



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101707934 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200880016640. 4

C09D 183/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 03. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102007012908. 6 2007. 03. 19 DE

EP 1309648 B1, 2006. 09. 20, 第 [0012] 段至第 [0091] 段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 19

US 2004/0147704 A1, 2004. 07. 29, 第 [0013] 段至第 [0135] 段.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/053311 2008. 03. 19

US 2005/0020769 A1, 2005. 01. 27, 第 [0003] 段至第 [0206] 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/113831 DE 2008. 09. 25

CN 1764685 A, 2006. 04. 26, 说明书第 3 页第 2 段至第 13 页第 3 段.

审查员 梁振方

(73) 专利权人 迈图高新材料有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 H·兰格 R·瓦格纳

K·-H·索克尔 G·霍夫米勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 77/455 (2006. 01)

C08G 77/458 (2006. 01)

C08G 18/28 (2006. 01)

C08G 69/42 (2006. 01)

权利要求书10页 说明书32页

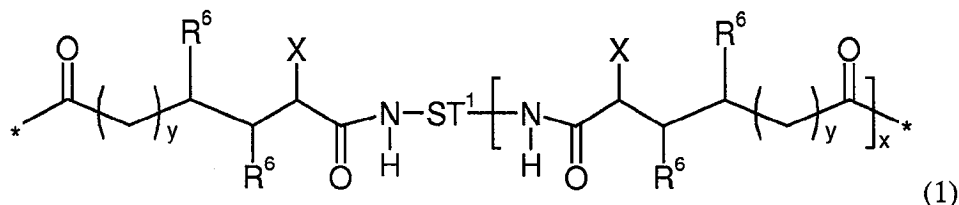
(54) 发明名称

聚酰胺-聚硅氧烷化合物

(57) 摘要

本发明涉及新的聚酰胺-聚硅氧烷化合物, 其制备方法, 其用途, 用于其制备的前体以及含有所述前体的反应性组合物。

1. 含有至少一个式(1)结构单元的聚酰胺-聚硅氧烷化合物；



其中

* 代表自由价,

X 是吸电子基团,

基团 R^6 可以相同或不同,并选自氢和含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团,其中

R³ 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)- 和 -NH- 的基团,并且,

ST¹ 是含有至多 1000 个碳原子的二价至四价的, 直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³- 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团, 其中 R³ 如上定义,

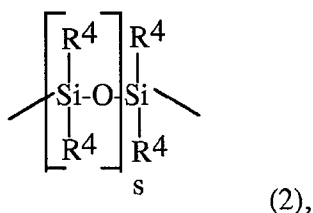
y 是 0 至 5, 和

x 选自 1 至 3,

或其酸加成化合物。

2. 根据权利要求1的聚酰胺-聚硅氧烷化合物,所述化合物是线型或支链的,或其加成化合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物,其含有至少一个式 (2) 的聚硅氧烷-结构单元:



其中

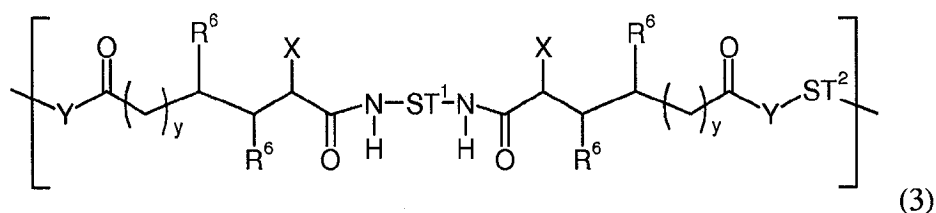
R^4 是含有至多 20 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 并且

s = 1 至 999。

4. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物,其含有至少两个式 (1) 的结构单元。

5. 根据权利要求3的聚酰胺-聚硅氧烷化合物,其含有至少两个式(2)的聚硅氧烷-结构单元。

6. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物,其含有式 (3) 的重复单元:



其中

X、R⁶、ST¹、和 y 如上定义，

Y 选自 -O-、-S- 和 -NR²-，其中

R² 是氢或含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH- 和 -NR³- 的基团，其中 R³ 如上定义，

ST² 是含有至多 1000 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可

以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³-、 $\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{N}^+ \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚

硅氧烷单元的基团，其中

R⁵ 是含有至多 100 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)- 和 -NH- 的基团，或者 R⁵ 是在基团 ST² 内形成环状结构的二价基团，或者 Y 是氮，并与 ST² 一起形成杂环结构。

7. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其中，X 选自 -Z-R¹，其中 R¹ 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH- 和 -NR³- 的基团，其中 R³ 如上定义，并且，

Z 选自 -C(O)-O-、-SO₂- 和 -C(O)-。

8. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其中，X 表示式 -C(O)-O-R¹ 的酯基，其中 R¹ 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH- 和 -NR³- 的基团，其中 R³ 如上定义。

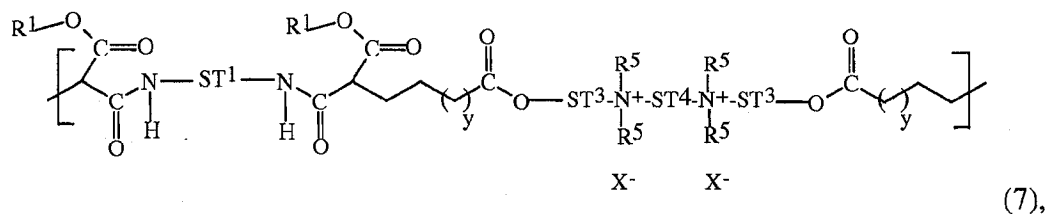
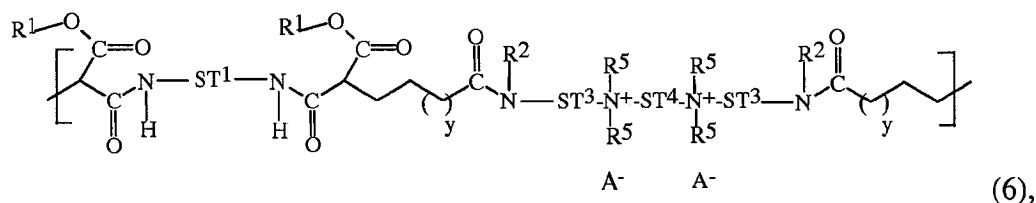
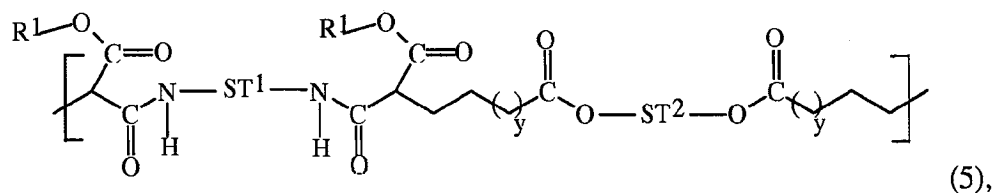
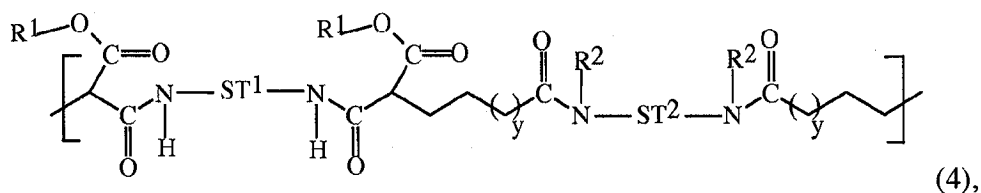
9. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其中，X 选自羧酸甲酯基和羧酸乙酯基。

10. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其中，R⁶ 是氢。

11. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其中，x = 1。

12. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其特征在于，所述化合物含有氨基，质子化的氨基和 / 或季铵基。

13. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其特征在于，所述化合物含有下列式的重复单元：



其中

R¹ 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH- 和 -NR³- 的基团,其中 R³ 如上定义,

ST¹ 是含有至多 1000 个碳原子的二价至四价的, 直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³- 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团, 其中 R³ 如上定义,

ST² 是含有至多 1000 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³-、 $\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{---N}^+ \text{---} \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚

硅氧烷单元的基团,其中

 $\mathbb{R}^3$ 如以上所定义

R⁵ 是含有至多 100 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以

含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团, 或者 R^5 是在基团 ST^2 内形成环状结构的二价基团,

R^2 是氢或含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团, 其中 R^3 如上定义,

y 是 0 至 5,

X^- 是无机或有机阴离子,

ST^3 是含有 2 至 100 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 的基团, 和

ST^4 是含有至多 1000 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团, 和

A^- 是无机或有机阴离子。

14. 根据权利要求 13 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物, 其中适用一个或多个或所有以下的优选定义:

ST^1 是含有至多 200 个碳原子的二价直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 和含有 2 至 200 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团,

ST^2 是含有至多 200 个碳原子的二价直链、环状或支链的, 更高价的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 、 $\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ -N^+- \\ | \\ R^5 \end{array}$ 和含有 2 至 200 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团,

R^2 是 H 或含有至多 10 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团,

y 是 0 至 3,

ST^4 是含有至多 200 个碳原子的二价, 直链、环状或支链的, 更高价的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 和含有 2 至 200 个硅原子的聚有机硅氧烷单元的基团,

ST^3 是含有 2 至 20 个碳原子的直链、环状或支链的, 更高价的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 的基团,

上述 R^3 是含有至多 10 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团,

R^5 是含有至多 25 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团, 或者 R^5 是在基团 ST^2 内形成环状结构的二价基团,

R^6 是氢,

A^- 选自卤离子、硫酸根、磷酸根、羧酸根、烷基硫酸根和磺酸根。

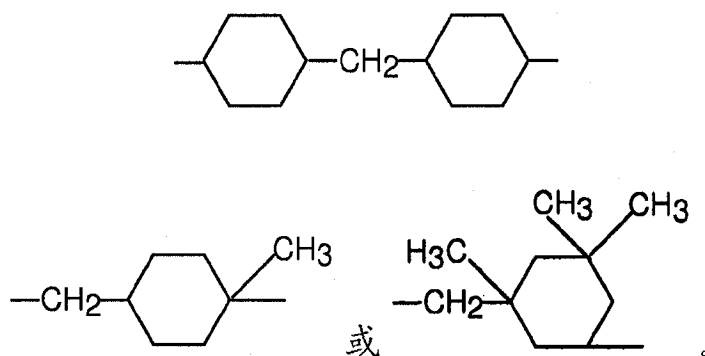
15. 根据权利要求 14 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物, 其中所述卤离子是氯离子或溴离子。

16. 根据权利要求 1 或 2 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物, 其中, ST^1 选自:

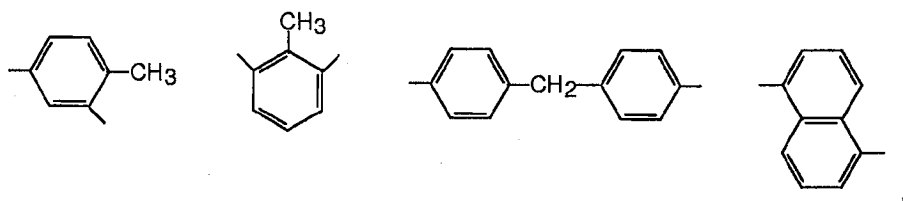
含有至多 15 个碳原子的二价的直链烃基，
 含有至多 15 个碳原子的二价的环状烃基，
 含有至多 15 个碳原子的二价的芳族烃基。

17. 根据权利要求 16 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其中所述含有至多 15 个碳原子的二价的直链烃基是 1,6- 亚己基。

18. 根据权利要求 16 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其中所述含有至多 15 个碳原子的二价的环状烃基是

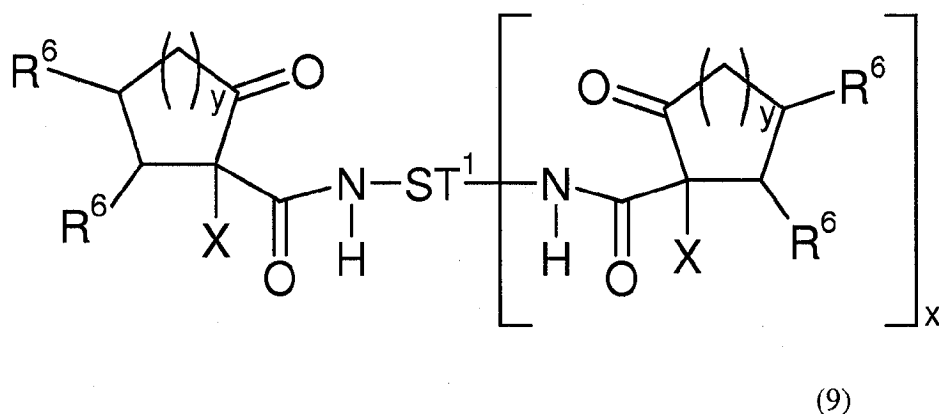


19. 根据权利要求 16 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，其中所述含有至多 15 个碳原子的二价的芳族烃基是基于下列式的 2,4- 甲苯基、2,6- 甲苯基、二苯基-甲烷结构和亚萘基结构：



20. 根据权利要求 1 的聚酰胺-聚硅氧烷化合物，为盐的形式。

21. 用于制备根据权利要求 1 至 20 之一的聚酰胺-聚硅氧烷化合物的方法，该方法包括让下式 (9) 的化合物与式 $H-Y-ST^2-Y-H$ 的化合物进行反应，



其中，
 x 选自 1 至 3，
 y 是 0 至 5，
 X 是吸电子基团，

Y 选自 $-O-$ 、 $-S-$ 和 $-NR^2-$ ，其中

R^2 是氢或含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团，其中 R^3 如上定义，

基团 R^6 可以相同或不同，并选自氢和含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团，其中 R^3 如上定义，

并且，

ST^1 是含有至多 1000 个碳原子的二价至四价的，直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团，其中 R^3 如上定义，

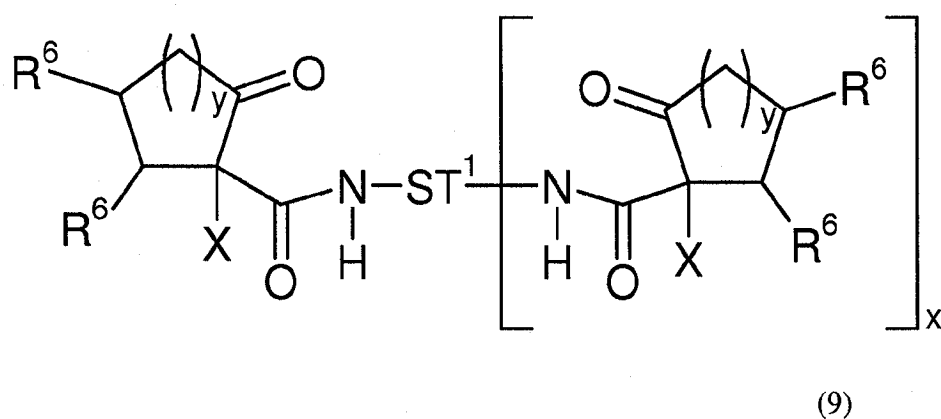
ST^2 是含有至多 1000 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-\overset{\overset{R^5}{|}}{N^+}-\overset{\underset{R^5}{|}}{R^5}-$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚

硅氧烷单元的基团，其中

R^3 如以上所定义

R^5 是含有至多 100 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团，或者 R^5 是在基团 ST^2 内形成环状结构的二价基团，前提是，基团 ST^1 和 / 或 ST^2 中的至少之一包含聚硅氧烷基。

22. 用于制备根据权利要求 1 至 20 之一的聚酰胺 - 聚硅氧烷化合物的方法，该方法包括让式 (9) 的化合物



其中

x 选自 1 至 3，

y 是 0 至 5，

X 是吸电子基团，

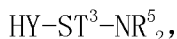
基团 R^6 可以相同或不同，并选自氢和含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团，其中

R^3 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的，饱和、不饱和或芳族的烃基，其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团，

并且,

ST¹ 是含有至多 1000 个碳原子的二价至四价的, 直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³- 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团, 其中 R³ 如上定义,

与下式的化合物



其中

ST³ 是含有 2 至 100 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³- 的基团, 其中 R³ 如以上所定义

Y 选自 -O-、-S- 和 -NR²-, 其中

R² 是氢或含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH- 和 -NR³- 的基团, 其中 R³ 如上定义,

R⁵ 是含有至多 100 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)- 和 -NH- 的基团, 和下式的化合物



进行反应, 其中

Q 是能使氨基进行烷基化的基团, 且 ST^{4v} 与来自 Q 的在季铵化反应后得到的分子部分一起形成基团 ST⁴,

ST⁴ 是含有至多 1000 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³- 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团, 其中 R³ 如以上所定义,

前提是, 基团 ST¹、ST³ 和 / 或 ST⁴ 中的至少之一包含聚有机硅氧烷基团。

23. 根据权利要求 22 的方法, 其中 Q 选自环氧基和卤代烷基。

24. 根据权利要求 1 至 20 之一的聚酰胺 - 聚硅氧烷化合物用于制备涂料、表面改性试剂、弹性体、硬质体、粘合剂、金属和塑料表面的底漆、聚合物添加剂、清洗剂添加剂、流变剂、化妆品试剂、纤维改性剂的用途。

25. 根据权利要求 24 的用途, 用于制备涂料或硬表面的表面改性剂。

26. 根据权利要求 25 的用途, 其中所述硬表面是玻璃、陶瓷、瓷砖、混凝土或钢部件。

27. 根据权利要求 26 的用途, 其中所述钢部件是汽车车身或船体。

28. 根据权利要求 24 的用途, 用于制备用以结合硅酮弹性体与钢、铝、玻璃或塑料的底漆。

29. 根据权利要求 28 的用途, 其中所述塑料是环氧树脂, 聚酰胺, 聚苯硫或聚酯。

30. 根据权利要求 29 的用途, 其中所述聚酯是聚对苯二甲酸酯。

31. 根据权利要求 24 的用途, 用于制备热塑性塑料用的改性剂。

32. 根据权利要求 31 的用途, 其中所述热塑性塑料是聚烯烃、聚酰胺、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯或聚碳酸酯。

33. 根据权利要求 31 的用途, 用于制备低温冲击韧性改性剂。

34. 根据权利要求 24 的用途, 用于制备粘度调节剂, 抗静电剂, 制备用于硅橡胶的混合物成分, 其可以用过氧化方式或通过经由铂 - 催化氢化硅烷化交联到弹性体, 并在此处导

致表面性质改性, 导致气体、液体的扩散改变, 或者使硅酮弹性体的溶胀性能改变, 用于制备在洗涤前、洗涤过程中和洗涤后用来处理织物纤维的织物纤维软化剂, 制备用来改性天然和合成纤维, 以及混合织物的试剂, 制备织物整理剂, 以及制备含洗涤剂的制剂。

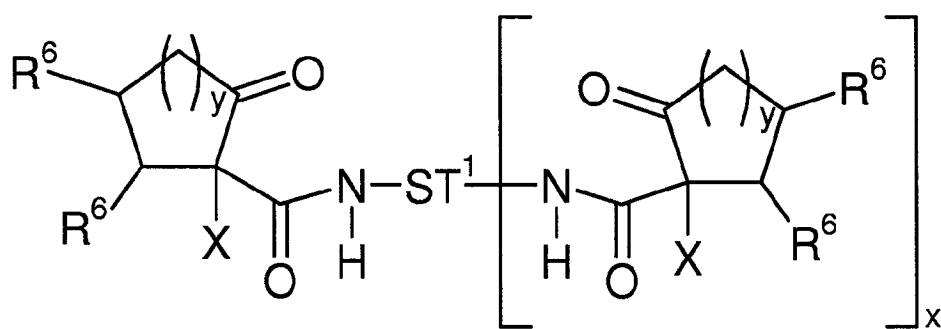
35. 根据权利要求 34 的用途,其中所述天然纤维是毛发或者棉纤维。

36. 根据权利要求 34 的用途,其中所述合成纤维是聚酯纤维或聚酰胺纤维。

37. 根据权利要求 34 的用途,其中所述含洗涤剂的制剂是清洗剂或净化剂。

38. 含有根据权利要求 1 至 20 之一的至少一种聚酰胺-聚硅氧烷化合物的清洗剂制剂, 化妆品制剂, 纤维处理制剂。

39. 反应性组合物,含有至少一种下式的化合物



(9)

以及至少一种下式的化合物

$$\text{H}-\text{Y}-\text{ST}^2-\text{Y}-\text{H},$$

其中

x 选自 1 至 3,

y 是 0 至 5,

X 是吸电子基团,

Y 选自 -O-、-S- 和 -NR²-, 其中

R^2 是氢或含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团, 其中 R^3 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团,

基团 R^6 可以相同或不同,并选自氢和含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团,其中

$\mathbb{R}^3$ 如以上所定义,

并且,

ST¹ 是含有至多 1000 个碳原子的二价至四价的,直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³- 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团,其中 R³ 如上定义,

ST² 是含有至多 1000 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可

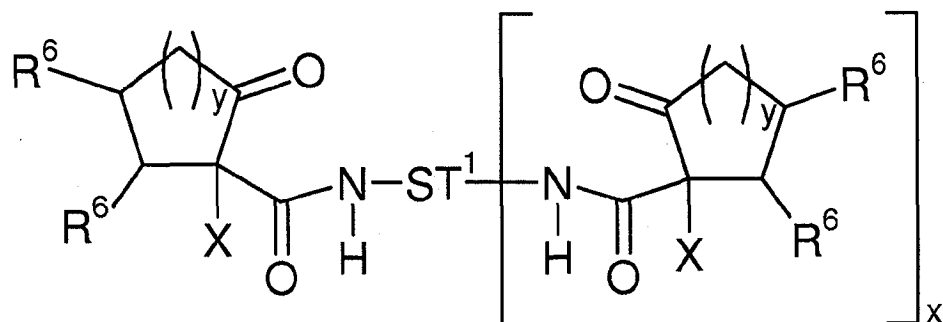
以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-\overset{\overset{R^5}{|}}{N^+}-\overset{\underset{R^5}{|}}{R^5}$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚

硅氧烷单元的基团, 其中其中 R^3 如上定义,

R^5 是含有至多 100 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团, 或者 R^5 是在基团 ST^2 内形成环状结构的二价基团, 或者 Y 是氮, 并与 ST^2 一起形成杂环结构

前提是, 基团 ST^1 和 / 或 ST^2 中的至少之一包含聚硅氧烷基。

40. 反应性组合物, 含有至少一种下式的化合物



(9)

其中

x 选自 1 至 3,

y 是 0 至 5,

X 是吸电子基团,

基团 R^6 可以相同或不同, 并选自氢和含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团, 其中

R^3 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团,

并且,

ST^1 是含有至多 1000 个碳原子的二价至四价的, 直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团, 其中 R^3 如上定义,

至少一种下式的化合物

$HY-ST^3-NR^5_2$,

其中 Y、 ST^3 和 R^5 如上定义,

Y 选自 $-O-$ 、 $-S-$ 和 $-NR^2-$, 其中

R^2 是氢或含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团, 其中 R^3 如上定义

ST^3 是含有 2 至 100 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 的基团, 其中 R^3 如上定义, 和

R^5 是含有至多 100 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团,和

至少一种下式的化合物



其中

Q 是能使氨基进行烷基化的基团,并且 ST^{4V} 与来自 Q 的在季铵化反应后得到的分子部分一起形成基团 ST^4 ,

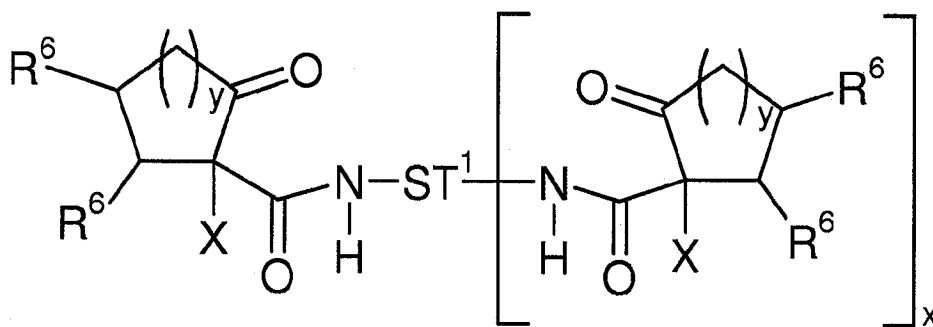
ST^4 是含有至多 1000 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团,其中 R^3 如以上所定义,

前提是,基团 ST^1 、 ST^3 和 / 或 ST^4 中的至少之一包含聚有机硅氧烷基团。

41. 可通过固化根据权利要求 39 或 40 的反应性组合物得到的固化的组合物。

42. 根据权利要求 41 的固化的组合物,选自涂料和弹性体。

43. 下式的化合物



(9)

其中 x 选自 1 至 3,

y 是 0 至 5,

X 是吸电子基团,

基团 R^6 可以相同或不同,并选自氢和含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团,其中

R^3 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团,

并且,

ST^1 是含有至多 1000 个碳原子的二价至四价的,直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团,其中 R^3 如上定义,

前提是,基团 ST^1 包含至少一个聚硅氧烷基。

聚酰胺 – 聚硅氧烷化合物

[0001] 本发明涉及新的聚酰胺 – 聚硅氧烷化合物,其制备方法,其用途,用于其制备的前体以及含有所述前体的反应性组合物。

[0002] 众所周知,基于烃的二异氰酸酯与基于烃的二胺或基于烃的二醇可以反应成聚脲或聚氨酯。加工较高官能的异氰酸酯、胺或醇产生交联的产物。

[0003] 在制备这种聚合物时主要着眼点是提供贮存稳定的、可良好运用的预聚物。这优选通过用合适的封端剂,如内酰胺、肟、吡唑、位阻胺或丙二酸酯使含异氰酸酯的预聚物暂时去活化来实现 (C. Gürtler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. Stingl, Farbe&Lack, 110. Jahrgang, 12/2004, 34-37)。这种封端策略的缺点是,在形成最终的聚脲或聚氨酯的条件下释放出来自封端剂的挥发性分解产物。

[0004] 为了克服该缺点,开发了基于环状酮的封端剂,它们结合到最终的聚合物上。在此情况下没有释放出分解产物。

[0005] 例如 US 6827875 描述了环状酮,优选环戊酮-2-羧酸乙酯 (CPEE) 与二异氰酸酯反应成反应性预缩合物,其与含有羟基或氨基的烃反应成最终的聚合物,形成酯键或酰胺键。US 2004/0030086 公开了作为用于漆应用的聚羟基化合物的聚酯型多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚丙烯酸酯多元醇。US 2004/0147704 为在室温下固化的体系具体建议了与含有氨基的烃组合使用异氰酸酯改性的聚醚。根据 US 2006/0069255,通过在最后的聚合阶段使用氨基醇可以控制该体系的反应性。US 2004/0133035 涉及固化剂粉末用于制备不含溶剂的漆的用途。根据 US 2004/0132909,可以向不含分解产物的预聚物中添加丙烯酸酯单体,使其可辐射交联。

[0006] 上述建议的共同缺点是,它们没有提示引入希望的聚有机硅氧烷段。

[0007] 含有季铵结构的硅氧烷嵌段共聚物是众所周知的。一方面可以是带有季铵单元的硅氧烷类的二嵌段共聚物 (DE 3340708, EP 282720, US 6240929, US 6730766)。另一方面研究了基于硅氧烷、季铵单元和聚醚嵌段组合的三嵌段共聚物 (WO 02/10256, WO 02/10257, WO 02/10259, WO 2004/090007, WO 03/078504, WO 2004/041912, WO 2004/042136)。

[0008] 在 GB 1128642 中描述了氨基或羟基封端的硅氧烷与二异氰酸酯的反应,其中可同时或随后引入离子性基团,例如季铵基。

[0009] 氨基或羟基封端的硅氧烷与二异氰酸酯的反应导致异氰酸酯封端的中间体,其然后例如与伯-叔的二胺或三胺反应,接着叔氨基被季铵化。异氰酸酯封端的中间体可以与作为亲水扩链剂的低聚乙二醇反应,不过这导致异氰酸酯基消耗,使其不再能用于与伯-叔二胺的反应。结果导致可引入的季铵基的量下降。因此该方案的缺点是,该结构不能灵活地、包含宽限度地适应实际的产品要求。

[0010] 还已知,用氨基封端的硅氧烷与基于烃的二异氰酸酯反应成含有脲基的二嵌段共聚物 (US 2006/036055 和 Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, 第 94-96 页)。同样描述了类似的氨基甲酸酯衍生物 (US 2004/087752)。

[0011] 以下同样是现有技术, OH 封端的聚醚,聚酯,聚氨酯与异氰酸酯硅烷反应,其在应用条件下在水分存在下缩合成硅氧烷网络 (DE 10328844, DE 10330288, US 2004/087752)。

[0012] 针对将硅氧烷结构引入嵌段共聚物中的该建议附随有两个根本缺点。或者最终使用者必须使用具有相应性质如高粘度的已经是高分子的材料,这以合适的机械技术为前提。或者使用具有烷氧基硅烷基团的材料,在此情况下,聚合物的原位 (Vor-Ort-) 形成伴随着水的存在,在多数情况下不希望这样,并且仅能困难地可重复地进行。所形成的硬的 T- 硅氧烷网络 ($T = R-SiO_{3/2}$) 不适合用来调节最终聚合物所定义的硅氧烷特征。

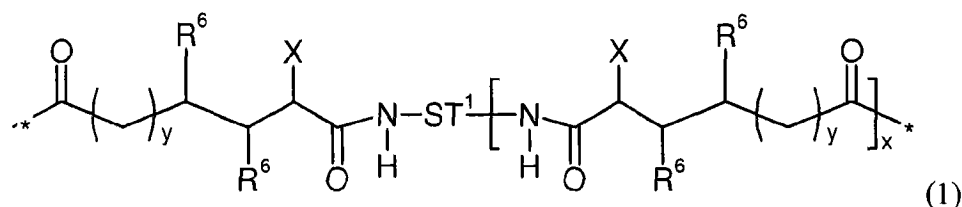
[0013] 因此本发明的目的是提供有含硅氧烷链段参与的嵌段共聚物,它们的应用情况下可以由贮存稳定的前体有针对性地反应成希望的聚合物。

[0014] 本发明另一目的是提供含有季铵基的硅氧烷嵌段共聚物,该共聚物一方面可以使其结构宽限度地适应实际的产品要求,并且另一方面在通过酰胺基、脲基和氨基甲酸酯基的供体-受体相互作用的影响下,可以对基本的产品性质带来影响。

[0015] 本发明提供新的聚酰胺-聚硅氧烷化合物,其应用情况下可以由稳定的前体有针对性地反应成希望的聚酰胺-聚硅氧烷化合物。所述新的聚酰胺-聚硅氧烷化合物可以简单、可靠且有针对性制得,并且具有新的感兴趣的性质。

[0016] 本发明涉及含有至少一个式 (1) 结构单元的新的聚酰胺-聚硅氧烷化合物:

[0017]



[0018] 其中

[0019] * 代表自由价,

[0020] X 是吸电子基团,

[0021] 基团 R^6 可以相同或不同,并选自氢和含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团,其中

[0022] R^3 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团,并且,

[0023] 其中基团 R^6 优选是氢,

[0024] ST^1 是含有至多 1000 个碳原子的二价至四价,直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团,其中 R^3 如上定义,

[0025] y 是 0 至 5,优选 1,和

[0026] x 是 1 至 3,优选 1 或 2,

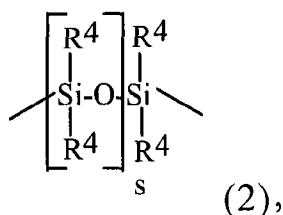
[0027] 或其酸加成化合物。

[0028] 根据本发明,术语“酸加成化合物”尤其是指盐类化合物,其通过分子中的碱性基团,比如尤其是任选存在的氨基进行质子化,例如通过与无机或有机酸反应而获得。

[0029] 本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物可以构造成线型或支链的。如果 $x > 1$,则得到支链结构。根据本发明包括,尤其是化合物中仅存在线型结构 ($x = 1$),和既存在线型结构也存在支链结构 ($x = 1$ 和 $x > 1$)。

[0030] 在本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物中强制存在的聚硅氧烷结构单元优选具有式(2)：

[0031]



[0032] 其中

[0033] R^4 是含有至多 20 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,并且

[0034] $s = 1$ 至 999, 优选 1 至 199, 更优选 1 至 99,

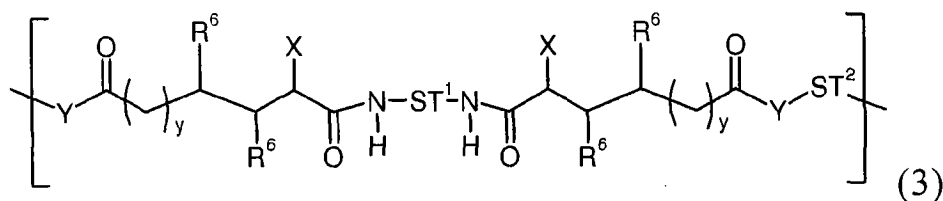
[0035] 其中,基团 ST^1 , ST^2 或 ST^4 中的至少之一含有式(2)的聚有机硅氧烷基团。

[0036] 本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物平均优选含有至少两个式(1)的结构单元。

[0037] 另外,本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物平均含有至少两个,优选至少三个式(2)的聚硅氧烷结构单元。

[0038] 本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物还优选含有至少一个,更优选至少两个,最优选至少三个式(3)的重复单元：

[0039]



[0040] 其中

[0041] X 、 R^6 、 ST^1 、和 y 如上定义,和

[0042] Y 选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 和 $-\text{NR}^2-$, 其中

[0043] R^2 是氢或含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C(=O)}-$ 、 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{NR}^3-$ 的基团,其中 R^3 如上定义,和

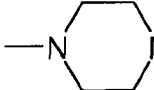
[0044] ST^2 是含有至多 1000 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,

其可以含有一个或多个选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C(=O)}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^5)_2-$ 和含有 2 至 1000 个硅原子的

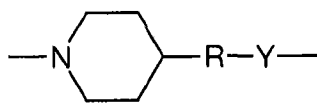
聚硅氧烷单元的基团,其中

[0045] R^5 是含有至多 100 个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C(=O)}-$ 和 $-\text{NH}-$ 的基团,或者 R^5 是在基团 ST^2 内形成环状结构的二价基团,

[0046] 或者 Y 是氮,并与 ST^2 一起形成杂环结构,其尤其是由使用环状二胺,如哌嗪得到的,因此 $-\text{Y}-\text{ST}^2-\text{Y}$ 例如具有以下结构：

[0047] ; 在此情况下该变型方案还包括所述杂环结构仅包含一个基团 Y 的情况, 因此 $-Y-ST^2-Y$ 例如具有以下结构, 即哌啶衍生物:

[0048]



[0049] 在本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物中, 吸电子基团 X 优选选自 $-Z-R^1$, 其中 R^1 是含有至多 40 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团, 其中 R^3 如上定义, 并且, 其中

[0050] Z 选自 $-C(O)-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NO_2-$ 、 $-P(O)(OR^4)_2-$ 、 $-CN-$ 、 $-NC-$ 和 $-C(O)-$ 。

[0051] 特别优选 X 表示式 $-C(O)-O-R^1$ 的酯基, 其中 R^1 如上定义, 并最优选 X 选自羧酸甲酯基和羧酸乙酯基。

[0052] 在本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物中, R^6 优选表示氢。

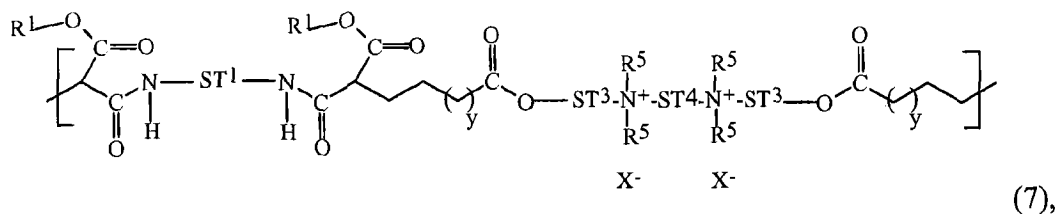
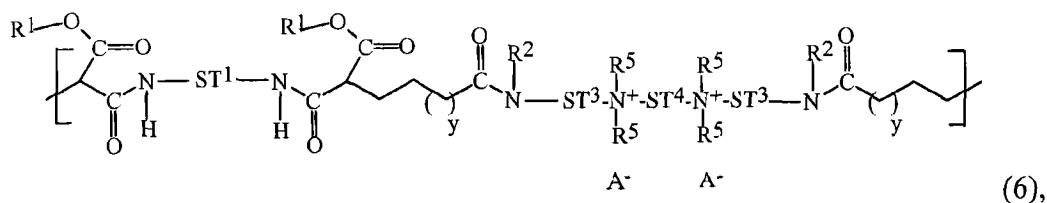
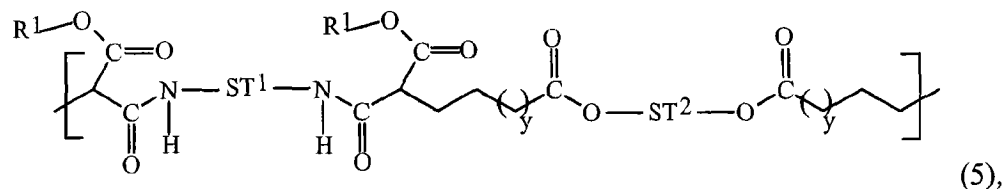
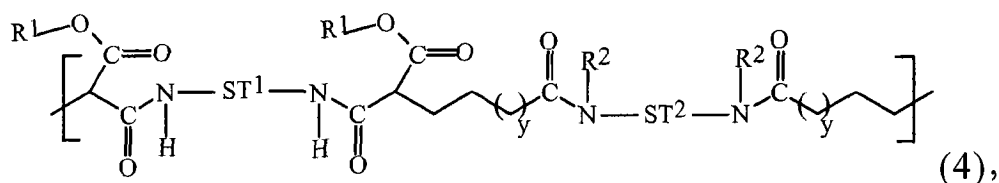
[0053] 在优选的实施方案中, 本发明涉及其中 $x = 1$ 的线型聚酰胺-聚硅氧烷化合物。本发明的这种线型聚酰胺-聚硅氧烷化合物优选用于其中在水性介质中需要良好的可混合性或可分散性的那些应用中。这样的应用尤其包括用作纤维的软化剂、尤其是用于清洗剂, 织物护理剂, 织物整理剂 (Textilausrüstungsmittel), 热塑性塑料的改性剂。

[0054] 在另一优选的实施方案中, 本发明涉及其中 $x = 1$ 和 $x > 1$ 的支链聚酰胺-聚硅氧烷化合物。本发明的这种含有支链结构单元的聚酰胺-聚硅氧烷化合物尤其是对于那些其中热固性涂料或弹性体由本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物制得的应用而言是需要的。

[0055] 在本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的另一实施方案中, 该化合物具有氨基, 质子化的胺基和 / 或季铵基。特别优选存在季铵基, 它们尤其用于调节亲水性或实质 (substantiver) 性质, 比如尤其是在水性组合物中使用时有利的性质。

[0056] 但本发明特别优选的聚酰胺-聚硅氧烷化合物还具有尤其是下列式的重复单元:

[0057]



[0058] 其中 R^1 、 ST^1 、 ST^2 、 R^2 、 R^5 、 y 如上定义,

[0059] ST³ 是含有 2 至 100 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 -O-, -C(O)-, -NH-, -NR³- 的基团, 和

[0060] ST⁴是含有至多1000个碳原子的直链、环状或支链的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自-O-、-C(O)-、-NH-、-NR³-和含有2至1000个硅原子的聚硅氧烷单元的基团,和

[0061] A^- 是无机或有机阴离子。

[0062] 本发明优选的聚酰胺-聚硅氧烷化合物具有一个或多个或所有以下的优选定义：

[0063] ST¹ 是含有至多 200 个碳原子的二价直链、环状或支链的,更高价的,饱和、不饱和或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³- 和含有 2 至 200 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团,

[0064] ST² 是含有至多 200 个碳原子的二价直链、环状或支链的,更高价的,饱和、不饱和

或芳族的烃基,其可以含有一个或多个选自 -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³-、 $\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{---N}^+ \text{---} \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$ 和含有 2 至 200 个硅原子的聚硅氧烷单元的基团,

[0065] R^2 是 H 或含有至多 10 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^3-$ 的基团,

[0066] y 是 0 至 3,

[0067] ST^4 是含有至多 200 个碳原子的二价, 直链、环状或支链的, 更高价的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 和含有 2 至 200 个硅原子的聚有机硅氧烷单元的基团,

[0068] 其中, 基团 ST^1 、 ST^2 或 ST^4 中的至少之一含有式 (2) 的聚有机硅氧烷基团。

[0069] ST^3 是含有 2 至 20 个碳原子的直链、环状或支链的, 更高价的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 的基团,

[0070] R^3 是含有至多 10 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团,

[0071] R^4 是含有至多 9 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基,

[0072] R^5 是含有至多 25 个碳原子的直链、环状或支链的, 饱和、不饱和或芳族的烃基, 其可以含有一个或多个选自 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 和 $-NH-$ 的基团, 或者 R^5 是在基团 ST^2 内形成环状结构的二价基团,

[0073] R^6 是氢,

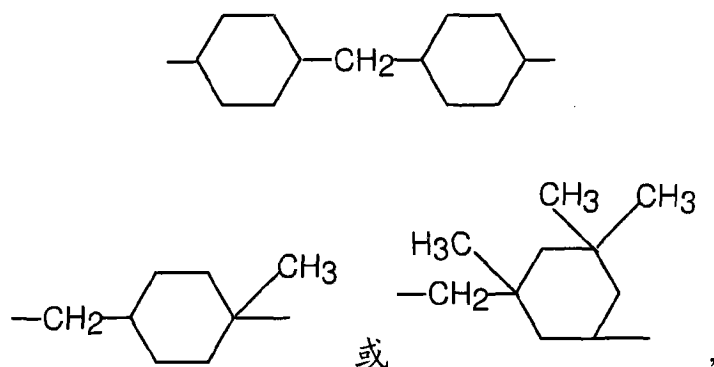
[0074] A^- 选自卤离子 (Halogenid), 如氯离子或溴离子, 硫酸根, 磷酸根, 羧酸根, 烷基硫酸根和磺酸根。

[0075] 在本发明优选的实施方案中, 基团 ST^1 选自:

[0076] 含有至多 15 个碳原子的二价的直链烃基, 如 1,6-亚己基,

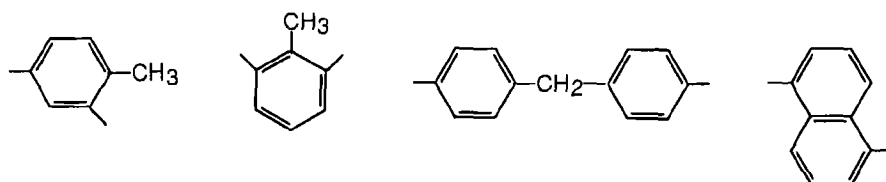
[0077] 含有至多 15 个碳原子的二价的环状烃基, 如

[0078]



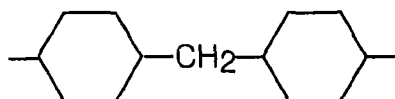
[0079] 含有至多 15 个碳原子的二价的芳族烃基, 如基于以下式的 2,4-甲苯基、2,6-甲苯基、二苯基-甲烷结构和亚萘基结构:

[0080]



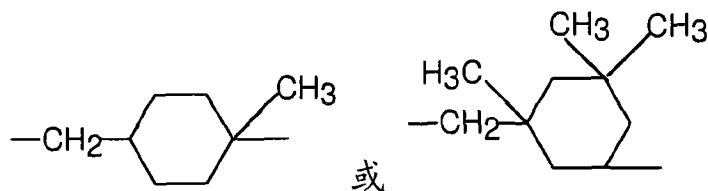
[0081] ST^1 尤其是一方面直接衍生自二官能和更高官能的异氰酸酯的结构。所述二官能的结构特别优选是含有至多 15 个碳原子的二价的直链烃基, 例如 1,6-亚己基, 含有至多 15 个碳原子的二价的环状烃基, 例如基于双环己基-甲烷结构

[0082]



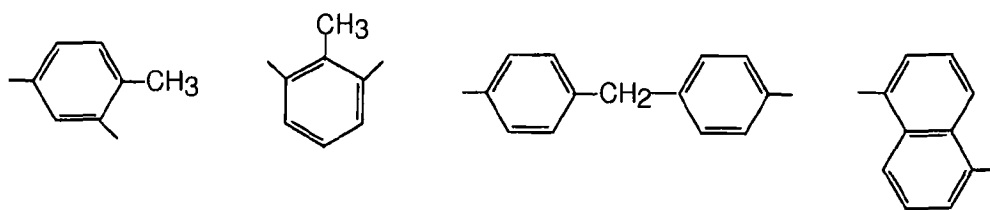
[0083] 含有至多 15 个碳原子的二价的支链烃基,例如基于甲基环己基结构或异佛尔酮结构

[0084]



[0085] 含有至多 15 个碳原子的二价的芳族烃基,例如基于 2,4- 甲苯基,2,6- 甲苯基,双- 苯基甲烷结构和亚萘基结构

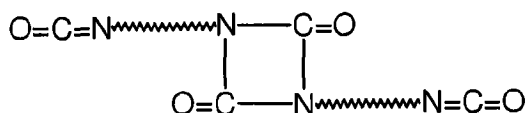
[0086]



[0087] 相应地,二异氰酸酯特别优选的起始材料为二异氰酸-1,6- 己二酯,异佛尔酮二异氰酸酯,双-(4- 异氰酸根合- 环己基)- 甲烷,甲苯-2,4- 二异氰酸酯,甲苯-2,6- 二异氰酸酯,双-(4- 异氰酸根合- 苯基)- 甲烷,萘-1,5- 二异氰酸酯,1,3- 二异氰酸根合-4- 甲基环己烷,5- 甲基-1,9- 二异氰酸根合壬烷,2,4- 二甲基-1,8- 二异氰酸根合辛烷,2- 甲基-1,5- 二异氰酸根合戊烷和 2- 乙基-1,4- 二异氰酸根合丁烷。

[0088] 此外,在本发明中还使用含有以下单元的异氰酸酯二聚体亚结构。

[0089]



[0090] 这方面的实例是异佛尔酮二异氰酸酯- 二聚体。该起始分子通过二聚相应的优选二异氰酸酯而获得 (H. J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain, Journalf Prakt. Chemie 336[1994], 185-200 ;H. J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain, Farbe+Lack 100[1994], 330-336)。

[0091] 此外,在本发明中还使用更高官能的异氰酸酯来形成烃基 ST¹。实例是三-(4- 异氰酸根合苯基)- 甲烷 (Desmodur[®]R Bayer AG),由三羟甲基丙烷和甲苯-2,4- 二异氰酸酯 / 甲苯-2,6- 二异氰酸酯形成的反应产物 (Desmodur[®]L, Bayer AG) 和二异氰酸-1,6- 己二酯的三聚产物 (Desmodur[®] N3400Bayer AG)。

[0092] 在其它优选的实施方案中,烃基 ST¹ 是由 α , ω - 异氰酸酯官能化的预聚物衍生的更复杂的结构。

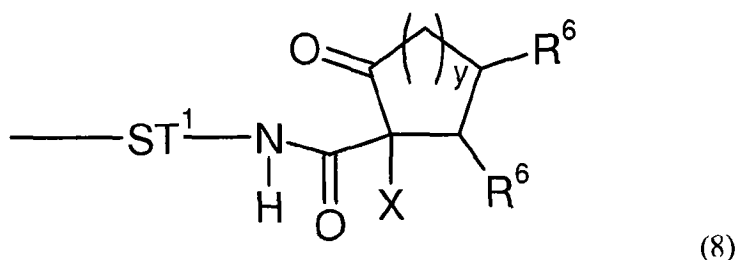
[0093] 该 α , ω - 异氰酸酯官能化的预聚物优选是以下物质的反应产物

[0094] - 带有二异氰酸酯的二醇

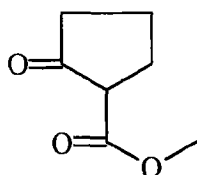
[0095] - 带有二异氰酸酯的 OH 封端的聚醚,优选基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚,

[0096] - 带有二异氰酸酯的 OH 封端的聚酯,

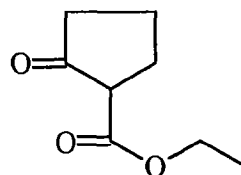
- [0097] - 带有二异氰酸酯的 OH 封端的聚碳酸酯，
- [0098] - 带有二异氰酸酯的 OH 封端的聚丙烯酸酯，
- [0099] 关于这种氨基甲酸酯桥的预聚物的详情可参考 US 2004/0030086 和 US 2006/0069255。或者 α ， ω -异氰酸酯官能化的预聚物还可以通过二胺与二异氰酸酯的反应来产生。该 α ， ω -异氰酸酯官能化的预聚物优选是以下物质的反应产物
- [0100] - 带有二异氰酸酯的二胺
- [0101] - 带有二异氰酸酯的 NH 或 NH_2 封端的聚醚，优选基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚，
- [0102] - 带有二异氰酸酯的 NH_2 封端的聚酰胺，
- [0103] - 带有二异氰酸酯的 NH_2 封端的脲。
- [0104] 可购得的氨基封端的聚醚的实例是 ED 系列的 Jeffamine® (Huntsman Corp.)。
- [0105] 根据本发明的将硅氧烷嵌段引入 ST^1 中优选通过 α ， ω -异氰酸酯官能化的预聚物来实现。该含有硅氧烷的 α ， ω -异氰酸酯官能化的预聚物优选通过以下物质的反应来制得
- [0106] - 带有二异氰酸酯的 α ， ω -氨基烷基封端的硅氧烷，
- [0107] - 带有二异氰酸酯的 α ， ω -羟基烷基封端的硅氧烷，
- [0108] - 带有二异氰酸酯的 α ， ω -聚醚封端的硅氧烷，和
- [0109] - 带有二异氰酸酯的 α ， ω -环氧基封端的硅氧烷。
- [0110] 制备相应的 α ， ω -氨基烷基封端的硅氧烷， α ， ω -羟基烷基封端的硅氧烷， α ， ω -聚醚封端的硅氧烷， α ， ω -环氧基封端的硅氧烷是现有技术 (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, 85-90 和 120 页)。
- [0111] 此外，在本发明中使用基于硅氧烷的更高官能的异氰酸酯预聚物来形成烃基 ST^1 。
- [0112] 为了进行该合成，现有技术已知的梳状或 α ， ω -封端的和梳状-，氨基烷基-，羟基烷基-，聚醚-，环氧基-取代的硅氧烷与二异氰酸酯反应。
- [0113] 在本发明中，任选催化形成异氰酸酯封端的预聚物。合适的催化剂例如是辛酸锡 (II)，月桂酸二丁基锡 (II)，叔胺，如三乙胺，和 DABCO (US2004/0147744)。
- [0114] 为了引入以下结构单元，
- [0115]



- [0116] 使上述的带有取代的 CH-酸的异氰酸酯封端的预聚物与现有技术的环状酮进行反应 (US 6827875)。
- [0117] 优选的环状酮是环戊酮-2-羧酸甲酯 (CPME) 和环戊酮-2-羧酸乙酯 (CPEE)。
- [0118]



CPME



CPEE.

[0119] 该反应可以任选在催化剂存在下进行。合适的催化剂尤其是碳酸钠, 胺, 如 DABCO 和锌盐, 如乙基己酸锌 (II) (US 2004/0147704)。

[0120] 反应结果形成了含有 ST^1 的嵌段的中间体。该中间体可以与合适的含有 ST^2 的参与物进行反应。

[0121] 在优选的实施方案中, 含有 ST^2 的参与物如果不是季铵化的嵌段共聚物, 则是基于烃的 α, ω -羟基或氨基官能化的物质。

[0122] 优选为

[0123] - 烃二醇

[0124] -OH 封端的聚醚, 优选基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚,

[0125] -OH 封端的聚酯,

[0126] -OH 封端的聚碳酸酯, 和,

[0127] -OH 封端的聚丙烯酸酯。

[0128] 或者是带有伯氨基和 / 或仲氨基的物质, 优选

[0129] - 烃二胺

[0130] - 氨基醇, 如乙醇胺

[0131] -NH 或 NH_2 封端的聚醚, 优选基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚,

[0132] - NH_2 封端的聚酰胺,

[0133] - NH_2 封端的脲。

[0134] 可购得的氨基封端的聚醚的实例是 ED 系列的 Jeffamine[®] (Huntsman Corp.)。

[0135] 在另一实施方案中, 烃基 ST^2 是由 α, ω -羟基官能化的预聚物衍生的更复杂的结构。该 α, ω -羟基官能化的预聚物优选是以下物质的反应产物

[0136] - 带有二异氰酸酯的二醇

[0137] - 带有二异氰酸酯的 OH 封端的聚醚, 优选基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚,

[0138] - 带有二异氰酸酯的 OH 封端的聚酯,

[0139] - 带有二异氰酸酯的 OH 封端的聚碳酸酯,

[0140] - 带有二异氰酸酯的 OH 封端的聚丙烯酸酯。

[0141] 或者, 所述含有伯氨基和 / 或仲氨基的 α, ω -氨基官能化的预聚物可以通过二胺与二异氰酸酯的反应产生。

[0142] 该 α, ω -氨基官能化的预聚物优选是以下物质的反应产物

[0143] - 带有二异氰酸酯的二胺

[0144] - 带有二异氰酸酯的 NH 或 NH_2 封端的聚醚, 优选基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚,

[0145] - 带有二异氰酸酯的 NH_2 封端的聚酰胺,

[0146] - 带有二异氰酸酯的 NH_2 封端的脲,

[0147] 可购得的氨基封端的聚醚的实例是 ED 系列的 Jeffamine[®] (Huntsman Corp.)。

[0148] 如果不是季铵化的嵌段共聚物的情况,那么根据本发明的将硅氧烷 嵌段引入 ST^2 中优选通过以下来实现

[0149] - 含有伯氨基和 / 或仲氨基的 α , ω - 氨基烷基封端的硅氧烷

[0150] - α , ω - 羟基烷基封端的硅氧烷,

[0151] - α , ω - 聚醚封端的硅氧烷。

[0152] 制备进入 ST^2 中的 α , ω - 氨基烷基封端的硅氧烷, α , ω - 羟基烷基封端的硅氧烷, α , ω - 聚醚封端的硅氧烷在现有技术中有述 (Silicone, Chemieund Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, 85-90 和 120 页)。

[0153] 在另一实施方案中,将硅氧烷嵌段引入 ST^2 中通过 α , ω - 羟基官能化的或者 α , ω - NH_2 - 或 NH - 官能化的预聚物来实现。

[0154] 该含有硅氧烷的预聚物优选通过以下物质的反应来制得

[0155] - 带有二异氰酸酯的 α , ω - 氨基烷基封端的硅氧烷,

[0156] - 带有二异氰酸酯的 α , ω - 羟基烷基封端的硅氧烷,

[0157] - 带有二异氰酸酯的 α , ω - 聚醚封端的硅氧烷。

[0158] 此外,在本发明中,使用更高官能的基于烃或基于硅氧烷的物质来形成基团 ST^2 。这些材料含有多于两个的羟基官能或者伯氨基和 / 或仲氨基官能。

[0159] 更高官能的基于烃的物质的实例是甘油,季戊四醇,山梨醇,所述多元醇的乙氧基化物,三-(2-氨基乙基)-胺和 T-Jeffamin 系列 (Huntsman Corp.) 的 NH_2 封端的烷氧基化物。

[0160] 合适的含有 α , ω - 和 / 或梳状羟基取代基的更高官能度的基于硅氧烷的物质例如可以通过烯丙基醇,丁炔二醇和烯丙基醇或丁炔二醇的烷氧基化物加成到相应的 SiH - 硅氧烷上而获得。

[0161] 其它合适的含有 α , ω - 和 / 或梳状 NH_2 - 和 / 或 NH - 取代基的更高官能度的基于硅氧烷的物质例如含有氨基丙基单元和氨基乙基氨基丙基单元。合适的单元还可以通过用 NH_3 或伯胺使环氧结构打开而获得。

[0162] 必要的是,该更高官能的基于烃或基于硅氧烷的物质的官能度大于 / 等于 3。

[0163] 嵌段的 (blockiert) 预聚物与氨基或羟基官能的形成 ST^2 - 单元的前体的反应优选在室温至 $160^\circ C$, 优选至 $140^\circ C$ 范围内进行。反应时间为几分钟至几小时。

[0164] 在本发明中,用环状酮嵌段的预聚物 (其具有式 (8) 的含有 ST^1 的基团) 与氨基或羟基官能的形成 ST^2 的前体的反应任选为了进行反应而进行催化。合适的催化剂例如是二月桂酸二丁基锡,2- 乙基己酸锌和 2- 乙基己酸铋 (US 6827875)。

[0165] 反应时间,反应温度,催化剂的使用和达到的转化率特别取决于形成 ST^2 的前体的氨基和羟基类型。一般认为,伯氨基比仲氨基更易于反应。羟基的反应常常需要额外存在催化剂。

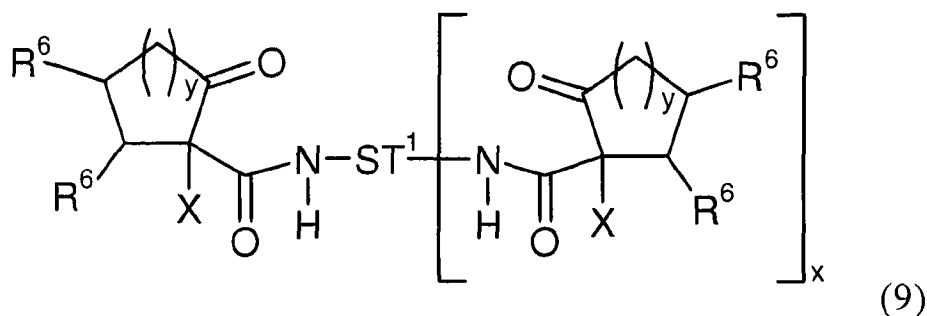
[0166] 在本发明中,总的反应次序或各分步骤在没有溶剂或者在溶剂存在下进行。优选的溶剂是典型的漆溶剂,如甲氧基丙基乙酸酯,丁基乙酸酯,甲苯。

[0167] 所述的整个反应次序的结果,由聚酰胺-或聚酰胺-聚酯得到在结构单元 ST^1 和 / 或 ST^2 的至少之一中具有硅氧烷单元的嵌段共聚物。

[0168] 本发明还涉及制备根据本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物的方法。

[0169] 按照第一种变型方案,下式的化合物

[0170]



[0171] 其中, x , y , X , R^6 和 ST^1 如上定义,

[0172] 与式 $H-Y-ST^2-Y-H$ 的化合物, 其中 Y 和 ST^2 如上定义, 前提是, 基团 ST^1 和 / 或 ST^2 中的至少之一包含聚硅氧烷基, 任选在溶剂中和任选在催化剂存在下进行反应。

[0173] 取决于所使用的基团 Y ($-O-$, $-S-$ 和 $-NR^2-$), 在开环情况下形成酯基, 硫代酸酯基和 / 或酰胺基。

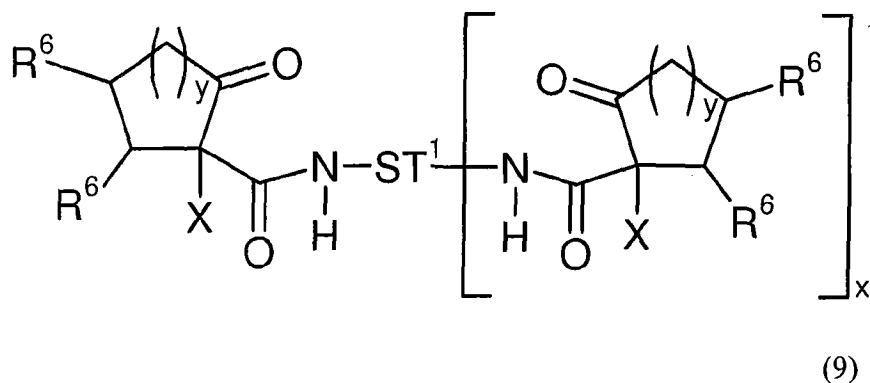
[0174] 使用其中 $x > 1$ 的化合物自然导致形成支链结构。根据本发明, 引入支链结构也可以通过使用以下类型的多官能的化合物

[0175] $H-Y-ST^2-(Y-H)_x$

[0176] 其中 $x > 1$ 。

[0177] 在本发明方法的第二种变型方案中, 下式的化合物

[0178]



[0179] 其中 x , y , X , R^6 , ST^1 如上定义,

[0180] 与下式的化合物

[0181] $HY^2-ST^3-NR^5_2$,

[0182] 其中 ST^3 , Y^2 和 R^5 如上定义,

[0183] 和下式的化合物进行反应,

[0184] $Q-ST^{4V}-Q$,

[0185] 其中

[0186] Q 是能使氨基进行烷基化的基团, ST^{4V} 与来自 Q 的在季铵化反应后得到的分子部分一起形成基团 ST^4 ,

[0187] 前提是, 基团 ST^1 , ST^3 和 / 或 ST^4 中的至少之一包含聚有机硅氧烷基团。

[0188] 使用下式的“非对称的”化合物

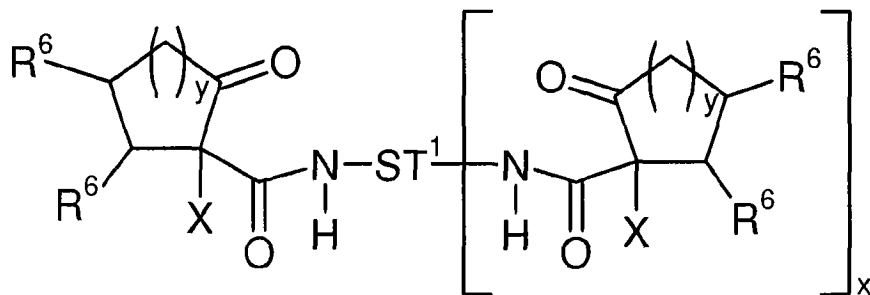
[0189] $\text{HY-ST}^3\text{-NR}^5_2$,

[0190] 在该变型方案中尤其用于通过基团 HY- 使环状酮开环, 而基团 -NR^5_2 优选进行烷基化。

[0191] 符合目的地, 在变型方案中 R^5 不是氢, 因为基团 -NR^5_2 否则还能使环状酮开环, 并且所得到的酰胺不再能够进行季铵化反应。

[0192] 但自然还可以从以下化合物

[0193]



[0194] 与过量的以下化合物进行反应,

[0195] $\text{HY}^2\text{-ST}^3\text{-NR}^5_2$,

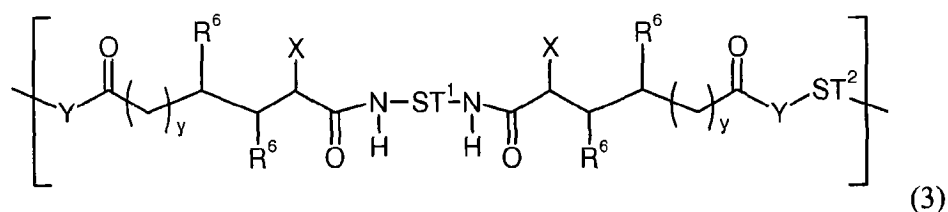
[0196] 其中 R^5 也可以是氢, 从而制得氨基封端的化合物, 其随后与以下化合物反应,

[0197] $\text{Q-ST}^{4V}\text{-Q}$,

[0198] 在此情况下, 由于端基 -NR^5_2 是伯氨基或仲氨基, 所以不是必须进行季铵化。

[0199] 不过, 优选在该变型方案中 R 不是氢, 尤其是烷基, 使得以此方式形成含有式 (3) 重复单元的化合物,

[0200]



[0201] 其中, 取代基如上定义, 其中 ST^2 在此形成下式的基团

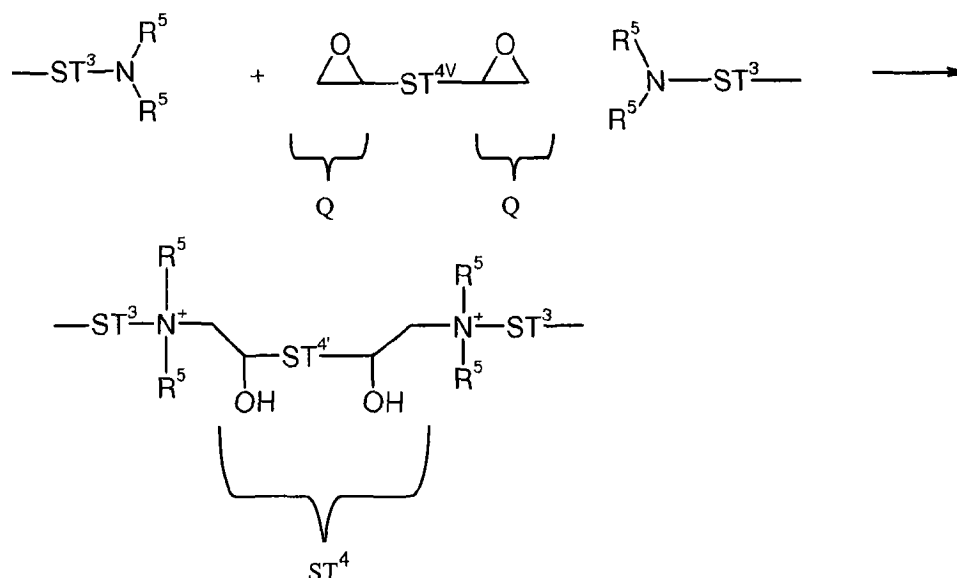
[0202] $\text{-ST}^3\text{-N}^+(\text{R}^5)_2\text{-ST}^4\text{-N}^+(\text{R}^5)_2\text{-ST}^3\text{-}$

[0203] 从而形成含有带有季铵基, 即离子性基团的式 (3) 重复单元的化合物, 所述基团赋予化合物例如合适的亲水性或者在表面上的粘合能力。

[0204] 能够使氨基季铵化或者烷基化的基团 Q 优选选自环氧基和卤代烷基。

[0205] 以下实例用于说明基团 ST^{4V} , 其中二环氧基化合物进行反应:

[0206]

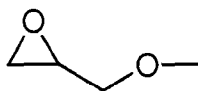


[0207] ST⁴ 也由 ST^{4ᵛ} 和由从环氧基得到的分子部分形成。

[0208] 类似地,可以使用二(卤代烷基)化合物作为季铵化的化合物 Q-ST^{4ᵛ}-Q。

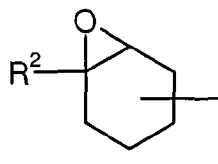
[0209] 能够使氨基烷基化的基团 Q 优选选自环氧基和卤代烷基。含有特别优选的环氧基的结构是缩水甘油基结构

[0210]



[0211] 和环氧基-环己基结构

[0212]



[0213] 含有优选的卤代烷基的基团尤其是氯丙基,氯甲基和氯烷基羰氧基。

[0214] 化合物 Q-ST^{4ᵛ}-Q 例如选自由基于烃的 α, ω-环氧基官能化的物质组成的组。基于烃的二环氧化物衍生物优选是

[0215] - 烃二环氧化物,例如乙烯基环己烯二环氧化物

[0216] - 环氧基封端的聚醚,优选基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚,例如 缩水甘油基封端的聚醚

[0217] - 环氧基封端的聚酯,和

[0218] - 环氧基封端的聚碳酸酯。

[0219] 此外,化合物 Q-ST^{4ᵛ}-Q 例如选自基于烃的卤素官能化的物质,优选氯离子,溴离子和二卤代烃。优选选自:

[0220] - 卤素封端的聚醚,优选基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚

[0221] - 烃二醇和聚醚,优选基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚的卤代羧酸酯,特别是烃二醇和聚醚的氯乙酸酯,氯丙酸酯和氯丁酸酯。

[0222] 以已知方式合成特别优选的氯代羧酸酯 (Organikum, Organisch-Chemisches

Grundpraktikum, 第 17 版, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, 第 402-408 页), 通过二醇成分与相应的卤代羧酸酐或卤代羧酰氯进行反应来合成。

[0223] 此外, 它们还可以由相应的前体 $\text{HY-ST}^2\text{-YH}$, 如 α, ω -羟基官能化的预聚物制得, 在优选的实施方案中, 再转化成相应的化合物 $\text{Q-ST}^{4\text{V}}\text{-Q}$, 如 α, ω -卤代羧酸酯, 特别是氯乙酸酯, 氯丙酸酯和氯丁酸酯。

[0224] 在本发明优选的实施方案中, 硅氧烷嵌段引入本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物中通过使用相应的含有聚硅氧烷基的化合物 $\text{Q-ST}^{4\text{V}}\text{-Q}$ 来实现,

[0225] 其优选选自

[0226] α, ω -环氧基封端的硅氧烷, 优选 α, ω -缩水甘油基和环氧基环己基封端的硅氧烷

[0227] α, ω -卤代烷基封端的硅氧烷, 优选氯丙基和氯丙烯基封端的硅氧烷

[0228] α, ω -卤代羧酸酯封端的硅氧烷, 优选氯乙酸、氯丙酸和氯丁酸的酯,

[0229] α, ω -卤代羧酸酯封端的聚醚硅氧烷, 优选氯乙酸, 氯丙酸和氯丁酸的酯。

[0230] 相应于 $\text{Q-ST}^{4\text{V}}\text{-Q}$ 的 α, ω -环氧基封端的硅氧烷和 α, ω -卤代烷基封端的硅氧烷的制备在现有技术中有述 (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, 85-90 和 120 页)。

[0231] α, ω -卤代羧酸酯封端的硅氧烷的制备可以类似于按照 W002/10256, 实施例 1 的做法进行。在此, SiH -硅氧烷与烯属或酰属不饱和醇的卤代羧酸酯反应。 α, ω -卤代羧酸酯封端的聚醚硅氧烷的制备可以类似于 W0 02/10257 实施例 1 那样进行。在此, SiH 硅氧烷与烯属或酰属不饱和聚醚的卤代羧酸酯反应。或者 α, ω -聚醚硅氧烷还可以与卤代羧酸, 其酐或酰氯反应 (US 56505290' Lenick)。

[0232] 选择更高官能的物质以引入 ST^3 可以通过支化 / 交联方面而对此有针对性地加以利用, 调节结构单元 $\text{ST}^1 : \text{ST}^4$ 的内比例。例如, 在假设本质上非反应性的中心 N -原子情况下, 使用 N, N -双-(3-二甲基氨基丙基)- N -异丙醇胺导致比例 $\text{ST}^1 : \text{ST}^4 = 1 : 2$ 。

[0233] 反之, 使用 N -(3-二甲基氨基丙基) N, N -二异丙醇胺导致比例 $\text{ST}^1 : \text{ST}^4 = 2 : 1$ 。

[0234] 含有嵌段的 ST^1 的预聚物与形成氨基或羟基官能的 ST^3 的前体的反应优选在室温至 160°C , 优选至 140°C 的范围内进行。反应时间为几分钟至几小时。反应时间, 反应温度, 催化剂的使用和所达到的转化率尤其取决于形成 ST^3 的前体上的氨基和羟基类型。一般认为, 伯氨基比仲氨基更易于反应。羟基的反应常常需要额外存在催化剂。

[0235] 在本发明中, 含有嵌段的 ST^1 的预聚物与形成氨基或羟基官能 ST^3 的前体的反应任选催化进行。合适的催化剂例如是二月桂酸二丁基锡, 2-乙基己酸锌和 2-乙基己酸铋 (US 6827875)。

[0236] 本发明还涉及根据本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物用于生产涂料, 表面改性试剂, 弹性体, 硬质体, 粘合剂, 金属和塑料表面的底漆, 聚合物添加剂, 清洗剂添加剂, 流变剂, 化妆品试剂, 纤维改性剂的用途。

[0237] 在毛发用化妆制剂中, 根据本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物在此尤其可以起到所谓的调节剂 (“调理剂”) 的作用, 即, 尤其是有利地影响毛发性质, 如柔软性, 光泽, 丰满性, 可梳理性等, 在此情况下, 它们尤其还可以与其它常见的调节剂组合使用, 例如聚- α -烯烃, 氟化的油类, 氟化的蜡, 氟化的橡胶, 带有至少 10 个碳原子的羧酸酯, 阳离子

聚合物,在所述制剂的介质中不溶或可溶的硅酮,矿物油,植物油和动物油和它们的混合物,例如在 WO 99/009939 中所述。

[0238] 本发明优选还涉及根据本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物用于制备涂料或硬表面,例如玻璃、陶瓷、瓷砖、混凝土和钢部件,如汽车车身和船(壁)体的表面改性剂的用途。

[0239] 此外,本发明优选还涉及根据本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物用于制备用以结合硅酮弹性体与别的基底,如钢、铝、玻璃、塑料,如环氧树脂,聚酰胺,聚苯硫,聚酯,如聚对苯二甲酸酯,的底漆的用途。

[0240] 在本发明另一优选的实施方案中,这涉及根据本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物用于制备热塑性塑料,如聚烯烃,聚酰胺,聚氨酯,聚(甲基)丙烯酸酯,聚碳酸酯用的改性剂的用途。

[0241] 在本发明另一优选的实施方案中,这涉及根据本发明的聚酰胺-聚硅氧烷-化合物用于制备低温-冲击韧性改性剂的用途。

[0242] 如上使用的术语“用于制备”,本文中还包括以下情况,根据本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物单独用于所提到的应用中。即,例如根据本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物本身可以直接作为低温-冲击韧性改性剂使用。但它们也可以事先合适地比如通过混合,混配,母料-制备而合适地提供。

[0243] 另外,聚二有机硅氧烷-氨基甲酸酯-共聚物优选可以用作粘合剂和密封剂中的组分,作为基础材料用于热塑性弹性体,例如电缆套,软管,密封,键盘垫,用于膜,如选择性透气的膜。本发明共聚物的另一用途是涂料,如防污涂料,抗粘涂料,织物相容的覆层,阻燃覆层和生物相容性材料。

[0244] 这可以作为涂敷剂用于化妆品,身体护理剂,漆添加剂,清洗剂中的助剂,消泡剂制剂和织物处理,用于改性树脂或者用于沥青改性。

[0245] 其它应用包括用于电子元件的包装材料,绝缘或屏蔽材料,在形成冷凝水的空腔中的密封材料,如飞机,飞机机架(Flugzeugzelle),船,汽车,前灯(内侧)的防雾涂层,用于住宅楼,交通工具或医疗器械的板,以及用于洗涤剂,净化剂或护理剂的添加剂,作为身体护理剂的添加剂,作为用于木材,纸张和纸板的涂敷材料,作为脱模剂,作为医疗应用中的生物相容性材料,如接触透镜,作为用于织物纤维或织物布的涂敷材料,作为用于天然物如革和皮的涂敷材料,作为用于膜的材料和作为用于光学活性体系例如用于光刻法,光学数据加密或光学数据传输的材料。

[0246] 本发明另一优选的实施方案中,这涉及本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的以下用途:用于制备粘度调节剂,抗静电剂,用于硅橡胶的混合物成分,其可以用过氧化物或通过氢化硅烷化(铂-催化)而交联成弹性体,并导致表面性质改性,导致气体、液体等的扩散改性,或者使硅酮弹性体的溶胀性能改性,用于制备在洗涤前、洗涤过程中和洗涤后用来处理织物纤维用的软化剂,制备用来改性天然和合成纤维,如毛发,棉纤维和合成纤维,如聚酯纤维和聚酰胺纤维以及混合织物的试剂,制备织物整理剂,以及制备含洗涤剂的制剂,如清洗剂,净化剂。

[0247] 本发明还涉及含有本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物的新清洗剂制剂,化妆品制剂,纤维处理制剂。

[0248] 因此,本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物例如在固态或液态的清洗剂制剂中的存

在比例为约 0.1 至 10 重量%，基于制剂的总量计，在化妆品制剂和纤维处理制剂，如织物护理剂中的存在比例为约 0.1 至 50 重量%，基于制剂的总量计。

[0249] 优选本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物可以用于处理和整理硬的表面，如玻璃，陶瓷，瓷砖，塑料表面，金属表面，漆表面，特别是船体和车身，更特别是在用于机械自动洗衣机的干燥剂制剂中，作为粘合剂或底漆，优选用于结合硅酮弹性体与其它基底，如钢，铝，玻璃，环氧树脂，聚酰胺的那些，作为改性剂，例如低温-冲击韧性改性剂和极性改性剂，用于基于烃的聚合物和基于硅酮的弹性体体系，它们建立在用过氧化物 (peroxidisch) 和 Pt 催化的交联基础上。

[0250] 它们还可以用于处理天然和合成纤维，例如棉，毛，基于聚酯和聚酰胺的合成纤维，特别是织物形式，在用于处理纤维的特别试剂中，尤其是在含有阴离子、非离子和阳离子表面活性剂的清洗剂制剂中，在此情况下，根据本发明的化合物可以直接加入清洗剂中，可以独立地在进行洗涤的过程中或者在洗涤过程之后计量加入，并且在获得可接受的亲水性同时赋予所处理的基底以柔软性，改善的弹性和减小的褶皱倾向。

[0251] 它们同样可以作为特别是基于阳离子表面活性剂的独立软化剂体系的组分，在洗涤纤维和织物后使用，用作熨烫助剂，和用于防止或避免织物褶皱的试剂。

[0252] 它们还可以用于纤维整理，特别是用于首次整理和处理例如棉，毛，基于聚酯和聚酰胺的合成纤维，特别是织物，纸张和木材形式。

[0253] 它们还可以如上所述有利地用于化妆品体系中以处理毛发和皮肤。

[0254] 本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物特别优选的应用领域优选还有水性的溶液，混合物，乳液和微乳液，尤其是作为化妆品制剂的基础。

[0255] 本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物可以作为纯物质，溶液，混合物，乳液或微乳液，以液体，膏状物或浆状物形式，作为原料用于制备不同粘度的合适的本发明化妆品制剂。

[0256] 用于制备本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的制剂的方法，例如用于处理基底，如硬的或软的基底，例如可以包括以下步骤：

[0257] a) 制备含有本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的溶液、混合物或乳液形式的预混物，和

[0258] b) 在使用预混物 a) 以及添加任选的其它表面活性剂、助剂和别的添加剂情况下制备其它混合物，或者

[0259] c) 组合步骤 a) 和 b)，其中，用搅拌器，溶解器，捏合机，泵，混合螺杆，混合喷嘴，低压和高压乳化设备使所述组分进行混合。该方法用技术 (Ullmann's Enzyklopädie) 上已知的机械和设备，例如如上所述的合适的容器、设备或混合装置中任何形式的搅拌器来实施。

[0260] 可以直接混合所有组分。不过优选制备预混物，因为这导致更快速和更好地分布，并且有时是不可避免的，因为否则不同的物质组不能以合适方式或者只能高成本地相互混合或乳化或分散。合适预混物或中间混合物优选可以是溶液、浆状物、膏状物形式的混合物或者乳液或分散体的其他形式。特别优选制备和使用在化妆品制剂中 10 至 200nm 平均颗粒直径的微乳液。

[0261] 含有本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的制剂例如可以以诸如用于毛发处理的不

同剂型制得。含有本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的组合物优选作为处理含角蛋白的基底如人和动物毛发或皮肤的化妆品制剂使用,作为醇性或多元醇性溶液或作为乳液使用。取决于所使用的原料,助剂以及制备时的混合方法,得到澄清、混浊和白色的制剂。

[0262] 为了制备含有本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的溶液和混合物,合适的优选是醇和多醇溶剂及其与水,油类物质和常见的硅酮(尤其是聚二甲基硅氧烷)的混合物以及溶剂和/或油类物质和/或硅酮的二元和三元混合物。在此,特别优选的溶剂是乙醇,异丙醇,乙二醇和乙二醇醚,聚乙二醇及其醚,丙二醇和丙二醇醚,聚丙二醇及其醚和甘油和它们的混合物。特别优选的油类物质是矿物油产品以及植物、动物和合成来源的油类和它们的混合物。特别优选不同于本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的硅酮,如环状和线型的聚二甲基硅氧烷及其混合物,例如(根据 INCI)环聚二甲基硅氧烷(Cyclomethicone),环四聚二甲基硅氧烷(Cyclotetrasiloxane),环戊硅氧烷(Cyclopentasiloxane),环己硅氧烷(Cyclohexasiloxane),在 25℃ 下粘度范围 0.65 至 60000000mPa.s 的二甲基硅酮,和 25℃ 下粘度范围 10 至 600000000mPa.s 的聚二甲基硅氧烷醇。

[0263] 含有本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的优选的溶液和混合物具有下面组成,以重量%计,基于组合物的总重量:

[0264] 溶液或混合物:

[0265] 0.1-99.9%本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物

[0266] 0.1-99.9%溶剂和/或油和/或硅酮,和/或水

[0267] 本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的乳液的组合物:

[0268] 为了制备乳液,一般使用水和非离子,阳离子和两性表面活性剂以及表面活性剂混合物。此外,乳液可以含有助剂,例如无机和有机酸,碱和缓冲液,盐,增稠剂,乳液稳定剂如‘黄原胶’,防腐剂,泡沫稳定剂,消泡剂和溶剂,如醇(乙醇,异丙醇,乙二醇,聚乙二醇,丙二醇,聚丙二醇,乙二醇醚和甘油和它们的混合物)。

[0269] 在乳液中使用的本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物在制备乳液时本身也可以用作乳化剂。

[0270] 优选的乳液,其优选可以用于制备化妆品制剂,例如由以下组分组成,以重量%计,基于组合物的总量计:

[0271] 10-50%本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物,

[0272] 1-35%表面活性剂,

[0273] 0-10%助剂,

[0274] 0-20%溶剂,

[0275] 通过水补足到 100%。

[0276] 用于化妆品制剂的微乳液,织物整理和其它纤维状基底或涂敷硬表面:

[0277] 特别优选制备具有高活性物含量的本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的微乳液,因为其除了可以制备澄清的化妆品制剂外还额外具有处理技术上易于加入(“冷加工(Cold Process)”)水性制剂中的优点。在制备微乳液时,本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物能够以如上所述的溶液和混合物形式使用。本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物在乳液中更优选的活性物含量介于 5 和 60 重量%之间,特别优选为 10-50 重量%,基于组合物的总量计。

[0278] 更特别优选的微乳液由本发明不过并不限制的以下组分组成,以重量%计,基于

微乳液的总量计：

[0279] 20-80%本发明的聚酰胺-聚硅氧烷化合物

[0280] 0-35%表面活性剂

[0281] 0-10%助剂

[0282] 0-20%溶剂

[0283] 通过水补足到 100%。

[0284] 本发明另一主题是用本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物制得的溶液，混合物或乳液在化妆品制剂中的用途。

[0285] 该化妆品制剂在使用事先制得的溶液或乳液情况下制得，但其也可以直接由各组分产生。

[0286] 化妆品制剂：

[0287] 化妆品制剂例如包含：

[0288] 所谓的“冲洗型 (Rinse-off)”产品，如“2合1”香波，“沐浴液 (Body Wash)”和洗发液，用来在净化过程中和之后或者在染色后处理毛发或者在漂白，卷发或去皱之前处理毛发，以及所谓的“留着型 (Leave-in)”产品，如毛发护理，护理膏，理发膏，发胶，毛发生型产品，固发剂，发蜡，泵式喷雾剂，吹卷剂 (**Fönwellmittel**)和吹干定型剂 (**Fönfestiger**)。此外，所述制剂同样包含毛发染色剂，它们根据所达到的染色结果的耐洗性可分为3类-永久性，半永久性和暂时毛发染色剂。术语“毛发”在本文中包括所有含角蛋白的纤维，但尤其是人的毛发。所述毛发染色剂例如除了本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物外还含有常见的硅酮，表面活性剂，助剂和染色剂。这些内含物每种都或者可以单独使用或者与其它内含物组合使用，并且在制剂中支持额外的功能，它们用以增加体积，可梳理性和光泽以及减少从染色的含角蛋白的基底如人和动物的毛发洗掉颜色，并含有至少一种聚酰胺聚硅氧烷化合物。

[0289] 在化妆品制剂上下文中提到的缩写在INCI (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association Washington DC) 中有解释。

[0290] 除了本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物外，本文中所指的硅酮例如包括：

[0291] 25°C，粘度 0.65-200000000mPa.s 的环状，线型和支链的聚二甲基硅氧烷以及它们的混合物，例如八有机环四硅氧烷，八甲基环四硅氧烷，十有机环戊硅氧烷，十二有机环己硅氧烷，在此，有机基优选表示甲基，如 GE Bayer Silicones 的 SF 1173, SF 1202, SF 1217, SF 1204 和 SF 1258，二甲基硅酮，如 Baysilone M 油类 (M3 至 M 2000000)，GE Bayer Silicones 的 SE 30, SF 1214, SF 1236, SF 1276 和 CF 1251，和二甲基硅酮醇，如 GE Bayer Silicones/Momentive Performance Materials 的 Baysilone 和 Dow Corning 的 DC 1501 和 DC 1503 以及 SiOH 封端的高分子的聚二甲基硅氧烷。

[0292] 与本发明的聚酰胺-聚有机硅氧烷化合物的乳液组合使用以上描述的非离子，阴离子和阳离子乳液形式的聚二甲基硅氧烷，如 GE Bayer Silicones/Momentive Performance Material 的 SM 2169, SM 2785, SM555, SM 2167 和 SM 2112 和 / 或使用以上描述的聚二甲基硅氧烷与本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的混合物和溶液在本文中特别优选，因为由该组合可以产生毛发护理产品的特别性质，如对于目前已知的氨基官能的硅酮在文献中已经广泛描述的 (WO 99/44565, WO 99/44567, WO99/49836, WO 99/53889, WO

97/12594, US 6,028,031, EP 0811371, WO 98/18443, WO 98/43599 和 US 2002-0182161)。

[0293] 同样合适的是固态硅酮, 所谓的 MQ- 树脂, 例如 GE Bayer Silicones/Momentive Performance Materials 的 SR 1000 和其在溶剂如以上提到的硅酮和脂族溶剂如异十二烷中的溶液。

[0294] 同样合适的是有机官能的硅酮, 如烷基-, 芳基-, 芳烷基-, 苯基-, 氟烷基-, 和聚醚-改性的硅酮, 如 GE Bayer Silicones/Momentive Performance Materials 的类型 SF 1632, SF 1642, SF 1555, Baysilone CF1301, Baysilone PK 20, FF 157, SF 1188A, SF 1288 和 SF 1388。

[0295] 表面活性剂:

[0296] 表面活性剂作为化妆品制剂内含物在以下中有述:A. Domsch :Diekosmetischen **Präparate**, Verlag für Chem. Industrie, 第4版, 1992, Kosmetikjahrbuch 1995, Verlag für chemische Industrie, 1995, 和 H. Stache, Tensidtaschenbuch, 第2版, Carl Hanser Verlag, 1981。

[0297] 阴离子表面活性剂:

[0298] 示例性但非限定地, 以下阴离子表面活性剂适合作为所述制剂的组分:

[0299] 烷基硫酸盐, 烷基醚硫酸盐, 烷芳基硫酸盐, 烯烃磺酸盐, 烷基酰胺醚硫酸盐, 酰基羟乙磺酸盐, 酰基谷氨酸盐, 烷基醚羧酸盐, 甲基氨基乙磺酸盐和氨基乙磺酸盐, 肌氨酸, 磺基琥珀酸盐, 蛋白-脂肪酸缩合物, 烷基磷酸盐和烷基醚磷酸盐。在此可以使用游离酸以及它们的碱金属盐, 镁盐, 铵盐和单、二和三乙醇胺盐。

[0300] 所述烷基和酰基典型地含有 8-18 个 C 原子, 并且可以是不饱和的。所述烷基醚硫酸盐, 烷基酰胺醚硫酸盐, 烷基醚羧酸盐和烷基醚磷酸盐可以含有 1-10 个环氧乙烷单元或环氧丙烷单元或者环氧乙烷单元和环氧丙烷单元的组合。

[0301] 两性表面活性剂:

[0302] 示例性但非限定地, 以下的两性表面活性剂适合作为所述制剂的组分:

[0303] 烷基甜菜碱, 烷基酰氨基甜菜碱, 磺基甜菜碱, 乙酸盐/酯和二乙酸盐/酯, 咪唑啉, 丙酸盐/酯和烷基氨基氧化物。

[0304] 在此, 所述烷基和酰基含有 8-19 个 C 原子。

[0305] 非离子表面活性剂:

[0306] 示例性但非限定地, 以下非离子表面活性剂适合作为所述制剂的组分:

[0307] 烷基乙氧基化物, 芳基乙氧基化物, 乙氧基化的酯, 聚乙二醇酰胺, 多乙氧基醚, 甘油脂肪酸-乙氧基化物, 烷基酚聚乙二醇醚和糖表面活性剂, 例如烷基糖苷。

[0308] 阳离子表面活性剂:

[0309] 阳离子表面活性剂分为纯阳离子表面活性剂和阳离子聚合物。

[0310] 纯阳离子表面活性剂:

[0311] 示例性但非限定地, 以下非离子表面活性剂适合作为所述制剂的组分:

[0312] 单烷基季铵化合物, 二烷基季铵化合物, 三烷基季铵化合物, 四烷基季铵化合物, 苺基铵盐, 吡啶盐, 醇铵盐, 咪唑啉盐, 噁唑啉盐, 噻唑啉盐, 氨基氧化物的盐, 磺酸盐, 其中术语“季铵化合物”意味着存在至少一个季铵基。

[0313] 阳离子聚合物:

[0314] 尤其是对于“2合1”香波,除了纯阳离子表面活性剂外,还使用阳离子改性的聚合物。US 5,977,038 和 WO 01-41720A1 提供了这些聚合物的概述。本文中优选阳离子聚丙烯酰胺,阳离子蛋白衍生物,羟基烷基纤维素醚和阳离子瓜耳衍生物。特别优选 CTFA 名称为瓜耳羟基丙基三甲基氯化铵的阳离子瓜耳衍生物。该类型以商品名 Cosmedia Guar C261 (Henkel), Diagum P 5070 (Diamalt), Rhodia 的 Jaguar C 型和 JaguarEXCEL 得到。

[0315] 助剂:

[0316] 助剂作为尤其是化妆品制剂的内含物描述在:A.Domsch, Diekosmetischen **Präparate**, Verlag für Chem.Industrie, 第4版,1992;和:Kosmetikjahrbuch 1995, Verlag für Chemische Industrie,1995 中。

[0317] 示例性但非限定地,以下助剂适合作为所述制剂的组分:

[0318] 无机和有机酸,碱和缓冲液,盐,醇,如乙醇,异丙醇,乙二醇,聚乙二醇,丙二醇,聚丙二醇,乙二醇醚和甘油,增稠剂,乳液的稳定剂,如黄原胶,回脂剂,防腐剂,泡沫稳定剂,消泡剂,珠光剂和混浊剂,例如乙二醇二硬脂酸酯和二氧化钛,胶原水解物,角蛋白水解物,丝水解物,去屑活性物质如活肤锌 (Zinkpyrithion),水杨酸,二硫化硒,硫和焦油制剂,聚合物乳化剂,维生素,染料,UV 过滤剂,膨润土,香油,香料,造型聚合物 (Styling Polymer), 补水剂,植物提取物和其它天然或人造原料。

[0319] 已知,通过将油溶性和水溶性 UV 过滤剂或 UV 过滤剂的组合添加到护理和处理含角蛋白的基底如人和动物毛发用的化妆品制剂中,可以决定性减少或者甚至完全防止形成色素,并从而使因紫外辐照而带色的含角蛋白的基底退色和变白。

[0320] 毛发染色剂的内含物:

[0321] 毛发染色剂的染料和其它内含物描述在:A.Domsch, Diekosmetischen **Präparate**, Verlag für chem..Industrie,第4版,1992。染料描述在:Verordnung über Kosmetische Mittel (Kosmetik Verordnung), Bundesgesetzblatt 1997,第I部分第2412页,§3 和附录3 和在 European Community (EC) Directive, 76/68/EEC, 附录 IV。

[0322] 以下的毛发染色剂分为永久性,半永久性和暂时毛发染色剂。

[0323] 永久性毛发染色剂:

[0324] 耐久性染色,即使通过多次洗发(多于10次)也不能将其洗掉,通过在过氧化氢的氧化条件下染料前体之间的化学反应形成。在此,相应成分的混合物决定了可达到的颜色结果。

[0325] 所述前体分为氧化碱(显色剂)和耦合成分(改性剂)。

[0326] 氧化碱:

[0327] 示例性但非限定地,以下氧化碱适合作为所述制剂的组分:

[0328] 间-和对-苯二胺(二氨基苯),其N-取代的衍生物和盐,邻-苯二胺N-取代的衍生物,邻-,间-和对-甲苯二胺(甲基-二氨基苯),其N-取代的衍生物和盐,对-氨基二苯基胺,-盐酸盐和-硫酸盐,邻-,间-和对-氨基酚和-盐酸盐,2,4-二氨基异硫酸盐(2,4-Diaminoisosulfat)(4-甲氧基-间-苯二胺硫酸盐),邻-氯-对-苯二胺硫酸盐,苦氨酸盐(2,4-二硝基-6-氨基酚)和2,4-二硝基-1-萘酚-磺酸以及它们的钠盐。

[0329] 耦合成分:

[0330] 示例性但非限定地,以下耦合成分适合作为所述制剂的组分:

[0331] 氢醌 (1,4-二羟基苯), 间苯二酚 (1,3-二羟基苯), 焦儿茶酚 (1,2-二羟基苯), α -萘酚 (1-羟基萘), 连苯三酚 (1,2,3-三羟基苯) 和 2,6-二氨基吡啶。

[0332] 通常用表面活性剂将氧化碱和耦合成分加入水包油乳液中, 不过也已知简单的溶液或香波作为制剂。此外, 所述制剂还含有抗氧化剂, 如亚硫酸钠, 连二亚硫酸钠, 抗坏血酸或巯基乙酸用来稳定前体, 并且用碱性物质如氨调节到 pH 值介于 8 和 12 (优选 9-11) 之间。此外, 添加表面活性剂作为润湿剂, 重金属的络合剂, 遮盖氨味的香料, 改善毛发感觉和保护毛发的调节素和溶剂如乙醇, 乙二醇, 甘油或苄基醇。

[0333] 一般而言, 作为 2 成分体系提供的永久性毛发染色剂由以上所述的染色溶液, 染色膏或染色香波和由显色剂溶液组成。显色剂溶液在此含有 6-12% 过氧化氢, 并且任选还可以混有含有所述染色成分的制剂的组分。不过, 此处的过氧化物溶液必须被仔细地稳定化。

[0334] 半永久性毛发染色剂:

[0335] 还开发了半永久性染色, 用于让该染色维持用香波洗涤 6-10 次。本文中所谓直接 (direktziehend) 染料, 它们主要属于硝基-, 偶氮-和蒽醌染料。这些染料不太足够渗入毛发中。通常使用的制剂是溶液, 膏状物, 香波或者气溶胶泡沫。该组合物可与作为永久性毛发染色的含有染色成分的制剂比较。

[0336] 暂时毛发染色剂:

[0337] 暂时染色, 也称为轻染, 与半永久性毛发染色剂的区别在于含有更大的染料分子, 该染料分子不能侵入毛发中。开发了它们, 使染色经 1-6 次洗涤仍得以保持。在此通常使用偶氮和碱性染料以及, 吡嗪和噻嗪衍生物。对于制剂的该组成, 所述的半永久性和永久性毛发染色试剂是适合的。毛发染色剂的染料和其它内含物描述于: A. Domsch, Diekosmetischen **Präparate**, Verlag für Chem. Industrie, 第 4 版, 1992。染料描述于: Verordnung über Kosmetische Mittel (Kosmetik Verordnung), Bundesgesetzblatt 1997, 第 I 部分, 第 2412 页, § 3 和附录 3 和在 European Community (EC) Directive, 76/68/EEC, 附录 IV。

[0338] 发现含有本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的混合物在化妆品制剂中特别有利的应用是以下的, 但本发明并不限于此的配方, 其中每种功能性活性物质可以以单一化合物或以该类的多种化合物的混合物出现。

[0339] 一种典型的根据本发明的, 但本发明并不限于此的用于护理和调节毛发的香波制剂由以下组分组成, 以重量%计, 分别基于整个制剂计:

[0340] 0.01-10% 本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物

[0341] 2-15% 阴离子表面活性剂

[0342] 0-10% 两性表面活性剂

[0343] 0-15% 非离子表面活性剂

[0344] 0-10% 阳离子表面活性剂

[0345] 0-10% 硅酮调节剂 (佐剂)

[0346] 0-10% 助剂

[0347] 通过水补足到 100%。

[0348] 一种特别的, 但本发明并不限于此的香波制剂由以下组分组成, 以重量%计:

- [0349] 0.1-12%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物
- [0350] 1-35%月桂基或月桂醇聚氧乙烯醚硫酸钠或铵盐(20-30%)
- [0351] 1-6%椰油酰氨基丙基甜菜碱(25-35%)
- [0352] 0-3%瓜耳羟基丙基三甲基氯化铵
- [0353] 0-5%聚季铵盐-10(Polyquaternium-10)
- [0354] 0-12%硅酮调节剂(佐剂)
- [0355] 0.01-1% EDTA 二钠盐
- [0356] 0.01-1%苯氧基乙炔醇(和)对羟基苯甲酸甲酯(和)对羟基苯甲酸丁酯(和)对羟基苯甲酸乙酯(和)对羟基苯甲酸丙酯
- [0357] 0-1%香料(香味剂)
- [0358] 0-1%染料
- [0359] 0-1%柠檬酸
- [0360] 0-2%氯化钠
- [0361] 通过水补足到100%。
- [0362] 一种典型的根据本发明的,但本发明并不限于此的用于护理和调节毛发的洗发液由以下组分组成,以重量%计:
- [0363] 0.1-15%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物
- [0364] 0-10%两性表面活性剂
- [0365] 0.1-15%非离子表面活性剂
- [0366] 0-10%阳离子表面活性剂
- [0367] 0-15%硅酮调节剂(佐剂)
- [0368] 0-20%助剂
- [0369] 通过水补足到100%。
- [0370] 一种具体的,但本发明并不限于此的洗发液组合物由以下组分组成,以重量%计:
- [0371] 0.5-15%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物(作为在水中含有非离子乳化剂的43.5%乳液)
- [0372] 0-15%硅酮调节剂(佐剂)
- [0373] 0-10%十六烷基三甲基氯化铵(25-35%)
- [0374] 0-3%瓜耳羟基丙基三甲基氯化铵
- [0375] 1-10%鲸蜡硬脂醇
- [0376] 0-10%甘油
- [0377] 0.01-1%苯氧基乙炔醇(和)对羟基苯甲酸甲酯(和)对羟基苯甲酸丁酯(和)对羟基苯甲酸乙酯(和)对羟基苯甲酸丙酯
- [0378] 0-1%香料(香味剂)
- [0379] 0-1%染料
- [0380] 0-1%柠檬酸
- [0381] 通过水补足到100%。
- [0382] 一种典型的根据本发明的,但本发明并不限于此的用于护理和调节毛发的毛发护

理处理由以下组分组成,以重量%计:

[0383] 0.4-20%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物

[0384] 0-15%非离子表面活性剂

[0385] 0-10%阳离子表面活性剂

[0386] 0-20%硅酮调节剂(佐剂)

[0387] 0-20%助剂

[0388] 通过水补足到100%。

[0389] 一种特别的,但本发明并不限于此的毛发护理处理由以下组分组成,以重量%计:

[0390] 1-20%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物(作为在水中含有非离子乳化剂的43.5%乳液)

[0391] 0.5-10%硬脂醇(和)硬脂醇聚氧乙烯醚-7(Steareth-7)(和)硬脂醇聚氧乙烯醚-10(Steareth-10)

[0392] 0-20%硅酮调节剂(佐剂)

[0393] 0-10%十六烷基三甲基氯化铵(25-35%)

[0394] 0-3%瓜耳羟基丙基三甲基氯化铵

[0395] 0-5%二甲基硅酮

[0396] 0-5%石蜡油

[0397] 1-10%硬脂醇

[0398] 0-10%甘油

[0399] 0.01-1%苯氧基乙炔醇(和)对羟基苯甲酸甲酯(和)对羟基苯甲酸丁酯(和)对羟基苯甲酸乙酯(和)对羟基苯甲酸丙酯

[0400] 0-1%香料(香味剂)

[0401] 0-1%染料

[0402] 0-1%柠檬酸

[0403] 0-2%氯化钠

[0404] 通过水补足到100%。

[0405] 一种更特别的,但本发明并不限于此的毛发护理处理由以下组分组成,以重量%计:

[0406] 2-5%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物(作为在水中含有非离子乳化剂的43.5%乳液)

[0407] 0-5%硅酮调节剂(佐剂)

[0408] 0-2%十六烷基三甲基氯化铵(25-35%)

[0409] 0.5-5%甘油

[0410] 0.25-2.5%丙二醇

[0411] 0.05-0.2%香料

[0412] 0.1-0.5%多乙氧基醚(Polysorbat)20

[0413] 通过水补足到100%。

[0414] 一种典型的根据本发明的,但本发明并不限于此的含有染料的用于暂时,半永久

性或永久性毛发染色、护理和调节毛发的制剂由以下组分组成,以重量%计:

- [0415] 0.1-10%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物
- [0416] 1-10%毛发染料前体或染料,视希望的毛发颜色而定
- [0417] 0-15%阴离子表面活性剂
- [0418] 0-10%两性表面活性剂
- [0419] 0-10%非离子表面活性剂
- [0420] 0-10%阳离子表面活性剂
- [0421] 0-1%亚硫酸钠
- [0422] 0-5%缓冲液
- [0423] 0-10%硅酮调节剂(佐剂)
- [0424] 0-10%助剂
- [0425] 补足到 100%水。

[0426] 一种特别的根据本发明的,但本发明并不限于此的用于永久性毛发染色的染色膏由以下组分组成,以重量%计:

- [0427] 0.1-10%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物(作为在水中含有非离子乳化剂的 20%乳液)
- [0428] 1-5%毛发染色前体或染料,视希望的毛发颜色而定
- [0429] 2-15%阴离子表面活性剂
- [0430] 0-10%两性表面活性剂
- [0431] 0-10%非离子表面活性剂
- [0432] 0-10%阳离子表面活性剂
- [0433] 0.1-1%亚硫酸钠
- [0434] 0.1-5%缓冲液,用于 $\text{pH} = 8-12$
- [0435] 0-10%硅酮调节剂(佐剂)
- [0436] 0-10%助剂
- [0437] 补充到 100%水。

[0438] 一种特别的根据本发明的,但本发明并不限于此的用于永久性毛发染色的染色溶液由以下组分组成,以重量%计:

- [0439] 0.1-10%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物(作为在水中含有非离子乳化剂的 20%乳液)
- [0440] 1-5%毛发染色前体或染料,视希望的毛发颜色而定
- [0441] 0.1-1%亚硫酸钠
- [0442] 5-15%丙二醇
- [0443] 5-15%氨(28%)
- [0444] 10-30%油酸
- [0445] 5-15%异丙醇
- [0446] 10-30%醇酰胺
- [0447] 0-10%硅酮调节剂(佐剂)
- [0448] 补充到 100%水。

[0449] 一种典型的根据本发明的,但本发明并不限于此的用于永久性毛发染色的显色剂制剂由以下组分组成,以重量%计:

[0450] 0.1-10%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物

[0451] 10-30%过氧化氢(30%)

[0452] 0-15%阴离子表面活性剂

[0453] 0-10%两性表面活性剂

[0454] 0-10%非离子表面活性剂

[0455] 0-10%阳离子表面活性剂

[0456] 0-5%缓冲液或酸,用于 $\text{pH} = 2-6$

[0457] 0-10%硅酮调节剂(佐剂)

[0458] 0-10%助剂

[0459] 补充到 100%水。

[0460] 一种特别的根据本发明的,但本发明并不限于此的用于永久性毛发染色的显色剂膏由以下组分组成,以重量%计:

[0461] 0.1-5%本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物(作为在水中含有非离子乳化剂的 20%乳液)

[0462] 10-30%过氧化氢(30%)

[0463] 0-5%硅酮调节剂(佐剂)

[0464] 1-10%鲸蜡硬脂醇

[0465] 0.5-5%十三烷醇聚醚-2 羧酰胺 MEA (Trideceth-2CarboxamidMEA)

[0466] 0.5-5%鲸蜡硬脂醇聚氧乙烯醚-30 (Ceteareth-30)

[0467] 0.5-5%甘油

[0468] 0.05-2%喷替酸五钠 (Pentasodium Pentetate) (二乙三胺五乙酸五钠)

[0469] 0.05-2%锡酸钠

[0470] 0.05-2%焦磷酸四钠

[0471] 补充到 100%水。

[0472] 由此可知,根据本发明的溶液或混合物优选适合于制备化妆品制剂,如用于处理,调节,净化和/或护理染色的或要染色的基底。

[0473] 也就是说,含有至少一种本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的制剂尤其可以用于净化,护理和调节纤维类或平面的基底,此时使其染色,并且其色觉印象会大体保持。

[0474] 含有至少一种本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的制剂还可以用于净化,护理以及处理和调节含角蛋白的基底,因为它们作为用于毛的净化剂,适合于洗涤和/或增加体积和/或可梳理性和/或光泽和/或适合于减少含角蛋白的基底如人和动物的毛发的洗掉颜色以及从染色的或同时要染色的含角蛋白的基底如人和动物的毛发洗掉颜色。

[0475] 此外,含有至少一种本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物的制剂尤其用于净化,护理和在染发过程之前、过程中和/或之后处理,净化和护理含角蛋白的纤维或毛发,因为为此配制的染发剂同时改善柔软性和/或减少湿和干梳理力和/或增加光泽和/或增加毛发体积和/或减少轻染和染色的毛发的洗掉染料和从轻染和染色的毛发洗掉染料。

[0476] 织物柔顺剂制剂

[0477] 考虑到剂型,一方面,本发明聚酰胺-聚硅氧烷化合物可以加入到不透明的织物柔顺剂分散体或织物柔顺剂乳液或者透明的微乳液或溶液中。

[0478] 用于这种不透明或透明的制剂的典型的其它成分是:

[0479] -季铵化合物,优选含有链烷酸酯单元的季铵化合物作为软化剂,

[0480] -有机溶剂,优选一元和多元醇,如乙醇,2-丙醇,乙二醇,1,2-丙二醇,己二醇,二丙甘醇,二醇和低聚二醇的酯和醚,如二丙甘醇单丁醚,三亚丙基单甲基醚,二乙二醇二乙酸酯,用于改善制剂的溶解性和透光度,

[0481] -二醇和更长链烃的更高级醇,例如2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二醇,用于提高软化剂成分的溶解性,

[0482] -不产生离子的表面活性剂,优选支化或未支化的C8至C40醇的烷氧基化物和环氧烷的脂肪酸酯,用于使乳液稳定化或制备微乳液

[0483] -香料

[0484] -粘度调节剂

[0485] -染料

[0486] -防腐剂。

[0487] 所提到的额外的功能成分和优选的代表物例如由US 6376455得知。

[0488] 另一方面,本发明聚硅氧烷-聚酰胺化合物在洗涤更新体系的语境中可以施加在固态载体上,然后其在洗涤干燥机中与要更新的和/或要软化的织物接触。承载的洗涤更新体系和其功能成分例如由US 4824582, US 4808086, US 4756850, US 4749596, US 3686025得知。

[0489] 这种承载的洗涤更新体系的典型成分是:

[0490] -脂肪胺或其与阴离子表面活性剂的络合物作为调节剂

[0491] -季铵化合物,优选含有链烷酸酯单元的季铵化合物作为软化剂

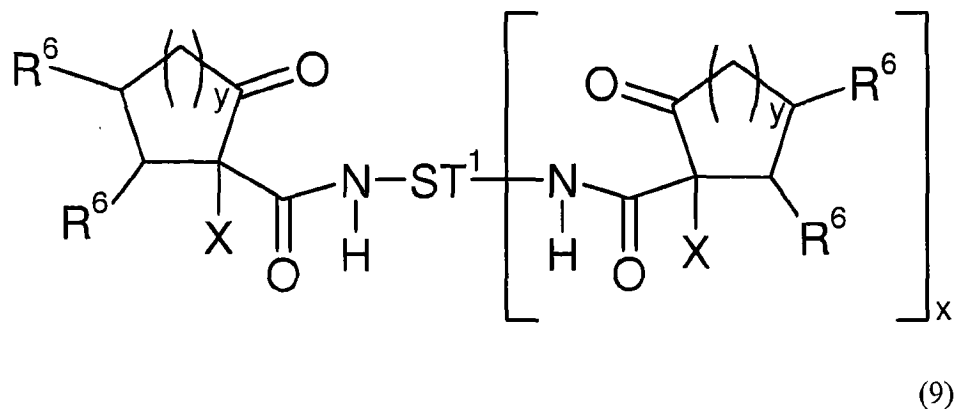
[0492] -不产生离子的软化剂,例如基于脱水山梨糖醇酯,脂肪醇烷氧基化物

[0493] -"去垢剂",例如基于纤维素醚,瓜耳胶,对苯二甲酸嵌段共聚物。

[0494] 所述载体材料是泡沫状或多孔性叶状材料,其容量足以吸收洗涤更新制剂。可以使用"纺织"材料和"无纺"材料。所述材料是指基于天然或合成聚合物(高分子)的材料,如毛,棉,丝,亚麻,纤维素酯,聚乙烯基化合物,聚烯烃,聚酰胺,聚氨酯,聚酯。

[0495] 本发明还涉及反应性组合物,其含有至少一种式(9)的化合物

[0496]



[0497] 以及至少一种下式的化合物

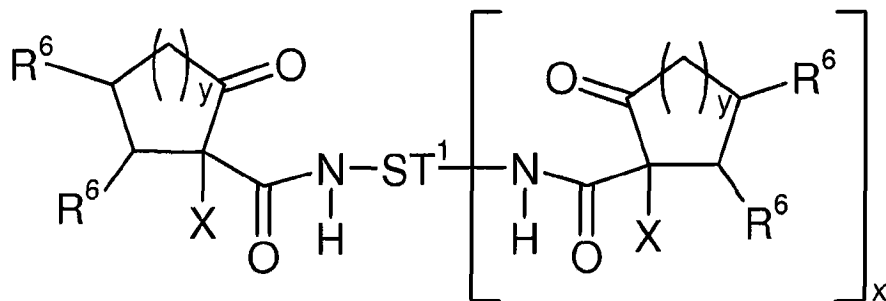
[0498] $H-Y-ST^2-Y-H$,

[0499] 其中 $x, y, X, Y, R^6, ST^1, ST^2$ 如上定义,

[0500] 前提是,基团 ST^1 和 / 或 ST^2 的至少之一包含聚硅氧烷基团。

[0501] 此外本发明还涉及反应性组合物,其含有至少一个式 (9) 的化合物

[0502]



[0503] 其中 x, y, X, R^6, ST^1 如上定义,至少一个下式的化合物

[0504] $HY-ST^3-NR^5_2$,

[0505] 其中 Y, ST^3 和 R^5 如上定义,和

[0506] 至少一个下式的化合物

[0507] $Q-ST^{4V}-Q$,

[0508] 其中 Q 是能够使氨基进行烷基化的基团,并且 ST^{4V} 与来自 Q 的在季铵化反应后得到的分子部分一起形成基团 ST^4 ,

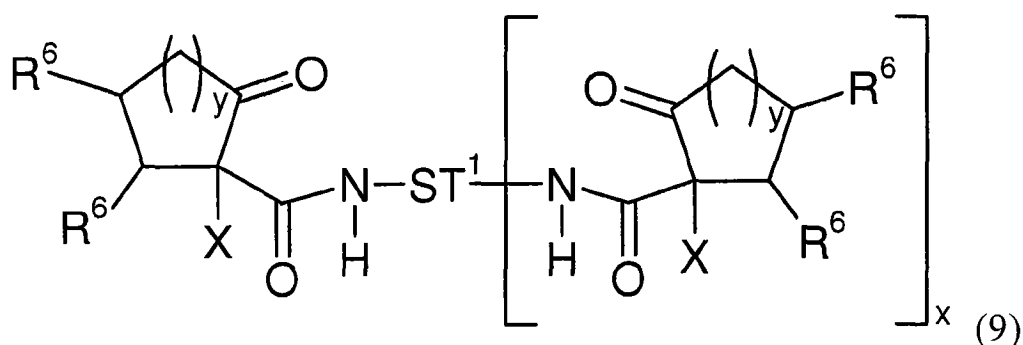
[0509] 前提是,基团 ST^1, ST^3 和 / 或 ST^4 的至少之一包含聚有机硅氧烷基团。

[0510] 所述的反应性组合物可以用于使固化的组合物尤其是通过加热和 / 或添加催化剂而固化。所述反应性组合物在此尤其可以用作 1K-(成分)-组合物或者次优选用作 2K-(成分)-组合物。

[0511] 通过使本发明的反应性组合物固化,尤其可以制备涂料或弹性体-成型体。

[0512] 此外本发明还涉及可用于所述反应性组合物中的新的式 (9) 化合物

[0513]



[0514] 其中 x, y, X, R^6, ST^1 如上定义,前提是,基团 ST^1 包含至少一个聚硅氧烷基团。

[0515] 通过使用高官能度化的化合物 ($x > 1$),实现了聚硅氧烷-聚酰胺化合物的支化 / 交联。以此方式可以调节不同应用技术的参数,例如硬度和弹性。

[0516] 通过以下实施例来进一步阐述本发明。

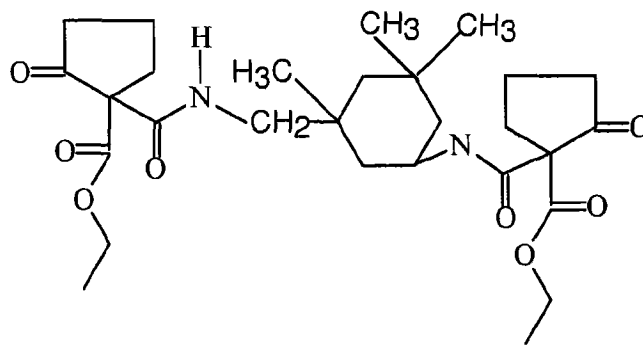
实施例

[0517] 实施例 1

[0518] 基于烃的 CPEE 嵌段的中间体的合成

[0519] 在室温下,在搅拌下将 33g(0.2mol) 环戊酮-2-羧酸乙酯 (CPEE) 和 0.4g 2-乙基己酸锌加入 51.5g 乙酸丁酯中。在 20 分钟内滴加 22.2g(0.1mol) 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 在 20g 乙酸丁酯中的混合物。反应混合物的温度升高到 32℃。接下来该反应物料加热到 80-90℃达 10 小时。获得本质上是以下物质的澄清、淡黄色的溶液

[0520]

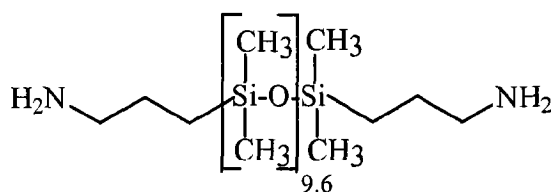


[0521] 实施例 2

[0522] CPEE 嵌段的中间体与 NH_2 -封端的硅氧烷的反应

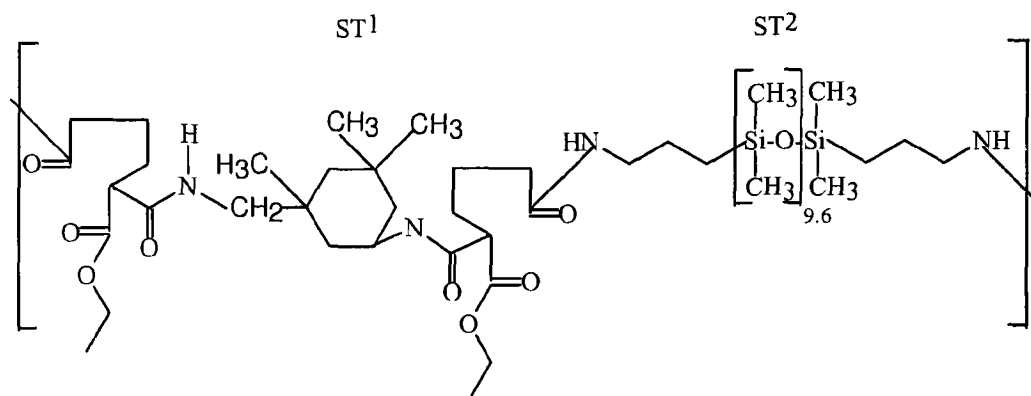
[0523] 向 20g 实施例 1 的溶液 (16.27mmol 中间体) 中加入 146g 乙酸丁酯。分批滴加 15.2g (32.54mmol NH_2 -基; 2.14mmol NH_2/g 硅氧烷) 以下结构的 α, ω -氨基丙基封端的硅氧烷

[0524]



[0525] 反应混合物的温度升高到 45℃。接下来将反应物料加热到 85-92℃达 7.5 小时。得到高粘性的澄清、黄色的溶液,其含有本质上具有以下结构单元的聚合物

[0526]



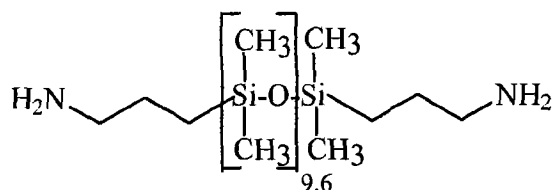
[0527] NMR 光谱测得的环戊酮环的转化率为 98%。将该产物的样品施加到聚碳酸酯板上并晾干溶剂后得到透明、粘弹性、不粘合的膜。

[0528] 实施例 3

[0529] CPEE 嵌段的中间体与 NH -封端的硅氧烷的反应

[0530] 50g (105mmol NH_2 , 2.14mmol NH_2/g 硅氧烷) 以下结构的 α , ω -氨基丙基封端的硅氧烷

[0531]



[0532] 和 12.2g (105mmol) 异丙基缩水甘油醚溶于 62.2g 2-丙醇中, 并加热到回流温度达 6.5 小时。得到淡黄色澄清溶液。

[0533] 38.7g (32.54mmol NH) 该溶液与 20g 实施例 1 的溶液 (16.27mmol 中间体) 加热到 82-84°C 达 9 小时。得到澄清的黄色溶液。

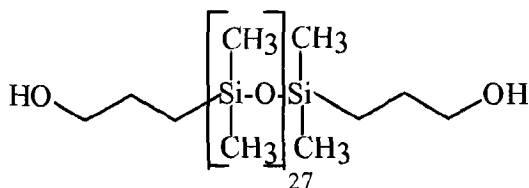
[0534] NMR 光谱测得的环戊酮环的转化率为 76%。将该产物的样品涂布在聚碳酸酯板上并晾干溶剂后得到透明、粘弹性、只略微发粘的膜。

[0535] 实施例 4

[0536] CPEE 嵌段的中间体与 CH_2OH 封端的硅氧烷的反应

[0537] 将 35.5g (16.27mmol) 以下结构的硅氧烷

[0538]



[0539] 与 20g 实施例 1 的溶液 (16.27mmol 中间体), 0.2g 2-乙基己酸锌和 33g 乙酸丁酯混合, 并加热到 120°C 达 6 小时。将反应物料冷却后, 略微混浊的反应物料通过折纸过滤器进行过滤。得到粘的黄色溶液。

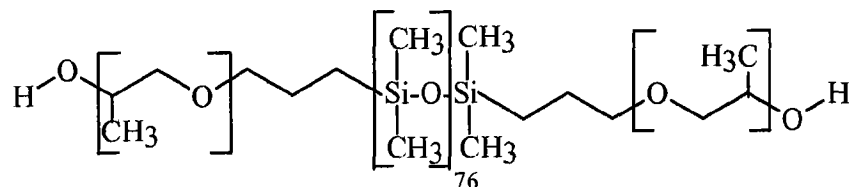
[0540] NMR 光谱测得环戊酮环的转化率为 42%。

[0541] 实施例 5

[0542] CPEE 嵌段的中间体与 CHOH 封端的硅氧烷的反应

[0543] 48.8g (8.13mmol) 以下结构的硅氧烷

[0544]



[0545] 与 10g 实施例 1 的溶液 (8.13mmol 中间体), 0.2g 2-乙基己酸锌和 47g 乙酸丁酯混合, 并加热到 120°C 达 7.5 小时。将反应物料冷却后, 略微混浊的反应物料通过折纸过滤器进行过滤。得到粘的黄色溶液。

[0546] NMR 光谱测得环戊酮环的转化率为 33%。

[0547] 实施例 2 至 5 表明, 氨基封端的硅氧烷比羟基封端的硅氧烷更易于与 CPEE 嵌段的中间体进行反应。

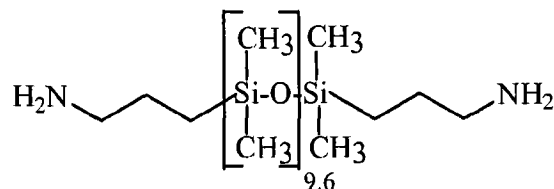
[0548] 伯胺或醇又比相应的仲化合物更易于反应。通过这种分等级,可以使整个体系反应性符合对加工的特定要求。

[0549] 实施例 6

[0550] CPEE 嵌段的含硅氧烷的中间体与 NH_2 -封端的烃结构的反应

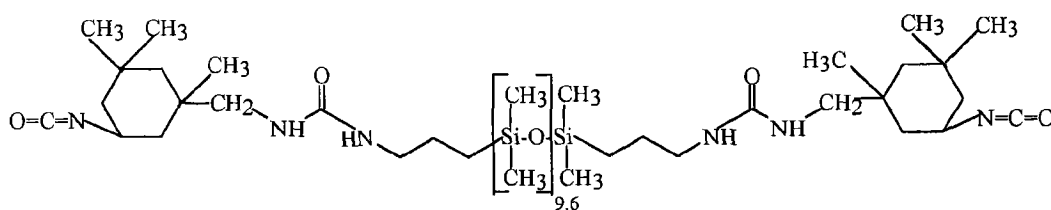
[0551] 在室温下, 22.2g (0.1mol) IPDI 溶于 46g 乙酸甲氧基丙酯中。在 1 小时内滴加由 46.7g (0.1mol NH_2 -基) 以下结构的硅氧烷和 23g 乙酸甲氧基丙酯形成的混合物。

[0552]



[0553] 反应温度达到 40°C 。该反应混合物加热到 90°C 达 1.5 小时。得到主要具有以下结构的异氰酸酯封端的硅氧烷

[0554]



[0555] 向该反应溶液中计量加入由 15.6g (0.1mol) CPEE, 0.2g 2-乙基己酸锌和 15.6g 乙酸甲氧基丙酯形成的混合物。将该反应物料加热到 $95-105^\circ\text{C}$ 达 8 小时。

[0556] 接下来计量加入 31.65g (0.05mol) Jeffamin ED 600 (Huntsman® Corp.), 以下结构的 NH_2 -封端的 EO/PO 聚醚

[0557] $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_a(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_b\text{NH}_2$ $a+b = 3.6$

[0558] 并将所有反应物料加热到 100°C 达 8 小时。得到澄清、高粘性、略微发红色的产物溶液。

[0559] 将该产物的样品涂布到聚碳酸酯板上并晾干溶剂后, 得到透明、粘弹性、不粘合的膜。

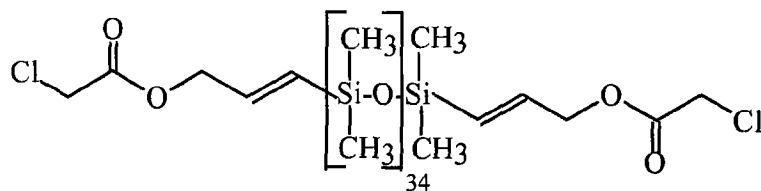
[0560] 实施例 7

[0561] 被氯乙酸酯单元取代的硅氧烷的合成

[0562] 在 N_2 下和室温下, 将 59.5g (449mmol) $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 0.5g (含有 1% Pt) 乙烯基硅氧烷改性的 Pt-催化剂装入烧瓶中。在 0.5 小时内滴加 416.5g (346mmol SiH , 0.83mmol SiH/g) α, ω SiH 官能化的硅氧烷, 此时温度升高到 130°C 。再保持该反应温度达另外 2.5 小时。容量法测定 SiH 残余含量, 求得转化率为 98.5%。

[0563] 除去所有的直至 $130^\circ\text{C}/1\text{mm Hg}$ 沸腾的成分后, 得到产物, 根据 NMR 分析, 其具有以下结构

[0564]



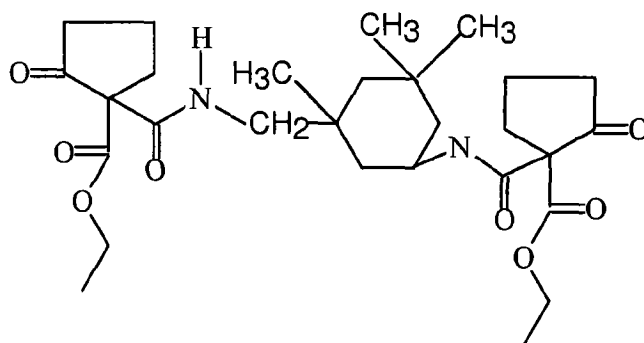
[0565] 在 1- 位 :2- 位加成的比例为 78 : 22。

[0566] 实施例 8

[0567] 基于烃的 CPEE 嵌段的中间体的合成

[0568] 在室温下,在搅拌下,将 33g (0.2mol) 环戊酮-2-羧酸乙酯 (CPEE) 和 0.4g 2-乙基己酸锌加入 51.5g 乙酸丁酯中。在 20 分钟内滴加 22.2g (0.1mol) 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 在 20g 乙酸丁酯中的混合物。反应混合物的温度升高到 32℃。接下来该反应物料加热到 80-90℃ 达 10 小时。得到以下物质的澄清的淡黄色溶液

[0569]



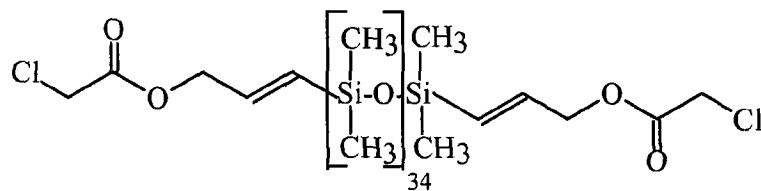
[0570] 实施例 9

[0571] 来自实施例 8 的 CPEE 嵌段的中间体反应成硅氧烷季铵盐 (Siloxanquat)

[0572] 23g 实施例 2 的溶液 (18.7mmol 中间体), 3.8g (7.4mmol) $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$, 0.2g 2-乙基己酸锌和 54g 2-丙醇在室温下相互混合, 此时温度升高到 45℃。该混合物加热到 82-84℃ 达 1 小时。

[0573] 接下来加入由 54g 2-丙醇和 53.2g (18.7mmol) 实施例 1 的硅氧烷衍生物形成的混合物

[0574]



[0575] 并将总体混合物加热到 82-84℃ 达 12 小时。

[0576] 得到粘性, 深红色溶液, 其含有具有以下结构单元的聚合物

[0577]

