



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104136562 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201280070789.7

C09D 183/08(2006.01)

(22)申请日 2012.12.14

C09D 183/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08G 77/12(2006.01)

申请公布号 CN 104136562 A

C08G 77/14(2006.01)

(43)申请公布日 2014.11.05

C08G 77/20(2006.01)

(30)优先权数据

C08G 77/24(2006.01)

13/343,188 2012.01.04 US

C08G 77/26(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 77/28(2006.01)

2014.08.27

C08G 77/46(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

A61K 8/894(2006.01)

PCT/US2012/069685 2012.12.14

A61K 8/895(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

A61K 8/896(2006.01)

W02013/103496 EN 2013.07.11

A61K 8/897(2006.01)

(73)专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

(56)对比文件

地址 美国纽约州

US 2008/0293878 A1,2008.11.27,

(72)发明人 A.萨克塞纳 A.萨卡尔 S.蒂瓦里

CN 101468301 A,2009.07.01,

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

EP 0620242 B1,1998.08.19,

11105

CN 101679642 A,2010.03.24,

EP 0581296 A2,1993.07.30,

代理人 沈斌

审查员 杨晓飞

(51)Int.Cl.

C09D 183/06(2006.01)

权利要求书9页 说明书20页

(54)发明名称

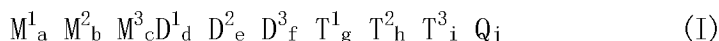
离子有机硅和含有它的组合物

它们满足如下限制: $2 \leq a+b+c+d+e+f+g+h+i+j \leq 6000$, $b+e+h > 0$ 和 $c+f+i > 0$ 。

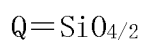
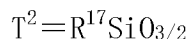
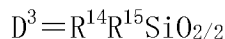
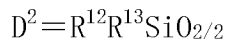
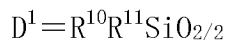
(57)摘要

本申请提供了包括式(I)的有机硅的官能化离子有机硅组合物: $M^1_a M^2_b M^3_c D^1_d D^2_e D^3_f T^1_g T^2_h T^3_i Q_j$ (I),其含有带有离子对且具有式(II)的单价基团: $-A-I^x M_n^{y+}$;其中A是具有至少2个间隔原子的间隔基团,选自二价烃或烃氧基团,其中I是离子基团如磺酸根 $-SO_3^-$ 、羧酸根 $-COO^-$ 、磷酸根 $-PO_3^{2-}$ 基团和磷酸根 $-OPo_3^{2-}$,其中M是氢或独立地选自碱金属、碱土金属、过渡金属、金属、季铵基团和磷鎓基团的阳离子;或,具有式(III)的两性离子: $-R'-NR''_2^+-R'''-I$ (III),其中I如上所定义,其中下标a、b、c、d、e、f、g、h、i、j为0或正数,

1. 具有式 (I) 的官能化离子有机硅:



其中:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 是含有1至60个碳原子的脂族、芳族或含氟单价烃基团;

其中 R^4 、 R^{12} 、 R^{17} 是具有式 (III) 的两性离子:



其中I是离子基团,选自磺酸根- SO_3^- 、羧酸根- COO^- 、膦酸根- PO_3^{2-} 和磷酸根- OPO_3^{2-} 基团;

其中 R^7 、 R^{18} 各自独立地为单价烃基团,所述单价烃基团选自- OR^{20} ,氢,不饱和单价基团,单价的含环氧基的基团,单价的含硫原子的基团,单价有机基硅烷基团和单价的含羟基基团,以及单价烃,所述单价烃除了烷基部分之外还含有叔胺部分、卤素部分、羧酸酯部分、亚胺部分、异氰酸酯部分、酰胺部分、或腈部分中的一个或多个,

其中 R^{14} 各自独立地为单价烃基团,所述单价烃基团选自- OR^{20} ,不饱和单价基团,单价的含环氧基的基团,单价的含硫原子的基团,单价有机基硅烷基团和单价的含羟基基团,以及单价烃,所述单价烃除了烷基部分之外还含有叔胺部分、卤素部分、羧酸酯部分、亚胺部分、异氰酸酯部分、酰胺部分、或腈部分中的一个或多个,

其中 R^{20} 是含有1至60个碳原子的单价烃基团或杂原子,

其中上标x和y独立地为1至6,并且x是n和y的乘积,

其中下标a、b、c、d、e、f、g、h、i、j为0或正数,它们满足如下限制:总和 $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j$ 大于或等于2且小于或等于6000, $b+e+h$ 大于0,和 $c+f+i$ 大于0。

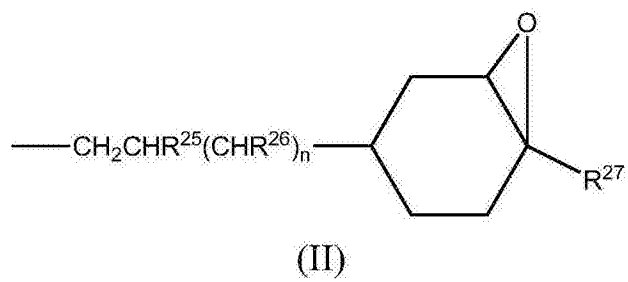
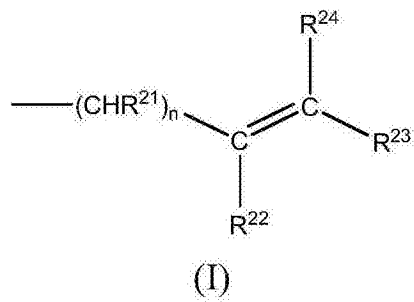
2. 权利要求1的官能化离子有机硅,其中所述单价烃基团独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、2,2,4-三甲基戊基、壬基、癸基、环烷基和芳基。

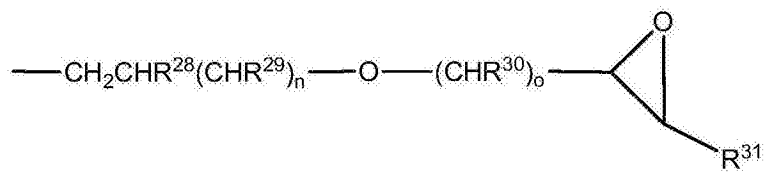
3. 权利要求2的官能化离子有机硅,其中所述环烷基独立地选自环戊基、环己基、环庚基和甲基环己基。

4. 权利要求2的官能化离子有机硅,其中所述芳基独立地为选自苯基、萘基、邻-甲苯基、间-甲苯基和对-甲苯基、邻-二甲苯基、间-二甲苯基、对-二甲苯基、邻-乙基苯基、间-乙基苯基、对-乙基苯基、邻-苄基、间-苄基、和对-苄基的那些芳基。

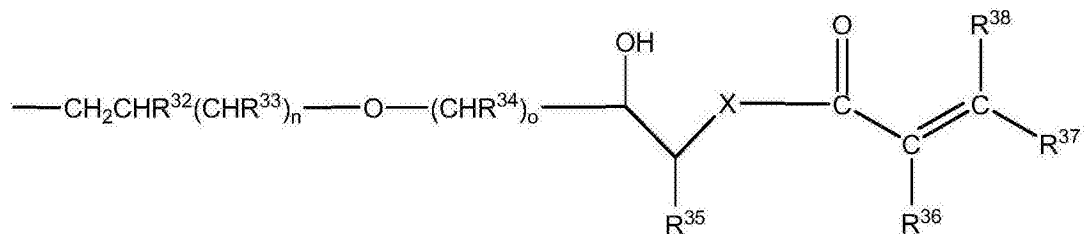
5. 权利要求1的官能化离子有机硅,其中 R^7 、 R^{14} 和 R^{18} 中的每一个为选自式 (I) 至 (XI) 的

单价烃基团：

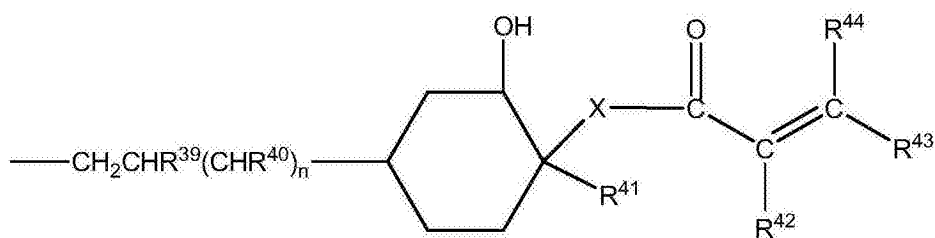




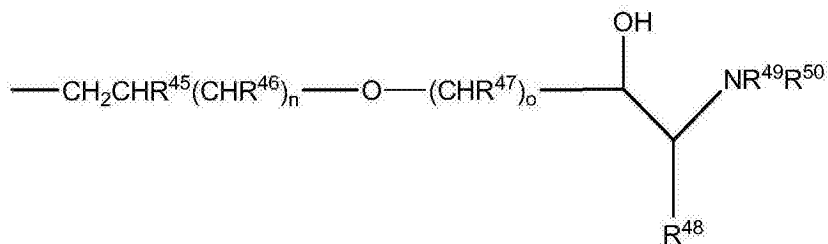
(III)



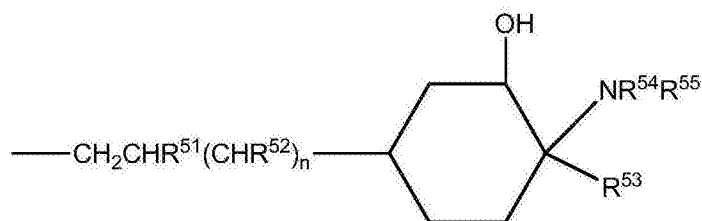
(IV)



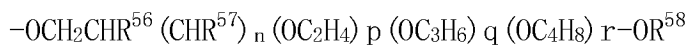
(V)



(VI)



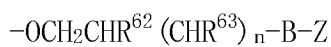
(VII)



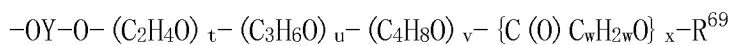
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

其中 R^{21} 、 R^{26} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{40} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{52} 、 R^{63} 独立地选自-H、-OH、- R^{66} 和具有1至60个碳原子的脂族/芳族单价烃，

其中 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{48} 、 R^{51} 、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 独立地选自氢，具有1至60个碳原子的脂族/芳族单价烃，

其中 R^{58} 为含有2至60个碳原子的脂族/芳族单价烃，

其中 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{54} 、 R^{55} 独立地选自-H、- $C_tH_{2t}OH$ 和具有1至60个碳原子的脂族/芳族单价烃，其中t是正整数，

其中L是单价基团，独立地选自卤素、 OR^{64} 、-CO(O) R^{65} 、-N=CR $^{66}_2$ 、-NCO、-NC(O) R^{67} 、-C≡N、-N≡N和-NR $^{68}_2$ ，其中 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 独立地选自氢以及含有1至60个碳原子的芳基、烷基、烯基和环烷基，

其中Z是单价基团，独立地选自卤素、 OR^{64A} 、-CO(O) R^{65} 、-N=CR $^{66}_2$ 、-NCO、-NC(O) R^{67} 、-C≡N、-N≡N和-NR $^{68A}_2$ ，其中 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 独立地选自氢以及含有1至60个碳原子的芳基、烷基、烯基和环烷基，和 R^{64A} 选自含有2至60个碳原子的芳基、烷基、烯基和环烷基，和其中 R^{68A} 选自含有2至60个碳原子的芳基、烯基、和环烷基，

其中X是选自-CHR 65 -、-O-、-NR 65 -和-S-连接基的二价基团，

其中Y和B是选自具有1至60个碳原子的线性的、支化的、环化的烃基团或芳烷基的二价基团；

其中 R^{69} 为氢或含有1至20个碳原子的单价烷基或杂原子；

其中下标n是0或正整数，且具有0至60的值，

其中下标o是正整数，且具有1至60的值，其中下标p、q和r为0或正数，且独立地选自0至100的值，它们满足以下限制： $p+q+r$ 大于或等于1，和s为0或正整数且具有0至2的值，其中t、u、v和x是0或正整数，它们满足限制： $t+u+v+x$ 大于或等于1，和w是正整数。

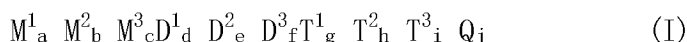
6. 权利要求5的官能化离子有机硅，其中 R^{69} 为含有1至10个碳原子的单价烷基或酰基。

7. 权利要求6的官能化离子有机硅，其中 R^{69} 为含有1至8个碳原子的单价烷基或酰基。

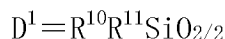
8. 权利要求6的官能化离子有机硅，其中 R^{69} 为环氧基团或含胺基团。

9. 权利要求1的官能化离子有机硅，其中式(I)的有机硅选自具有环氧基醚端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有环氧基醚侧基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有烷氧基硅烷侧基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有烷氧基硅烷端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有乙烯基端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有聚醚端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有硅-氢化物端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷和具有丙烯酸酯端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷。

10. 具有式(I)的官能化离子有机硅：



其中：



$$D^2 = R^{12}R^{13}SiO_{2/2}$$

$$D^3 = R^{14}R^{15}SiO_{2/2}$$

$$T^1 = R^{16}SiO_{3/2}$$

$$T^2 = R^{17}SiO_{3/2}$$

$$T^3 = R^{18}SiO_{3/2}$$

$$Q = SiO_{4/2}$$

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 是含有1至60个碳原子的脂族、芳族或含氟单价烃基团；

其中 R^4 、 R^{12} 、 R^{17} 是带有离子对的单价基团且具有式(II)：



其中A是选自二价烃基或烃氧基的间隔基团，

其中I是选自磺酸根- SO_3^- 、硫酸根- OSO_3^{2-} 、羧酸根- COO^- 、磷酸根- PO_3^{2-} 和磷酸根- OPo_3^{2-} 基团的离子基团，

其中M是阳离子，所述阳离子独立地选自金属、金属络合物、季铵基团和磷鎓基团、有机阳离子和阳离子生物聚合物；或，

具有式(III)的两性离子：



其中 R' 是含有1至20个碳原子的二价烃基团，其中 R'' 是含有1至20个碳原子的单价烃基团和

其中 R'' 是含有2至20个碳原子的二价烃基团；

其中I如上定义，

其中 R^7 、 R^{18} 各自独立地为单价有机基团，所述单价有机基团选自- OR^{20} ，氢，不饱和单价基团，单价的含环氧基的基团，单价的含硫原子的基团，单价有机基硅烷基团和单价的含羟基基团，以及单价烃，所述单价烃除了烷基部分之外还含有卤素部分、羧酸酯部分、亚胺部分、异氰酸酯部分、酰胺部分、腈部分、或叔胺部分中的一个或多个，

其中 R^{14} 各自独立地为单价有机基团，所述单价有机基团选自- OR^{20} ，不饱和单价基团，单价的含环氧基的基团，单价的含硫原子的基团，单价有机基硅烷基团和单价的含羟基基团，以及单价烃，所述单价烃除了烷基部分之外还含有叔胺部分、卤素部分、羧酸酯部分、亚胺部分、异氰酸酯部分、酰胺部分、或腈部分中的一个或多个，

其中 R^{20} 是含有1至60个碳原子的单价烃基团或杂原子，

其中上标x和y独立地为1至6，并且x是n和y的乘积，

其中下标a、b、c、d、e、f、g、h、i、j为0或正数，它们满足如下限制：总和 $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j$ 大于或等于2且小于或等于6000， $a+d+g$ 为大于0， $d+e+f$ 为大于0， $b+e+h$ 为大于0， $c+f+i$ 为大于0，和 $a+b+c$ 为大于0，此时 $h+i$ 为大于0，

其中式(I)的有机硅是具有两种或更多种选自以下的官能团的组合的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷：环氧基醚端基、环氧基醚侧基、烷氧基硅烷侧基、烷氧基硅烷端基、乙烯基端基、乙烯基侧基、聚醚端基、聚醚侧基、硅-氢化物端基、硅-氢化物侧基、丙烯酸酯端基和丙烯酸酯侧基。

11. 权利要求10的官能化离子有机硅，其中所述金属选自碱金属、碱土金属和过渡金

属。

12. 权利要求10的官能化离子有机硅,其中所述有机阳离子选自阳离子烃。

13. 权利要求12的官能化离子有机硅,其中所述阳离子烃选自烷基阳离子。

14. 含有权利要求1的官能化离子有机硅的组合物,其中所述组合物是弹性体、共聚物、凝胶或乳液的形式。

15. 含有权利要求1的官能化离子有机硅的催化剂,其中所述催化剂是用于酸催化的开环聚合反应的催化剂、缩合反应催化剂或加成反应催化剂。

16. 一种大分子引发剂,其用于原子转移自由基聚合反应或可逆加成断裂链转移聚合反应,且包括权利要求1的官能化离子有机硅。

17. 健康护理组合物,包括权利要求1的官能化离子有机硅和健康护理剂。

18. 权利要求17的健康护理组合物,其中所述健康护理剂包括一种或多种选自以下的另外的试剂:金属、金属离子、生物活性剂、抗痤疮剂、抗老化剂、防龋剂、抗微生物剂、抗氧化剂、抗癌剂、抗病毒剂、消炎剂、抗凝血剂、止血剂、皮肤角质层剥离剂、激素、类激素、酶、蛋白质和肽、医药化合物、生物灭杀剂、外用止痛剂、口腔护理剂、口腔护理药物、氧化剂、还原剂、皮肤保护剂、香精油、驱虫剂、UV光吸收剂、日光过滤剂、颜料、保湿剂、维生素及其组合。

19. 权利要求18的健康护理组合物,其中所述抗微生物剂为抗真菌剂。

20. 包括权利要求1的官能化离子有机硅的健康护理产品,其还包括一种或多种给药系统、透皮贴剂、创伤愈合贴剂、创伤敷料贴片、创伤复原贴片、透皮离子导入、组织工程的支架、抗微生物器件、伤口处理器件、眼科器件、生物嵌入物、假体和体内植入物。

21. 包括权利要求1的官能化离子有机硅的个人护理产品,其还包括一种或多种表面活性剂、乳化剂、溶剂、润肤剂、润湿剂、保湿剂、颜料、香料、生物灭杀剂、防腐剂、螯合剂、抗氧化剂、抗微生物剂、止汗剂、皮肤角质层剥离剂、激素、类激素、酶、蛋白质和肽、医药化合物、维生素、 α -羟基酸、 β -羟基酸、视黄醇、烟酰胺、亮肤剂、盐、电解质、醇、紫外辐射吸收剂、植物性提取物、有机油、蜡、增稠剂、粒子填料、有机硅、粘土、增塑剂、吸留剂、感觉增强剂、酯、树脂、成膜剂、膜形成剂、或高折射率材料。

22. 权利要求21的个人护理产品,其中所述抗微生物剂为抗真菌剂。

23. 权利要求21的个人护理产品,其中所述颜料选自着色剂。

24. 权利要求21的个人护理产品,其中所述醇选自多元醇。

25. 包括权利要求1的官能化离子有机硅的个人护理产品,其包括以下的一种或多种:止汗剂/除臭剂,包括喷雾、棒和滚珠产品,剃须产品,皮肤洗剂,润湿剂,调色剂,清洁产品,香波,调理剂,组合的香波/调理剂,摩丝,定型发胶,喷发胶,染发产品,卷发产品,直发剂,指甲抛光剂,指甲抛光剂去除剂,润甲霜和润甲水,角质层软化剂,驱虫剂,抗老化产品,美容品,保湿制品,身体和手部制品,面部和颈部制品,滋补剂,敷料,毛发修饰助剂,气溶胶固定剂,芳香制品,化妆制品,柔焦应用,非着色毛发制品,晒黑制品,鼻贴,用于个人护理的无纺布应用,婴儿调理剂,黄瓜片,皮肤垫,卸妆剂,冷霜,防晒剂产品,喷洒剂,膏状面膜和泥浆,面膜,古龙水和花露水,凝胶,收敛剂,指甲调理剂,用于面部或眼部的粉,唇部香脂,透明高光亮唇膏,毛发免洗调理剂,润发脂,毛发固定剂,毛发漂白产品,无水乳膏和洗剂,油/水乳液,水/油乳液,多重乳液和粗乳液和微乳液,防水乳膏和洗剂,抗痤疮制品,漱口剂,按

摩油,牙膏,透明凝胶和棒,软膏基质,局部创伤愈合产品,气溶胶滑石粉,防护喷雾剂,维生素和抗老化制品,草本植物提取物制品,毛发定型助剂,毛发软固体施用品,指甲软固体施用品和皮肤软固体施用品,可控释放个人护理品,毛发调理喷雾剂,瑕疵减少剂,皮肤角质层剥离剂,皮肤脱屑增强剂,皮肤用湿巾和布,脱毛制品,个人护理润滑剂,指甲着色制品,美容剂,毛发护理产品,皮肤护理产品,用于施用至皮肤的医药组合物的局部施用的给药系统和包含前述产品中的至少一种的组合。

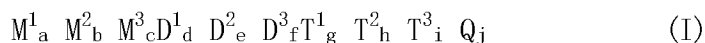
26. 权利要求25的个人护理产品,其包括以下的一种或多种:染发剂,毛发漂白剂,眼影,胭脂,睫毛膏,婴儿洗剂,沐浴凝胶,电动剃须前用品,毛孔皮肤擦拭剂,化妆底粉,眼线膏,眼影棒,防晒剂和眼部软固体施用品。

27. 权利要求26的个人护理产品,其中所述婴儿洗剂为婴儿沐浴液和香波。

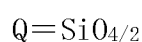
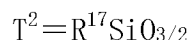
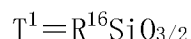
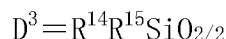
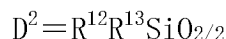
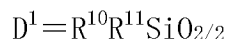
28. 权利要求25的个人护理产品,其包括以下的一种或多种:剃须前用品,剃须后用品,沐浴产品,口红,粉底,合成和非合成皂条,洗手液,面部清洁产品,面部和身体洗剂,个人护理冲洗产品,擦洗清洁剂,皮肤擦拭剂,皮肤护理润湿喷雾剂,毛孔清洁剂,毛发护理泵吸喷雾剂和其它非气溶胶喷雾剂,毛发卷曲控制凝胶,毛发护膜层,毛发脱缠结产品,夜用和日用护肤制品。

29. 权利要求28的个人护理产品,其中所述沐浴产品包括浴盐,泡沫浴用品,沐浴和爽身乳液。

30. 防污产品,其包括官能化离子有机硅和防污剂,其中所述官能化离子有机硅具有式(I):



其中:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 是含有1至60个碳原子的脂族、芳族或含氟单价烃基团;

其中 R^4 、 R^{12} 、 R^{17} 是具有式(III)的两性离子:



其中I是离子基团,选自磺酸根- SO_3^- 、羧酸根- COO^- 、膦酸根- PO_3^{2-} 和磷酸根- OPo_3^{2-} 基团;

其中 R^7 、 R^{18} 各自独立地为单价有机基团,所述单价有机基团选自- OR^{20} ,氢,不饱和单价基团,单价的含环氧基的基团,单价的含硫原子的基团,单价有机基硅烷基团和单价的含羟基基团,以及单价烃,所述单价烃除了烷基部分之外还含有叔胺部分、卤素部分、羧酸酯部

分、亚胺部分、异氰酸酯部分、酰胺部分、或脒部分中的一个或多个，

其中 R^{14} 各自独立地为单价有机基团，所述单价有机基团选自 $-OR^{20}$ ，不饱和单价基团，单价的含环氧基的基团，单价的含硫原子的基团，单价有机基硅烷基团和单价的含羟基基团，以及单价烃，所述单价烃除了烷基部分之外还含有叔胺部分、卤素部分、羧酸酯部分、亚胺部分、异氰酸酯部分、酰胺部分、或脒部分中的一个或多个，

其中 R^{20} 是含有1至60个碳原子的单价烃基团或杂原子，

其中上标x和y独立地为1至6，并且x是n和y的乘积，

其中下标a、b、c、d、e、f、g、h、i、j为0或正数，它们满足如下限制：总和 $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j$ 大于或等于2且小于或等于6000， $a+d+g$ 为大于0， $d+e+f$ 为大于0， $b+e+h$ 为大于0， $c+f+i$ 为大于0，和 $a+b+c$ 为大于0，此时 $h+i$ 为大于0。

31. 权利要求30的防污产品，其中所述防污剂包括以下物质的一种或多种：阳离子防污剂、金属离子、金属有机络合物、4,5-二氯-2-辛基-2H-异噻唑-3-酮、苯扎氯铵、或代森锌。

32. 权利要求30的防污产品，包括漆。

33. 权利要求32的防污产品，其中所述漆选自结构涂料、砖石建筑涂料和船舶涂料。

34. 包括权利要求1的官能化离子有机硅和农业用剂的农业产品，所述农业用剂选自肥料、微量养料、杀虫剂、除草剂和灭鼠剂中的一种或多种。

35. 权利要求34的农业产品，还包括用于肥料的涂料。

36. 权利要求34的农业产品，其中所述杀虫剂选自杀螨剂。

37. 一种种子涂料，其包括权利要求34的农业产品。

38. 用于农业用剂的超铺展剂(superspreader)，其包括权利要求1的官能化离子有机硅。

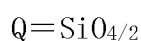
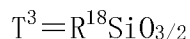
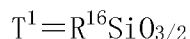
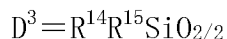
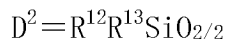
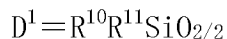
39. 权利要求1的官能化离子有机硅的应用，其中所述应用还选自汽车、家居用品、涂料、衣物洗涤剂、织物处理剂、油和气、燃料电池、电子应用、农业、膜、胶粘剂、密封剂、可注塑和可压塑的橡胶和塑料、和多种基于有机硅的橡胶。

40. 用于油和气生产的烃流的流动添加剂，包括0.01%-100%的权利要求1的官能化离子有机硅。

41. 具有式(I)的官能化离子有机硅：



其中：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 是含有1至60个碳原子的脂族、芳族或含氟单价烃基团；

其中 R^4 、 R^{12} 、 R^{17} 是具有式(III)的两性离子：



其中I是离子基团，选自磺酸根- SO_3^- 、羧酸根- COO^- 、膦酸根- PO_3^{2-} 和磷酸根- OPo_3^{2-} 基团；

其中 R^7 、 R^{18} 各自独立地为单价有机基团，所述单价有机基团选自氢，单价的含环氧基的基团，单价的含硫原子的基团，单价有机基硅烷基团和单价的含羟基基团，以及单价烃，所述单价烃除了烷基部分之外还含有亚胺部分、异氰酸酯部分、酰胺部分、腈部分或叔胺中的一个或多个，

其中 R^{14} 各自独立地为单价有机基团，所述单价有机基团选自单价的含环氧基的基团，单价的含硫原子的基团，单价有机基硅烷基团和单价的含羟基基团，以及单价烃，所述单价烃除了烷基部分之外还含有亚胺部分、异氰酸酯部分、酰胺部分、腈部分或叔胺中的一个或多个，

其中上标x和y独立地为1至6，并且x是n和y的乘积，

其中下标a、b、c、d、e、f、g、h、i、j为0或正数，它们满足如下限制：总和 $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j$ 大于或等于2且小于或等于6000， $d+e+f$ 为至少1， $b+e+h$ 大于0， $c+f+i$ 大于0，且 $a+b+c$ 大于0。

离子有机硅和含有它的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及离子有机硅组合物。本发明还涉及包括离子有机硅组合物的应用。具体地,本发明涉及官能化离子有机硅组合物。

背景技术

[0002] 离子有机硅是具有离子基团的硅氧烷聚合物。已制备含有离子基团的硅氧烷聚合物,但在市场中对于在各种应用中提供甚至其它用途的其它离子有机硅存在需要。

发明内容

[0003] 本发明的一个目的在于包括式(I)的有机硅的官能化离子有机硅组合物:

[0004] $M^1_a M^2_b M^3_c D^1_d D^2_e D^3_f T^1_g T^2_h T^3_i Q_j$ (I)

[0005] 其中:

[0006] $M^1 = R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2}$

[0007] $M^2 = R^4 R^5 R^6 SiO_{1/2}$

[0008] $M^3 = R^7 R^8 R^9 SiO_{1/2}$

[0009] $D^1 = R^{10} R^{11} SiO_{2/2}$

[0010] $D^2 = R^{12} R^{13} SiO_{2/2}$

[0011] $D^3 = R^{14} R^{15} SiO_{2/2}$

[0012] $T^1 = R^{16} SiO_{3/2}$

[0013] $T^2 = R^{17} SiO_{3/2}$

[0014] $T^3 = R^{18} SiO_{3/2}$

[0015] $Q = SiO_{4/2}$

[0016] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 是含有1至约60个碳原子的脂族、芳族或含氟单价烃基团;

[0017] 其中 R^4 、 R^{12} 、 R^{17} 是带有离子对的单价基团且具有式(II):

[0018] $-A-I^x M_n^{y+}$; (II)

[0019] 其中A是具有至少2个间隔原子的间隔基团,选自二价烃或烃氧基团,

[0020] 其中I是离子基团如磺酸根- SO_3^- 、硫酸根- OSO_3^{2-} 、羧酸根- COO^- 、磷酸根- PO_3^{2-} 和磷酸根- OPo_3^{2-} 基团,

[0021] 其中M是氢或独立地选自碱金属、碱土金属、过渡金属、金属、金属络合物、季铵基团和磷鎓基团、有机阳离子、烷基阳离子、阳离子烃和阳离子生物聚合物的阳离子;或,

[0022] 具有式(III)的两性离子:

[0023] $-R'-NR''_2{}^+-R'''-I$ (III)

[0024] 其中 R' 是含有1至约20个碳原子的二价烃基团,其中 R'' 是含有1至约20个碳原子的单价烃基团和

[0025] 其中 R''' 是含有2至约20个碳原子的二价烃基团;和,

[0026] 其中I是离子基团如磺酸根- SO_3^- 、硫酸根- OSO_3^{2-} 、羧酸根- COO^- 、磷酸根- PO_3^{2-} 和磷酸根- OPo_3^{2-} 基团，

[0027] 其中 R^7 、 R^{18} 独立地选自- OR^{20} ，氢，不饱和单价基团，单价的含环氧基的基团，单价的含硫原子的基团和单价有机硅烷基团，

[0028] 其中 R^{14} 独立地选自- OR^{20} ，不饱和单价基团或单价的含环氧基的基团，单价的含硫原子的基团和单价有机硅烷基团，

[0029] 其中当该离子基团是通过以上式(III)表示的两性离子时， R^{20} 是含有1至约60个碳原子的单价烃基团，

[0030] 其中在其它情况下， R^{20} 是氢，含有1至约60个碳原子的单价烃基团，

[0031] 其中上标n和y独立地为1至6，x是n和y的乘积，

[0032] 其中下标a、b、c、d、e、f、g、h、i、j为0或正数，它们满足如下限制：总和 $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j$ 大于或等于2且小于或等于约6000， $b+e+h$ 大于0，和 $c+f+i$ 大于0。

[0033] 在以下给出的具体实施方式部分中进一步地描述了本发明。

具体实施方式

[0034] 在本申请中发明人已发现有机硅离聚体聚有机基硅氧烷包含离子和至少一个官能团作为它们主链的一部分。本发明的官能团可以进行各种选择性物理-化学转化/改性，从而制备呈弹性体、共聚物、凝胶和乳液形式的有机硅离聚体，这些形式使得它们在多种不同的应用中非常有用，所述应用包括个人护理、健康护理、家居用品(household)、漆、涂料、汽车、衣物洗涤剂、织物处理剂、油和气、燃料电池、电子应用、农业、膜、胶粘剂、密封剂、可注塑和可压塑的橡胶和塑料、和多种基于有机硅的橡胶。除了离子基团之外，优选的官能团可以是烷氧基，不饱和单价基团，含有环氧基的基团，含有硫原子、氮原子、氧原子的基团，含有以上原子的组合的基团，或含有有机硅烷基团的基团。

[0035] 在本申请中的说明书和权利要求中，应按照所说明的那样理解以下术语和表达。

[0036] 除非上下文明确地作出了相反指示，否则在说明书(且包括所附权利要求)中所使用的单数形式“一”、“一个”和“所述”(“a,”“an,”和“the”)包括复数，且对特定数值的提及至少包括那个特定值。

[0037] 本申请中以从“约”或“大约”一个特定值和/或至“约”或“大约”另一特定值来表示范围。当表示这样的范围时，另一实施方式包括从一个特定值和/或至其它特定值。类似地，当通过使用前缀“约”将数值表示为近似值时，应理解特定值形成了另一实施方式。

[0038] 除非本申请中作出相反的指示或以其它方式与上下文明确地矛盾，则可以以任何合适的顺序实施本申请所述的所有方法。除非另有声明，否则任意实施例和所有实施例的使用或本申请中给出的示例性语言(例如，“如”)仅意图较好地阐明本发明，且不对本发明的范围造成限制。不应将说明书中的任何语言解释为指示了任何未要求保护的要素对于本发明的实施是必要的。

[0039] 本申请所使用的“包括”、“包含”、“含有”、“特征在于”以及它们的语法等价物是包含性的或是开放式的术语，其不排除另外的未述及的要素或方法步骤，但还应理解其包括较为严格的术语“由……组成”和“基本上由……组成”。

[0040] 除了在工作实施例中或其中作出了相反指示的内容之外，在说明书和权利要求中

所述的表示物质的量、反应条件、持续时间、物质的定量性质等的所有数字应理解为在所有情况下通过术语“约”修正。

[0041] 应理解的是本申请所述的任何数字范围包括在该范围内的所有子区间以及该范围或子区间的各端点的任意组合。

[0042] 还应理解的是,在说明书中明确地或含蓄地披露为和/或在权利要求中描述为属于结构上、组成上和/或功能上相关的化合物、材料或物质的组的任何化合物、材料或物质包括该组的单独的代表物及其所有组合。

[0043] 表达“脂族烃”意为从其中已除去一个或多个氢原子的任何烃基团,其包括烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、芳烷基和烷芳基(arenyl),且可以含有杂原子。

[0044] 术语“烷基”意为任何单价,饱和的直链、支化、或环化烃基团;术语“烯基”意为含有一个或多个碳-碳双键的任何单价的直链、支化、或环化烃基团,其中该基团的连接位点可以在碳碳双键处或当中的别处;和,术语“炔基”意为含有一个或多个碳-碳三键和任选的一个或多个碳-碳双键的任何单价的直链、支化或环化烃基团,其中该基团的连接位点可以在碳-碳三键处、碳碳双键处或当中的别处。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基和异丁基。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、乙叉基降莰烷(ethylidenyl norbornane)、乙叉降冰片基(ethylidene norbornyl)、乙叉基降冰片烯(ethylidenyl norbornene)和乙叉降冰片烯基(ethylidene norbornenyl)。炔基的实例包括乙炔基、炔丙基和甲基乙炔基。

[0045] 表达“环烷基”、“环烯基”和“环炔基”包括二环、三环和更高级环化结构以及前述环化结构,其进一步取代有烷基、烯基和/或炔基。代表性实例包括降冰片基(norbornyl)、降冰片烯基(norbornenyl)、乙基降冰片基(ethylnorbornyl)、乙基降冰片烯基(ethylnorbornenyl)、环己基、乙基环己基、乙基环己烯基、环己基环己基和环十二碳三烯基。

[0046] 术语“芳基”意为任何单价芳族烃基;术语“芳烷基”意为任何烷基(如本申请所定义),其中一个或多个氢原子已被相同数目的相同和/或不同的芳基(如本申请所定义)取代;以及,术语“烷芳基”是指任何芳基(如本申请所定义),其中一个或多个氢原子已被相同数目的相同和/或不同的烷基(如本申请所定义)取代。芳基的实例包括苯基和萘基。芳烷基的实例包括苄基和苯乙基。烷芳基的实例包括甲苯基和二甲苯基。

[0047] 本申请中应理解,如无另外说明,则在25摄氏度获得所有粘度的测量结果。

[0048] 本发明公开提及了在与一种或多种其它物质、组分或成分首次接触、原位形成、共混或混合之前已经存在的物质、组分或成分。可以通过在接触、原位形成、共混或混合操作过程中所进行的化学反应或转化(如果根据本发明公开使用常识及相关领域技术人员(例如化学工作者)的普通技术来进行)使得认为是反应产物、所得到的混合物,等等的物质、组分或成分获得一种认定、性能或特性。化学反应物或原料至化学产物或最终的物质的转化为持续展开的过程,与发生的速度无关。因此,当该转化过程进行时,可能会存在原料和最终物质以及中间体物类的混合物,该中间体物类使用本领域普通技术人员已知的现有分析技术可容易地检测或难以检测,这取决于其动力学寿命。

[0049] 在本发明的一种非限定性实施方式中,提供了包括式(I)的有机硅的官能化离子有机硅组合物:

[0050] $M^1_a M^2_b M^3_c D^1_d D^2_e D^3_f T^1_g T^2_h T^3_i Q_j$ (I)

[0051] 其中：

[0052] $M^1 = R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2}$

[0053] $M^2 = R^4 R^5 R^6 SiO_{1/2}$

[0054] $M^3 = R^7 R^8 R^9 SiO_{1/2}$

[0055] $D^1 = R^{10} R^{11} SiO_{2/2}$

[0056] $D^2 = R^{12} R^{13} SiO_{2/2}$

[0057] $D^3 = R^{14} R^{15} SiO_{2/2}$

[0058] $T^1 = R^{16} SiO_{3/2}$

[0059] $T^2 = R^{17} SiO_{3/2}$

[0060] $T^3 = R^{18} SiO_{3/2}$

[0061] $Q = SiO_{4/2}$

[0062] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 是含有1至约60个碳原子、特别地具有1至约20个碳原子、更特别地具有1至约8个碳原子的脂族、芳族或含氟单价烃基团；

[0063] 其中 R^4 、 R^{12} 、 R^{17} 是带有离子对的单价基团且具有式(II)：

[0064] $-A-I^x-M_n^{y+}$ ； (II)

[0065] 其中A是具有至少1个间隔原子的间隔基团，选自二价烃或烃氧基团，

[0066] 其中I是离子基团如磺酸根- SO_3^- 、硫酸根- OSO_3^{2-} 、羧酸根- COO^- 、磷酸根- PO_3^{2-} 和磷酸根- OPo_3^{2-} 基团，更特别地为磺酸根- SO_3^- ，

[0067] 其中M是氢或独立地选自碱金属、碱土金属、过渡金属、金属、金属络合物、季铵基团和磷鎓基团的阳离子；或，

[0068] 具有式(III)的两性离子：

[0069] $-R'-NR''_2^+-R'''-I$ (III)

[0070] 其中 R' 是含有1至约60个碳原子、特别地具有1至约20个碳原子、更特别地具有1至约8个碳原子的二价烃基团，其中 R'' 是含有1至约60个碳原子、特别地具有1至约20个碳原子、更特别地具有1至约8个碳原子的单价烃基团，和

[0071] 其中 R''' 是含有2至约20个碳原子、特别地含有2至约8个碳原子、更特别地含有2至约4个碳原子的二价烃基团；和，

[0072] 其中I是离子基团如磺酸根- SO_3^- 、硫酸根- OSO_3^{2-} 、羧酸根- COO^- 、磷酸根- PO_3^{2-} 基团和磷酸根- OPo_3^{2-} 基团，

[0073] 其中 R^7 、 R^{18} 独立地选自氢，- OR^{20} ，不饱和单价基团或单价的含环氧基的基团，单价的含硫原子的基团和单价有机硅烷基团，

[0074] 其中 R^{14} 独立地选自- OR^{20} ，不饱和单价基团或单价的含环氧基的基团，单价的含硫原子的基团和单价有机硅烷基团，

[0075] 其中当该离子基团是通过以上式(III)表示的两性离子时， R^{20} 是含有1至约60个碳原子、特别地具有1至约20个碳原子、更特别地具有1至约8个碳原子的单价烃基团，

[0076] 其中在其它情况下， R^{20} 是氢，含有1至约60个碳原子、特别地具有1至约20个碳原子、更特别地具有1至约8个碳原子的单价烃基团，

[0077] 其中上标n和y独立地为1至6，x是n和y的乘积，

[0078] 其中下标a、b、c、d、e、f、g、h、i、j为0或正数,它们满足如下限制:总和a+b+c+d+e+f+g+h+i+j大于或等于2且小于或等于6000,特别地a+b+c+d+e+f+g+h+i+j大于或等于2且小于或等于4000,更特别地a+b+c+d+e+f+g+h+i+j小于或等于2000,b+e+h大于0,和c+f+i大于0。

[0079] 在本申请的一种实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 的单价烃基团独立地选自甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,新戊基,叔戊基,己基如正己基,庚基如正庚基,辛基如正辛基和异辛基,2,2,4-三甲基戊基,壬基如正壬基,癸基如正癸基,环烷基如环戊基、环己基、环庚基和甲基环己基,以及芳基如苯基、萘基;邻-甲苯基,间-甲苯基和对-甲苯基,邻-二甲苯基,间-二甲苯基,对-二甲苯基,邻-乙基苯基,间-乙基苯基,对-乙基苯基,邻-苄基,间-苄基,和对-苄基。

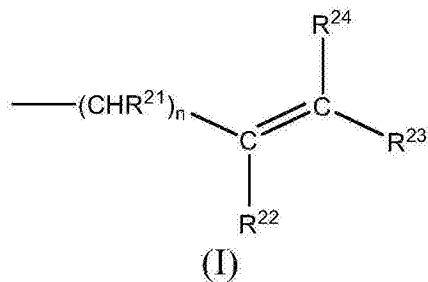
[0080] 在本申请的一种实施方式中,在式(II)中的A的二价烃基团为亚芳基,选自 $-(CHR')_kC_6H_4(CH_2)_1-$ 、 $-CH_2CH(R')(CH_2)_kC_6H_4-$ 和 $-CH_2CH(R')(CH_2)_1C_6H_3R''-$,其中 R' 为氢或如 R^1 所定义, R'' 是特别地具有1至约20个碳原子,更特别地具有约1至约8个碳原子,硫原子,氮原子,氧原子的单价基团或含有以上原子的组合的基团,其中1的值为0至20,k的值为0至20,特别地为0至约10。

[0081] 在另一实施方式中,在式(II)中的A的二价烃基团为具有式 $-(CHR^{19})_m-$ 的亚烷基,其中m的值为1至20,特别地为1至约10,和 R^{19} 为氢或 R^1 。

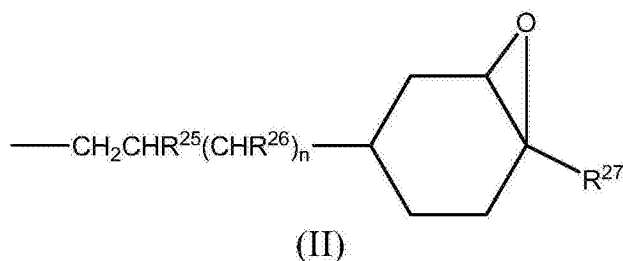
[0082] 在另一实施方式中,在式(II)中的A的二价烃氧基团选自 $-(CHR^{19})_m-(O-CH(R^{19})CH_2-O)_m'-(CH_2)_1-$,其中1的值为1至20、特别地为1至约10,m的值为0至50,m'的值为0至50。

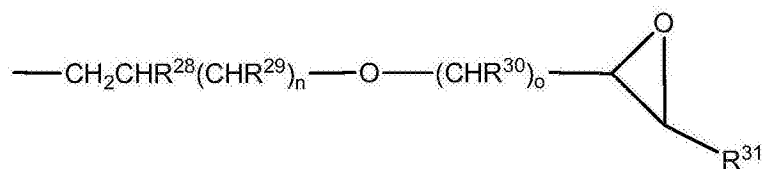
[0083] 在一种其它实施方式中,在式(II)中的M可以是独立地选自Li、Na、K、Cs、Mg、Ca、Ba、Zn、Cu、Fe、Ni、Ga、Al、Mn、Cr、Ag、Au、Pt、Pd、Pb、Sb、Ru、Sn和Rh的阳离子。本领域技术人员可以理解所述阳离子不限于以上所述的阳离子,且还可以以多价形式存在,如Mn+2和Mn+3。

[0084] 在另一实施方式中,在式(III)中, R^7 、 R^{14} 和 R^{18} 为单价的烃基,选自式(I)至(IX):

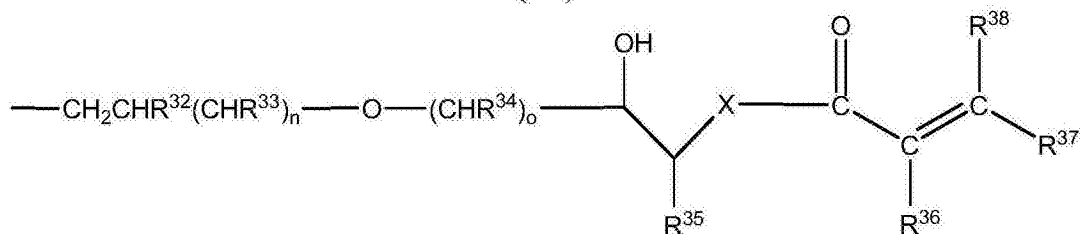


[0085]

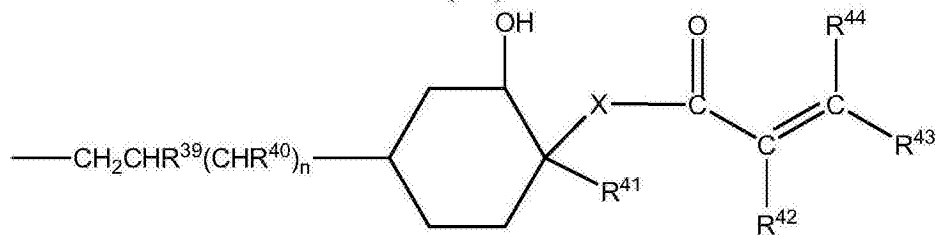




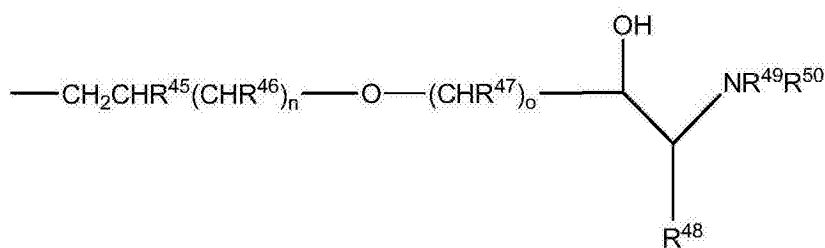
(III)



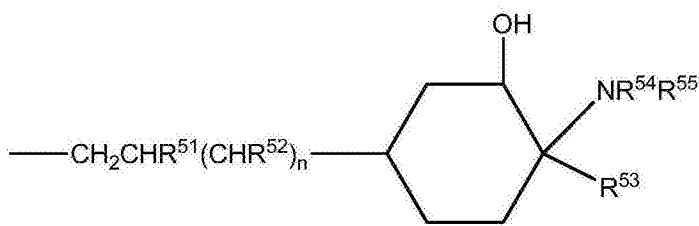
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

[0087] $\text{---CH}_2\text{CHR}^{56}(\text{CHR}^{57})_n(\text{OC}_2\text{H}_4)_p(\text{OC}_3\text{H}_6)_q(\text{OC}_4\text{H}_8)_r\text{---OR}^{58}$

[0088] (VIII)

[0089] $\text{---CH}_2\text{CHR}^{59}(\text{CHR}^{60})_n\text{SiR}^{61}_s\text{L}_{3-s}$

[0090] (IX)

[0091] $\text{---CH}_2\text{CHR}^{62}(\text{CHR}^{63})_n\text{---B---Z}$

[0092] (X)

[0093] $\text{---Y---O---}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_t\text{---}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_u\text{---}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_v\text{---}\{\text{C}(\text{O})\text{C}_w\text{H}_{2w}\text{O}\}_x\text{---R}^{69}$

[0094] (XI)

[0095] 其中 R^{21} 、 R^{26} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{40} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{52} 、 R^{63} 独立地选自 ---H 、 ---OH 、 ---R^{66} 和具有1至

约60个碳原子的脂族/芳族单价烃；

[0096] 其中 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{48} 、 R^{51} 、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 独立地选自氢，具有1至约60个碳原子、特别地具有1至约20个碳原子、更特别地具有1至约8个碳原子的脂族/芳族单价烃；

[0097] 其中 R^{58} 为含有2至约60个碳原子、特别地含有2至约20个碳原子、更特别地含有2至约8个碳原子的脂族/芳族单价烃；

[0098] 其中 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{54} 、 R^{55} 独立地选自-H、 $-C_tH_{2t}OH$ 和具有1至60个碳原子、特别地具有1至约20个碳原子、更特别地具有1至约8个碳原子的脂族/芳族单价烃，其中t是正整数，特别地为约1至约20；

[0099] 其中L是单价基团，独立地选自卤素、 OR^{64} 、 $-CO(O)R^{65}$ 、 $-N=CR^{66}_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NC(O)R^{67}$ 、 $-C\equiv N$ 、 $-N\equiv N$ 和 $-NR^{68}_2$ ，其中 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 独立地选自氢以及含有1至约60个碳原子、特别地含有1至约20个碳原子、更特别地含有1至约8个碳原子的芳基、烷基、烯基和环烷基；

[0100] 其中Z是单价基团，独立地选自卤素、 OR^{64A} 、 $-CO(O)R^{65}$ 、 $-N=CR^{66}_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NC(O)R^{67}$ 、 $-C\equiv N$ 、 $-N\equiv N$ 和 $-NR^{68A}_2$ ，其中 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 独立地选自氢以及含有1至约60个碳原子、特别地含有1至约20个碳原子、更特别地含有1至约8个碳原子的芳基、烷基、烯基和环烷基，和 R^{64A} 是氢或选自含有1至约60个碳原子、特别地含有1至约20个碳原子、更特别地含有1至约8个碳原子的芳基、烷基、烯基和环烷基，和其中 R^{68A} 选自含有1至约60个碳原子、特别地含有1至约20个碳原子、更特别地含有1至约8个碳原子的芳基、烯基、和环烷基；

[0101] 其中X是选自 $-CHR^{65}-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 和 $-S-$ 连接基的二价基团，

[0102] 其中Y和B是选自含有1至约60个碳原子、特别地含有1至约20个碳原子、更特别地含有1至约8个碳原子的芳烷基或线性的、支化的、环化的烃基团的二价基团，且可以含有杂原子；

[0103] 其中 R^{69} 为氢或含有2至约20个碳原子的单价烷基或杂原子；

[0104] 其中下标n是0或正整数，且具有0至约60的值，

[0105] 其中下标o是正整数，且具有1至约60的值，

[0106] 其中下标p、q和r为0或正数，且独立地选自0至约100的值，它们满足以下限制： $p+q+r\geq 1$ ，和s为0或正整数且具有0至约2的值，其中t、u、v和x可以是0或正整数，它们满足限制： $t+u+v+x$ 大于或等于1，和w是正整数。

[0107] 在本申请的一种其它具体的实施方式中，式(I)的有机硅选自具有环氧基醚端基的磺酸盐官能的(sulfonate functional)聚有机基硅氧烷、具有环氧基醚侧基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有烷氧基硅烷侧基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有烷氧基硅烷端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有乙烯基端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有聚醚端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷、具有硅-氢化物端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷和具有丙烯酸酯(盐/根)端基的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷。

[0108] 在本申请的又另一具体的实施方式中，式(I)的有机硅是具有两种或更多种选自以下的官能团的任何组合的磺酸盐官能的聚有机基硅氧烷：环氧基醚端基、环氧基醚侧基、烷氧基硅烷侧基、烷氧基硅烷端基、乙烯基端基、聚醚端基、聚醚侧基、硅-氢化物端基、硅-氢化物侧基、丙烯酸酯(盐/根)端基和丙烯酸酯(盐/根)侧基。

[0109] 在本申请的一种其它实施方式中，有机硅组合物的形式选自弹性体、共聚物、凝胶

和乳液。

[0110] 在本申请的更为特别的实施方式中,提供了包括本申请所述的官能化离子有机硅组合物的应用,特别地,其中所述应用选自个人护理、健康护理、家居用品、漆、汽车、涂料、衣物洗涤剂、织物处理剂、油和气、燃料电池、电子应用、农业、膜、胶粘剂、密封剂、可注塑和可压塑的橡胶和塑料、和多种基于有机硅的橡胶。

[0111] 离子基团引入式(I)的官能化离子有机硅中的水平可以随使用其的具体应用而广泛的变化,但是通常可以为官能化离子有机硅组合物的总重量的略高于0mol%至约100mol%,更特别地为官能化离子有机硅组合物的总重量的约0.01mol%至约20mol%,最特别地为官能化离子有机硅组合物的总重量的约0.01mol%至约5mol%。

[0112] 根据其中使用官能化有机硅组合物的具体应用,官能化有机硅组合物可以含有本领域技术人员已知的其它添加剂和任选的组分。

[0113] 根据其中使用官能化有机硅组合物的具体应用,可以通过合并式(I)的有机硅与本领域技术人员已知的任何其它组分,来形成本申请的官能化有机硅组合物。该合并可以经时逐个进行或同时发生。

[0114] 此外,可以使用间歇式生产方式、半间歇式生产方式或连续式生产方式制备(例如,合并)本申请所述的官能化有机硅组合物。优选地,在连续配混挤出机或共混机或混合器中合并各成分,即式(I)的有机硅和任何其它任选的组分,从而制备官能化有机硅组合物。连续配混挤出机可以是任何连续配混挤出机如双螺杆Werner-Pfleiderer/Coperion挤出机,或Buss,或P.B.Kokneader挤出机,Banbury混合器,Planetary混合器(例如Ross)或本领域技术人员熟知的任何这种类似的设备。

[0115] 在本发明的最宽泛的概念中,可以在连续配混挤出机中混合所有成分。在该连续的过程中,在约室温至约150摄氏度操作挤出机,但是更优选在约60摄氏度至约80摄氏度操作,甚至更优选在部分真空操作挤出机,以便在混合过程中除去任何挥发性物质。

[0116] 本发明的官能化离子有机硅适合于多种应用,在所述多种应用中有机硅的已知有利性质和可以得自离子基团的性质是重要的,优选在健康护理、个人护理、农业、汽车、电子/电气、航空航天、燃料电池、家用器具的生产、机械和仪器构造、涂料、膜和胶粘剂的领域中。

[0117] 有机硅由于它们独特的成膜能力而被广泛地用于健康护理应用中,其可提供高的氧渗透性、优异的光滑度和给予穿用者较大的舒适感。然而,由于有机硅缺乏亲水性和吸水性能,所以它们在创伤护理中的应用是非常受限的(例如,作为用于低流血创伤(low exuding wound)和伤口处理的敷层(backing layer))。在创伤护理业中,对于拥有为创伤提供物理保护和最佳湿度环境之外的功能的创伤敷料剂(dressings)的研究存在日益增加的兴趣。迄今为止,已报导了基于磺化的三嵌段聚合物的敷料剂。该磺化聚合物拥有离子交换能力,其可满足多种治疗剂的装合和可控释放并且提供相对于用作创伤敷料剂的现有商业水凝胶的若干优势。这些包括:(1) 优异的成膜性能,(2) 与磺化水平成比例的亲水性,(3) 织物负载的敷料剂(如,聚酯、棉花、尼龙)的制备简单,(4) 在含水时材料的优异的机械完整性,和(5) 对于多种消毒方法的稳定性。然而,包括有机部分的合成聚合物常常缺乏施用于处于持续运动中的皮肤表面所需的挠曲度或塑性。得自官能化离子有机硅的材料提供了有机硅的独特优点,如高的氧渗透性和舒适感伴随高湿气透过率,活性剂(如,用于创伤护理

应用的银、抗生素、生长因子、肽、蛋白质和多糖类肝素的)的可控释放。

[0118] 此外,官能化离子有机硅还可用于给药应用。有机硅具有经由广泛多种的给药途径(如,皮肤(用于供给消炎剂、止痛剂、类固醇、激素以及作为除烟器(smoking-cessation devices)的硅胶和胶粘性膜),粘膜(用于避孕药物、抗病毒剂、抗真菌剂的阴道供给的弹性体环和塞))来用于给药的长期传统。然而,仅相对疏水的药物可以通过有机硅基体供给。已发现亲水性活性剂会缓慢结晶,这降低了它们的活性,并且改变了该工具的供给分布。本发明的官能化离子有机硅由于它们的亲水性而可以防止药物的这种不期望的结晶。另外,多种药物可以以键合到离子部分上的形式而被装载在有机硅内,这可以进一步地降低它们结晶和失活的潜在可能,从而增加保存期限。可以包括在组合物内的药物活性成分的实例包括但不限于生物活性剂、抗痤疮剂、抗老化剂、防龋剂、抗真菌剂、抗微生物剂、抗氧化剂、抗癌剂、抗病毒剂、消炎剂、抗凝血剂、止血剂、皮肤角质层剥离剂、激素、类激素、酶、蛋白质和肽、医药化合物、生物灭杀剂、外用止痛剂、口腔护理剂、口腔护理药物、氧化剂、还原剂、皮肤保护剂、香精油、驱虫剂、UV光吸收剂、日光过滤剂、颜料、保湿剂、维生素及其组合。

[0119] 包含以上成分的组合物可以用于多种健康护理应用,包括给药系统、透皮贴剂(transdermal patches)、创伤愈合贴剂、创伤敷料贴片(wound dressing patches)、透皮离子导入、组织工程的支架、抗微生物器件、伤口处理器件、眼科器件、生物嵌入物、假体和体内植入物。

[0120] 在可控释放肥料应用中已确定,离子交联和共价交联的聚合物的涂层充当了肥料的水溶性成分的阻隔物,从而长期地防止它们在水性环境中过早地释放。通过使用这些涂层所获得的好处可以包括人力的节省、增加的作物产量、增加的氮利用效率和时间的节省。在这方面,已报导了基于离子交联和共价交联的磺化聚苯乙烯和互聚物络合物的涂层材料,其可以在数天至多个月的时间中提供肥料的水溶性成分的持续释放。然而,有机磺化聚合物如磺化聚苯乙烯是高度脆性的,包括这样的聚合物的膜常常可能形成裂缝,该裂缝可导致肥料成分的不期望的浸出。本发明的离子聚硅氧烷是优异的替换物,这是因为可以使这些材料形成高度柔性的弹性体膜,该膜没有任何缺陷或裂缝。可以引入离子有机硅膜中的肥料和农用材料的实例包括但不限于脲,脲铵氮(urea ammonium nitrogen),硫酸锌,硫酸铁,硫代硫酸铵,硫酸钾,磷酸二氢铵,磷酸脲,硝酸钙,磷酸,氢氧化镁,碳酸锰,多硫化钙,硫酸锰,氯化钙,磷酸氢二铵,磷酸氢二钠,磷酸二氢铵,磷酸二氢钾,六偏磷酸钠,三聚磷酸钠,焦磷酸四钾,磷酸三钠,焦磷酸四钠,Zn、Mn、Fe、Cu、Mg、硼、硼酸、钾的氧化物/硫酸盐,和硼酸的钠盐,以及钼酸钠。

[0121] 种子涂料通常含有农药、杀真菌剂或其它活性成分和使活性成分保留在种子上的成膜聚合物,通常将种子涂料施用于种子的表面,从而保护它们免于遭受各种杀微生物剂和杀虫剂的活性影响。用于种子涂料的聚合物的期望性能在于它们:(a)有效地粘附于种子表面,同时提供均匀的涂层,(b)得到具有高度抗撕性和耐磨性的柔性非粘性涂层,(c)使涂层可渗透湿气、氧气、可见光、二氧化碳,和(d)使膜在延长的时间中保留和释放多种活性成分。对于种子涂层应用,在现有技术中用作膜成形剂的各种现有的交联的有机聚合物主要包括丙烯酸类的交联共聚物,改性的聚丙烯酰胺和乙烯基丙烯酸类树脂或聚乙酸乙烯酯的共聚物,甲基纤维素等。然而,大多数这些涂料具有以下缺点:(a)它们不可透气,(b)它们控制成分的释放速率的能力差,和(c)在低温(尤其在冬季),涂料具有形成表现出破裂和剥落

的不连续膜的趋势。包括官能化离子有机硅的种子涂料解决了与传统有机涂料相关的多个问题。然而,由于有机硅聚合物的强疏水性,大部分为亲水性的活性成分与膜不相容,从而可容易地与膜相分离。然而,由于离子基团的存在,本申请提供的官能化离子有机硅组合物可以产生有机硅的独特膜形成优点以及活性物质的持续释放。离子有机硅是新型材料,其表现出具有可控亲水程度的有机硅的独特益处,且可用于种子涂料应用中。因此,可以引入种子涂料中的一些试剂的实例包括农药。术语农药意为用于消灭害虫的任何化合物,例如,灭鼠剂、杀虫剂、杀螨剂、杀真菌剂、和除草剂。可以使用的农药的说明性实例包括但不限于生长调节剂、光合作用抑制剂、染色抑制剂(pigment inhibitors)、有丝分裂干扰剂、脂质生物合成抑制剂、细胞壁抑制剂、和细胞膜干扰剂。用于本发明组合物中的农药的量随所使用的农药的类型而变化。可以与本发明的组合物一起使用的农药化合物的较为具体的实例为,但不限于,除草剂和生长调节剂,如:苯氧基乙酸、苯氧基丙酸、苯氧基丁酸、苯甲酸、三嗪和s-三嗪、取代的脲、尿嘧啶、苯达松(bentazon)、甜菜安(desmedipham)、灭草定(methazole)、苯敌草(phenmedipham)、吡草特(pyridate)、杀草强(amitrole)、异恶草松(clomazone)、氟草酮(fluridone)、达草灭(norflurazone)、二石肖基苯胺(dinitroanilines)、异乐灵(isopropalin)、黄草消(oryzalin)、二甲戊灵(pendimethalin)、氟乐灵(trifluralin)、草甘膦(glyphosate)、磺酰脲(sulfonylureas)、咪唑啉酮(imidazolinones)、烯草酮(clethodim)、禾草灵(diclofop-methyl)、精恶唑禾草灵(fenoxaprop-ethyl)、精吡氟禾草灵(fluzifop-p-butyl)、氟吡甲禾灵(haloxyfop-methyl)、喹禾灵(quizalofop)、稀禾定(sethoxydim)、敌草腈(dichlobenil)、异恶唑草胺(isoxaben)和联吡啶鎓(bipyridylum)化合物。可以与本发明一起使用的杀真菌剂组合物包括,但不限于,aldimorph、十三吗啉(tridemorph)、十二环吗啉(dodemorph)、烯酰吗啉;氟硅唑(flusilazol)、戊环唑(azaconazole)、环唑醇(cyproconazole)、氧唑菌(epoxiconazole)、呋菌唑(furconazole)、丙环唑(propiconazole)、戊唑醇(tebuconazole)等、烯菌灵(imazalil)、硫菌灵(thiophanate)、苯菌灵(benomyl)、多菌灵(carbendazim)、百菌清(chlorothalonil)、氯硝胺、肟菌酯(trifloxystrobin)、氟啶菌酯(fluxystrobin)、醚菌胺(dimoxystrobin)、啞菌酯(azoxystrobin)、灭菌胺(furcaranil)、丙氯灵(prochloraz)、磺菌胺(flusulfamide)、恶唑菌酮(famoxadone)、克菌丹、代森锰、代森锰锌、多敌菌(dodacin)、多果定、和甲霜灵(metalaxyl)。可以与本发明的组合物一起使用的杀虫剂、灭蛹剂、杀螨剂和杀卵剂(ovacide)化合物包括,但不限于,苏云金杆菌(Bacillus thuringiensis)、多杀霉素(spinosad)、阿巴克丁(abamectin)、多拉克汀(doramectin)、雷皮菌素(lepimectin)、除虫菊酯(pyrethrins)、西维因(carbaryl)、抗蚜威(pirimicarb)、涕灭威(aldicarb)、灭多虫(methomyl)、虫螨脒(amitraz)、硼酸、杀虫脒、双苯氟脲(novaluron)、双三氟虫脲(bistrifluron)、杀虫隆(triflumuron)、氟脲杀(diflubenzuron)、咪蚜胺(imidacloprid)、二嗪农(diazinon)、乙酰甲胺磷(acephate)、硫丹、克来范(kelevan)、乐果(dimethoate)、乙基谷硫磷(azinphos-ethyl)、谷硫磷(azinphos-methyl)、异恶唑磷(izoxathion)、毒死蜱(chlorpyrifos)、四螨嗪(clofentezine)、氯氟氰菊酯(lambda-cyhalothrin)、氯菊酯(permethrin)、氟氯菊酯(bifenthrin)、氯氰菊酯(cypermethrin)等。

[0122] 用阴离子基团(如磺酸根、硫酸根、羧酸根或磷酸根基团)官能化的聚合物可以与含碱性氮的生物灭杀剂离子键合,这些聚合物-生物灭杀剂键几乎是不可逆的,且在非极性溶剂中非常稳定。然而,在水中,相互作用较弱,且显示出较大程度的可逆性。因此,当这些聚合物膜暴露于水时,在表面层中的生物灭杀剂分子解离且从聚合物中脱吸附。这种性能的独特组合使得这些材料在防污漆应用中具有高度吸引力,在防污漆应用中,生物灭杀剂成分的缓慢和持续释放是基本要求。近来,用不同的阴离子基团官能化的有机聚合物已用于防污漆应用中,在生物灭杀剂在漆基材中的分布和固定方面其显示出改善的性能。在另一方面,基于有机硅的漆提供了一些好处,包括耐热性和耐候性、疏水性、优异的光滑度等,这无法得自基于有机聚合物的漆。然而,本发明的离子改性的有机硅组合物的使用实现了生物灭杀剂在漆中较好的分布和固定,同时保持了有机硅的好处。可以引入组合物中的防污剂的实例包括但不限于:金属离子如铜、银、锌、锡、有机锡化合物,阳离子试剂如双氯苯双胍己烷、聚(六亚甲基双胍)、曲洛比利(tralopyril)、吡硫锌、硫氰酸亚铜、氧化铜(I)、抑菌灵(Dichlofluanid)、吡硫鎓酮、4,5-二氯-2-辛基-2H-异噻唑-3-酮、苯扎氯铵或代森锌。

[0123] 本发明的官能化离子有机硅组合物还可以用于个人护理中,以提供抗转移性(transfer resistance)、保湿性和各种个人护理成分的可控供给。

[0124] 本发明的离子基团是亲水性的,由这些组合物形成的膜由于它们是聚有机基硅氧烷而具有高柔性。由于这种独特的性能的组合,所以这些组合物可以提供柔性从而形成具有如下优点的个人护理制剂:高抗转移性、光泽、舒适和活性物质的可控递送。

[0125] 包括本发明组合物的个人护理制剂可以含有表面活性剂、乳化剂、溶剂、润肤剂、润湿剂、保湿剂、颜料、着色剂、香料、生物灭杀剂、防腐剂、螯合剂、抗氧化剂、抗微生物剂、抗真菌剂、止汗剂、皮肤角质层剥离剂(exfoliants)、激素、类激素、酶、蛋白质和肽、医药化合物、维生素、 α -羟基酸、 β -羟基酸、视黄醇、烟酰胺、亮肤剂、盐、电解质、醇、多元醇、紫外辐射吸收剂、植物性提取物、有机油、蜡、增稠剂、粒子填料、有机硅、粘土、增塑剂、吸留剂、感觉增强剂、酯、树脂、成膜剂、膜形成乳化剂、高折射率材料,及其组合。

[0126] 此外,包括本发明组合物的个人护理组合物可以发现作为以下的应用:止汗剂/除臭剂,包括喷雾、棒和滚珠产品,剃须产品,皮肤洗剂,润湿剂,调色剂,沐浴产品,清洁产品,香波,调理剂,组合的香波/调理剂,摩丝,定型发胶,喷发胶,染发剂,染发产品,毛发漂白剂,卷发产品,直发剂,指甲抛光剂,指甲抛光剂去除剂(nail polish remover),润甲霜和润甲水,角质层软化剂,防晒剂,驱虫剂,抗老化产品,口红,粉底(foundations),化妆底粉(face powders),眼线膏,眼影,胭脂,美容品(makeup),睫毛膏,保湿制品,粉底,身体和手部制品,护肤制品,面部和颈部制品,滋补剂(tonics),敷料(dressings),毛发修饰助剂(hair grooming aids),气溶胶固定剂,芳香制品,剃须后用品,化妆制品,柔焦应用,夜用和日用护肤制品,非着色毛发制品,晒黑制品,合成和非合成皂条,洗手液,鼻贴,用于个人护理的无纺布应用,婴儿洗剂,婴儿沐浴液和香波,婴儿调理剂,剃须制品,黄瓜片,皮肤垫,卸妆剂,面部清洁产品,冷霜(cold creams),防晒剂产品,摩丝,喷洒剂(spritzes),膏状面膜和泥浆,面膜,古龙水和花露水,毛发护膜层(hair cuticle coats),沐浴凝胶,面部和身体洗剂,个人护理冲洗产品,凝胶,泡沫浴用品,擦洗清洁剂,收敛剂,指甲调理剂,眼影棒,用于面部或眼部的粉,唇部香脂,透明高光亮唇膏(lip glosses),毛发护理泵吸喷雾剂(hair care pump sprays)和其它非气溶胶喷雾剂,毛发卷曲控制凝胶,毛发免洗调理剂,

润发脂,毛发脱缠结产品,毛发固定剂,毛发漂白产品,皮肤洗剂,剃须前用品和电动剃须前用品,无水乳膏和洗剂,油/水乳液,水/油乳液,多重乳液和粗乳液和微乳液,防水乳膏和洗剂,抗痤疮制品,漱口剂,按摩油,牙膏,透明凝胶和棒,软膏基质,局部创伤愈合产品,气溶胶滑石粉,防护喷雾剂(barrier sprays),维生素和抗老化制品,草本植物提取物制品,浴盐,沐浴和爽身乳液,毛发定型助剂,毛发软固体施用品,眼部软固体施用品,指甲软固体施用品和皮肤软固体施用品,缓释型个人护理品,毛发调理喷雾剂,皮肤护理润湿喷雾剂,皮肤擦拭剂,毛孔皮肤擦拭剂,毛孔清洁剂,瑕疵减少剂,皮肤角质层剥离剂(skin exfoliators),皮肤脱屑增强剂(skin desquamation enhancers),皮肤用湿巾和布,脱毛制品,个人护理润滑剂,指甲着色制品,防晒剂,美容剂(cosmetics),毛发护理产品,皮肤护理产品,牙膏,用于施用至皮肤的医药组合物的局部施用的给药系统和包含前述应用中的至少一种的组合。

[0127] 实施例:

[0128] 为了说明本发明,提供了以下实施例。在所有实施例中,产物和中间体的结构通过质子NMR和 ^{29}Si NMR证实。

[0129] 实施例1.磺酸官能化的四甲基二硅氧烷。

[0130] 将18.16g (154.0mmol) α -甲基苯乙烯和 27.2×10^{-5} g铂催化剂装入500mL三颈瓶中。使所得混合物的温度达到115摄氏度,然后逐滴加入9.40g (70.0mmol) 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,继续搅拌直至氢化硅烷化反应完成。通过在 ^1H NMR中的有机硅氢化物峰的消失来指示氢化硅烷化反应的完成。通过在150摄氏度放置在油浴上2h,对所得混合物进行真空汽提,从而除去未反应的 α -甲基苯乙烯,这得到了23.2g亚芳烷基取代的二硅氧烷(产率:90%)。

[0131] 向该亚芳烷基取代的二硅氧烷(23.2g,62.4mmol)中逐滴加入29.6g (252.8mmol)的氯磺酸,历时30分钟,同时在室温搅拌该混合物。继续再搅拌所得的混合物30分钟。通过 ^1H NMR确定反应的完成,其中通过对位取代的芳族质子峰的消失指示芳环的全部磺化。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了33.0g的呈褐色粘稠油的磺化二硅氧烷。

[0132] ^1H NMR: (ppm) 0.02 (s, 12H), 1.07 (d, 4H), 1.31 (d, 6H), 3.02 (q, 2H), 7.36 (d, 4H), 7.75 (d, 4H)。 ^{29}Si NMR: (ppm) 6.9。

[0133] 实施例2.磺酸官能化的四甲基环四硅氧烷(tetramethyltetracyclosiloxane)。

[0134] 将70.08g (60.0mmol) α -甲基苯乙烯和 10.0×10^{-4} g铂催化剂装入500mL三颈瓶中。使所得混合物的温度达到115摄氏度,然后逐滴加入30.0g (120.5mmol) 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷(1,3,5,7-tetramethyl cyclotetrasiloxane),继续搅拌。通过 ^1H NMR监控反应混合物的进程。在反应12h之后,通过NMR指示有机硅氢化物的完全转化。然后,在150摄氏度对反应混合物进行真空汽提2h,从而除去未反应的 α -甲基苯乙烯,这得到了80.5g亚芳烷基取代的环四硅氧烷(产率:95%)。

[0135] 向14.24g (20.0mmol)的以上亚芳烷基取代的环四硅氧烷中逐滴加入18.64g (160.0mmol)溶解在4.0mL二氯甲烷中的氯磺酸,历时30分钟,同时在室温搅拌该混合物。继续再搅拌所得的混合物30分钟。通过 ^1H NMR指示反应的完成,其中通过对位取代的芳族质子峰的消失指示芳环的完全磺化。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了20.6g的呈褐色粘稠胶的磺酸官能的环四硅氧烷。

[0136] ^1H NMR: (ppm) -0.08 (s, 12H), 1.05 (m, 8H), 1.32 (m, 12H), 3.03 (m, 4H), 7.36 (d, 8H), 7.76 (d, 8H)。 ^{29}Si NMR: (ppm) -23.0, -20.5。

[0137] 实施例3. 带有氢化物端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0138] 向20.6g (20.0mmol) 在实施例2中获得的磺酸官能的环四硅氧烷中加入587.26g (1980.0mmol) 八甲基环四硅氧烷和3.54g (26.4mmol) 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷, 在室温继续搅拌。在达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡之后, 在70摄氏度使用26.9g (320.0mmol) 潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了542.0g (85%) 的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是具有端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时, 聚合物的粘度为47.5Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0139] 实施例4. 带有环氧基醚端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0140] 向118.4g (5.0mmol) 在实施例3中获得的氢化物封端的磺化聚二甲基硅氧烷中加入100.0mL甲苯、1.48g (13.0mmol) 烯丙基缩水甘油醚和 $1.20 \times 10^{-3}\text{g}$ 的铂催化剂, 在100摄氏度继续回流12h。在此时, 通过 ^1H NMR指示硅-氢化物键与烯丙基缩水甘油醚分子反应完全。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了119.5g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有环氧基醚端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时, 聚合物的粘度为201.5Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0141] 实施例5. 带有环氧基端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0142] 向11.8g (0.5mmol) 在实施例3中获得的氢化物封端的磺化聚二甲基硅氧烷中加入20.0mL甲苯、0.16g (1.3mmol) 1,2-环氧基-4-乙烯基环己烯和 $1.20 \times 10^{-4}\text{g}$ 的铂催化剂, 在100摄氏度继续回流12h。在此时, 通过 ^1H NMR指示硅-氢化物键与乙烯基环己基环氧化物分子反应完全。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了11.9g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有环氧基端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时, 聚合物的粘度为70.0Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0143] 实施例6. 带有环氧基醚侧基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0144] 向8.38g (15.8mmol) 在实施例1中获得的磺酸官能的二硅氧烷中加入468.63g (1580.0mmol) 八甲基环四硅氧烷和3.72g (15.8mmol) 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷, 在室温继续搅拌。在达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡之后, 在70摄氏度使用10.6g (126.0mmol) 潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了541.4g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0145] 向29.6g (1.0mmol) 的以上产物中加入50.0mL甲苯、0.59g (5.2mmol) 烯丙基缩水甘油醚和 $4.0 \times 10^{-4}\text{g}$ 的铂催化剂, 在100摄氏度继续回流12h。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了29.9g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有环氧基醚侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0146] 实施例7. 带有氢化物和环氧基醚侧基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0147] 向8.38g (15.8mmol) 在实施例1中获得的磺酸官能的二硅氧烷中加入468.63g (1580.0mmol) 八甲基环四硅氧烷和3.72g (15.8mmol) 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷, 在室温继续搅拌。在达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡之后, 在70摄氏度使用10.6g (126.0mmol)

潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了541.4g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0148] 向29.6g (1.0mmol)的以上产物中加入50.0mL甲苯、0.22g (2.0mmol)烯丙基缩水甘油醚和 4.0×10^{-4} g的铂催化剂,在100摄氏度继续回流12h。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了29.8g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物和环氧基醚侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0149] 实施例8.带有烷氧基硅烷侧基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0150] 向8.38g (15.8mmol)在实施例1中获得的磺酸官能的二硅氧烷中加入468.63g (1580.0mmol)八甲基环四硅氧烷和3.72g (15.8mmol)1,3,5,7-四甲基环硅氧烷,在室温继续搅拌。在达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡之后,在70摄氏度使用10.6g (126.0mmol)潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了541.4g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0151] 向29.6g (1.0mmol)的以上产物中加入50.0mL甲苯、0.85g (5.2mmol)烯丙基三甲氧基硅烷和 4.0×10^{-4} g的铂催化剂,在100摄氏度继续回流12h。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了30.3g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有三甲氧基硅烷侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0152] 实施例9.带有氢化物和烷氧基硅烷侧基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0153] 向8.38g (15.8mmol)在实施例1中获得的磺酸官能的二硅氧烷中加入468.63g (1580.0mmol)八甲基环四硅氧烷和3.72g (15.8mmol)1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,在室温继续搅拌。在达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡之后,在70摄氏度使用10.6g (126.0mmol)潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了541.4g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0154] 向29.6g (1.0mmol)的以上产物中加入50.0mL甲苯、0.32g (2.0mmol)烯丙基三甲氧基硅烷和 4.0×10^{-4} g的铂催化剂,在100摄氏度继续回流12h。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了29.9g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物和三甲氧基硅烷侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0155] 实施例10.带有烷氧基硅烷端基的磺化官能的聚有机基硅氧烷的钠盐:

[0156] 向59.2g (2.5mmol)在实施例3中获得的带有氢化物端基的磺酸盐官能的聚二甲基硅氧烷中加入50.0mL甲苯、1.24g (6.5mmol)乙烯基三乙氧基硅烷和 8.0×10^{-4} g的铂催化剂,继续回流12h。在此时,通过NMR指示硅-氢化物键与乙烯基三乙氧基硅烷反应完全。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了65.3g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有三乙氧基硅烷端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0157] 实施例11.带有聚醚端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0158] 向11.8g (0.5mmol)在实施例6中获得的氢化物封端的磺化聚二甲基硅氧烷中加入20.0mL甲苯、0.32g (1.3mmol)烯丙基聚醚(PEG AM 250)和 1.20×10^{-4} g的铂催化剂,在100摄氏度继续回流12h。在此时,通过 ^1H NMR指示硅-氢化物键与烯丙基聚醚分子反应完全。在低

压对反应混合物进行真空汽提得到了12.1g的呈蜡状固体的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有聚醚端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为169.3Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0159] 实施例12.带有乙烯基端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0160] 向8.26g (8.0mmol) 在实施例2中获得的磺酸官能的环四硅氧烷中加入474.7g (1600.0mmol) 八甲基环四硅氧烷和1.48g (8.0mmol) 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷,在室温继续搅拌。在达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡之后,在70摄氏度使用10.8g (128.0mmol) 潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了411.0g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有乙烯基端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为5.4Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0161] 实施例13.带有丙烯酸盐端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐:

[0162] 向38.8g (1.5mmol) 在实施例5中获得的环氧基封端的磺化聚二甲基硅氧烷中加入50.0mL甲苯、 4.2×10^{-3} g的Ti (OPr)ⁱ₄催化剂和 3.93×10^{-5} g的4-羟基TEMPO。将所得的混合物加热至115摄氏度,然后逐滴加入0.43g的丙烯酸。在115摄氏度继续搅拌所得混合物48h。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了39.0g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有丙烯酸盐端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为156.9Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0163] 实施例14.带有氢化物和聚醚侧基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0164] 向8.38g (15.8mmol) 在实施例1中获得的磺酸官能的二硅氧烷中加入468.63g (1580.0mmol) 八甲基环四硅氧烷和3.72g (15.8mmol) 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,在室温继续搅拌。在达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡之后,在70摄氏度使用10.6g (126.0mmol) 潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了541.4g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0165] 向14.8g (0.5mmol) 的以上产物中加入20.0mL甲苯、0.45g (1.0mmol) 烯丙基聚醚 (PEG AM 450) 和 1.20×10^{-4} g的铂催化剂,在100摄氏度继续回流12h。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了15.1g的呈蜡状固体的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物和聚醚侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0166] 实施例15.带有聚醚和环氧基侧基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0167] 向8.38g (15.8mmol) 在实施例1中获得的磺酸官能的二硅氧烷中加入468.63g (1580.0mmol) 八甲基环四硅氧烷和3.72g (15.8mmol) 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,在室温继续搅拌。在达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡之后,在70摄氏度使用10.6g (126.0mmol) 潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了541.4g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0168] 向14.8g (0.5mmol) 的以上产物中加入20.0mL甲苯、0.45g (1.0mmol) 烯丙基聚醚 (PEG AM 450) 和 1.20×10^{-4} g的铂催化剂,在100摄氏度继续回流12h。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了15.2g的呈蜡状固体的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物和

聚醚侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0169] 向15.2g (0.5mmol)的以上产物中加入20.0mL甲苯、0.12g (1.0mmol) 1,2-环氧基-4-乙烯基环己烯和 1.20×10^{-4} g的铂催化剂,继续在100摄氏度回流12h。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了15.3g的呈蜡状固体的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有聚醚和环氧基侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0170] 实施例16.带有氢化物和环氧基侧基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0171] 向8.38g (15.8mmol)在实施例1中获得的磺酸官能的二硅氧烷中加入468.63g (1580.0mmol)八甲基环四硅氧烷和3.72g (15.8mmol) 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,在室温继续搅拌。在达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡之后,在70摄氏度使用10.6g (126.0mmol)潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了541.4g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0172] 向14.8g (0.5mmol)的以上产物中加入20.0mL甲苯、0.12g (1.0mmol) 1,2-环氧基-4-乙烯基环己烯和 1.20×10^{-4} g的铂催化剂,在100摄氏度继续回流12h。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了14.9g的呈蜡状固体的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有氢化物和环氧基侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。

[0173] 实施例17.带有乙烯基端基的羧酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0174] 将55.5g (0.99M)氢氧化钾和200mL水装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至60摄氏度,并且在搅拌下加入49.26g (0.3M)丁子香酚,将温度升高至100摄氏度。向以上溶液中加入45.3g (0.48M)溶解在50mL水中的氯乙酸,历时1h的时间。在100-105摄氏度再搅拌溶液3h。在这时,在80摄氏度的温度通过加入稀HCl (~5M)使反应混合物的pH达到约2.0。当以白色沉淀的形式获得羧酸官能的丁子香酚时,使反应混合物进一步地冷却至10摄氏度。收集沉淀,洗涤,并且用NMR进行表征。

[0175] 将8.88g (0.04M)以上产物、17g (0.1M)碘丙烷、100mL甲苯和14.8g (0.08M)三丁基胺装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至90-95摄氏度,在该温度搅拌6h。通过过滤将所形成的固体与反应混合物分离。收集滤液,采用稀HCl (1N)充分洗涤,然后采用去离子水充分洗涤。在低压对溶液进行真空汽提得到了羧酸官能的丁子香酚的酯衍生物。

[0176] 将11.0g (0.041M)的以上产物和0.001g铂催化剂装入500mL三颈圆底烧瓶中,将该溶液加热至90摄氏度。在10分钟内逐滴加入2.4g (0.01M)四甲基环四硅氧烷,继续搅拌溶液16h,从而得到羧酸官能化的四甲基环四硅氧烷。

[0177] 将6.5g (0.005M)的以上产物和25mL乙醇装入500mL三颈圆底烧瓶中,继续搅拌。向该溶液中加入0.8g (0.02M)溶解在5mL水中的氢氧化钠,将溶液加热至80-85摄氏度,在该温度继续搅拌3h。用6N HCl酸化该溶液,然后倒入100mL水。然后用100mL乙酸乙酯提取产物,用水洗涤,在低压进行真空汽提,从而得到羧酸官能的四甲基环四硅氧烷(产率:80%)。

[0178] 将1.4g (0.00125M)的以上产物、74g (0.25M)八甲基环四硅氧烷、0.46g (0.0025M) 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和1.0g硫酸装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至60摄氏度,在60-65摄氏度搅拌16h。冷却至50摄氏度,加入200mL己烷和10g潮湿的碳酸氢钠。在50-55摄氏度搅拌所得的淤浆6h。过滤该溶液,用己烷洗涤,在低压对滤液进行真空汽提,从而得到带有乙烯基端基的羧酸盐官能的(carboxylate functional)聚二甲基硅氧

烷。

[0179] 实施例18.带有乙烯基侧基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0180] 向4.17g (7.9mmol) 在实施例1中获得的磺酸官能的二硅氧烷中加入234.3g (790.0mmol) 八甲基环四硅氧烷和5.4g (15.8mmol) 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷,在室温继续搅拌。在达到~87wt%的平衡之后,在70摄氏度使用5.3g (63.0mmol) 潮湿的碳酸氢钠来中和反应混合物。在低压对反应混合物进行真空汽提得到了215.0g的呈粘稠胶的产物。产物的NMR分析表明聚合物是带有乙烯基侧基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的钠盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为19.3Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0181] 实施例19.带有氢化物端基的羧酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0182] 将55.5g (0.99M) 氢氧化钾和200mL水装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至60摄氏度,并且在搅拌下加入49.26g (0.3M) 丁子香酚,将温度升高至100摄氏度。向以上溶液中加入溶解在50mL水中的45.3g (0.48M) 氯乙酸,历时1h的时间。在100-105摄氏度再搅拌溶液3h。在这时,在80摄氏度的温度通过加入稀HCl (~5M) 使反应混合物的pH达到约2.0。当以白色沉淀的形式获得羧酸官能的丁子香酚时,使反应混合物进一步地冷却至10摄氏度。收集沉淀,洗涤,并且用NMR进行表征。

[0183] ^1H NMR: (ppm) 3.25 (d, 2H), 3.63 (s, 3H), 4.25 (s, 2H), 5.15 (d, 2H), 5.90 (m, 1H), 6.45-6.70 (m, 3H)

[0184] 将8.88g (0.04M) 的以上产物、17g (0.1M) 碘丙烷、100mL甲苯和14.8g (0.08M) 三丁基胺装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至90-95摄氏度,在该温度搅拌6h。通过过滤将所形成的固体与反应混合物分离。收集滤液,采用稀HCl (1N) 充分洗涤,然后采用去离子水充分洗涤。在低压对溶液进行真空汽提得到了羧酸官能的丁子香酚的酯衍生物。

[0185] ^1H NMR: (ppm) 0.92 (m, 3H), 1.70 (m, 2H), 3.38 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 4.19 (s, 2H), 4.70 (s, 2H), 5.10 (d, 2H), 5.95 (m, 1H), 6.65-6.85 (m, 3H)

[0186] 将11.0g (0.041M) 的以上产物和0.001g (50ppm) 铂催化剂装入500mL三颈圆底烧瓶中,将该溶液加热至90摄氏度。在10分钟内逐滴加入2.4g (0.01M) 四甲基环四硅氧烷,继续搅拌溶液16h,从而得到羧酸官能化的四甲基环四硅氧烷。

[0187] ^1H NMR: (ppm) 0.05 (m, 12H), 0.59 (m, 8H), 0.95 (m, 12H), 1.65 (m, 16H), 2.59 (m, 8H), 3.85 (m, 12H), 4.15 (m, 8H), 4.65 (s, 8H), 6.60-6.85 (m, 12H)

[0188] 将6.5g (0.005M) 的以上产物和25mL乙醇装入500mL三颈圆底烧瓶中,继续搅拌。向该溶液中加入溶解在5mL水中的0.8g (0.02M) 氢氧化钠,将溶液加热至80-85摄氏度,在该温度继续搅拌3h。用6N HCl酸化该溶液,然后倒入100mL水。然后用100mL乙酸乙酯提取产物,用水洗涤,在低压进行真空汽提,从而得到羧酸官能的四甲基环四硅氧烷(产率:80%)。

[0189] ^1H NMR: (ppm) 0.05 (m, 12H), 0.59 (m, 8H), 1.30 (m, 8H), 2.55 (m, 8H), 3.83 (s, 12H), 4.65 (s, 8H), 6.60-6.85 (m, 12H)

[0190] 将1.4g (0.00125M) 的以上产物、74g (0.25M) 八甲基环四硅氧烷、0.46g (0.0025M) 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和1.0g硫酸装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至60摄氏度,在60-65摄氏度搅拌16h。冷却至50摄氏度,加入200mL己烷和10g潮湿的碳酸氢钠。在50-55摄氏度搅拌所得的淤浆6h。过滤该溶液,用己烷洗涤,在低压对滤液进行真空汽提,从而得

到带有氢化物端基的羧酸盐官能的聚二甲基硅氧烷。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为19.7Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0191] 实施例20.带有三乙氧基甲硅烷基端基的羧酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0192] 将6g (0.196mM) 的产物(得自实施例19)、0.3g (1.576mM) 乙烯基三乙氧基硅烷和0.001g氯铂酸装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至80摄氏度,在80-90摄氏度搅拌16h,从而得到带有三乙氧基甲硅烷基端基的羧酸盐官能的聚二甲基硅氧烷。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为27.3Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0193] 实施例21.带有聚醚端基的羧酸官能的聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0194] 将6g (0.196mM) 的产物(得自实施例19)、0.2g (0.5mM) 烯丙基封端的聚醚(AM450PEG,得自Clariant)和0.001g氯铂酸装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至80摄氏度,在80-90摄氏度搅拌16h,从而得到带有聚醚端基的羧酸盐官能的聚二甲基硅氧烷。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为21.7Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0195] 实施例22.带有乙烯基端基的磷酸盐官能的(phosphate functional)聚有机基硅氧烷的钠盐。

[0196] 将24.0g (0.1M) 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、68.0g (0.41M) 丁子香酚和0.001g铂催化剂装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至60摄氏度,搅拌6h。在90-100摄氏度进一步搅拌溶液另外6h,从而得到丁子香酚官能化的环四硅氧烷衍生物。

[0197] 将17.9g (0.02M) 的以上产物和4.5g (0.08M) 溶解在100ml水中的氢氧化钾装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至90-95摄氏度,在该温度搅拌约2h,直至溶解。在真空浓缩该溶液,直至完全除去水。加入150ml甲苯,蒸馏50ml甲苯以除去痕量水。在80摄氏度保持该溶液,同时在15分钟内逐滴加入15.5g (0.08M) 氯磷酸二乙酯。在80-90摄氏度搅拌该溶液6h。通过过滤分离所形成的固体与反应混合物。用2%碳酸氢钠溶液洗涤滤液,然后用水洗涤。在低压对溶液进行真空汽提得到了四甲基环四硅氧烷的磷酸酯衍生物。

[0198] 将14g (0.01M) 以上产物和50ml 6M HCl溶液装入250mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至90摄氏度,搅拌6h。将溶液冷却至室温,从粘性产物中除去水。用水洗涤产物,溶解在乙酸乙酯中,用硫酸钠干燥。在低压对溶液进行真空汽提得到了四甲基环四硅氧烷的磷酸衍生物(70%酯和30%酸的混合物)。

[0199] 将1.6g (0.00125M) 的以上产物、74g (0.25M) 八甲基环四硅氧烷、0.4g (0.0025M) 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和1.0g硫酸装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至60摄氏度,在60-65摄氏度搅拌16h。冷却至50摄氏度,加入200mL己烷和10g潮湿的碳酸氢钠。在50-55摄氏度搅拌所得的淤浆6h。过滤该溶液,用己烷洗涤,在低压对滤液进行真空汽提,从而得到带有乙烯基端基的磷酸盐官能的聚二甲基硅氧烷。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为27.1Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0200] 实施例23.带有氢化物端基的磷酸盐官能的聚有机基硅氧烷。

[0201] 将24.0g (0.1M) 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、68.0g (0.41M) 丁子香酚和0.001g铂催化剂装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至60摄氏度,搅拌6h。在90-100摄氏度进一步搅拌溶液另外6h,从而得到丁子香酚官能化的环四硅氧烷衍生物。

[0202] 将17.9g (0.02M) 的以上产物和4.5g (0.08M) 溶解在100ml水中的氢氧化钾装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至90-95摄氏度,在该温度搅拌约2h,直至溶解。在真空

浓缩该溶液,直至完全除去水。加入150ml甲苯,蒸馏50ml甲苯以除去痕量水。在80摄氏度保持该溶液,同时在15分钟内逐滴加入15.5g (0.08M) 氯磷酸二乙酯。在80-90摄氏度搅拌该溶液6h。通过过滤分离所形成的固体与反应混合物。用2%碳酸氢钠溶液洗涤滤液,然后用水洗涤。在低压对溶液进行真空汽提得到了四甲基环四硅氧烷的磷酸酯衍生物。

[0203] 将14g (0.01M) 以上产物和50ml 6M HCl溶液装入250mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至90摄氏度,搅拌6h。将溶液冷却至室温,从粘性产物中除去水。用水洗涤产物,使其溶解在乙酸乙酯中,用硫酸钠干燥。在低压对溶液进行真空汽提得到了四甲基环四硅氧烷的磷酸衍生物(70%酯和30%酸的混合物)。

[0204] 将1.6g (0.00125M) 的以上产物、74g (0.25M) 八甲基环四硅氧烷、0.33g (0.0025M) 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和1.0g硫酸装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至60摄氏度,在60-65摄氏度搅拌16h。冷却至50摄氏度,加入200mL己烷和10g潮湿的碳酸氢钠。在50-55摄氏度搅拌所得的淤浆6h。过滤该溶液,用己烷洗涤,在低压对滤液进行真空汽提,从而得到带有氢化物端基的磷酸盐官能的聚二甲基硅氧烷。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为37.6Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0205] 实施例24.带有三乙氧基甲硅烷基端基的磷酸盐官能的聚有机基硅氧烷。

[0206] 将6g (0.2mM) 的产物(得自实施例23)、0.075g (0.4mM) 乙烯基三乙氧基硅烷和0.001g氯铂酸装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至80摄氏度,在80-90摄氏度搅拌16h,从而得到带有三乙氧基甲硅烷基端基的磷酸盐官能的聚二甲基硅氧烷。

[0207] 实施例25.带有聚醚端基的磷酸盐官能的聚有机基硅氧烷。

[0208] 将6g (0.2mM) 的产物(得自实施例23)、0.18g (0.4mM) 烯丙基封端的聚醚(AM450PEG,得自Clariant)和0.001g氯铂酸装入500mL三颈圆底烧瓶中。将溶液加热至80摄氏度,在80-90摄氏度搅拌16h,从而得到带有聚醚端基的磷酸盐官能的聚二甲基硅氧烷。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为21.7Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0209] 实施例26.带有乙烯基端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷。

[0210] 向8.26g (8.0mmol) 在实施例2中获得的磺酸官能的环四硅氧烷中加入474.5g (1600.0mmol) 八甲基环四硅氧烷和1.48g (8.0mmol) 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷,在室温继续搅拌。在6h之后,达到~87wt%的线性硅氧烷的平衡,从而得到带有乙烯基端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为29.7Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0211] 实施例27.带有乙烯基端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的银盐。

[0212] 向10.00g (0.3mmol) 在实施例26中获得的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷中加入0.28g (1.2mmol) 潮湿的银氧化物,在70摄氏度继续搅拌6h,这时获得呈粘稠胶的带有乙烯基端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的银盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为55.8Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0213] 实施例28.带有乙烯基端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的镁盐。

[0214] 向10.00g (0.3mmol) 在实施例26中获得的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷中加入0.03g (0.6mmol) 潮湿的镁氧化物,在70摄氏度继续搅拌6h,这时获得呈粘稠胶的带有乙烯基端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的镁盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时,聚合物的粘度为508.6Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0215] 实施例29. 带有乙烯基端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的锂盐。

[0216] 向10.00g (0.3mmol) 在实施例26中获得的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷中加入0.03g (1.2mmol) 潮湿的氢氧化锂, 在70摄氏度继续搅拌6h, 这时获得呈粘稠胶的带有乙烯基端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的锂盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时, 聚合物的粘度为10.6Pas (在10rad/s的剪切速率)。

[0217] 实施例30. 带有乙烯基端基的磺酸官能的聚有机基硅氧烷的三乙铵盐。

[0218] 向10.00g (0.3mmol) 在实施例26中获得的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷中加入0.12g (1.2mmol) 三乙胺, 在室温继续搅拌6h, 这时获得呈粘稠胶的带有乙烯基端基的磺酸官能的聚二甲基硅氧烷的三乙铵盐。当在20摄氏度通过HAAKE流变仪测量时, 聚合物的粘度为5.6Pas (在10rad/s的剪切速率)。