羧酸可为芳香羧酸。合适的羧酸包括D2)苯甲酸,D3)柠檬酸,D4)马来酸,D5)肉豆蔻酸,D6)水杨酸,以及D7) D2)、D3)、D4)、D5)和D6)中的两者或更多者的组合。另选地,羧酸可选自D2)苯甲酸,D3)柠檬酸,D5)肉豆蔻酸,D6)水杨酸,以及D2)、D3)、D5)和D6)中的两者或更多者的组合。另选地,羧酸可包括苯甲酸。本文所述的方法的步骤2)中添加的羧酸的量为基于方法中使用的全部起始物质的合并重量计0.01%至5%。不受理论的束缚,认为当在本文所述的方法中使用羧酸预催化剂时,该预催化剂将熔融并且与B)氨基烷基官能烷氧基硅烷反应形成羧酸盐,该羧酸盐充当用于使起始物质反应形成氨基官能聚二有机硅氧烷的D)催化剂。

[0039] 另选地,预催化剂可包括D8)酸酐。不受理论的束缚,认为当酸酐用作预催化剂时,酸酐将与水反应形成羧酸,然后羧酸将与起始物质B)反应形成羧酸盐,该羧酸盐随后充当催化剂。不受理论的束缚,认为酸酐可以与水反应形成羧酸,从而避免酸酐与起始物质B)的胺官能团反应形成反应性较低的酰胺。酸酐可在环境条件(例如室温和101kPa)下呈固体。酸酐可为9)马来酸酐、D10)琥珀酸酐、或D11) D9)和D10)两者。酸酐可通过任何方便的方式与水反应(以使酸酐转化为羧酸)。例如,在该方法中(例如在步骤2中),可使酸酐与水混合,然后将所得的组合添加到起始物质中。另选地,当起始物质A)含有足以与酸酐反应的水(作为副产物)时,可在本文所述的方法中使酸酐与起始物质A)混合,然后添加起始物质B)。另选地,当在该方法中使用酸酐时,该方法还可包括在步骤3)之前或期间添加水。

[0040] 另选地,预催化剂可包括D1)羧酸和D8)酸酐两者。例如,可首先在该方法中使用上述D1)羧酸,诸如以引发反应,并且此后(在水作为副产物形成之后),可将D8)酸酐添加到反应混合物中(例如,在步骤3期间)以与副产物水反应。本领域的技术人员将认识到,在没有足够水的情况下将酸酐与胺混合可导致形成反应性较低的酰胺,因此,这种情况可在实施该方法时被避免。

[0041] 发明人惊奇地发现,经由此前所公开的方法制备的氨基官能聚二有机硅氧烷含有足够的酸含量,由此使得氨基官能聚二有机硅氧烷对于一些应用稳定性不足。认为即使少量,即大约500ppm或更多的残余酸也可能不利地影响氨基官能聚二有机硅氧烷的特性。残余酸是指如上所述的羧酸、酸酐(如果存在)、以及羧酸盐。

[0042] 不受理论的束缚,认为更多的残余酸将促成较差的稳定性,并且在本发明中移除足够的残余酸提供了某些意料不到的有益效果。不受理论的束缚,认为相比于残余酸>500ppm的氨基官能聚二有机硅氧烷,残余酸含量<500ppm将产生更稳定的氨基官能聚二有

机硅氧烷,并且残余酸含量<300ppm将产生具有<0.1%环状聚二有机硅氧烷诸如D4的氨基官能聚二有机硅氧烷(在45℃下老化6个月之后)。

[0043] 例如,在本文的实施例中,发明人惊奇地发现,从反应产物中移除残余酸以使得残余酸含量<500ppm,可以改善氨基官能聚二有机硅氧烷的稳定性。稳定性可通过随时间推移诸如在25℃至45℃下老化1至6个月而保持稳定(无显著变化)的粘度、分子量、或聚合度来测量(如根据本文的参照实施例中的测试方法所测量)。不受理论的束缚,认为使残余酸含量降低到基于氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计<300ppm,提供了含有基于氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计少于0.1%环状聚二有机硅氧烷(诸如D4和/或D5)的产物的附加有益效果。在该方法中,在使足够量的残余酸能够在合理的时间量(例如0至24小时)内从反应混合物沉淀出来的实际工艺条件(例如温度和压力)下,步骤4)之后的残余酸含量为基于氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计<500ppm、或者<300ppm。

[0044] 可在步骤2)中添加起始物质D)的全部或一部分。另选地,可在步骤2)中添加起始物质D)的第一部分,并且可在随后的附加步骤中添加起始物质D)的第二部分。随后的附加步骤在步骤3)之前加入。随后的附加步骤可在步骤2)之后和步骤3)之前。不受理论的束缚,本文所述的方法可提供无溶剂有益效果。使起始物质A)、B)和D),以及任选地C)以纯净形式混合,而无需在水中乳化或无需存在溶剂。

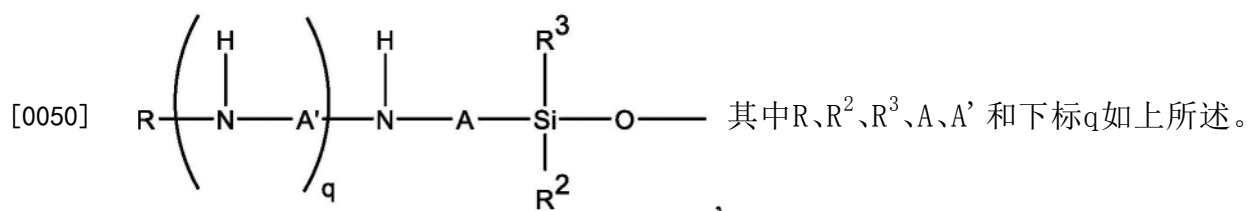
[0045] 步骤3)在足以使羧酸熔融的条件下进行。步骤3)可通过任何方便的方式进行,诸如将反应混合物在至少90℃的温度下加热至少一小时、或者至少2小时。步骤3)可包括使压力从101kPa降低到压力<100mmHg保持至少1小时、或者至少2小时。另选地,步骤3)可通过将反应混合物在100℃至150℃、或者90℃至120℃的温度、0至<100mmHg的压力下加热1至10小时、或者2至8小时、或者2至4小时来进行。羧酸能够溶于水,水可在步骤3)期间作为反应副产物生成,并且其可有利于催化。另选地,当使用酸酐时,酸酐可以与作为反应副产物生成的水进行反应。

[0046] 本文所述方法的步骤4)可通过足以使反应产物中残余酸的量降低到基于氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<500ppm、或者0至<300ppm(如上所述)的任何方便的方式进行。步骤4)可包括使步骤3)中产生的反应产物冷却,以沉淀残余酸。步骤4)可包括冷却到低于步骤3)中反应温度的任何温度。另选地,步骤4)可通过使反应产物冷却到0℃至25℃、或者0℃至4℃、或者4℃至25℃来进行。步骤4)还可包括过滤、离心、或两者。

[0047] 上述方法中所用的起始物质可以不含有有机醇诸如含有8至30碳原子的脂族醇、醚醇、以及羟基封端的聚醚。“不含有有机醇”意指起始物质不含有有机醇,或含有不能由GC检测到的量的有机醇。不受理论的束缚,认为有机醇的存在可能对上述方法所制备的氨基官能聚二有机硅氧烷的混浊度有贡献(例如透射率降低,如由参照实施例中的技术所测量)。

[0048] 氨基官能聚二有机硅氧烷

[0049] 如本文所述制备的氨基官能聚二有机硅氧烷包括单元式(VII): $(R^1_3SiO_{1/2})_a (R^1_2SiO_{2/2})_b (R^8R^1SiO_{2/2})_c (R^8R^1_2SiO_{1/2})_d$, 其中 R^1 以及下标a、b、c和d如上所述,并且每分子有至少一个 R^8 为式(VIII)的基团:



另选地,全部基团R⁸中有80%至100%具有式(VIII)。不受理论的束缚,当不使用封端剂C)时,基团R⁸的全部或基本上全部具有式(VIII)。另选地,基团R⁸中的一个或多个可具有衍生自封端剂(当使用时)的式。例如,当式(V)的单烷氧基硅烷用作封端剂时,基团R⁸中的一些可具有式R⁴₃SiO-,其中R⁴如上所述。并且当式(VI)的硅氮烷用作封端剂时,一些R⁸可具有式R⁶R⁷₂SiO-,其中R⁶和R⁷如上所述。

[0051] 如本文所述制备的氨基官能聚二有机硅氧烷可具有至少95%、或者99%至100%的透射率,如由以下参照实施例中所所述的技术所测量。如本文所述制备的氨基官能聚二有机硅氧烷可具有0%至<0.1%的环状聚二有机硅氧烷含量。如本文所述制备的氨基官能聚二有机硅氧烷在室温下老化1至6个月之后可为稳定的,如由以下参照实施例中所所述的技术测量的0%至12%的氨基官能聚二有机硅氧烷的粘度变化所示。

[0052] 如本文所述制备的氨基官能聚二有机硅氧烷可在有机溶剂溶液或水溶液或悬浮液中使用。含有氨基官能聚硅氧烷的组合物可含有附加成分,诸如表面活性剂、增稠剂、流变改性添加剂、香料、蜡、软化剂、清洁剂、润滑油、电解质、杀生物剂、以及化妆品材料。

[0053] 氨基官能聚二有机硅氧烷可在其形成后通过反应进行化学改性。此类改性例如在制备织物整理剂中是已知的。其能够例如与内酯,尤其是具有3至8个环碳原子的ω-羟基羧酸的内酯(诸如ε-己内酯或γ-丁内酯)在美国专利5,824,814中所述的条件下反应,以形成具有式-N-C(O)-(CH₂)_x-OH的羟基酰胺基团的聚合物,其中下标x为2至7。氨基官能聚二有机硅氧烷能够与环氧化物反应形成含有β-羟胺基团的聚合物,例如与环氧乙烷反应形成-NH-CH₂CH₂OH基团(如美国专利5,352,817中所述),或与缩水甘油反应形成-NH-CH(CH₂OH)₂基团。另选地,氨基官能聚二有机硅氧烷能够与丙烯酸酯或其他活化C=C键在Michael型加成中反应,例如与丙烯酸羟乙酯反应形成-NH-CH₂-CH₂-COO-C₂H₄OH基团。氨基官能聚二有机硅氧烷可通过与烷基化剂诸如硫酸二甲酯反应而季铵化,如美国专利5,164,522中所述。

[0054] 实施例

[0055] 现在将在以下实施例中详细描述本发明的一些实施方案。这些实施例中使用以下起始物质:A1)粘度为70cP的硅醇封端的PDMS,A2)粘度为30cP的硅醇封端的PDMS,B2) 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,B3)氨基乙基-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷,B5) 3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷,C6) HMDZ,以及C4) 三甲基甲氧基硅烷。

[0056] 表1:固体羧酸和酸酐预催化剂

[0057]	起始物质 D)	101kPa 下的熔点 (°C)	pKa
--------	---------	------------------	-----

[0058]	起始物质 D)	101kPa 下的熔点 (°C)	pKa
	D3) 柠檬酸	153	3.13
	D5) 肉豆蔻酸	54.4	4.95
	D2) 苯甲酸	122	4.2
	D10) 琥珀酸酐	120	
	D9) 马来酸酐	52.8	
	D4) 马来酸	135	1.9; 6.07*
	D6) 水杨酸	158.6	2.97; 5.6*

[0059] *二元酸可具有两个pKa值。

[0060] 在该实施例1中,0.1%N氨基官能聚二甲基硅氧烷使用苯甲酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1)粘度为70cP的硅醇封端的PDMS(245),3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(3.5),以及C6)HMDZ(0.5)。将溶液混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D2)苯甲酸(0.9),并将所得的混合物在90℃下搅拌2小时。在这一阶段,白色苯甲酸在反应混合物中仍然可见。然后,在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏120min以向前驱动反应,如由随时间推移粘度的增加所指出。在这一阶段,在目视检查反应混合物时,白色苯甲酸不再明显。将反应用HMDZ(1.3)猝灭,并在90℃下继续搅拌1.5小时。在添加HMDZ后,所得的样品逐渐变混浊。通过在90℃和<20mmHg的压力下蒸馏2小时,移除过量的HMDZ。在使样品冷却至室温后,很明显有细小残余物。使样品在3000-5000rpm下经受离心20-30min,并且小心倾析出上清液。所得的澄清无色流体为三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷。聚合物具有2000-3000cP的粘度、0.1%的胺含量、以及相对于水100%的透射率。三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷中苯甲酸的量<1ppm,如由离子色谱法所检测。该氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化2年后是稳定的。并没有检测到氨气味。

[0061] 在该实施例2中,0.1%N氨基官能聚二甲基硅氧烷使用肉豆蔻酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1)粘度为70cP的硅醇封端的PDMS(245),B2)3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(3.5),以及C6)HMDZ(1)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D5)肉豆蔻酸(5),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌1小时。然后,在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏120min以向前驱动反应,如由随时间推移粘度的增加所指出。将反应用HMDZ(0.85)猝灭,并在90℃下继续搅拌1.5小时。通过在90℃的温度和<20mmHg的压力下蒸馏2小时,移除过量的HMDZ。在使样品冷却至室温后,通过目视检查明显看到极细小残余物。使样品在3000-5000rpm下经受离心20-30min,并且小心倾析出上清液。所得的澄清无色流体为三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷。该氨基官能聚二甲基硅氧烷具有8000-10,000cP的粘度、0.1%的胺含量、以及相对于水100%的透射率。该氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化2年后是稳定的。并没有检测到氨气味。

[0062] 在该实施例3中,0.1%N氨基官能聚二甲基硅氧烷使用柠檬酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1)粘度为70cP的硅醇封端的PDMS(245),B2)3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(3.5),以及C6)HMDZ(1)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D3)柠檬酸(0.6),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌1小时。然后在90℃的温度以及<20mmHg的压力下施加真空蒸馏30min,随后使反应温度升高到100℃再保持30min。接着,将附加的柠檬酸(1.1)添加到反应混合物中,并且在100℃的温度和<20mmHg的压力下继续蒸馏4小时。将反应用HMDZ(2)猝灭并且在90℃下继续搅拌1.5h。通

过在90℃的温度和<20mmHg的压力下蒸馏2小时,移除过量的HMDZ。在使样品冷却至室温后,很明显有极细小残余物。使样品在3000-5000rpm下经受离心20-30min,并且小心倾析出上清液。所得的澄清无色流体为三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷。该氨基官能聚二甲基硅氧烷具有2,500-4,000cP的粘度、0.1%的胺含量、以及相对于水100%的透射率。该氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化15个月是稳定的。并没有检测到氨气味。

[0063] 在该实施例4中,0.1%N氨基官能聚二甲基硅氧烷使用马来酸酐如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1) 粘度为70cP的硅醇封端的PDMS (245),以及B2) 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(3.5)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D9) 马来酸酐(1.8g),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。然后,在90℃的温度和<20mmHg的压力下施加真空蒸馏1小时。添加去离子水(5.1)和附加的马来酸酐(0.7),并且再抽真空2小时。添加C6) HMDZ(1.5)以将反应在90℃下淬灭1.5小时。在使样品冷却至室温后,很明显有沉淀。使样品在3000-5000rpm下经受离心20-30min,并且小心倾析出上清液。所得的流体为三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷。该氨基官能聚二甲基硅氧烷具有4,000-7,500cP的粘度以及0.1%的胺含量。

[0064] 在该实施例5中,0.1%N氨基官能聚二甲基硅氧烷使用琥珀酸酐如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1) 粘度为70cP的硅醇封端的PDMS (245),以及B2) 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(3.5)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D10) 琥珀酸酐(2),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。然后,在90℃和<20mmHg的压力下施加真空蒸馏140min以向前驱动反应,如由随时间推移粘度的增加所指出。将反应用C6) HMDZ(1.6)淬灭,并且在90℃下继续搅拌1.5小时。通过在90℃和<20mmHg的压力下蒸馏2小时,移除过量的HMDZ。在使样品冷却至室温后,很明显有沉淀。使样品在3000-5000rpm下经受离心20-30min,并且小心倾析出上清液。所得的澄清无色流体为三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷。该氨基官能聚二甲基硅氧烷具有6,000-7,500cP的粘度、0.1%的胺含量、以及相对于水100%的透射率。该氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化15个月是稳定的。并没有检测到氨气味。

[0065] 在该实施例6中,0.8%N二氨基官能聚二甲基硅氧烷使用苯甲酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A2) 粘度为30cP的硅醇封端的PDMS (92),B3) 氨基乙基-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷(3.9),以及C6) 六甲基二硅氮烷(1)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D2) 苯甲酸(0.5),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。然后在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏120min。将反应用HMDZ(0.3)淬灭并且在90℃下继续加热并搅拌1小时。然后将反应混合物冷却至室温,并且使所得的混合物经受过滤。所得的澄清淡黄色流体为三甲基封端的二氨基官能聚二甲基硅氧烷。该二氨基官能聚二甲基硅氧烷具有2000-3000cP的粘度、0.8%的胺含量、以及相对于水99%的透射率。该二氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化3个月是稳定的。

[0066] 在该实施例7中,0.8%N二氨基官能聚二甲基硅氧烷使用苯甲酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A2) 粘度为30cP的硅醇封端的PDMS (229),B3) 氨基乙基-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷(16.4),以及C6) 六甲基二硅氮烷(3)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D2) 苯甲酸(1),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。随后在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏240min。将反应用HMDZ

(0.09) 猝灭,在90℃下混合30分钟,然后冷却至室温,其中使所得的流体经受过滤。所得的澄清淡黄色流体为三甲基封端的二氨基官能聚二甲基硅氧烷。该二氨基官能聚二甲基硅氧烷具有1500-3000cP的粘度、0.8%的胺含量、以及<300ppm的苯甲酸。该二氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化6个月后是稳定的。将该实施例重复3次。结果在下表中作为实施例7a、7b和7c列出。

[0067] 在该实施例8中,0.8%N二氨基官能聚二甲基硅氧烷使用苯甲酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A2) 粘度为30cP的硅醇封端的PDMS (343),B3) 氨基乙基-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷(24.7),以及C6) 六甲基二硅氮烷(4.5)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D2) 苯甲酸(1.5),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。随后,在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏300min。然后使反应混合物冷却至室温,其中使产物经受过滤。所得的澄清淡黄色流体为三甲基封端的二氨基官能聚二甲基硅氧烷。该二氨基官能聚二甲基硅氧烷具有1000-2000cP的粘度、0.8%的胺含量、以及<300ppm的苯甲酸含量。该二氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化6个月后是稳定的。将该实施例重复两次。结果在下表中作为实施例8a和实施例8b列出。

[0068] 在该实施例9中,单胺官能聚二甲基硅氧烷使用水杨酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1) 粘度为70cP的硅醇封端的PDMS (245),A3) 氨基丙基-甲基二乙氧基硅烷(3.4)。将所得澄清混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加呈白色固体的D6) 水杨酸(1.3),并将混浊的溶液混合物在90℃下继续搅拌2小时。随后,在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏120min,并使温度升高到100℃。将反应用C6) HMDZ (2) 猝灭,在100℃下混合70min,随后冷却至室温,其中使所得的流体经受过滤。

[0069] 在该实施例10中,单胺官能聚二甲基硅氧烷使用马来酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1) 粘度为70cP的硅醇封端的PDMS (246),B2) 氨基丙基-甲基二乙氧基硅烷(3.5),以及C6) HMDZ (2)。将所得澄清混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加呈白色固体的D9) 马来酸(2.1),并将所得的混浊混合物在90℃下继续搅拌2小时。然后在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏90min。将反应用附加的HMDZ (1.5) 猝灭,在90℃下混合60min,随后冷却至室温,其中使产物经受过滤。

[0070] 在该实施例11中,0.1%N氨基官能聚二甲基硅氧烷如下使用苯甲酸。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1) 粘度为70cP的硅醇封端的PDMS (245),B2) 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(3.5),以及C6) (0.5)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D2) 苯甲酸(0.9),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。在这一阶段,白色苯甲酸在反应器中仍然可见。然后,在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏135min以向前驱动反应,如由随时间推移粘度的增加所指出。在这一阶段,白色苯甲酸不再明显。将反应用附加的HMDZ (1.3) 猝灭,并且在90℃下继续搅拌1.5小时。在添加HMDZ后,样品逐渐变混浊。通过在90℃和<20mmHg的压力下蒸馏2小时,移除过量的HMDZ。在使样品冷却至室温后,很明显有细小残余物。使样品在7000rpm下经受离心15-20min,并且小心倾析出上清液。所得的澄清无色流体为三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷。该氨基官能聚二甲基硅氧烷具有2000-3000cP的粘度、0.1%的胺含量、以及相对于水100%的透射率。该氨基官能聚二甲基硅氧烷中苯甲酸的量<1ppm,如由离子色谱法所检测。该氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化2年后是稳定的。并没有检测到氨气味。

[0071] 在该实施例12中,0.1%N氨基官能聚二甲基硅氧烷使用苯甲酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1)粘度为70cP的硅醇封端的PDMS(245),B2)3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(3.5),以及C6)HMDZ(0.5)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D2)苯甲酸(0.9),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。在这一阶段,白色苯甲酸在反应器中仍然可见。然后,在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏150min以向前驱动反应,如由随时间推移粘度的增加所指出。在这一阶段,白色苯甲酸不再明显。将反应用附加的HMDZ(1.3)猝灭,并且在90℃下继续搅拌1.5小时。在添加HMDZ后,样品逐渐变混浊。通过在90℃的温度和<20mmHg的压力下蒸馏2小时,移除过量的HMDZ。在使样品冷却至室温后,很明显有细小残余物。使样品在7000rpm下经受离心15-20min,并且小心倾析出上清液。所得的澄清无色流体为三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷。该氨基官能聚二甲基硅氧烷具有2000-3000cP的粘度、0.1%的胺含量、以及相对于水100%的透射率。该氨基官能聚二甲基硅氧烷中残余苯甲酸的量<1ppm,如由离子色谱法所检测。该氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化2年后是稳定的。并没有检测到氨气味。

[0072] 在该实施例13中,0.8%N二氨基官能聚二甲基硅氧烷使用苯甲酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A2)粘度为30cP的硅醇封端的PDMS(343),B3)氨基乙基-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷(24.7),以及C6)HMDZ(4.5)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D2)苯甲酸(1.50g),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。随后在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏180min。使所得的混合物冷却至室温并且经受过滤。所得的澄清淡黄色流体为三甲基封端的二氨基官能聚二甲基硅氧烷。该二氨基官能聚二甲基硅氧烷具有8000-10,000cP的粘度、0.8%的胺含量、以及<300ppm的残余苯甲酸。该二氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化6个月后是稳定的。

[0073] 在该实施例14中,0.1%N氨基官能聚二甲基硅氧烷共聚物使用苯甲酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1)粘度为70cP的硅醇封端的PDMS(123),B2)3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(1.7),以及C6)HMDZ(0.3)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D2)苯甲酸(0.6),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。在这一阶段,白色苯甲酸在反应器中仍然可见。然后,在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏120min以向前驱动反应,如由随时间推移粘度的增加所指出。在这一阶段,白色苯甲酸不再明显。将反应用附加的HMDZ(0.5)猝灭,并且在90℃下继续搅拌1小时。在使样品冷却至室温后,很明显有细小残余物。使样品经受过滤以移除残余的苯甲酸。所得的澄清无色流体为三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷。该氨基官能聚二甲基硅氧烷具有6000-7500cP的粘度、0.1%的胺含量、以及相对于水100%的透射率。该氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化2个月后是稳定的。并没有检测到氨气味。

[0074] 在该实施例15中,0.1%N氨基官能聚二甲基硅氧烷使用苯甲酸如下合成。向反应器中,装入以下起始物质(量以重量份示出):A1)粘度为70cP的硅醇封端的PDMS(122.5g),B2)3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(1.7),以及C6)HMDZ(0.5)。将所得混合物在N₂吹扫下加热至90℃保持10min。在10min之后,添加D2)苯甲酸(0.6),并将所得的混合物在90℃下继续搅拌2小时。在这一阶段,白色苯甲酸在反应器中仍然可见。然后,在<20mmHg的压力下施加真空蒸馏120min以向前驱动反应,如由随时间推移粘度的增加所指出。在这一阶段,白色苯甲酸不再明显。将反应用附加的HMDZ(0.5)猝灭,并且在90℃下继续搅拌1小时。在使样品冷

却至室温后,很明显有细小残余物。使样品经受过滤以移除残余的苯甲酸。所得的澄清无色流体为三甲基封端的氨基官能聚二甲基硅氧烷。该氨基官能聚二甲基硅氧烷具有2000-3000cP的粘度、0.1%的胺含量、以及相对于水100%的透射率。该氨基官能聚二甲基硅氧烷在室温下老化2个月是稳定的。并没有检测到氨气味。

[0075] 如参照实施例所述,对如上所述制备的氨基丙基官能聚二甲基硅氧烷的稳定性进行评价。稳定性涉及粘度和环状含量。在室温下老化样品2年之后观察到最小限度的粘度漂移,如下表2中所示。在室温下老化2年之后,氨基丙基官能聚二甲基硅氧烷的环状含量<0.1%,如下表3中所示。

[0076] 表2:将苯甲酸用作催化剂所制备的氨基丙基硅氧烷聚合物的粘度稳定性

[0077]	实施例			室温下的粘度（cP）		粘度变化（%）
			N 摩 尔 %	0	2 年	（2 年后粘度）/（初始粘 度）×100
	24251-26	实施例 1	0.5	2500	2783	11
[0078]	24251-28	实施例 11	0.5	2310	2300	4
	24251-33	实施例 12	0.5	2556	2565	4

[0079] 表3:将苯甲酸用作催化剂所制备的氨基硅氧烷聚合物的环状稳定性。

[0080]		D4 (%)		D5 (%)	
		2 个月, 45℃	2 年, 室温	2 个月, 45℃	2 年, 室温
	单胺				
	实施例 1	0.017	0.048	0.014	0.049
	实施例 11	0.021	0.034	0.012	0.070
	实施例 12	N/A	0.062	N/A	0.068
	二胺		1 个月, 45℃	0	1 个月, 45℃
	实施例 6	N/A	0.033	N/A	0.065
	实施例 8a	0.017	0.038	0.039	0.086
	实施例 8b	0.015	0.03	0.037	0.089
	实施例 13	0.024	0.039	0.048	0.094

[0081] 用于催化反应的苯甲酸的量为3000ppm至6000ppm。下表4的结果示出了过滤之后如上所述制备的氨基官能聚二甲基硅氧烷中残余酸的浓度。

[0082] 表4:如上所述制备的氨基官能聚二甲基硅氧烷的苯甲酸分析

[0083]	实施例	苯甲酸 (ppm)
	1	<1
	11	<1
	12	<1
	6	270
	8a	24
	8b	55
	14	<1
	15	357
	7a	116
	7b	1

7c	24
----	----

[0084] 参照实施例一测试方法

[0085] 上述实施例中制备的氨基官能聚二甲基硅氧烷的粘度在室温下用Brookfield DV-III Ultra (CPE-52锭子)) 进行测量。结果以cP报告。

[0086] 上述实施例中制备的氨基官能聚二甲基硅氧烷的胺含量在室温下经由胺滴定进行测量。

[0087] 上述实施例中制备的氨基官能聚二甲基硅氧烷的透射率使用Spectronic 21: Milton Roy参照水进行测量。

[0088] 氨气味使用Hydrion® 纸条进行测试。测试在样品老化之后进行。

[0089] 基于在THF中分析的聚苯乙烯标准物,使用常规凝胶渗透色谱法(GPC)测量Mn。将样品在THF(处在5mL溶剂中的30mg样品)中分析,用乙酸酐封端,用0.45微米PTFE注射器过滤,并且对照聚苯乙烯标准物分析。色谱分离设备为配有真空除气器的Waters 2695分离模块、Waters 2410示差折射仪和前面接有保护柱的两根(300mm×7.5mm) Polymer Laboratories Mixed C柱(分子量分离范围为200至3,000,000)。用程序设定为以1.0mL/min流动的合格级THF进行分离,进样体积设定为100微升且将柱和检测器加热至35℃。数据收集为25min并用Atlas/Cirrus软件进行处理。

[0090] 酸分析使用离子色谱法进行。样品通过如下方式准备:用10mL的二氯甲烷对2g的样品进行处理,并且通过在室温下摇动1小时,用10mL的去离子水进行萃取。将萃取混合物离心以助于相分离,使水相过滤通过0.45um尼龙注射器式滤器,用去离子水稀释过滤后的水相100×,用手摇动以进行分散,并采用电导检测通过离子色谱法进行分析。阴离子分析在装配有2mm×250mm AS11柱、25微升样品环和电导检测器的离子色谱仪上进行。等浓度25mM KOH为洗脱液。流速=0.35mL/min,烘箱=30℃,抑制器=ASRS 300循环模式,电流=50mA,DX-500。

[0091] 样品过滤如下进行。在室温下,采用35-40psi的氮气并用0.5-1.0英寸的硅藻土助滤剂加以辅助,使样品过滤通过20微米尼龙滤膜。接收容器是氮气吹扫的。

[0092] 工业适用性

[0093] 由本文所述的方法制备的氨基官能聚二有机硅氧烷可用于毛发护理和织物整理应用。不受理论的束缚,认为相比于由起始物质的添加顺序不同并且残余酸含量未降低至<500ppm的先前方法所制备的氨基官能聚二有机硅氧烷,使用本文所述的方法将对氨基官能聚二有机硅氧烷提供一种或多种有益效果,诸如:i) 随时间推移黄变减少,ii) 随时间推移胺气味降低,iii) 随时间推移粘度漂移降低,iv) 随时间推移产生的环状硅氧烷(诸如D4和/或D5)降低,以及v) 高透射率(例如95%至100%、或者99%至100%,如根据以上参照实施例所测量)。

[0094] 术语的定义和用法:

[0095] 本专利申请中使用的缩写具有表X中所列的含义。

[0096] 表X

[0097]

缩写	定义
℃	摄氏度

cP	厘泊
D4	八甲基环四硅氧烷
D5	十甲基环五硅氧烷
DP	聚合度
g	克
GC	气相色谱法
GPC	凝胶渗透色谱法
HMDZ	六甲基二硅氮烷
hr	小时
kPa	千帕
min	分钟
mL	毫升
mm	毫米
mM	毫摩尔
Mn	数均分子量
N ₂	氮气
PDMS	聚二甲基硅氧烷
ppm	份每一百万份
PTFE	聚四氟乙烯
rpm	每分钟转数
RT	20℃至25℃的室温
THF	四氢呋喃
yrs	年

[0098] 除非本说明书的上下文另外指明,否则全部数量、比率和百分比均按重量计。组合物中或方法中使用的全部起始物质的量总计为100重量%。发明内容和说明书摘要据此以引用方式并入。除非本说明书的上下文另外指明,否则词语“一个”、“一种”和“所述”各指一个(一种)或多个(多种)。范围的公开内容包括范围本身以及其中所包含的任何值以及端点。例如,范围1至12的公开内容不仅包括范围1至12(包括端值在内),而且还单独地包括1、2、3、4、6、10和12以及该范围中所包含的任何其他数字。此外,例如1至12的范围的公开内容包括子集例如1至3、2至6、10至12以及2至6,以及该范围中所包含的任何其他子集。类似地,马库什群组(Markush group)的公开内容包括整个群组并且还包括其中所包含的任何单独成员和子群。例如,马库什群组氢原子、烷基基团、烯基基团或芳基基团的公开内容包括单独的成员烷基;氢、烷基和芳基子群;氢和烷基子群;以及其中所包含的任何其他单独成员和子群。

[0099] “烷基”意指支链或非支链的饱和单价烃基团。烷基基团的示例包括甲基、乙基、丙基(包括正丙基和/或异丙基)、丁基(包括异丁基、正丁基、叔丁基和/或仲丁基)、戊基(包括异戊基、新戊基和/或叔戊基);以及己基、庚基、辛基、壬基和癸基,以及具有6个或更多个碳原子的支链饱和单价烃基团。烷基基团可具有至少一个碳原子。另选地,烷基基团可具有1至12个碳原子、另选地具有1至10个碳原子、另选地具有1至6个碳原子、另选地具有1至4个

碳原子、另选地具有1至2个碳原子并且另选地具有1个碳原子。

[0100] “芳烷基”和“烷芳基”各自指具有侧链的和/或末端的芳基基团的烷基基团或者具有侧链烷基基团的芳基基团。示例性芳烷基基团包括苄基、甲苯基、二甲苯基、苯基乙基、苯基丙基和苯基丁基。芳烷基基团具有至少7个碳原子。单环芳烷基基团可具有7至12个碳原子、或者7至9个碳原子、或者7至8个碳原子。多环芳烷基基团可具有7至17个碳原子、或者7至14个碳原子、或者9至10个碳原子。

[0101] “烯基”意指支链或非支链的单价烃基团，其中单价烃基团具有双键。烯基基团包括乙烯基、烯丙基和己烯基。烯基基团具有至少2个碳原子。另选地，烯基基团可具有2至12个碳原子、或者2至10个碳原子、或者2至6个碳原子、或者2至4个碳原子、或者2个碳原子。

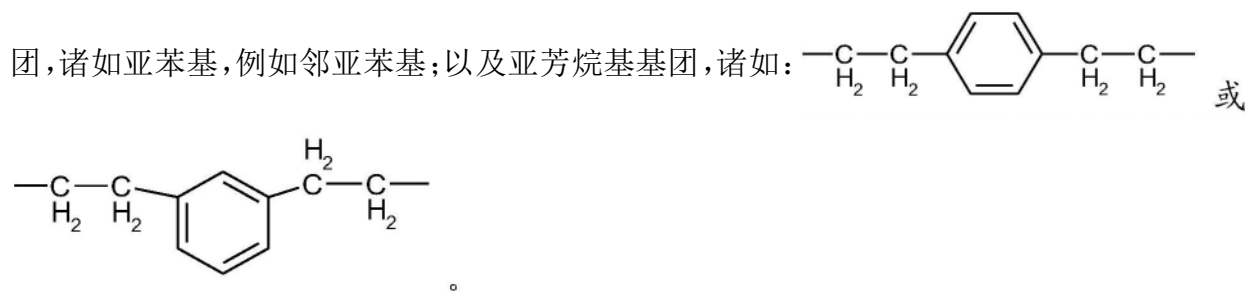
[0102] “炔基”意指支链或非支链的单价烃基团，其中单价烃基团具有三键。炔基基团包括乙炔基和丙炔基。炔基基团具有至少2个碳原子。另选地，炔基基团可具有2至12个碳原子、或者2至10个碳原子、或者2至6个碳原子、或者2至4个碳原子、或者2个碳原子。

[0103] “芳基”意指通过从环状碳原子移除氢原子而从芳烃衍生的烃基团。芳基的示例为但不限于苯基和萘基。芳基基团具有至少5个碳原子。单环芳基基团可具有5至9个碳原子、另选地具有6至7个碳原子以及另选地具有6个碳原子。多环芳基基团可具有10至17个碳原子、或者10至14个碳原子、或者12至14个碳原子。

[0104] “碳环”和“碳环的”是指烃环。碳环可为单环或多环，如二环或超过两个环。二环碳环可为稠合的、桥联的或螺多环。碳环可具有至少3个碳原子。单环碳环可具有3至9个碳原子，或者4至7个碳原子，以及或者5至6个碳原子。多环碳环可具有7至17个碳原子，或者7至14个碳原子，以及或者9至10个碳原子。碳环可为饱和的（如，环戊烷或环己烷）、部分不饱和的（如，环戊烯或环己烯）或完全不饱和的（如，环戊二烯或环庚三烯）。

[0105] “环烷基”是指包含碳环的饱和烃基团。环烷基基团的示例为环丁基、环戊基、环己基和甲基环己基。环烷基基团具有至少3个碳原子。单环环烷基基团可具有3至9个碳原子、或者4至7个碳原子、或者5至6个碳原子。多环环烷基基团可具有7至17个碳原子、或者7至14个碳原子、或者9至10个碳原子。

[0106] “二价烃基团”意指由氢原子和碳原子构成的二价基团。二价烃基团包括亚烷基基团，诸如亚乙基、亚丙基（包括亚异丙基和亚正丙基）和亚丁基（包括亚正丁基、亚叔丁基和亚异丁基）；以及亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基及其支化异构体和线性异构体；亚芳基基团，诸如亚苯基，例如邻亚苯基；以及亚芳烷基基团，诸如：



[0107] 另选地，每个二价烃基团可以为亚乙基、亚丙基、亚丁基或亚己基。另选地，每个二价烃基团可以为亚乙基或亚丙基。

[0108] “卤代烃基团”意指其中键合到碳原子的一个或多个氢原子已在形式上被卤素原子取代的烃。单价卤代烃基团包括卤代烷基基团、卤代碳环基基团和卤代烯基基团。卤代烷基基团包括氟化烷基基团，诸如三氟甲基（CF₃）、氟甲基、三氟乙基、2-氟丙基、3,3,3-三氟

丙基、4,4,4-三氟丁基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基、8,8,8,7,7-五氟辛基、2,2-二氟环丙基、2,3-二氟环丁基、3,4-二氟环己基和3,4-二氟-5-甲基环庚基；以及氯化烷基基团，诸如氯甲基、3-氯丙基、2,2-二氯环丙基、2,3-二氯环戊基。卤代烯基基团包括氯代烯丙基。

[0109] “单价烃基团”意指由氢原子和碳原子构成的单价基团。单价烃基团包括如上所述的烷基、芳烷基、烯基、炔基、芳基和碳环基团，诸如环烷基基团。

[0110] 术语“包含”或其衍生意，诸如“具有”或“含有”在本文中以其最广泛的意义使用，以意指并且涵盖“包括”、“基本上由…组成”和“由…组成”的概念。使用“例如”、“举例来说”、“诸如”和“包括”来列出示例性示例，不意味着仅限于所列出的示例。因此，“例如”或“诸如”意指“例如，但不限于”或“诸如，但不限于”并且涵盖其它类似或等同的示例。

[0111] 一般来讲，如本文所用，在值的范围中的连字符“-”或破折号“-”为“至”或“到”；“>”为“高于”或“大于”；“≥”为“至少”或“大于或等于”；“<”为“低于”或“小于”；以及“≤”为“至多”或“小于或等于”。

[0112] 前述的专利申请、专利和/或专利申请公开中的每一个各自在一个或多个非限制性实施方案中明确地全文以引用方式并入文本。

[0113] 应当理解，所附权利要求不限于具体实施方式中描述的专门和特定的化合物、组合物或方法，其可以在落入所附权利要求的范围内的特定实施方案之间变化。就本文为描述各种实施方案的特定特征或方面而依赖的任何马库什组而言，可以从独立于全部其他马库什成员的相应的马库什组的每个成员获得不同、特殊和/或意料之外的结果。马库什组的每个成员可以被单独地和/或组合地依赖，并且为所附权利要求范围内的具体实施方案提供足够的支持。

[0114] 本发明的实施方案

[0115] 1. 用于制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法包括：

[0116] 1) 使起始物质混合并且在50℃至160℃的温度下加热，所述起始物质包括

[0117] A) 硅醇官能聚二有机硅氧烷，

[0118] B) 氨基烷基官能烷氧基硅烷，

[0119] 其中起始物质A) 和B) 的量使得存在相对于烷氧基基团而言摩尔过量的硅醇基团，以及

[0120] C) 基于全部起始物质的合并重量计0%至0.5%的具有三有机甲硅烷基基团的封端剂；以及此后

[0121] 2) 提供起始物质D) 基于起始物质B) 的重量计0.01%至5%的固体羧酸，从而形成反应混合物；

[0122] 3) 使所述反应混合物混合，并且在形成反应产物的条件下加热；

[0123] 4) 移除残余酸的全部或一部分，从而使所述残余酸的量降低到基于所述氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<500ppm。

[0124] 2. 用于制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法包括：

[0125] 1) 使起始物质混合并且在50℃至160℃的温度下加热，所述起始物质包括

[0126] A) 硅醇官能聚二有机硅氧烷，

[0127] B) 氨基烷基官能烷氧基硅烷，

[0128] 其中起始物质A) 和B) 的量使得存在相对于烷氧基基团而言摩尔过量的硅醇基团, 以及

[0129] C) 基于全部起始物质的合并重量计0%至0.5%的具有三有机甲硅烷基基团的封端剂; 以及此后

[0130] 2) 提供起始物质D) 基于起始物质B) 的重量计0.01%至5%的酸酐, 从而形成反应混合物, 前提条件是除所述酸酐之外还存在E) 水;

[0131] 3) 使所述反应混合物混合, 并且在形成反应产物的条件下加热;

[0132] 4) 移除残余酸的全部或一部分, 从而使所述残余酸的量降低到基于所述氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<500ppm。

[0133] 3. 根据实施方案2所述的方法, 其中将所述水作为起始物质添加。

[0134] 4. 根据实施方案2所述的方法, 其中在起始物质A) 中, 所述水作为副产物存在。

[0135] 5. 用于制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法包括:

[0136] I) 使起始物质混合并且在50°C至160°C的温度下加热, 所述起始物质包括:

[0137] A) 硅醇官能聚二有机硅氧烷,

[0138] D) 酸酐, 以及

[0139] E) 水, 以及此后

[0140] II) 添加起始物质B) 氨基烷基官能烷氧基硅烷,

[0141] 其中起始物质A) 和B) 的量使得存在相对于烷氧基基团而言摩尔过量的硅醇基团, 以及

[0142] 并且任选地添加起始物质C) 基于全部起始物质的合并重量计0%至0.5%的具有三有机甲硅烷基基团的封端剂, 从而形成反应混合物;

[0143] 3) 使所述反应混合物混合, 并且在形成反应产物的条件下加热;

[0144] 4) 移除残余酸的全部或一部分, 从而使所述残余酸的量降低到基于所述氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<500ppm。

[0145] 6. 用于制备氨基官能聚二有机硅氧烷的方法包括:

[0146] 1) 使起始物质混合并且在50°C至160°C的温度下加热, 所述起始物质包括

[0147] A) 硅醇官能聚二有机硅氧烷,

[0148] B) 氨基烷基官能烷氧基硅烷,

[0149] 其中起始物质A) 和B) 的量使得存在相对于烷氧基基团而言摩尔过量的硅醇基团,

[0150] C) 基于全部起始物质的合并重量计0%至0.5%的具有三有机甲硅烷基基团的封端剂, 以及

[0151] 起始物质D) 基于起始物质B) 的重量计0.01%至5%的固体羧酸, 从而形成反应混合物;

[0152] 2) 使所述反应混合物混合, 并且在形成反应产物和作为副产物的水的条件下加热; 以及此后

[0153] 3) 添加酸酐; 以及

[0154] 4) 移除残余酸的全部或一部分, 从而使所述残余酸的量降低到基于所述氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<500ppm。

[0155] 7. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中在步骤4) 中, 所述残余酸的量降

低到基于所述氨基官能聚二有机硅氧烷的重量计0至<300ppm。

[0156] 8. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中起始物质A) 选自

[0157] A1) 粘度为30cP至70cP的硅醇封端的聚二甲基硅氧烷, 以及

[0158] A2) 聚合度为4至1000的硅醇封端的聚二甲基硅氧烷。

[0159] 9. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中起始物质B) 选自:

[0160] B1) 3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,

[0161] B2) 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,

[0162] B3) 氨基乙基-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷,

[0163] B4) 氨基乙基-氨基异丁基甲基二乙氧基硅烷

[0164] B5) 3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷,

[0165] B6) 3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷,

[0166] B7) 3-(2-氨基乙基氨基) 丙基-二甲氧基甲基硅烷,

[0167] B8) 3-(2-氨基乙基氨基) 丙基-二乙氧基甲基硅烷,

[0168] B9) 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,

[0169] B10) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷, 以及

[0170] B11) B1) 至B10) 中的两者或更多者的组合。

[0171] 10. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中起始物质C) 以至少0.1%的量存在, 并且起始物质C) 选自:

[0172] C1) 六甲基二硅氮烷,

[0173] C2) 三甲基甲氧基硅烷,

[0174] C3) 三甲基乙氧基硅烷, 以及

[0175] C4) C1)、C2) 和C3) 中的两者或更多者的组合。

[0176] 11. 根据实施方案1或实施方案6所述的方法, 其中所述固体羧酸具有1至7的pKa值以及101kPa下40°C至170°C的熔融温度。

[0177] 12. 根据实施方案11所述的方法, 其中所述羧酸选自:D2) 苯甲酸,D3) 柠檬酸,D4) 马来酸,D5) 肉豆蔻酸,D6) 水杨酸, 以及D7) D2)、D3)、D4)、D5) 和D6) 中的两者或更多者的组合。

[0178] 13. 根据实施方案1、6、10、11或12所述的方法, 其中所述羧酸选自:D2) 苯甲酸,D3) 柠檬酸,D5) 肉豆蔻酸,D6) 水杨酸, 以及D7) D2)、D3)、D5) 和D6) 中的两者或更多者的组合。

[0179] 14. 根据实施方案2至5中任一项所述的方法, 其中所述固体酸酐选自:D7) 琥珀酸酐,D8) 马来酸酐, 以及D8) 和D9) 两者。

[0180] 15. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中起始物质A) 和B) 以使得硅醇基团与相应烷氧基基团的摩尔比为至少1.1:1的量存在。

[0181] 16. 根据实施方案15所述的方法, 其中所述摩尔比的范围是从1.2:1到2.0:1。

[0182] 17. 根据实施方案1或6所述的方法, 其中所述催化剂为苯甲酸, 并且步骤3) 通过在至少80°C的温度、<50mmHg的压力下将所述反应产物加热至少2小时来进行。

[0183] 18. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中步骤3) 通过在90°C至110°C的温度、0至<50mmHg的压力下将所述反应产物加热2至8小时来进行。

[0184] 19. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中步骤4) 包括使所述反应产物冷

却,并且此后过滤和/或离心所述反应产物。

[0185] 20. 根据实施方案19所述的方法,其中使所述反应产物冷却至0℃至25℃。