



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105531301 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 27

(21) 申请号 201480050511. 2

K · 兹米尔曼

(22) 申请日 2014. 10. 29

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

(30) 优先权数据

代理人 武晶晶 郑霞

61/898, 022 2013. 10. 31 US

61/898, 027 2013. 10. 31 US

61/898, 029 2013. 10. 31 US

61/898, 033 2013. 10. 31 US

(51) Int. Cl.

C08G 77/14(2006. 01)

C08G 77/26(2006. 01)

C08G 77/38(2006. 01)

C08G 77/388(2006. 01)

C08G 77/44(2006. 01)

C08G 77/445(2006. 01)

C08G 77/455(2006. 01)

C08L 83/06(2006. 01)

C08L 83/08(2006. 01)

C08L 83/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/062873 2014. 10. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/066161 EN 2015. 05. 07

(71) 申请人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 D · 卡德莱克 K · 恩古延

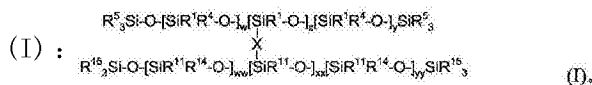
权利要求书4页 说明书27页

(54) 发明名称

交联的组合物及其形成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种交联的组合物,所述交联的组合物包含如下物质的反应产物:具有侧链酸酐基团的硅氧烷与具有羟基和/或胺官能团的反应物。所述交联的组合物可具有以下通式



参照式 (I), 每个 X 可具有以下通式 (i) :



式 (i), W 和 W* 中的每一者独立地为氧原子或 N-R, 其中 R 独立地为氢原子或 R¹. Y、R³和 R¹³中的每一者为独立选择的二价基团。R¹、R¹¹、R⁴、R¹⁴、R⁵和 R¹⁵中的每一者为独立选择的取代或未取代的烷基。w 和 ww 中的每一者以及 y 和 yy 中的每一者为独立选自 0 至 1, 000 的整数。x 和 xx 中的每一者为独立选自 1 至 100 的整数。通常, w 和 y 不同时为 0, 并且 ww 和 yy 不同时为 0。

1. 一种交联的组合物,所述交联的组合物包含以下物质的反应产物:
 具有至少一个侧链酸酐基团的第一硅氧烷;
 具有至少一个侧链酸酐基团的第二硅氧烷;以及
 包含有机多元醇的反应物,所述有机多元醇具有能与所述第一硅氧烷和所述第二硅氧烷的所述侧链酸酐基团反应的至少两个羟基。

2. 一种交联的组合物,所述交联的组合物包含以下物质的反应产物:

具有至少一个侧链酸酐基团的第一硅氧烷;

具有至少一个侧链酸酐基团的第二硅氧烷;以及

反应物,所述反应物选自:

i) 有机多元醇,所述有机多元醇具有能与所述第一硅氧烷和所述第二硅氧烷的所述侧链酸酐基团反应的至少两个羟基,

ii) 有机聚胺,所述有机聚胺具有能与所述第一硅氧烷和所述第二硅氧烷的所述侧链酸酐基团反应的至少两个胺基,

iii) 第三硅氧烷,所述第三硅氧烷具有能与所述第一硅氧烷和所述第二硅氧烷的所述侧链酸酐基团反应的至少两个羟基,

iv) 第三硅氧烷,所述第三硅氧烷具有能与所述第一硅氧烷和所述第二硅氧烷的所述侧链酸酐基团反应的至少两个胺基,或

v) 它们的组合。

3. 根据权利要求1或2所述的交联的组合物,其中:

i) 所述有机多元醇具有两个末端羟基;

ii) 所述有机多元醇不含硅;或

iii) i)和ii)两者。

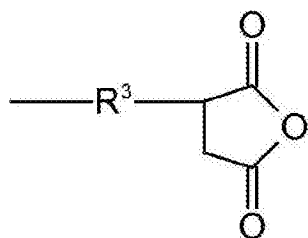
4. 根据权利要求2所述的交联的组合物,其中:

i) 所述有机聚胺具有两个末端胺基团;和/或

ii) 所述第三硅氧烷具有两个末端羟基;和/或

iii) 所述第三硅氧烷具有两个末端胺基团。

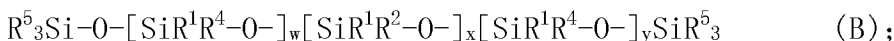
5. 根据前述权利要求中任一项所述的交联的组合物,其中所述第一硅氧烷和所述第二硅氧烷中的每一者包含至少一个 $[\text{SiR}^1\text{R}^2-\text{O}-]$ 单元, R^1 为独立选择的取代或未取代的烃基, R^2 为以下通式(A)的侧链酸酐基团:



(A);

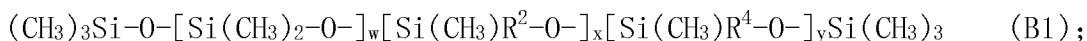
并且 R^3 为二价基团。

6. 根据权利要求5所述的交联的组合物,其中所述第一硅氧烷和所述第二硅氧烷中的每一者独立地具有以下通式(B):



R¹和R²中的每一者如上所定义,或者每个R¹为独立选择的烷基;R³为亚烷基、杂亚烷基或有机亚杂基,或者R³为(CH₂)_n,其中n为选自1至30的整数;R⁴为取代或未取代的烃基,或者R⁴为独立选择的烷基、芳基或(R⁶O)_m基团,其中R⁶为烷基或芳基,并且m为选自1至50的整数;每个R⁵为独立选择的取代或未取代的烃基,或者每个R⁵为R¹;w为选自0至1,000、或者1至300的整数;x为选自1至100、或者1至75的整数;并且y为选自0至1,000、或者1至300的整数;前提条件是w和y不同时为0。

7. 根据权利要求6所述的交联的组合物,其中所述第一硅氧烷和所述第二硅氧烷中的每一者独立地具有以下通式(B1):



R²的R³为(CH₂)_n,其中n为选自1至15、或者3的整数;R⁴为独立选择的具有2至20个碳原子的烷基;w为选自50至200、或者75至125的整数;x为选自1至50、或者1至5的整数;并且y为选自1至200、或者1至5的整数。

8. 根据权利要求1到7中任一项所述的交联的组合物,其中所述反应物包含所述有机多元醇,并且所述有机多元醇:

i) 具有以下通式:HO-R⁷-OH;其中R⁷包含亚烷基、杂亚烷基或有机亚杂基中的至少一者,或者为具有1至40个碳原子、或者1至10个碳原子的亚烷基;或

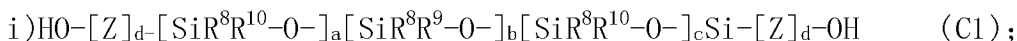
ii) 为聚醚二醇。

9. 根据权利要求2到7中任一项所述的交联的组合物,其中所述反应物包含所述有机聚胺,并且所述有机聚胺:

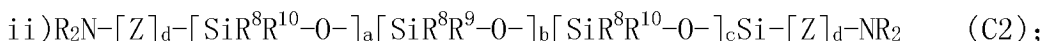
i) 具有以下通式:R₂N-R⁷-NR₂;其中每个R独立地为氢原子(H)或R¹,或者H;并且R⁷包含亚烷基、杂亚烷基或有机亚杂基中的至少一者;或

ii) 为聚醚二胺。

10. 根据权利要求2到7中任一项所述的交联的组合物,其中所述反应物包含所述第三硅氧烷,并且所述第三硅氧烷为以下通式的聚硅氧烷:



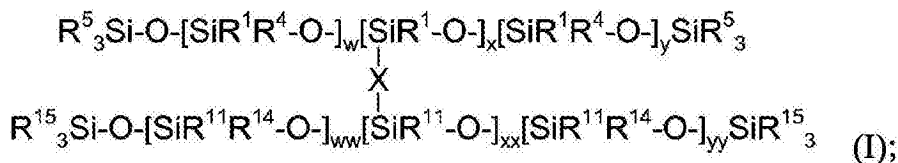
或



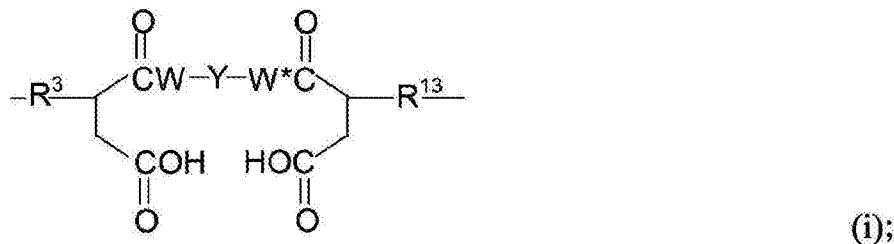
其中每个R独立地为氢原子(H)或R¹,或者每个R为H;R⁸、R⁹和R¹⁰中的每一者为独立选择的取代或未取代的烃基;每个Z独立地包含亚烷基、杂亚烷基或有机亚杂基中的至少一者,或者每个Z为具有1至20个碳原子的亚烷基;a为选自0至1,000的整数;b为选自1至200的整数;c为选自0至1,000、或者0至400的整数;并且每个d独立地为0或1、或者1。

11. 根据权利要求2到7中任一项所述的交联的组合物,其中所述反应物包含所述第三硅氧烷,并且所述第三硅氧烷为具有以下通式的树脂:R*_sSiO_{(4-s)/2};其中R*为独立选择的取代的烃基、未取代的烃基、羟基或胺基,并且s为0至3。

12. 一种具有以下通式(I)的交联的组合物:

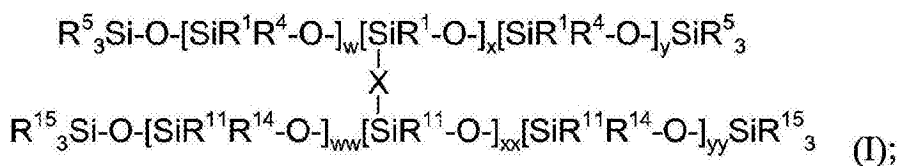


其中X具有以下通式(i):

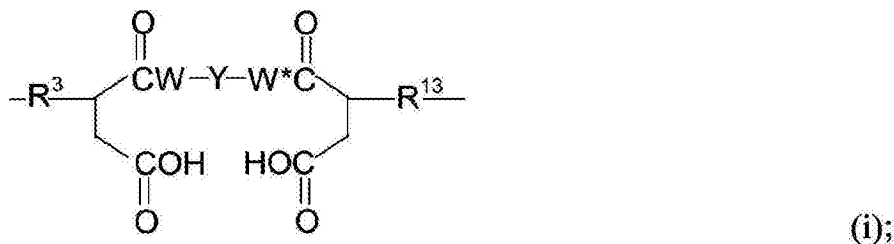


W和W*中的每一者独立地为氧原子(O);每个Y为二价基团;R¹、R¹¹、R⁴、R¹⁴、R⁵和R¹⁵中的每一者为独立选择的取代或未取代的烃基;R³和R¹³中的每一者为独立选择的二价基团;w和ww中的每一者为独立选自0至1,000的整数;x和xx中的每一者为独立选自1至100的整数;并且y和yy中的每一者为独立选自0至1,000的整数;前提条件是w和y不同时为0,并且ww和yy不同时为0。

13. 一种具有以下通式(I)的交联的组合物:



其中X具有以下通式(i):



W和W*中的每一者独立地为氧原子(O)或N-R,其中R独立地为氢原子(H)或R¹、或者H;每个Y为二价基团;R¹、R¹¹、R⁴、R¹⁴、R⁵和R¹⁵中的每一者为独立选择的取代或未取代的烃基;R³和R¹³中的每一者为独立选择的二价基团;w和ww中的每一者为独立选自0至1,000的整数;x和xx中的每一者为独立选自1至100的整数;并且y和yy中的每一者为独立选自0至1,000的整数;前提条件是w和y不同时为0,并且ww和yy不同时为0。

14. 根据权利要求12或13所述的交联的组合物,其中R¹和R¹¹中的每一者为独立选择的烷基;R³为(CH₂)_n,其中n为选自1至30、或者1至15的整数;R¹³为(CH₂)_{nn},其中nn为选自1至30、或者1至15的整数;每个R⁴为独立选择的烷基、芳基或(R⁶O)_m基团,其中R⁶为烷基或芳基,并且m为选自1至50的整数,或者每个R⁴为独立选择的具有2至20个碳原子的烷基;每个R¹⁴为独立选择的烷基、芳基或(R¹⁶O)_{mm}基团,其中R¹⁶为烷基或芳基,并且mm为选自1至50的整数,或者每个R¹⁴为独立选择的具有2至20个碳原子的烷基;每个R⁵为R¹;每个R¹⁵为R¹¹;w和ww中的每一者为独立选自1至300、或者75至125的整数;x和xx中的每一者为选自1至75、或者1至5的整数;并且y和yy中的每一者为选自1至300、或者1至5的整数。

15. 根据权利要求12到14中任一项所述的交联的组合物,其中Y:

i) 包含亚烃基、杂亚烃基或有机亚杂基中的至少一者;

ii) 具有以下通式(ii):



其中 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的每一者为独立选择的取代或未取代的烃基；Z包含亚烃基、杂亚烃基或有机亚杂基中的至少一者；a为选自零至1,000的整数；b为选自1至200的整数；c为选自0至400的整数；并且每个d独立地为0或1；或

iii)具有通式 $R^*{}_sSiO_{(4-s)/2}$ ，其中 R^* 为独立选择的取代的烃基或未取代的烃基，并且s为0至3。

交联的组合物及其形成方法

[0001] 本申请要求均于2013年10月31日提交的美国临时专利申请No.61/898,022、61/898,027、61/898,029和61/898,033的权益,这些申请的公开内容以引用方式并入。

[0002] 本发明整体涉及一种交联的组合物,所述交联的组合物包含如下两者的反应产物:具有酸酐基团的硅氧烷以及具有能与酸酐基团反应的官能团的反应物。该反应物的官能团为羟基或胺基中的至少一者。本发明还整体涉及一种形成交联的组合物的方法。

[0003] 由于在涂敷时能提供独特的感官性状,所以有机硅弹性体凝胶/共混物已被广泛用于提高皮肤护理和医疗保健用个人护理制剂的美观效果。例如,此类凝胶/共混物可提供感官特性,诸如柔软、丝滑或粉状的感觉。另外,此类凝胶/共混物还由于能为个人护理(例如,皮肤护理、防晒、化妆品)制剂和医疗保健制剂提供流变改性而是有价值的。

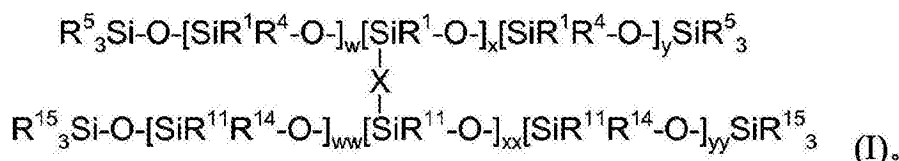
[0004] 大多数有机硅弹性体凝胶通过SiH官能化聚硅氧烷与另一种包含不饱和烃取代基的聚硅氧烷(诸如乙烯基官能化聚硅氧烷)的交联硅氢加成反应而获得,或通过SiH官能化聚硅氧烷与烃类二烯或与末端不饱和聚氧化烯(例如,PEG/PPG)交联而获得。这些有机硅弹性体凝胶可与大多数非极性有机溶剂相容。遗憾的是,采用极性溶剂诸如烃油、酯油和植物基油配制时,此类有机硅弹性体凝胶具有有限的通用性。鉴于上述情况,仍有机会提供具有提高的配制通用性的有机硅,以及提供具有优异的美观特性和流变特性的有机硅。

发明内容

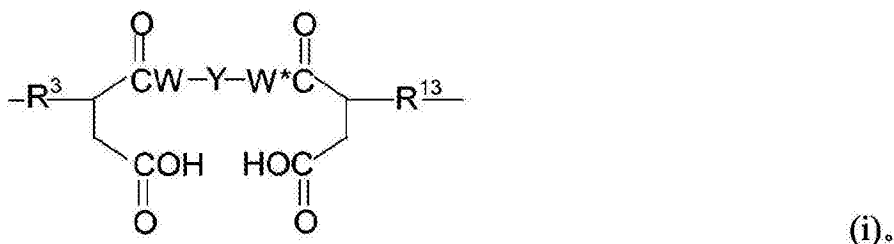
[0005] 本发明公开了一种交联的组合物。交联的组合物包含如下物质的反应产物:具有至少一个侧链酸酐基团的第一硅氧烷、具有至少一个侧链酸酐基团的第二硅氧烷以及具有能与第一硅氧烷和第二硅氧烷的酸酐基团反应的官能团的反应物。

[0006] 该反应物一般选自有机多元醇、有机聚胺、第三硅氧烷或它们的组合。有机多元醇具有至少两个羟基。有机聚胺具有至少两个胺基。第三硅氧烷可具有至少两个羟基或至少两个胺基。在本公开的第一实施例中,该反应物包含有机多元醇。本公开的其他实施例使用作为有机多元醇补充或替代的其他反应物中的一者或多者。

[0007] 通常,交联的组合物具有以下通式(I):



[0008] 每个X具有以下通式(i):



[0009] W和W*中的每一者独立地为氧原子(O)或N-R,其中R独立地为氢原子(H)或R¹。每个

Y为二价基团。在本公开的第一实施例中,W和W*中的每一者独立地为0,并且Y为有机二价基团。 R^1 、 R^{11} 、 R^4 、 R^{14} 、 R^5 和 R^{15} 中的每一者为独立选择的取代或未取代的烃基。 R^3 和 R^{13} 中的每一者为独立选择的二价基团。w和ww中的每一者为独立选自0至1,000的整数。x和xx中的每一者为独立选自1至100的整数。y和yy中的每一者为独立选自0至1,000的整数。通常,w和y不同时为0,并且ww和yy不同时为0。如式(i)中所示,交联的组合物一般具有至少两个羧基。

[0010] 本发明还公开了一种形成交联的组合物的方法。该方法包括提供第一硅氧烷、提供第二硅氧烷以及提供反应物的步骤。该方法还包括使第一硅氧烷、第二硅氧烷和反应物化合而形成交联的组合物的步骤。

具体实施方式

[0011] 本发明公开了一种交联的组合物(“组合物”)以及形成所述组合物的方法(“方法”)。所述组合物包含第一硅氧烷、第二硅氧烷和反应物的反应产物。第一硅氧烷和第二硅氧烷统称为“硅氧烷”。在某些实施例中,所述组合物基本上由硅氧烷和反应物的反应产物组成。在另外的实施例中,所述组合物由硅氧烷和反应物的反应产物组成。在某些实施例中,所述组合物可包含作为第一硅氧烷和第二硅氧烷的补充并且与第一硅氧烷和第二硅氧烷不同(并且与下述第三硅氧烷不同)的一种或多种硅氧烷。

[0012] 在本公开的第一一般性实施例(“第一实施例”)中,该反应物包含有机多元醇。在第一实施例中,该反应物也可基本上由有机多元醇组成或由有机多元醇组成。在本公开的第二一般性实施例(“第二实施例”)中,该反应物包含有机聚胺。在第二实施例中,该反应物也可基本上由有机胺组成或由有机胺组成。在本公开的第三一般性实施例(“第三实施例”)中,该反应物包含具有至少两个羟基的第三硅氧烷。在第三实施例中,该反应物也可基本上由第三硅氧烷组成或由第三硅氧烷组成,所述第三硅氧烷也可称为羟基官能化硅氧烷。在本公开的第四一般性实施例(“第四实施例”)中,该反应物包含具有至少两个胺基的第三硅氧烷。在第四实施例中,该反应物也可基本上由第三硅氧烷组成或由第三硅氧烷组成,所述第三硅氧烷也可称为胺官能化硅氧烷。在另外的实施例中,该反应物包含上述组分中的两者或更多者的组合,例如,多元醇与聚胺、羟基官能化硅氧烷与胺官能化硅氧烷、多元醇与羟基官能化硅氧烷等。

[0013] 第一硅氧烷具有至少一个侧链酸酐基团。第二硅氧烷还具有至少一个侧链酸酐基团。侧链基团也可称为侧基,并且不同于末端基团,末端基团有时称为端基。硅氧烷中的每一者一般不含末端酸酐基团。通常,酸酐基团中的每一者直接键合到居间原子或连键,所述居间原子或连键直接键合到硅原子。酸酐基团可用于与反应物反应,并且也可为组合物赋予另外的官能度。据认为,由酸酐基团提供或可归因于酸酐基团的潜在有益效果包括但不限于,成膜性、牢固性、耐久性、颜料/粒子悬浮和/或改性、持久性/耐磨性、附加化学结构、活性物(例如,药物)或非活性物(例如,芳香剂)递送/释放、亲水性、反应性、相容性、极性以及它们的组合。在某些实施例中,酸酐基团可提供游离羧基,这些游离羧基也可有利于和/或可用于后续的非限制性反应。在其他实施例中,所述组合物可具有用于后续非限制性反应的一个或多个游离酸酐基团。

[0014] 所述反应物具有能与硅氧烷的侧链酸酐基团反应的至少两个官能团。在第一实施例和第三实施例中,所述官能团为羟基,而在第二实施例和第四实施例中,所述官能团为胺

基。所述反应物的官能团中的每一者可为侧链或末端的官能团。在各种实施例中,所述反应物具有两个官能团,例如两个羟基或两个胺基。

[0015] 这些硅氧烷中的每一者可为化学上(或物理上)相同的,诸如相同硅氧烷组分(或类型)的两个单独分子。例如,这些硅氧烷可一起提供,诸如提供于用于形成所述组合物的体系的“A部分”(或A侧)中。或者,这些硅氧烷可分别提供,尤其是当它们彼此不同时。这可用于配制目的。然而,不需要分隔开,因为这些硅氧烷通常相对于彼此是惰性的。

[0016] 所述反应物可以与这些硅氧烷分开的方式提供,诸如提供于用于形成所述组合物的体系的“B部分”(或B侧)中。如果所述组合物包含一种或多种任选的添加剂,则这些添加剂可与这两个体系部分中的任一者、每一者或这两个体系部分的组合一起包含在内。所述体系可包含超过两个部分。任选地,可以使用各种类型的常规添加剂,这取决于例如所述组合物的最终用途。本公开不限于体系的任何具体布置,或不限于任何具体的一种或多种添加剂。硅氧烷在下文更详细地描述。

硅氧烷

[0017] 在各种实施例中,硅氧烷中的每一者由其主链每一者内的硅氧烷键(Si-O-Si)组成。或者,硅氧烷中的每一者可包含由一个或多个二价基团例如-CH₂-连接基团分隔开的硅氧烷键。合适二价基团的另外例子包括聚醚基团,例如-CH₂CH₂O-连接基团(即,E0基团)、-CH(CH₃)CH₂O-连接基团(即,P0基团)等。不同二价基团的组合可存在于其主链的每一者内。二价基团中的每一者可为单一的或重复的,例如重复2次、5次、10次、>10次等。在某些实施例中,硅氧烷不含聚醚基团。

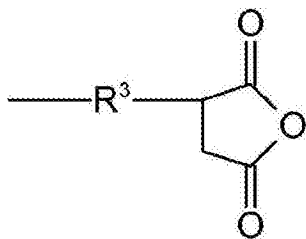
[0018] 在各种实施例中,硅氧烷中的每一者包含至少一个[SiR¹R²-O-]单元(“D”或R*₂SiO_{2/2}单元)。通常,硅氧烷中的每一者具有重复D单元,其一般构成硅氧烷的直链部分。硅氧烷还通常具有末端R*₃SiO_{1/2}单元(“M”单元)。

[0019] 在某些实施例中,硅氧烷中的每一者可以任选地为支链的、部分支链的,和/或可包括具有三维网络结构的树脂部分。在此类实施例中,相应硅氧烷还可包含R*SiO_{3/2}单元(“T”单元)和/或SiO_{4/2}单元(“Q”单元)。硅氧烷自身或硅氧烷的树脂部分(如存在)的支化可归因于T和/或Q单元的存在。支化也可归因于一个或多个D单元的侧基。在各种实施例中,硅氧烷不含T单元、Q单元、或T和Q单元两者。硅氧烷可以为相同或不同的,例如一种为直链的且另一种为支链的,两种均为支链的,两种均为直链的,等等。

[0020] 参照[SiR¹R²-O-]单元,R¹为独立选择的取代或未取代的烃基。所谓“取代的”是指烃的一个或多个氢原子可用除氢之外的原子(如卤素原子)代替,或者R¹的链内的碳原子可用除碳之外的原子代替,即,R¹可包括在链内的一个或多个杂原子,例如氧、硫、氮等。由R¹表示的合适烃基的例子包括烷基、芳基、烯基、烷芳基和芳烷基。

[0021] 在某些实施例中,R¹为独立选择的烷基,其通常具有1至20、1至15、1至10、1至6、1至4、或1至2个碳原子,或其间的任何数量的碳原子。适合作为R¹的烷基的具体例子包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等。通常,R¹为甲基(即,-CH₃)。

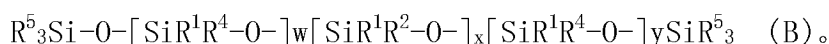
[0022] R²为以下通式(A)的侧链酸酐基团:



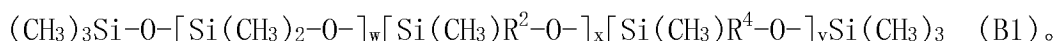
(A);

其中 R^3 为二价基团。通常, R^3 为亚烃基、杂亚烃基或有机亚杂基。在各种实施例中, R^3 为 $(CH_2)_n$,其中 n 为选自1至30、1至25、1至20、1至15、1至10、1至5、或1至3、或其间任何数量的整数。通常, n 为3。

[0023] 在各种实施例中,硅氧烷中的每一者独立地具有以下通式(B):



[0024] 在另外的实施例中,硅氧烷中的每一者独立地具有以下通式(B1):



[0025] 在式(B)和(B1)中, R^1 和 R^2 中的每一者如上所述。 R^4 可具有各种化学结构,包括有机化学结构、无机化学结构以及它们的组合。在各种实施例中, R^4 和 R^5 中的每一者可为独立选择的取代或未取代的烃基。适合 R^4 和 R^5 中的每一者的基团的例子如针对 R^1 所述。在某些实施例中,每个 R^4 为独立选择的烷基、芳基或 $(R^6O)_m$ 基团。如果 R^4 为 $(R^6O)_m$ 基团,则 R^6 通常为烷基或芳基,并且 m 为选自1至50、1至25、1至10、1至5、或1、或其间的任何数量的整数。 $(R^6O)_m$ 基团也可称为聚醚基团。在具体实施例中, R^4 为独立选择的烷基,其具有2至20、2至15、2至10、2至5、或2个碳原子,或其间的任何数量的碳原子。不受任何具体理论的束缚或限制,据认为组合物例如在溶剂中的有机相容性,可通过在硅氧烷主链一者或两者上具有长链烷基(例如作为 R^4)而增强。在替代实施例中, R^4 可为硅氧烷的有机硅侧链。由下标 w 、 x 和 y 表示的基团,即在式(B)和(B1)中加有方括号的基团,可以按任何顺序存在于相应硅氧烷内,包括与上文和本公开通篇中所表示的不同的顺序。此外,这些基团可以以无规或嵌段形式存在。

[0026] 通常, R^4 为烷基或聚醚基团。不受任何具体理论的束缚或限制,据认为组合物的亲水特性可通过在硅氧烷主链一者或两者上具有一条(或多条)聚醚侧链(例如作为 R^4)而增强。通常,每个 R^5 为 R^1 。例如, R^1 和 R^5 中的每一者可为烷基,例如甲基。

[0027] 通常, w 为选自0至1,000、0至950、0至750、0至500、0至400、1至350、1至300、25至250、50至200、50至150、75至125、90至110、90至100、或90至95、或其间的任何数量的整数。在一个具体的实施例中, w 为93。通常, x 为选自1至100、1至75、1至50、1至25、1至20、1至10、或1至5、或其间的任何数量的整数。在一个具体的实施例中, x 为3。通常, y 为选自0至1,000、0至950、0至750、0至500、0至400、1至350、1至300、1至250、1至200、1至150、1至100、1至75、1至50、1至25、1至20、1至15、1至10、或1至5、或其间的任何数量的整数。

[0028] 在各种实施例中, w 和 y 不同时为0。换句话说,在这些实施例中,硅氧烷中的每一者包含与式(B)中的每个 x 单元及 w 和 y 单元中的至少一者相关的至少一个D单元。在某些实施例中, $w+x+y$ 之和为25至1,500、25至1,000、25至900、25至800、25至700、25至600、25至500、25至400、25至300、50至200、75至150、85至125、或90至110、或其间的任何数量。在这些实施例中, x 为至少1、至少10、至少25、至少50、至少75、或至少85。这样,硅氧烷中的每一者具有侧链酸酐基团中的至少一者,并且基于与 w 和 y 相关的一个或多个D单元的存在而可具有其他侧基。反应物的实施例在下文更详细地描述。

第一实施例

[0029] 通常,有机多元醇具有两个末端羟基,并且不含侧链羟基。羟基中的每一者可直接键合到碳原子或直接键合到居间原子或连键,所述居间原子或连键直接键合到碳原子。羟基中的每一者可为伯羟基、仲羟基或叔羟基,通常为伯羟基或仲羟基,更通常为伯羟基。羟基可用于与硅氧烷反应,并且也可为组合物赋予另外的官能度。通常,有机多元醇的所有羟基与硅氧烷的酸酐基团交联而形成连键(例如,酯交联)。一定量的酸酐和/或羧基可保持游离,这取决于在反应以形成所述组合物期间所存在的羟基的量。此类游离基团可用于后续反应(一个或多个)和/或也可与基底表面例如皮肤、皮革等相互作用。

[0030] 有机多元醇可为任何类型的多元醇,前提条件是其具有能与硅氧烷的侧链酸酐基团反应的至少两个羟基。这样,有机多元醇充当硅氧烷之间的交联剂,从而形成所述组合物。所述组合物可由有机多元醇的仅一个分子或有机多元醇的多个分子构成,这取决于例如可归因于硅氧烷的侧链酸酐基团的数量。在某些实施例中,所述组合物可包含作为有机多元醇的补充并与有机多元醇不同的一种或多种多元醇。

[0031] 所谓“有机”,一般意指有机多元醇主要包含碳,例如碳主链。虽然存在碳,但也可存在其他原子,诸如氧原子、氢原子、氮原子等。在多个实施例中,有机多元醇不含硅,例如一个或多个硅(Si)原子。

[0032] 在各种实施例中,有机多元醇(“多元醇”)为二元醇(即,多元醇具有两个羟基)。合适二元醇的例子包括但不限于,甲二醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、双酚A、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,7-庚二醇、1,2-己二醇、三乙二醇、三丙二醇、新戊二醇以及它们的组合。在其他实施例中,多元醇为三醇(即,多元醇具有三个羟基)。

[0033] 在多个实施例中,多元醇具有以下通式 $\text{HO-R}^7\text{-OH}$ 。 R^7 可包含亚烷基、杂亚烷基或有机亚杂基中的至少一者。在这些实施例中, R^7 通常选自烷基、环烷基、烷基环烷基、芳族和烷基芳族双基。此类双基一般具有最多至50、最多至40、最多至30、最多至20、或最多至10个碳原子,或1与50之间的任何数量的碳原子。构成多元醇主链的碳链可为直链或支链的。在某些实施例中,多元醇在其主链中可具有醚连键、硫连键或胺连键。在具体实施例中, R^7 为亚烷基,其具有1至40、1至30、1至20、或1至10个碳原子,或其间的任何数量的碳原子。

[0034] 在某些实施例中,多元醇为(聚)氧化烯化合物。此类化合物的合适例子包括但不限于,乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇(例如,具有200至2,000的分子量)、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇(例如,具有200至3,000的分子量)、丁二醇、二丁二醇、聚丁二醇(例如,具有200至4,000的分子量)、聚亚乙基亚丙基二醇的无规共聚物和嵌段共聚物(例如,具有100至3,000的分子量)、聚亚乙基亚丁基二醇的无规共聚物和嵌段共聚物(例如,具有100至4,000的分子量)以及它们的组合。

[0035] 在各种实施例中,多元醇可包括聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚/酯多元醇或它们的组合。此外,多元醇可选自脂族多元醇、脂环族多元醇、芳族多元醇、杂环多元醇以及它们的组合。合适多元醇的一些例子包括但不限于,二醇引发的多元醇、甘油引发的多元醇、蔗糖引发的多元醇、蔗糖/甘油引发的多元醇、三羟甲基丙烷引发的多元醇、以及它们的组合。

[0036] 合适的聚酯多元醇包括多羟基醇的羟基封端的反应产物,通过内酯例如己内酯与多元醇共同聚合所获得的聚酯多元醇,以及通过羟基羧酸例如羟基己酸聚合所获得的聚酯多元醇。也可使用聚酯酰胺多元醇、聚硫醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚缩醛多元醇以及聚

烯羟多元醇。

[0037] 合适的聚醚多元醇包括通过在存在多官能引发剂的情况下由环状氧化物诸如环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)、环氧丁烷(BO)与四氢呋喃的聚合所获得的产物。合适的引发剂化合物包含多个活性氢原子,并且包括但不限于,水、丁二醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、苯基二胺、二苯基甲烷二胺、乙二胺、环己烷二胺、环己烷二甲醇、间苯二酚、双酚A、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、季戊四醇、以及它们的组合。这些引发剂中的一些也可用作多元醇本身。在具体实施例中,多元醇为聚醚二醇。可以使用不同多元醇的组合来形成所述组合物。任选地,多元醇可包含一个或多个Si原子。

第二实施例

[0038] 通常,有机聚胺具有两个末端胺基团,并且不含侧链胺基。胺基中的每一者可直接键合到碳原子或直接键合到居间原子或连键,所述居间原子或连键直接键合到碳原子。胺基中的每一者可为伯胺或仲胺,通常为伯胺。胺基可用于与硅氧烷反应,并且也可作为组合物赋予另外的官能度。通常,聚胺的所有胺基与硅氧烷的酸酐基团交联而形成连键。一定量的酸酐和/或羧基可保持游离,这取决于在反应以形成所述组合物期间所存在的胺基的量。此类游离基团可用于后续反应(一个或多个),和/或也可与基底表面例如皮肤、皮革等相互作用。

[0039] 有机聚胺可为任何类型的聚胺,前提条件是其具有能与硅氧烷的侧链酸酐基团反应的至少两个胺基。这样,有机聚胺充当硅氧烷之间的交联剂,从而形成所述组合物。所述组合物可由有机聚胺的仅一个分子或有机聚胺的多个分子构成,这取决于例如可归因于硅氧烷的侧链酸酐基团的数量。在某些实施例中,所述组合物可包含作为有机聚胺的补充并与有机聚胺不同的一种或多种聚胺。

[0040] 所谓“有机”,一般意指有机聚胺主要包含碳,例如碳主链。虽然存在碳,但也可存在其他原子,诸如氧原子、氢原子、氮原子等。在多个实施例中,有机聚胺不含硅,例如一个或多个Si原子。

[0041] 在各种实施例中,有机聚胺(“聚胺”)为二胺(即,聚胺具有两个胺基)。合适二胺的例子包括但不限于,乙二胺、甲苯二胺、1,3-二氨基丙烷、腐胺、尸胺、六亚甲基二胺、1,2-二氨基丙烷、二苯基乙二胺、二氨基环己烷、亚二甲苯二胺、苯二胺、联苯胺、亚精胺、精胺、甲苯二胺、氨基苄胺以及它们的组合。在其他实施例中,聚胺为三胺(即,聚胺具有三个胺基)。在具体实施例中,聚胺为聚醚二胺。

[0042] 在多个实施例中,聚胺具有以下通式 $R_2N-R^7-NR_2$ 。每个R独立地为氢原子(H)或 R^1 ,通常为H。 R^7 可包含亚烃基、杂亚烃基或有机亚杂基中的至少一者。在这些实施例中, R^7 通常选自烷基、环烷基、烷基环烷基、芳族和烷基芳族双基。此类双基一般具有最多至50、最多至40、最多至30、最多至20、或最多至10个碳原子,或1与50之间的任何数量的碳原子。构成聚胺主链的碳链可为直链或支链的。在某些实施例中,聚胺在其主链中可具有醚连键、硫连键或胺连键。在具体实施例中, R^7 为亚烃基,其具有1至10个碳原子,或其间的任何数量的碳原子。

[0043] 在某些实施例中,聚胺为(聚)氧化烯化合物。此类化合物的合适例子包括但不限于,乙二胺、二乙二胺、聚乙二胺(例如,具有200至2,000的分子量)、丙二胺、二丙二胺、聚丙

二胺(例如,具有200至3,000的分子量)、丁二胺、二丁二胺、聚丁二胺(例如,具有200至4,000的分子量)以及它们的组合。

[0044] 在各种实施例中,聚胺可包括聚酯聚胺、聚醚聚胺、聚醚/酯聚胺或它们的组合。此外,聚胺可选自脂族聚胺、脂环族聚胺、芳族聚胺、杂环聚胺以及它们的组合。合适聚胺的一些例子包括但不限于,二醇引发的聚胺、甘油引发的聚胺、蔗糖引发的聚胺、蔗糖/甘油引发的聚胺、三羟甲基丙烷引发的聚胺、以及它们的组合。

[0045] 合适聚胺的另外例子包括但不限于,二价及更高级的多价脂族、芳脂族、脂环族或芳族伯胺或仲胺。除了别的以外,具体例子包括4-氨基苄胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、苯二胺等。也可以使用聚胺,诸如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二亚乙基丙胺、N-(2-羟乙基)二亚乙基三胺、N,N'-二(2-羟乙基)二亚乙基三胺、间苯二胺、亚甲基二苯胺、氨基乙基哌嗪、4,4'-二氨基二苯基砜、苄基二甲胺、双氰胺和2-甲基咪唑以及三乙胺。

[0046] 可以使用合适的芳族二胺,诸如二氨基二苯基-砜、亚甲基二苯胺如4,4'-亚甲基二苯胺、二氨基二苯基醚、联苯胺、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4-甲氧基-6-间苯二胺、2,6-二氨基吡啶、2,4-甲苯二胺以及联茴香胺。另外的例子包括脂环族胺如薄荷烷二胺,以及杂环胺如吡啶。在一些情况下,可以使用脂族胺,诸如仲烷基胺。

[0047] 另外合适的二胺包括但不限于,异构苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、双(4-氨基)二苯基醚和2,2-双(4-氨基苯基)丙烷。合适胺的其他例子包括醇胺,诸如乙醇胺和二乙醇胺,以及氨基酸和肽。

[0048] 合适聚胺的另外例子包括但不限于,间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基联苯、9,9-双(4-氨基苯基)芴、9,9-双(4-氨基-3-甲基苯基)芴、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、3-(甲基氨基)丙胺以及2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷。其他例子包括烷基胺、丙胺、异丁胺、环氧烷胺、EO胺、PO胺、BO胺等。可以使用不同聚胺的组合来形成所述组合物。任选地,聚胺可包含一个或多个Si原子。

第三实施例和第四实施例

[0049] 在第三实施例中,第三硅氧烷具有能与硅氧烷的侧链酸酐基团反应的至少两个羟基。在第四实施例中,第三硅氧烷具有能与硅氧烷的侧链酸酐基团反应的至少两个胺基。第三硅氧烷的羟基和/或胺基统称为“官能团”。官能团中的每一者可为侧链或末端的官能团。在各种实施例中,第三硅氧烷具有两个官能团(即,两个羟基或两个胺基)。通常,第三硅氧烷具有两个末端官能团,并且不含侧链官能团。官能团中的每一者可直接键合到Si原子或直接键合到居间原子或连键,所述居间原子或连键直接键合到Si原子。

[0050] 羟基中的每一者可为伯羟基、仲羟基或叔羟基,通常为伯羟基或仲羟基,更通常为伯羟基。胺基中的每一者可为伯胺或仲胺,通常为伯胺。官能团可用于与硅氧烷反应,并且也可可为组合物赋予另外的官能度。通常,第三硅氧烷的所有官能团与硅氧烷的酸酐基团交联而形成连键(例如,就羟基而言,为酯交联)。一定量的酸酐和/或羧基可保持游离,这取决于在反应以形成所述组合物期间所存在的官能团的量。此类游离基团可用于后续反应(一个或多个)和/或也可与基底表面例如皮肤、皮革等相互作用。

[0051] 第三硅氧烷可为任何类型的硅氧烷,前提条件是其具有能与硅氧烷的侧链酸酐基

团反应的至少两个官能团。这样,第三硅氧烷充当硅氧烷之间的交联剂,从而形成所述组合物。所述组合物可由第三硅氧烷的仅一个分子或第三硅氧烷的多个分子构成,这取决于例如可归因于硅氧烷的侧链酸酐基团的数量。

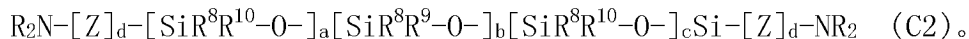
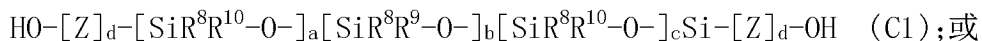
[0052] 在各种实施例中,第三硅氧烷由其主链内的硅氧烷键(Si-O-Si)组成。或者,第三硅氧烷可包含由一个或多个二价基团分隔开的硅氧烷键。适合第三硅氧烷的二价基团的例子与针对硅氧烷所述的类似,例如为-CH₂-连接基团。其主链内可存在不同二价基团的组合。二价基团中的每一者可为单一的或重复的。在某些实施例中,第三硅氧烷为有机硅二醇、有机硅三醇或有机硅多元醇。在其他实施例中,第三硅氧烷为有机硅二胺、有机硅三胺或有机硅聚胺。

[0053] 在各种实施例中,第三硅氧烷包含至少一个[SiR⁸R⁹-O-]单元。在这些实施例中,第三硅氧烷通常具有重复D单元。第三硅氧烷还通常具有末端M单元。

[0054] 在某些实施例中,第三硅氧烷可以任选地为支链的、部分支链的,和/或可包括具有三维网络结构的树脂部分。在此类实施例中,硅氧烷聚合物还可包含T单元、和/或Q单元、和/或D单元,这些单元具有促成此类结构的侧基。此类M、D、T和Q单元可如针对硅氧烷所述。在各种实施例中,第三硅氧烷不含T单元、Q单元、或T和Q单元两者。如果第三硅氧烷不含T和/或Q单元,其可称为聚硅氧烷。如果第三硅氧烷包含T和/或Q单元,其可称为(有机硅)树脂。

[0055] 参照[SiR⁸R⁹-O-]单元,R⁸和R⁹中的每一者可为独立选择的取代或未取代的烃基。适合R⁸和R⁹中的每一者的基团的例子如针对R¹和/或R⁴所述。例如,R⁸和R⁹中的每一者可为烷基(例如,甲基)、芳基(例如,苯基)、聚醚基团(例如,EO基团)等。R⁸和R⁹中的每一者可相同或不同。

[0056] 在某些实施例中,第三硅氧烷为以下通式(C)的聚硅氧烷:



[0057] 式(C1)的第三硅氧烷是第三实施例的一个实施例。式(C2)的第三硅氧烷是第四实施例的一个实施例。

[0058] 在式(C)中,R⁸和R⁹中的每一者如上所述。每个R独立地为氢原子(H)或R¹;通常,每个R为H。R¹⁰可为独立选择的取代或未取代的烃基。适合R¹⁰的基团的例子如针对R¹和R⁴所述。例如,R¹⁰可为具有1至20个碳原子的烷基,或聚醚基团。在替代实施例中,R¹⁰可为硅氧烷的有机硅侧链。由下标a、b和c表示的基团,即在式(C)中加有方括号的基团,可以按任何顺序存在于硅氧烷内,包括与上文和本公开通篇中所表示的不同的顺序。此外,这些基团可以以无规或嵌段形式存在。

[0059] 每个Z可独立地包含亚烃基、杂亚烃基或有机亚杂基中的至少一者。在某些实施例中,Z为亚烃基,其具有1至20、1至10、1至5、1至2、1或2个碳原子,或其间的任何数量的碳原子。适合Z的基团的另外例子如结合硅氧烷的任选二价基团所述,例如,-CH₂-连接基团、EO基团、PO基团等或它们的组合。在某些实施例中,第三硅氧烷不含聚醚基团。

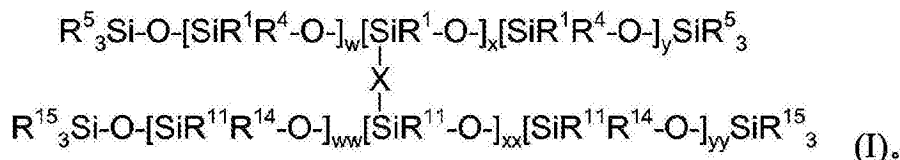
[0060] 通常,a为选自0至1,000、0至950、0至750、0至500、0至400、0至300、0至200、0至100、0至75、0至50、0至25、0至20、或0至15、或其间的任何数量的整数。通常,b为选自1至1,000、1至950、1至750、1至500、1至400、1至300、或1至200、或其间的任何数量的整数。通常,c

为选自0至1,000、0至950、0至750、0至500、0至400、0至300、0至200、0至100、0至75、0至50、0至25、0至20、或0至15、或其间的任何数量的整数。通常,每个d独立地为0或1。在具体实施例中,至少一个d为1,或每个d为1。

[0061] 在某些实施例中,第三硅氧烷为通式 $R^*sSiO_{(4-s)/2}$ 的树脂。通常,有机硅树脂将具有T和/或Q单元,以及M单元和任选的D单元。 R^* 可为独立选择的取代的烷基、未取代的烷基、羟基或胺基,并且s为0至3。合适的 R^* 基团如针对 R^8 、 R^9 和 R^{10} 所述。可存在此类基团的各种组合,前提条件是有机硅树脂每分子具有至少两个官能团(通常在M单元上)。在这些实施例中,树脂一般包含M、D、T和/或Q单元的组合。在具体实施例中,第三硅氧烷为MDT树脂、MT树脂、MDQ树脂、MQ树脂或MDTQ树脂。M、D和T单元中的每一者可具有不同的R基团。树脂可具有各种分子量,包括但不限于800至500,000、或其间的任何数量的数均分子量。以下是所述组合物的其他实施例。

[0062] 在某些实施例中,在所述组合物中使用非官能化树脂(即,不含反应性官能团的树脂)。在这些实施例中,非官能化树脂在所述组合物的固化期间被截留在聚合物网络内。此类非官能化树脂可用于为所述组合物提供化学改性和/或物理改性。现在将描述所述组合物的各种实施例。

[0063] 所述组合物一般具有以下通式(I):



[0064] 在式(I)中,上部分和下部分可归因于硅氧烷。硅氧烷可相同或不同。 R^{11} 可与 R^1 相同或不同, R^{14} 可与 R^4 相同或不同,并且 R^{15} 可与 R^5 相同或不同。通常,每个 R^5 为 R^1 ,和/或每个 R^{15} 为 R^{11} 。此外,ww可与w相同或不同,xx可与x相同或不同,并且yy可与y相同或不同。由下标w、ww、x、xx、y和yy表示的基团,即在式(I)中加有方括号的基团,可以按任何顺序存在于所述组合物内,包括与上文和本公开通篇中所表示的不同的顺序。此外,这些基团可以以无规或嵌段形式存在。

[0065] R^1 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的每一者与结合硅氧烷所述的类似。w、x和y中的每一者也与结合硅氧烷所述的类似。 R^{11} 、 R^{14} 和 R^{15} 中的每一者可为独立选择的取代或未取代的烷基。适合 R^{11} 、 R^{14} 和 R^{15} 的基团的例子如针对 R^1 、 R^4 和 R^5 所述。

[0066] 在某些实施例中, R^{11} 为独立选择的烷基。合适的烷基可为直链、支链或环状的。如果以 R^{11} 形式存在,则烷基一般具有1至20、1至15、1至10、1至6、1至4、或1至2个碳原子,或其间的任何数量的碳原子。适合作为 R^{11} 的烷基的具体例子包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等。通常, R^{11} 为甲基。

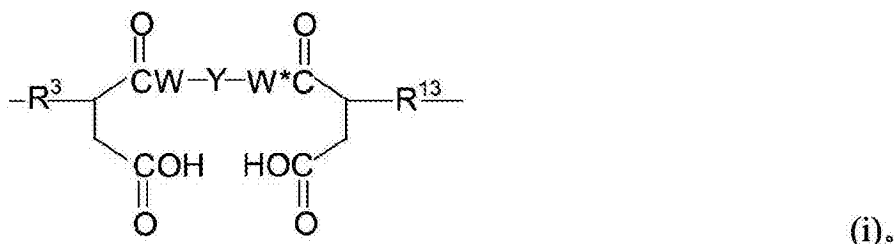
[0067] 在某些实施例中,每个 R^{14} 为独立选择的烷基、芳基或 $(R^{16}O)_{mm}$ 基团。如果 R^{14} 为 $(R^{16}O)_{mm}$ 基团,则 R^{16} 通常为烷基或芳基,并且mm为选自1至50、1至25、1至10、1至5、或1、或其间的任何数量的整数。 $(R^{16}O)_{mm}$ 基团也可称为聚醚基团。在具体实施例中, R^{14} 为独立选择的烷基,其具有2至20、2至15、2至10、2至5、或2个碳原子,或其间的任何数量的碳原子。在替代实施例中, R^{14} 可为硅氧烷的有机硅侧链。通常, R^{14} 为烷基或聚醚基团。

[0068] 通常,ww为选自0至1,000、0至950、0至750、0至500、0至400、1至350、1至300、25至

250、50至200、50至150、75至125、90至110、90至100、或90至95、或其间的任何数量的整数。在一个具体的实施例中，ww为93。通常，xx为选自1至100、1至75、1至50、1至25、1至20、1至10、或1至5、或其间的任何数量的整数。在一个具体的实施例中，xx为3。通常，yy为选自0至1,000、0至950、0至750、0至500、0至400、1至350、1至300、1至250、1至200、1至150、1至100、1至75、1至50、1至25、1至20、1至15、1至10、或1至5、或其间的任何数量的整数。

[0069] 在各种实施例中，ww和yy不同时为0。在某些实施例中，ww+xx+yy之和为25至1,500、25至1,000、25至900、25至800、25至700、25至600、25至500、25至400、25至300、50至200、75至150、85至125、或90至110、或其间的任何数量。在这些实施例中，xx为至少1、至少10、至少25、至少50、至少75、或至少85。

[0070] 式(I)的中间(或X)部分可归因于反应物以及硅氧烷的酸酐基团。具体地讲，每个X一般具有以下通式(i)：



[0071] 在式(i)中，W和W*中的每一者可归因于反应物。通常，W和W*中的每一者独立地为氧原子(O)或N-R，其中R独立地为氢原子(H)或R¹；通常，R为H。在第一实施例和第三实施例中，W和W*中的每一者独立地为O。在第二实施例和第四实施例中，W和W*中的每一者独立地为N-R。

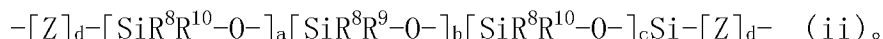
[0072] R¹³为二价基团。各种类型的二价基团适合作为R¹³。通常，R¹³为亚烃基、杂亚烃基或有机亚杂基。在各种实施例中，R¹³为(CH₂)_{nn}，其中nn为选自1至30、1至25、1至20、1至15、1至10、1至5、或1至3、或其间任何数量的整数。通常，nn为3。R¹³可与R³相同或不同。

[0073] 每个Y为二价基团，其可归因于反应物。在第一实施例和第二实施例中，每个Y通常为有机二价基团。在所述组合物的形成期间，反应物具有两个官能团，例如末端羟基，其与硅氧烷的侧链酸酐基团反应而形成硅氧烷与反应物之间的连键。

[0074] 还如式(i)中所示，所述组合物具有两个羧基。下面描述此类羧基的可能性。在其他实施例(未示出)中，另一分子的反应物在这两个羧基之间反应而形成另一个-Y-连键(即，式(i)中的这两个羧基消失)。Y可具有可归因于反应物的任何结构。

[0075] 在第一实施例和第二实施例中，Y通常包含亚烃基、杂亚烃基或有机亚杂基中的至少一者。在某些实施例中，Y为亚烃基，其具有1至50、1至40、1至20、1至20、1至10、1至5、1至2、1或2个碳原子，或其间的任何数量的碳原子。适合Y的基团的另外例子如结合多元醇或聚胺的R⁷基团所述。在多元醇或聚胺不含聚醚基团的某些实施例中，Y也不含聚醚基团。

[0076] 在第三硅氧烷为聚硅氧烷的第三实施例和第四实施例中，Y具有以下通式(ii)：



[0077] R⁸、R⁹、R¹⁰和Z中的每一者与结合第三硅氧烷所述的类似。a、b、c和d中的每一者也与结合第三硅氧烷所述的类似。在第三硅氧烷为树脂的其他实施例中，Y具有通式R*_sSiO_{(4-s)/2}，其中R*为独立选择的取代的烃基或未取代的烃基，并且s为0至3。

[0078] 在某些实施例中，可使用作为反应物的补充和/或替代的补充性交联剂来形成所

述组合物。合适补充性交联剂的例子包括多元醇、聚胺、聚环氧化物以及它们的组合。合适的补充性交联剂以及可用于形成所述组合物和/或与所述组合物联合使用的其他任选组分,描述于授予Valpey, III等人的美国专利No. 5,444,139和授予Kamei的美国专利No. 8,026,330;以及授予Kamei的美国专利申请公布No. 2012/0040931中,这些专利以引用方式并入本文。

[0079] 可用于形成所述组合物和/或与所述组合物联合使用的另外合适的补充性交联剂和硅氧烷,描述于美国临时专利申请No. 61/898,036(代理人案卷号DC11778)、61/898,040(代理人案卷号DC11779)、61/898,042(代理人案卷号DC11800)和61/898,045(代理人案卷号DC11801)及对应的PCT申请No. _____中,这些申请以引用方式并入本文。可以使用交联剂、补充性交联剂、(官能化和/或非官能化)树脂和/或硅氧烷的组合。

[0080] 该方法包括提供第一硅氧烷、提供第二硅氧烷以及提供反应物的步骤。该方法还包括使第一硅氧烷、第二硅氧烷和反应物(每者均在上文描述)化合而形成所述组合物的步骤。

[0081] 在各种实施例中,所述组合物可通过如下步骤制备:

(1)使有机氢硅氧烷和酸酐化合物发生加成反应以形成硅氧烷,所述有机氢硅氧烷在待键合 R^2 的位点处(一个或多个)具有氢原子;以及

(2)通过使步骤(1)中所获得的硅氧烷与反应物化合而使这些硅氧烷发生开环反应,从而形成所述组合物。

[0082] 酸酐化合物的合适例子包括但不限于,琥珀酸酐及其衍生物,诸如乙烯基琥珀酸酐、烯丙基琥珀酸酐、烯丙基-2-甲基琥珀酸酐、烯丙基-2,3-二甲基琥珀酸酐以及烯丙基-2-乙基琥珀酸酐。在各种实施例中,使用烯丙基琥珀酸酐(ASA)。

[0083] 任选地,在第一硅氧烷和/或第二硅氧烷具有作为 R^4 基团中的一者或多者的侧链的实施例中,步骤(1)还可包括提供能与待键合 R^4 的位点处(一个或多个)的氢原子反应的至少一种组分。可以使用各种类型的组分来提供 R^4 。通常,该组分将具有不饱和键。合适组分的例子包括烯烃,诸如具有2至20个碳原子的烯烃;醛;酮;以及它们的组合。合适烯烃的具体例子包括但不限于,乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-十六碳烯以及它们的组合。可以使用赋予聚醚基团的组分。乙烯基封端的硅氧烷也可用作该组分。可以使用不同组分的组合来赋予 R^4 基团。如果使用的话,该组分可在酸酐化合物之前、之后或与酸酐化合物同时引入。可对每一者的量进行调整,以使所述组合物中的 R^2 和 R^4 基团每一者具有各种水平。 R^4 可已经存在于有机氢硅氧烷上,因此不需要该任选步骤。

[0084] 步骤(1)中的加成反应也可称为硅氢加成反应。步骤(1)中的加成反应可在存在催化剂诸如铂催化剂或铑催化剂的情况下进行。合适催化剂的例子包括但不限于,氯铂酸、用醇改性的氯铂酸以及氯铂酸与乙烯基硅氧烷的络合物。待使用的催化剂的量可为铂金属或铑金属形式的催化有效量,即催化量,其通常为至多50ppm,特别是至多20ppm。

[0085] 可根据需要在溶剂中进行步骤(1)中的加成反应。可以使用各种类型的常规溶剂,诸如有机硅溶剂和/或有机溶剂。合适有机硅溶剂的具体例子为3-辛基七甲基三硅氧烷。合适有机溶剂的例子包括但不限于,芳族烃,诸如甲苯和二甲苯;脂族或脂环族烃,诸如正戊烷、正己烷和环己烷;以及卤代烃,诸如二氯甲烷、氯仿和四氯化碳。合适溶剂的另外例子在

美国专利申请公布No.2010/0330011(授予Kennan等人)中被描述为“载流体”,该专利申请以引用方式并入本文。

[0086] 步骤(1)中的加成反应的反应条件不限于任何具体的反应条件。在某些实施例中,使加成反应在回流下进行1至10小时。虽然上文描述了步骤(1),但硅氧烷也可“按原样”提供,即它们不需要首先经由这种加成反应步骤来形成。合适的硅氧烷可从密歇根州米德兰市的道康宁公司(Dow Corning Corporation(Midland,MI))获得。合适的反应物(例如,多元醇、聚胺和官能化硅氧烷)可从包括道康宁公司在内的多个来源获得。

[0087] 任选地,并非只是在步骤(2)中使硅氧烷的酸酐基团交联,而是可将由打开的酸酐基团提供的官能团中的一者或多者封端。可以使用各种类型的封端组分。通常,封端组分将具有至少一个官能团,例如羟基、胺基等。合适封端组分的例子包括支链与非支链的脂族、脂环族和芳族一元醇和/或单胺。可以使用各种类型的封端组分,诸如具有1至20个碳原子的封端组分。合适一元醇的具体例子包括但不限于,甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、仲-丁醇、异丁醇、叔-丁醇,以及如下物质的各种异构体:戊醇、己醇、辛醇(例如,2-乙基己醇)、壬醇、癸醇(例如,2-丙基庚醇)、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇和硬脂醇,以及天然存在的或可通过天然存在的羧酸的氢化而获得的脂肪醇和蜡醇。环己醇及其同系物是合适的脂环族醇的例子。此外,还可以使用芳族羟基化合物,诸如苯酚、甲酚、百里酚、香芹酚、苜醇和苯乙醇。在某些实施例中,封端组分选自脂族醇,诸如甲醇、乙醇、2-丙醇、丁醇和异十二烷。可以使用不同封端组分的组合。如果使用的话,封端组分可在反应物之前、之后或与反应物同时引入。可对每一者的量进行调整,以使所述组合物具有各种水平的交联、封端、游离酸酐基团和/或游离羧基基团。封端是任选的。

[0088] 可根据需要在溶剂中进行步骤(2)中的开环反应。合适溶剂的例子包括针对步骤(1)所列的那些溶剂。为了防止不期望的副反应/反应产物,溶剂相对于反应物/反应中间物应是惰性的。例如,溶剂不应具有羟基或胺官能团。步骤(1)和(2)一般也是如此。开环反应的反应条件不限于任何具体的反应条件。在某些实施例中,使开环反应在从室温到回流温度的温度下进行1至10小时。

[0089] 第一硅氧烷、第二硅氧烷和反应物(统称“各反应物”)可以各种量反应而形成所述组合物。基于由反应物提供的官能团的数量,相对于由硅氧烷提供的酸酐基团的数量而言,各反应物可以1:1化学计量比使用。例如,对于所存在的每一个酸酐基团而言,可存在一个羟基或胺基。或者,反应物可以相对于硅氧烷的化学计量过量使用。相反,硅氧烷可以相对于反应物的化学计量过量使用。此类情况也可称为开环反应的指数偏高(over-indexing)或指数偏低(under-indexing),其中指数1.0(或100)指示所存在的羟基或胺基的量是能与所存在的酸酐基团的量进行化学计量反应的(1:1)。指数可为0.25至2.0、0.5至1.5、0.9至1.1、0.95至1.05、或1.0、或其间的任何数量。也可以使用更高或更低的指数。

[0090] 基于所使用的具体指数,可发生各种情况。具体地讲,所述组合物可包含用于后续反应的各种官能团,包括游离羧基,可能甚至包括游离酸酐基团和/或游离羟基和/或游离胺基,或它们的组合。在多个实施例中,所述组合物不包含游离羟基或游离胺基。在某些实施例中,所述组合物具有至少两个羧基。本公开不限于此类游离官能团的任何具体后续反应或用途。基于用于形成所述组合物的指数,所述组合物中可存在交联的各种程度,从部分交联到完全交联的各种程度。

[0091] 在开环反应后具有游离羧基的某些实施例中,所述组合物具有100至50,000、500至10,000、或500至5,000g/mol的羧基当量。为了实现良好的处理特性,所述组合物可具有10至1,000,000、或10至100,000mm²/s的粘度。此外,所述组合物可具有200至100,000、或200至50,000的重均分子量(还原为聚苯乙烯)。

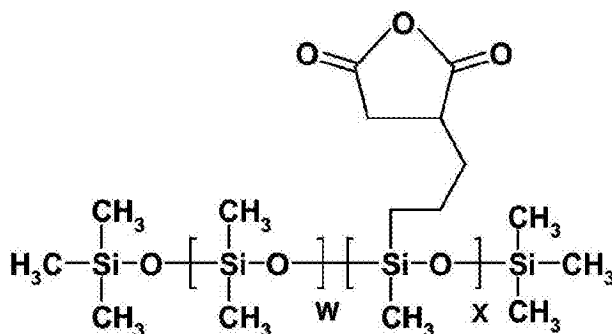
[0092] 所述组合物可用于多种最终应用,并且不限于任何具体的最终应用。合适应用的例子包括在个人护理产品、家庭护理产品和美容护理产品中的使用。还可以设想织物应用和涂层应用。在具有游离羧基的实施例中,所述组合物也可用于对有机树脂或纤维进行改性以及对粉末进行表面处理。经处理的表面表现出与油性剂的高亲和力。具体而言,粉末的分散性显著改善。因此,所述组合物可用于需要粉末高分散性的应用,例如,化妆品,诸如皮肤护理产品和化妆产品,以及涂层。由于在涂敷时能提供独特的感官性状,所以所述组合物也可用于提高皮肤护理和医疗保健用个人护理制剂的美观效果。所述组合物可提供感官特性,诸如柔软、丝滑或粉状的感觉。另外,所述组合物可用于为个人护理(例如,皮肤护理、防晒、化妆品)制剂和医疗保健制剂提供流变改性。所述组合物还具有优异的配制通用性。不受任何具体理论的束缚或限制,据认为由所述组合物提供或可归因于所述组合物的潜在有益效果包括但不限于如下的一种或多种:成膜性、牢固性(即,持续更长)、耐久性、颜料/粒子悬浮和/或改性、持久性/耐磨性、附加化学结构、活性物(例如,药物)或非活性物(例如,芳香剂)递送/释放以及它们的组合。

[0093] 所述组合物还可具有优异的触感特性、美观特性和/或流变特性。例如,所述组合物可具有干燥、柔软的感觉,这是常规有机硅产品无法比拟的。相对于常规产品而言,所述组合物可更好地锚固到皮肤。所述组合物还可具有优异的吸水率和/或与有机溶剂(诸如个人护理应用中所用的有机溶剂)的优异相容性。在各种实施例中,所述组合物具有优异的亲水性,其可用于水基制剂或含水制剂。因此,苛性载体或挥发性载体是不必要的。

[0094] 以下说明本公开的组合物和方法的实例是旨在说明而非限制本发明。

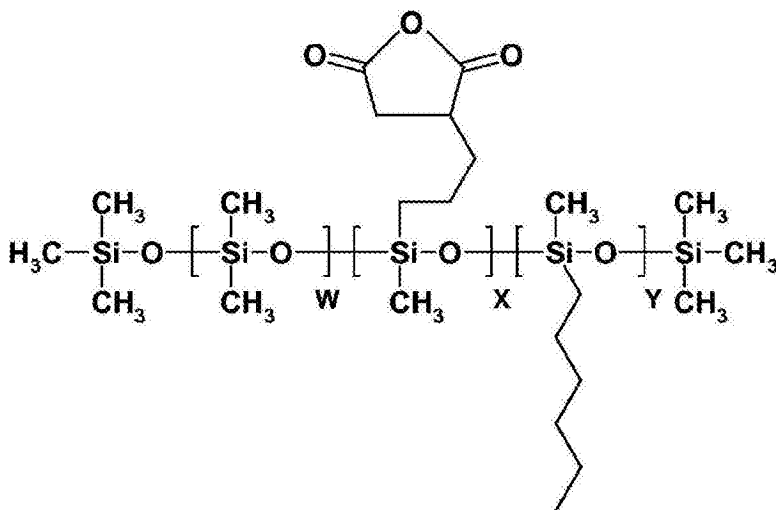
[0095] 硅氧烷的各种实例经由加成反应方案制备。这些实例在以下实例1到3中描述。

实例1:烯丙基琥珀酸酐官能化(ASA)硅氧烷



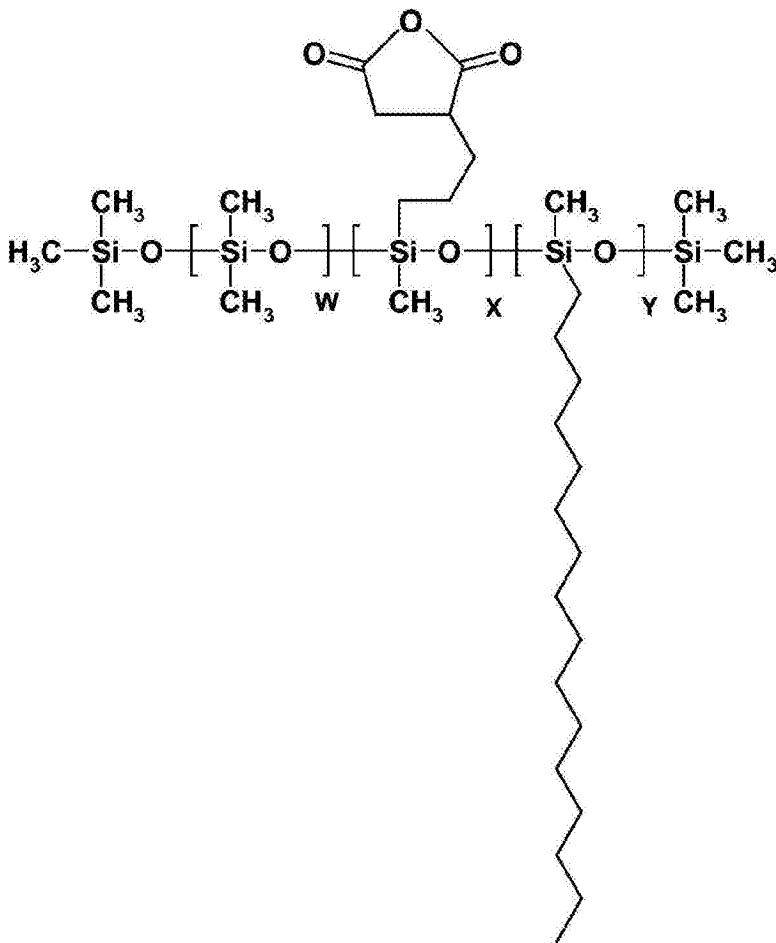
[0096] 向配备有玻璃搅拌棒、Teflon[®]月形桨、搅拌轴承、测温探头、加热套和氮气吹扫的1,000ml三颈圆底烧瓶中,放入311.23克的三甲基甲硅烷基封端的二甲基,甲基氢硅氧烷(MD93D^H6M)、38.77克的ASA(C₇H₈O₃)和50.0克的甲苯(溶剂)。将反应烧瓶的内容物加热到70℃,并用5ppm铂IV催化。加成反应放热,使烧瓶在80℃下保持两小时。然后用2英寸POPE科学公司(POPE Scientific Inc.)薄膜汽提器(Thin Film Stripper)在170℃和0.1mm Hg下对反应物进行汽提,以去除甲苯和其他挥发物。

实例2:用1-己烯完成反应而得的ASA硅氧烷



[0097] 向配备有玻璃搅拌棒、Teflon[®]月形桨、搅拌轴承、测温探头、加热套和氮气吹扫的500ml三颈圆底烧瓶中,放入229.23克的三甲基甲硅烷基封端的二甲基,甲基氢硅氧烷(MD₉₃D^H₆M)、20.77克的ASA(C₇H₈O₃)和100.0克的异十二烷(溶剂)。将反应烧瓶的内容物加热到70°C,并用5ppm铂IV催化。加成反应放热,使烧瓶在80°C下保持两小时。向烧瓶中加入4.0克的1-己烯以完成反应。然后用2英寸POPE科学公司薄膜汽提器在170°C和0.1mm Hg下对反应物进行汽提,以去除异十二烷和其他挥发物。根据13C NMR/FTIR,反应液为61%ASA和39%1-己烯。

实例3:用1-十六碳烯完成反应而得的ASA硅氧烷

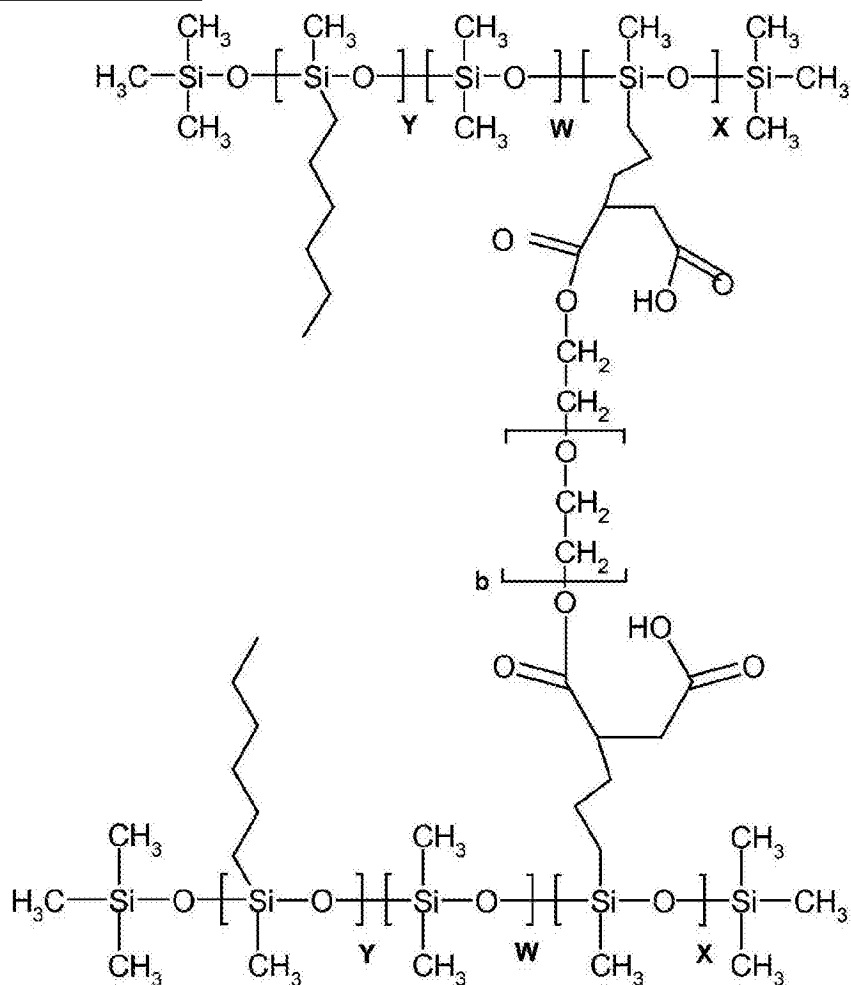


[0098] 向配备有玻璃搅拌棒、Teflon®月形桨、搅拌轴承、测温探头、加热套和氮气吹扫的500ml三颈圆底烧瓶中,放入94.15克的三甲基甲硅烷基封端的二甲基,甲基氢硅氧烷(MD93D^H6M)、5.86克的ASA(C₇H₈O₃)和100.0克的异十二烷(溶剂)。将反应烧瓶的内容物加热到70°C,并用5ppm铂IV催化。加成反应放热,使烧瓶在80°C下保持两小时。向烧瓶中加入6.78克的1-十六碳烯以完成反应。然后用2英寸POPE科学公司薄膜汽提器在170°C和0.1mm Hg下对反应物进行汽提,以去除异十二烷和其他挥发物。根据¹³C NMR/FTIR,反应液为50% ASA和50%1-十六碳烯。

[0099] 下面描述利用不同反应物的本公开实施例。具体地讲,所述组合物的各种实例经由开环反应方案制备。这些实例在以下实例4到16中描述。

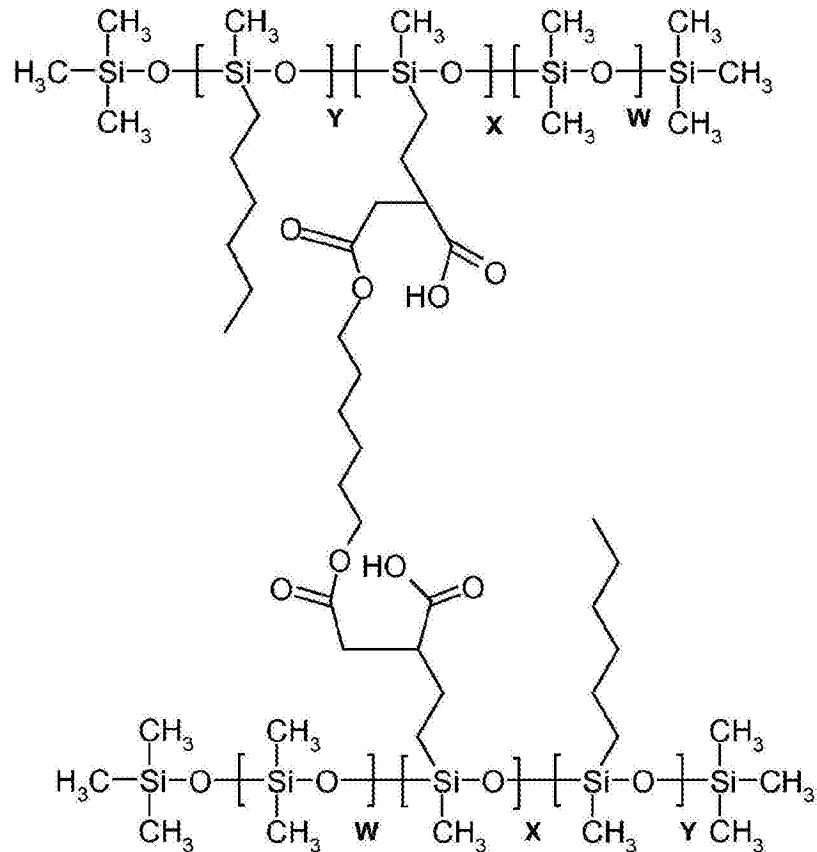
第一实施例

实例4:ASA硅氧烷和PEG



[0100] 将14.46克的ASA硅氧烷、0.54克平均分子量为200的聚(乙二醇)以及15.0克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶中。将橄榄色广口瓶放入70°C的水浴中。水浴设置在磁力搅拌器热板上方。将磁力搅拌器设定为四档,样品开始胶凝。大约一小时后,将反应凝胶放入70°C的烘箱中三小时。然后将样品从烘箱取出并让其冷却到室温。

实例5:ASA硅氧烷和二元醇

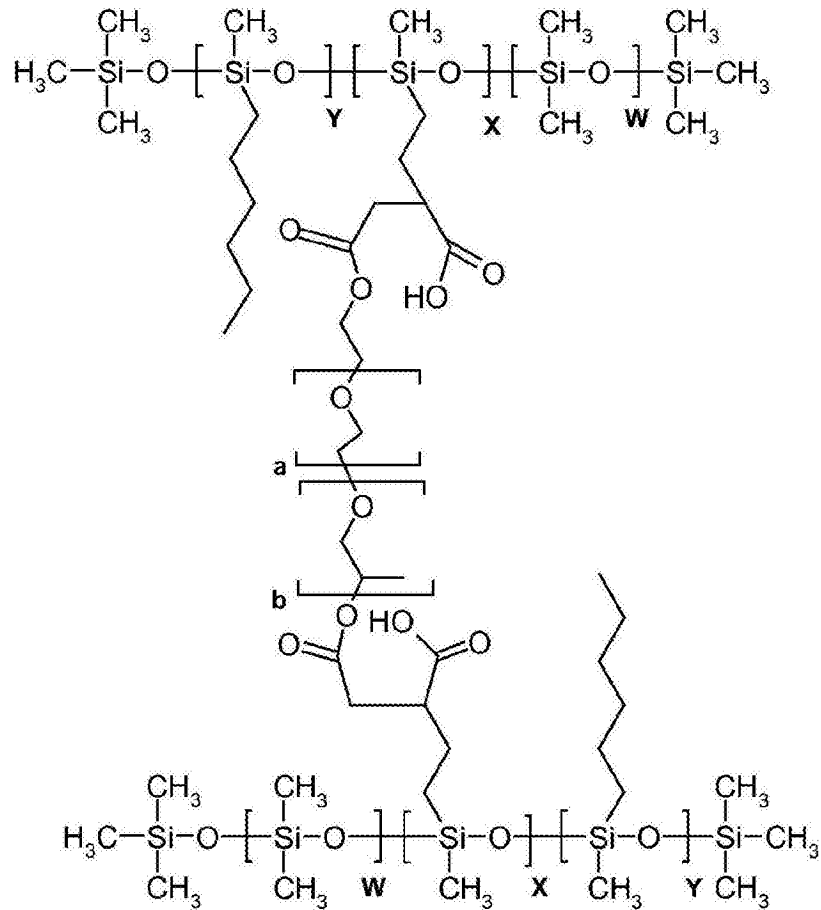


[0101] 将来自实例2的9.75克ASA硅氧烷以及0.42克的1,6己二醇加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶中。将橄榄色广口瓶放入75°C的水浴中。在二元醇熔融后,使反应混合物在三十分分钟内胶凝。混合物为透明硬质固体。让混合物在75°C下固化三小时。然后将广口瓶从水浴取出并让其冷却到室温。

实例6:在存在溶剂的情况下的ASA硅氧烷和二元醇

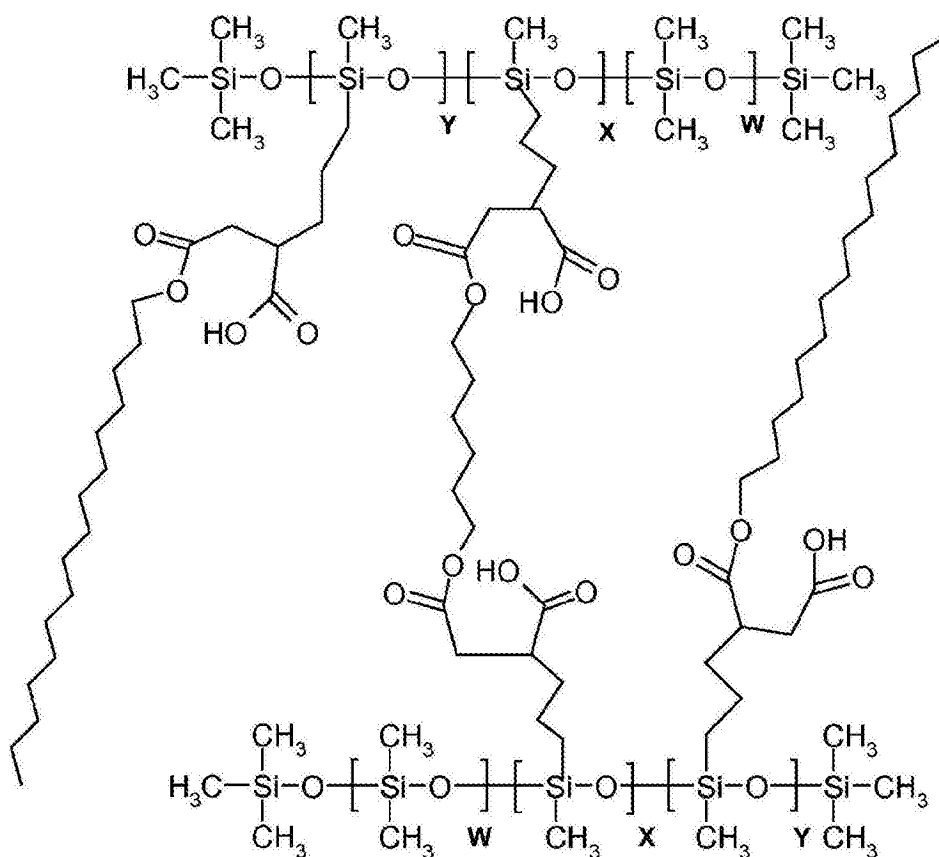
[0102] 该实例类似于实例5,但包括溶剂。将29.25克的ASA硅氧烷、1.26克的1,6己二醇和30.51克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入75°C的水浴中。在二元醇熔融后,使反应混合物在60分钟内胶凝。混合物为透明硬质固体。让混合物在75°C下固化三小时。然后将广口瓶从水浴取出并让其冷却到室温。

实例7:ASA硅氧烷和PAG



[0103] 将来自实例2的18.74克ASA硅氧烷、6.25克的聚亚烷基二醇和25.0克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入75°C的水浴中。反应混合物在数小时内胶凝。混合物为透明固体。让混合物在75°C下固化三小时。然后将广口瓶从水浴取出并让其冷却到室温。

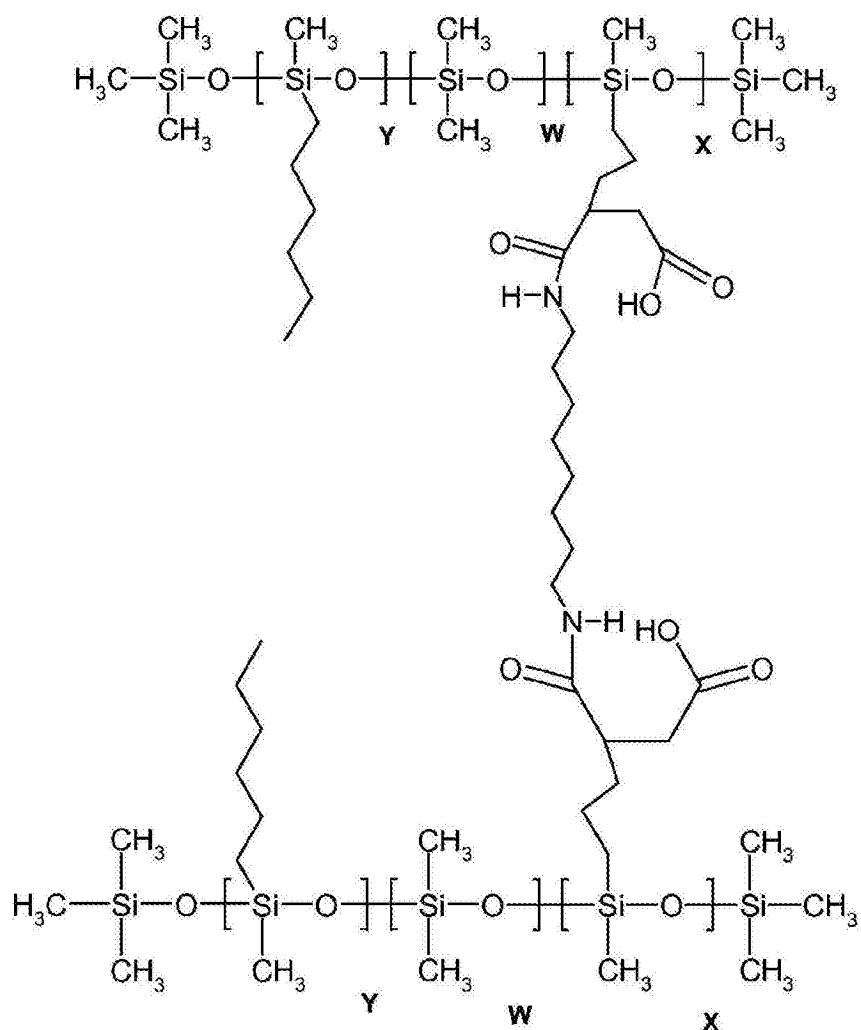
实例8:ASA硅氧烷、一元醇和二元醇



[0104] 将29.25克的ASA硅氧烷、1.26克的1-十六醇和30.51克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入75°C的水浴中。接下来,将0.88克的1,6己二醇加入广口瓶中。在二元醇熔融后,使反应混合物在60分钟内胶凝。混合物为透明凝胶。让混合物在75°C下固化三小时。然后将广口瓶从水浴取出并让其冷却到室温。

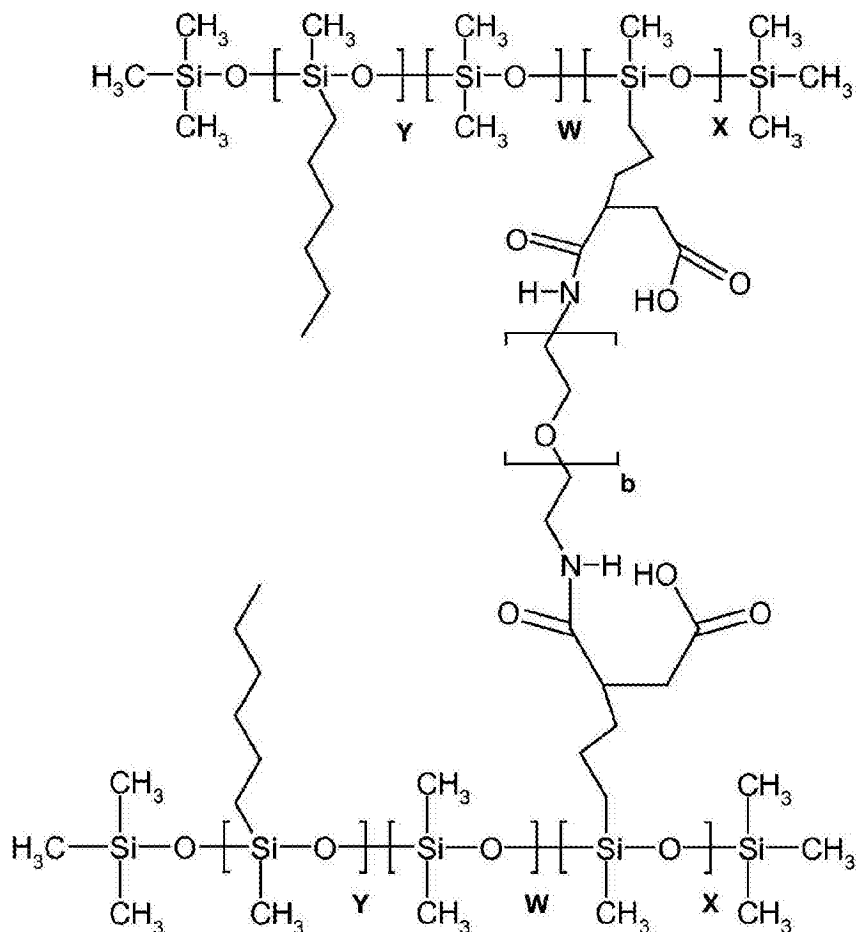
第二实施例

实例9:ASA硅氧烷和1,8-二氨基辛烷



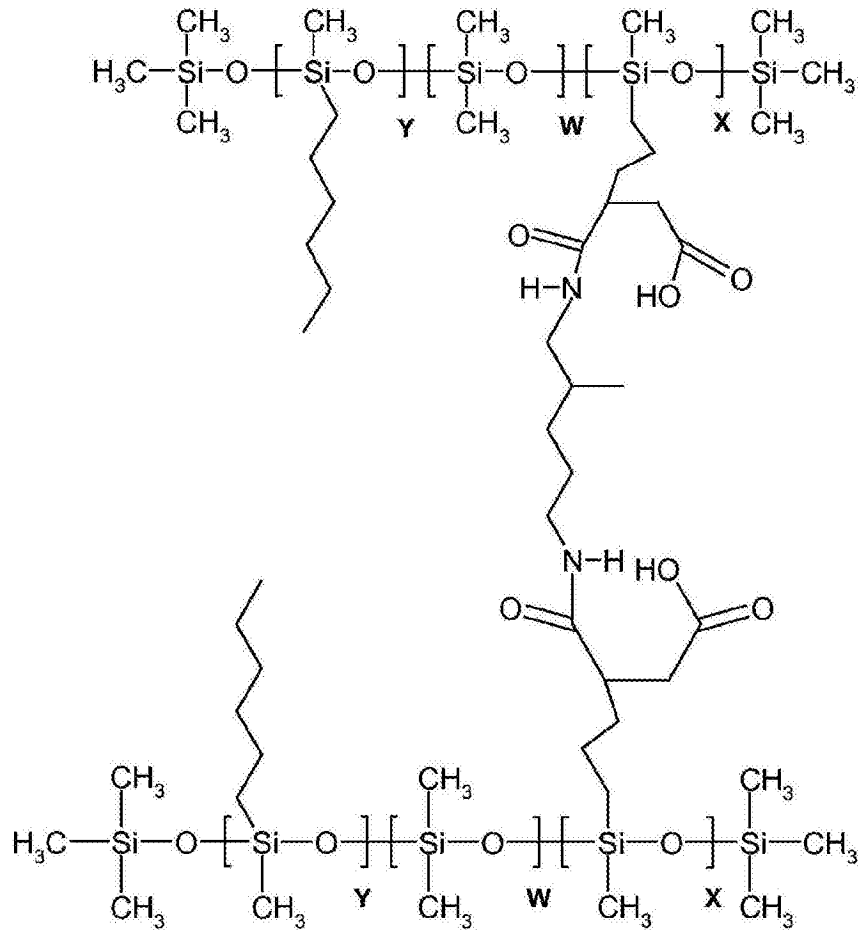
[0105] 将来自实例2的14.61克ASA硅氧烷、0.39克的1,8-二氨基辛烷和15.0克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的8盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入70°C的水浴中。水浴设置在磁力搅拌器热板上方。将磁力搅拌器设定为四档,样品开始胶凝。在形成后,将反应凝胶放入70°C的烘箱中三小时。然后将样品从烘箱取出并让其冷却到室温。

实例10:ASA硅氧烷和聚(乙二醇)二胺



[0106] 将来自实例2的18.24克ASA硅氧烷、6.76克的聚(乙二醇)二胺和25.0克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入70°C的水浴中。水浴设置在磁力搅拌器热板上方。将磁力搅拌器设定为四档,样品开始胶凝。在形成后,将反应凝胶放入70°C的烘箱中三小时。然后将样品从烘箱取出并让其冷却到室温。

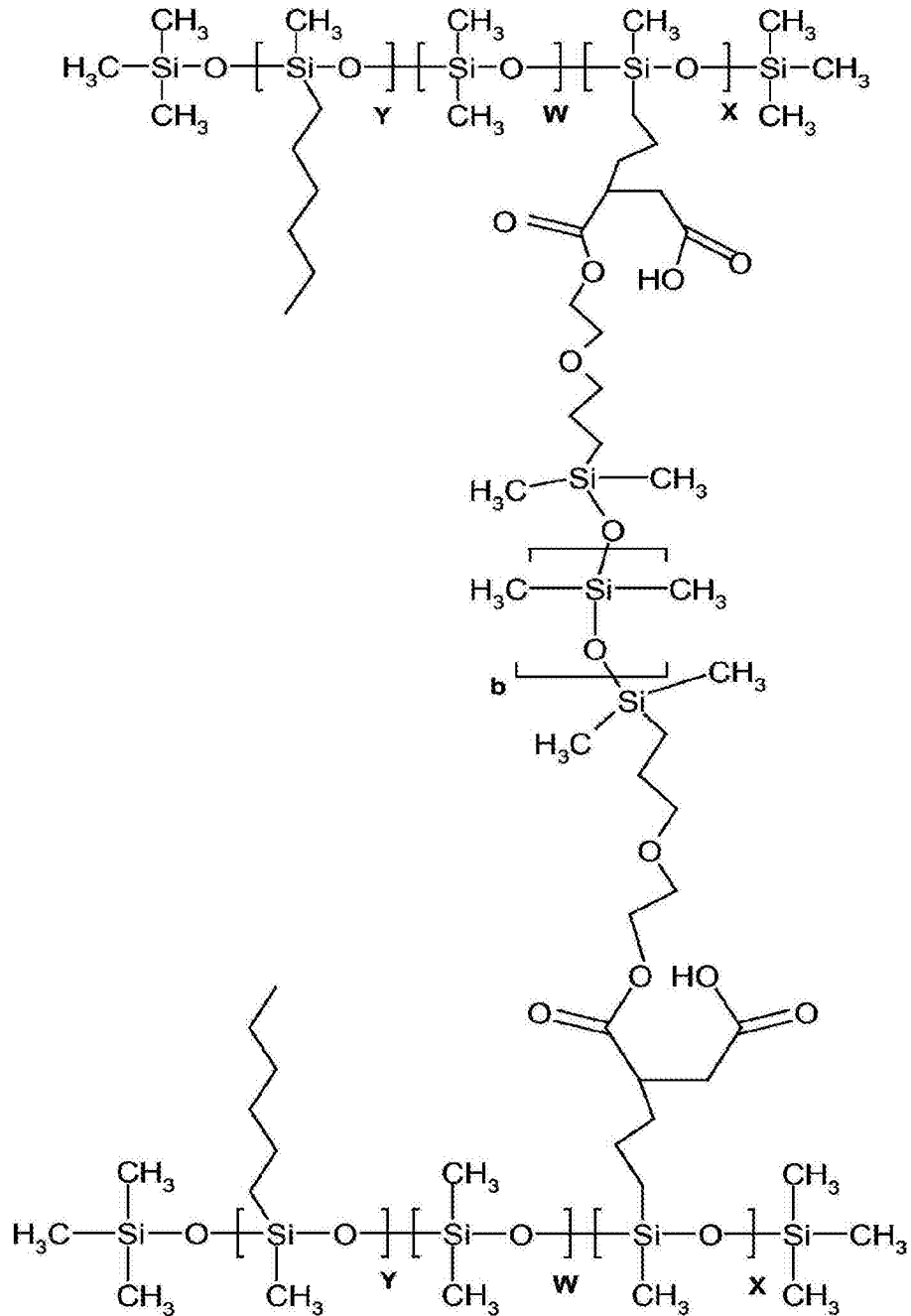
实例11:ASA硅氧烷和1,5二氨基-2-甲基戊烷



[0107] 将来自实例2的24.48克ASA硅氧烷、0.52克的1,5-二氨基-2-甲基戊烷和25.0克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入70°C的水浴中。水浴设置在磁力搅拌器热板上方。将磁力搅拌器设定为四档,样品开始胶凝。在形成后,将反应凝胶放入70°C的烘箱中三小时。然后将样品从烘箱取出并让其冷却到室温。

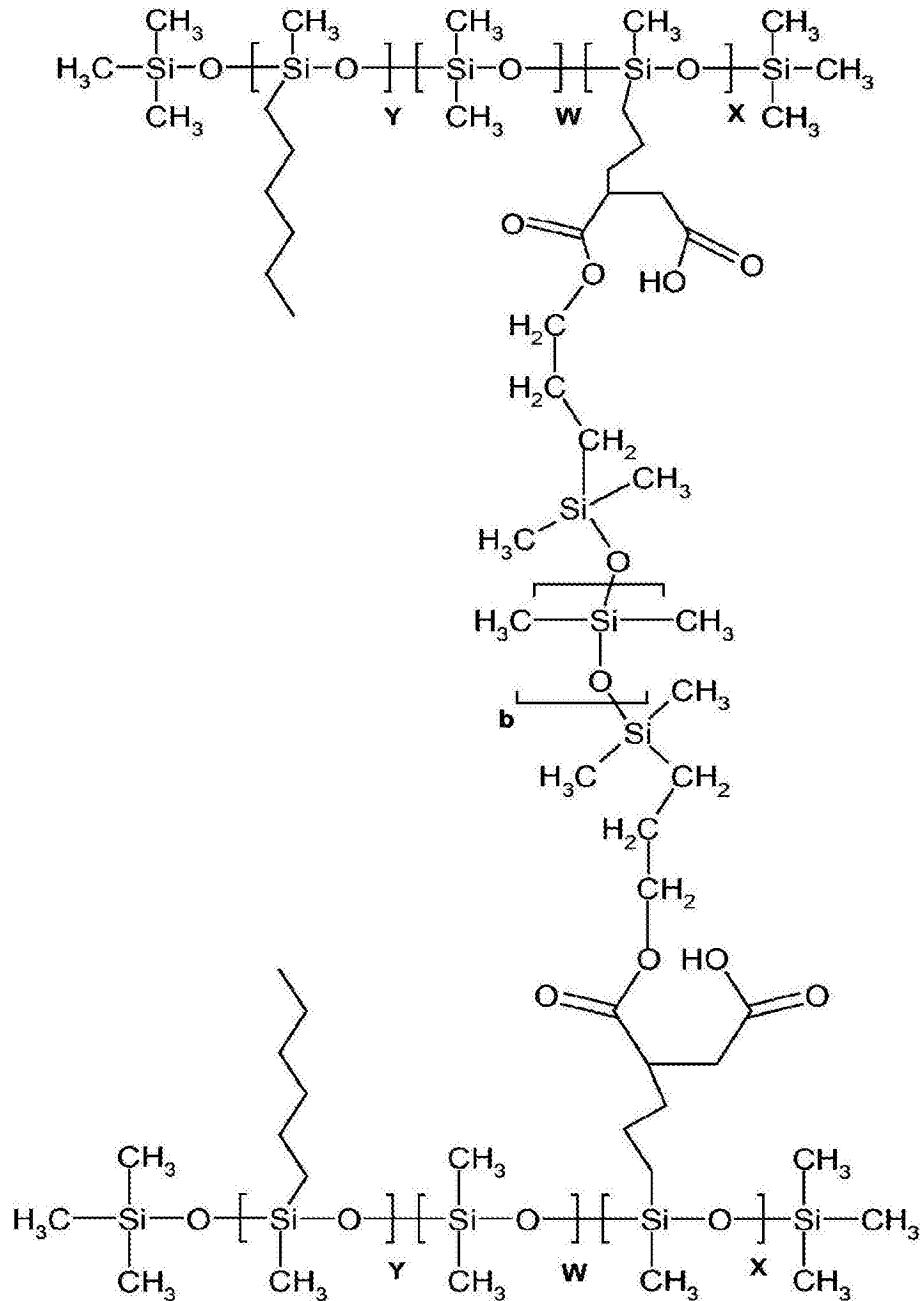
第三实施例

实例12:ASA硅氧烷和羟基封端的硅氧烷



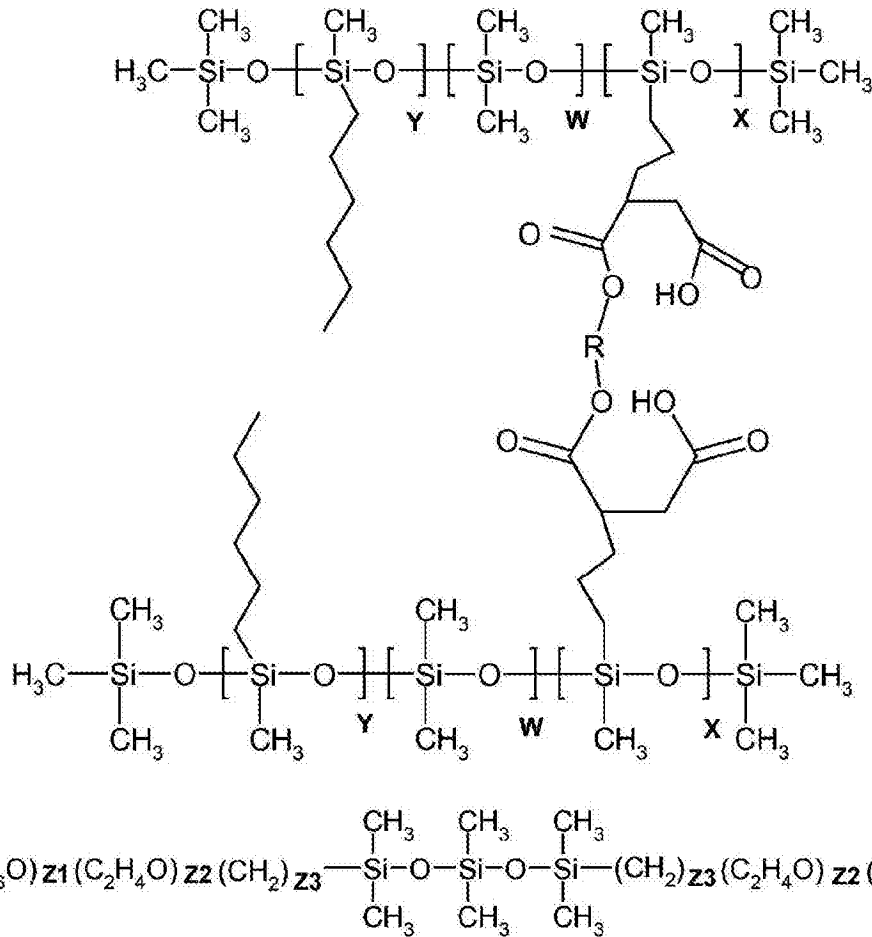
[0108] 将来自实例2的17.56克ASA硅氧烷、4.5克的二甲基(3-(2-羟乙基)丙醚)甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷以及22.0克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入70°C的水浴中。水浴设置在磁力搅拌器热板上方。将磁力搅拌器设定为四档,样品开始胶凝。大约一小时后,将反应凝胶放入70°C的烘箱中三小时。然后将样品从烘箱取出并让其冷却到室温。

实例13:ASA硅氧烷和羟基封端的硅氧烷



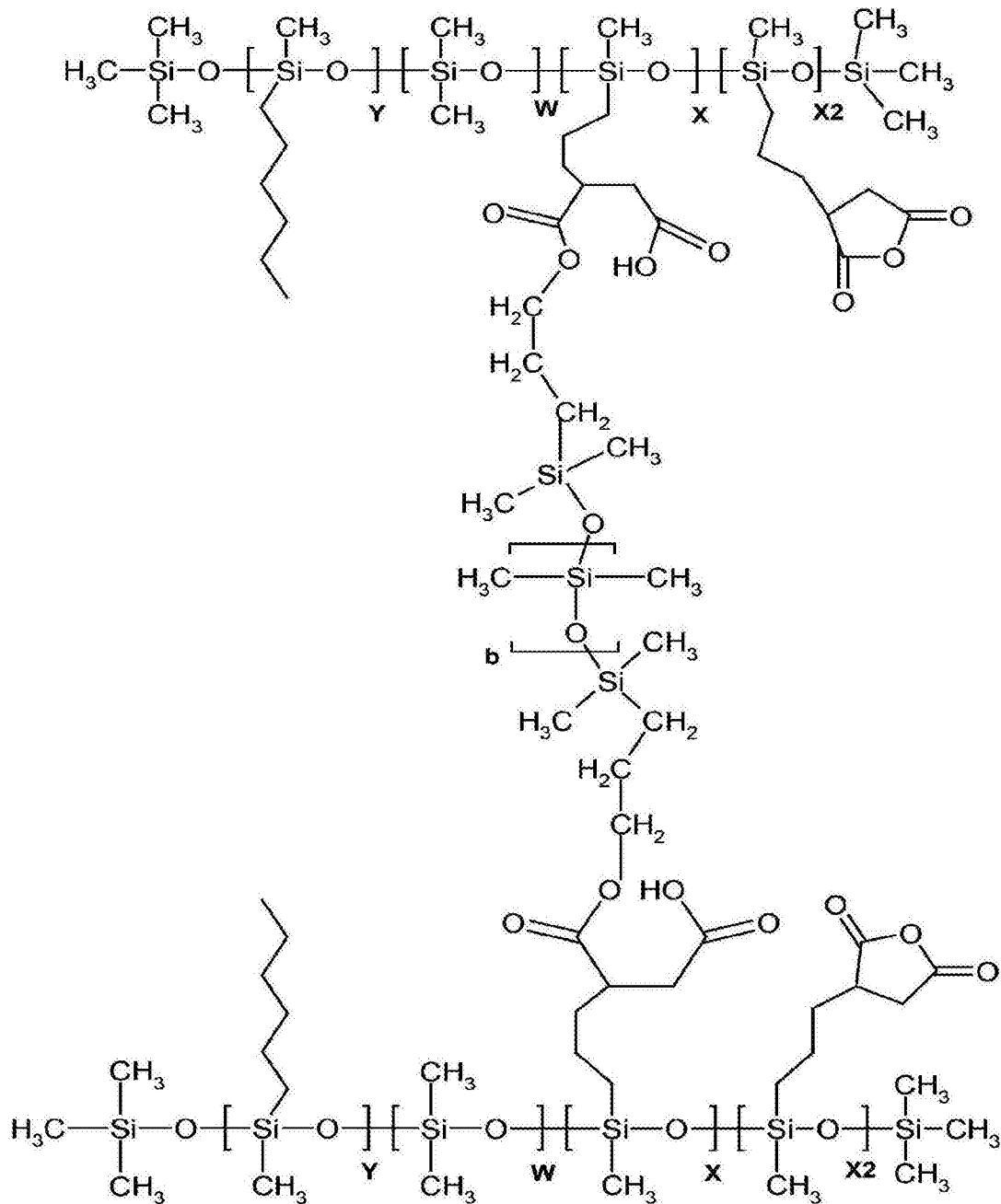
[0109] 将来自实例2的12.76克ASA硅氧烷、2.24克的3-羟丙基封端的二甲基硅氧烷以及15.0克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入70°C的水浴中。水浴设置在磁力搅拌器热板上方。将磁力搅拌器设定为四档,样品开始胶凝。大约一小时后,将反应凝胶放入70°C的烘箱中三小时。然后将样品从烘箱取出并让其冷却到室温。

实例14:ASA硅氧烷和羟基封端的硅氧烷



[0110] 将来自实例2的32.87克ASA硅氧烷、17.13克的三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基，甲基(丙基(聚(EO)(PO))羟基)硅氧烷以及50.0克的异十二烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入70°C的水浴中。水浴设置在磁力搅拌器热板上方。将磁力搅拌器设定为四档，样品开始胶凝。大约一小时后，将反应凝胶放入70°C的烘箱中三小时。然后将样品从烘箱取出并让其冷却到室温。

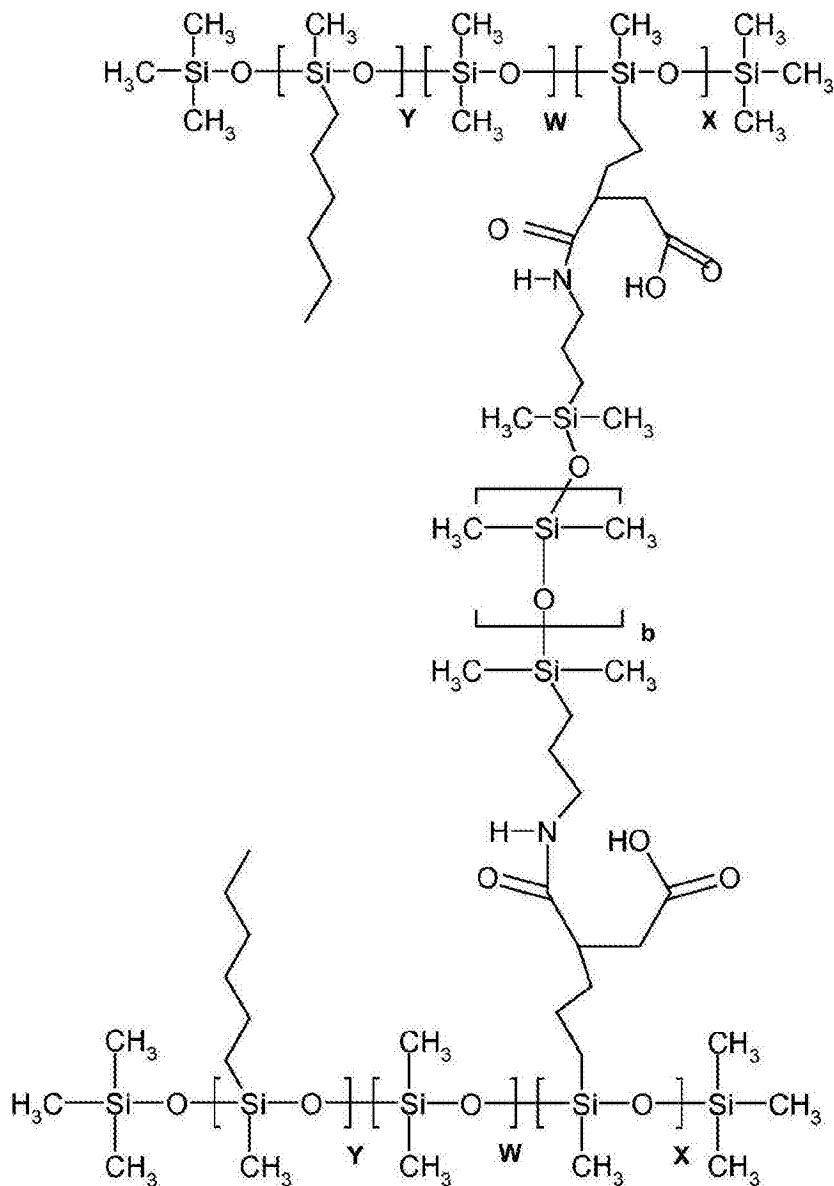
实例15: ASA硅氧烷和羟基封端的硅氧烷; 指数偏低/部分反应



[0111] 将来自实例2的36.03克ASA硅氧烷、13.97克的3-羟丙基封端的二甲基硅氧烷以及50.0克的3-辛基七甲基三硅氧烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入70℃的水浴中。水浴设置在磁力搅拌器热板上方。将磁力搅拌器设定为四档,样品开始胶凝。大约一小时后,将反应凝胶放入70℃的烘箱中三小时。然后将样品从烘箱取出并让其冷却到室温。

第四实施例

实例16:ASA硅氧烷和氨基丙基封端的硅氧烷



[0112] 将来自实例2的12.72克ASA硅氧烷、12.28克的氨基丙基封端的二甲基硅氧烷以及75.0克的3-辛基七甲基三硅氧烷(溶剂)加入配备有星形磁力搅拌器的4盎司橄榄色广口瓶。将橄榄色广口瓶放入70℃的水浴中。水浴设置在磁力搅拌器热板上方。将磁力搅拌器设定为四档,样品开始胶凝。大约一小时后,将反应凝胶放入70℃的烘箱中三小时。然后将样品从烘箱取出并让其冷却到室温。

[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、混合物或方法,其可以在落入所附权利要求的范围内的特定实施例之间变化。就本文为描述各种实施例的特定特征或方面而依赖的任何马库什群组而言,应当理解,可以从独立于所有其他马库什成员的相应的马库什群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的范围内的具体实施例提供足够的支持。

[0114] 还应当理解,在描述本发明的各种实施例中依赖的任何范围和子范围独立地且共同地落入所附权利要求的范围内,并且应理解为描述和设想包括其中的整数值和/或分数值在内的所有范围,即使本文未明确写出这样的值。本领域的技术人员容易认识到,列举的

范围和子范围充分地描述了本发明的各种实施例并使它们成为可能,并且这样的范围和子范围可以被进一步描绘成相关的二分之一、三分之一、四分之一、五分之一等。仅作为一个例子,“从0.1至0.9”的范围可以被进一步描绘为下三分之一(即从0.1至0.3)、中三分之一(即从0.4至0.6)和上三分之一(即从0.7至0.9),其单独地且共同地在所附权利要求的范围内,并且可以被单独地和/或共同地依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施例提供足够的支持。此外,就诸如“至少”、“大于”、“小于”、“不超过”等限定或修饰范围的语言而言,应当理解,此类语言包括子范围和/或上限或下限。又如,“至少10”的范围本质上包括至少10至35的子范围、至少10至25的子范围、25至35的子范围等,并且每个子范围可以被单独地和/或共同地依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施例提供足够的支持。最后,在所公开的范围内的单独的数值可以被依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施例提供足够的支持。例如,“从1至9”的范围包括诸如3的各个单独的整数,以及诸如4.1的包括小数点(或分数)的单独数,其可以被依赖并为所附权利要求的范围内的具体实施例提供足够的支持。

[0115] 本发明在本文中已通过示例性方式进行了描述,应当理解,所用术语旨在成为本质上具有描述性的词语,而不是限制性的词语。根据上述教导内容,有可能得出本发明的许多修改形式和变型形式。本发明可以用不同于如在所附权利要求的范围内具体描述的方式实施。本文中明确设想到独立权利要求和从属权利要求(单项从属和多项从属)的所有组合的主题。