

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

# [12]发明专利说明书

C07F 7/18

C08G 77/04

C09K 3/20 C09K 3/00

A61K 47/34

[21] ZL 专利号 96110760. X

[45]授权公告日 2001年8月15日

[11]授权公告号 CN 1069644C

[22]申请日 1996.6.29 [24]颁证日 2001.5.9

[21]申请号 96110760. X

[30]优先权

[32]1995.6.30 [33]JP [31]165886/1995

[73]专利权人 千叶制粉株式会社

地址 日本千叶县

[72]发明人 大野弘幸 河原夏江 天野伊三郎

铃木举直 千叶晃嗣

[56]参考文献

EP461071A1 1991.12.11 C07F7/18

US5185445 1993.2.9 C07D251/24

US5403898 1995.4.4 C08F283/00

审查员 张轶东

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书6页 说明书30页 附图页数0页

[54]发明名称 硅氧烷衍生物,其生产和应用

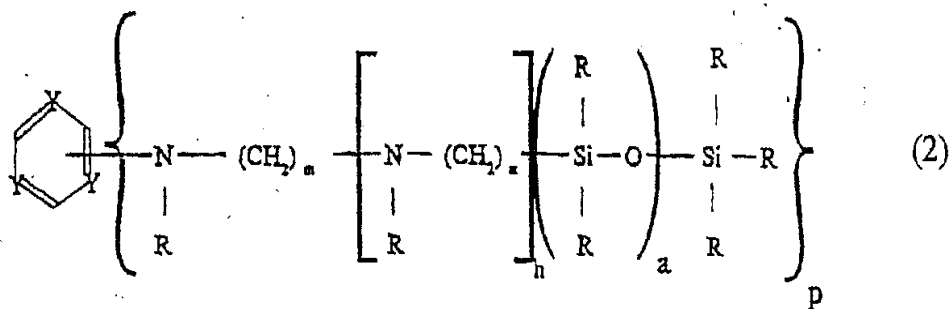
[57]摘要

披露的是具有三嗪基或嘧啶基连接到氨基硅氧烷的氨基上的氨基硅氧烷衍生物,其生产和应用,所说的硅氧烷衍生物能够胶凝硅油或稳定和均匀地增加其粘度,因此被用作化妆品,药物制剂和工业材料的基质。

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

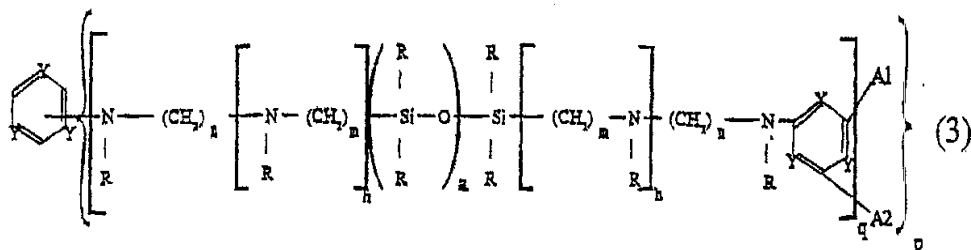
# 权 利 要 求 书

1. 由通式(2)表示的含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物:



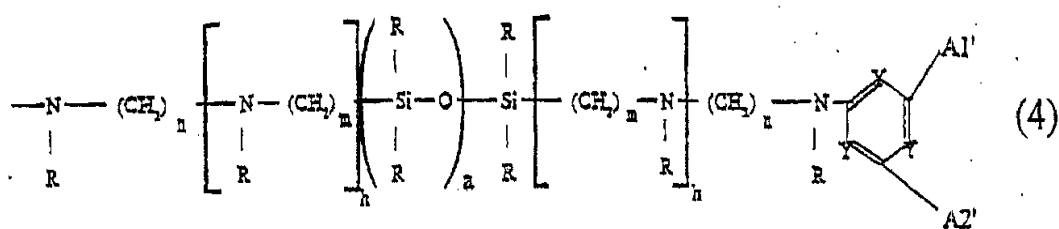
其中各个 R, 可以相同或不同, 代表氢或具有 1 至 8 个碳原子的直链, 支链或环状烃基; m 和 n 各自代表 1 至 6 的整数; h 代表 0 至 6 的整数; “a” 代表 1 至 400 的整数; 至少两个 Y 是氮原子, 而剩下的是碳原子; 在三嗪的情况下 P 代表 1 至 3 的整数, 或在嘧啶的情况下 P 代表 1 至 4 的整数; 当 P 在三嗪的情况下为 1 或 2, 或在嘧啶的情况下为 1, 2 或 3 时, 羟基, 可被具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基, 卤原子, 羧基, 具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基, 或具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷氧基, 以及氢原子, 可被连接到三嗪环或嘧啶环的残留碳原子上。

2. 由通式(3)表示的含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物:



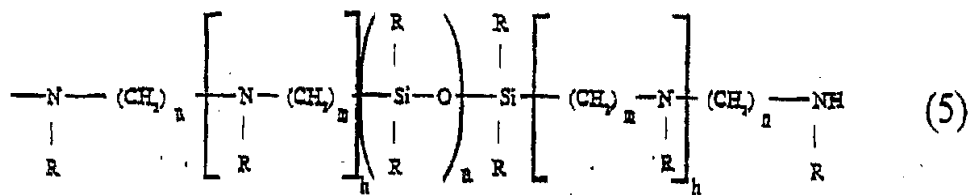
其中各个 R, 可以相同或不同, 代表氢或具有 1 至 8 个碳原子的直链, 支链或环状烷基; m 和 n 各自代表 1 至 6 的整数; h 代表 0 至 6 的整数; a 代表 1 至 400 的整数; 至少两个 Y 是氮, 剩下的是碳; q 代表 0 至 10 的整数; P 在三嗪的情况下代表 1 至 3 的整数, 或在嘧啶的情况下代表 1 至 4 的整数; 当 P 在三嗪的情况下为 1 或 2, 或在嘧啶的情况下为 1, 2 或 3 时, 羟基, 可被具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基, 卤原子, 羧基, 具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基, 或 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷氧基, 以及氢原子, 可被连接到三嗪环或嘧啶环的残留碳原子上;

(i) 当 q 为 1 至 10 时, A1 和 A2 各自由通式(4)代表:



其中 R, m, n, h, a 和 Y 具有如上给出的相同意义; 而 A1' 和 A2' 各自代表氢原子, 羟基, 可被各自具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基, 卤原子, 羧基, 各自具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基, 或各自具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷氧基;

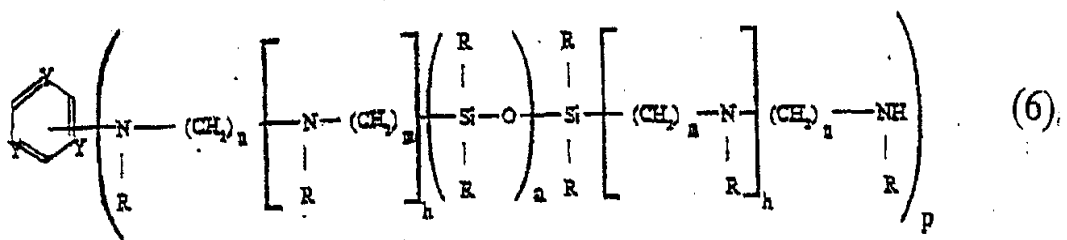
或 A1 和 A2 各自由通式(5)代表:



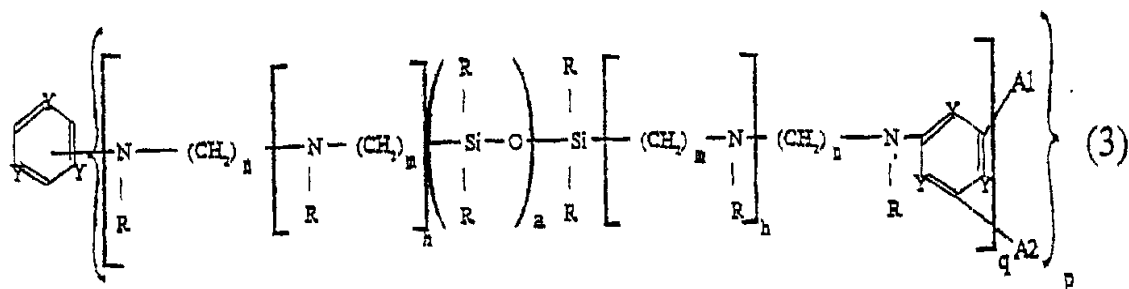
其中 R, m, n, h 和 “a” 具有如上给出的相同意义；

或 A1 和 A2 各自代表氢原子，羟基，可被各自具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基，卤原子，羧基，各自具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基，或各自具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷氧基；和

(ii) 当 q 为 0 时，通式(3)由通式(6)表示：

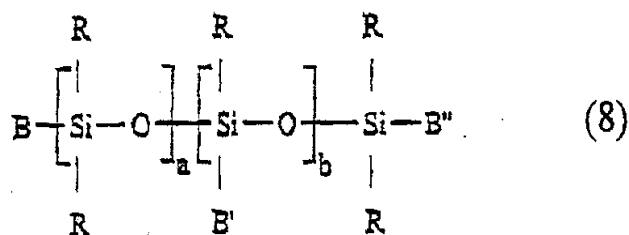


3. 由通式(7)表示的含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物：



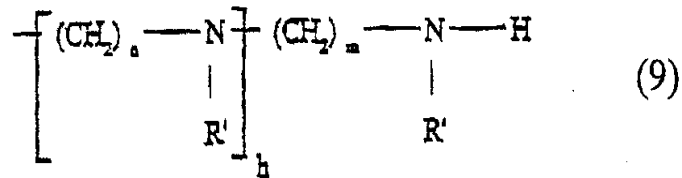
其中各个 R, 可以相同或不同, 代表氢或具有 1 至 8 个碳原子的直链, 支链或环状烃基; m 和 n 各自代表 1 至 6 的整数; h 代表 0 至 6 的整数; “a” 和 “b” 各自代表 1 或更大的整数, “d” 代表 0 或更大的整数, 而 “a+b+d” 代表 400 或更小的整数; “a”, “b” 和 “d” 各自显示比例, 但不说明排列顺序; 至少两个 Y 是氮原子, 而剩下的是碳原子, 各 X 基团可以相同或不相同, 各表示氢原子、羟基、氨基, 该基团可被具有 1-6 碳原子的直链或支链烷基取代、卤素、羧基、具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基, 具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷氧基、或在其侧链上被修改的硅氧烷氨基的氨基。

4. 生产根据权利要求 1-3 的任一项权利要求的氨基硅氧烷衍生物的方法, 该方法包括使由如下所示的通式(8)表示的氨基硅油



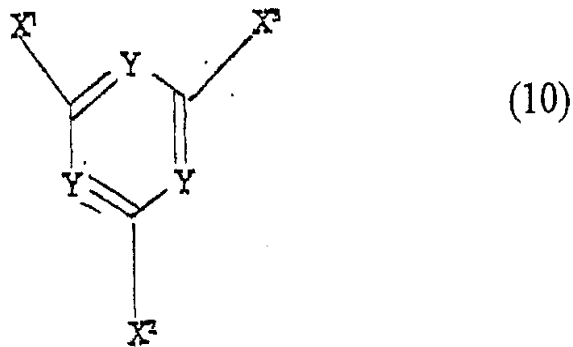
其中各个 R, 可以相同或不同, 各自代表氢或具有 1 至 8 个碳原子的直链, 支链或环状的烃基; “a” 和 “b” 各自代表 1 或更大的整数, 而 “a” 与 “b” 的和代表 400 或更小的整数; “a” 和 “b” 各自显示比例, 并不说明排列顺序; B, B' 和 B'' 的至少一个是由通式

(9)代表的基团:



其中各个 R'，可以相同或不同，各自代表氢或具有 1 至 8 个碳原子的直链，支链或环状的烃基；m 和 n 各自代表 1 至 6 的整数；而 h 代表 0 至 6 的整数；且

与由如下通式(10)表示的三嗪或嘧啶化合物反应



其中 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> 和 X<sup>3</sup> 的至少一个代表卤原子，剩下的各个代表氢原子，羟基，可被各自具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基，羧基，各自具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基，或各自具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷氧基；至少两个 Y 是氮原子，而其它的是碳原子。



5. 一种胶凝剂, 该胶凝剂包含根据权利要求 1-3 任一项权利要求的含三嗪基或嘧啶基的硅氧烷衍生物。

6. 一种组合物, 该组合物包含根据权利要求 1 至 3 任一项权利要求的含三嗪基或嘧啶基的硅氧烷衍生物和硅油和/或液体油。

7. 一种基质, 该基质包含根据权利要求 1 至 3 任一项权利要求的含三嗪基或嘧啶基的硅氧烷衍生物。

# 说 明 书

---

## 硅氧烷衍生物，其生产和应用

本发明涉及新的硅氧烷衍生物，其生产和应用。

硅油因为其耐热性，润滑性，斥水性，光泽保留性，防烟雾性，抗静电性，脱模润滑性，抗腐蚀性，化学稳定性和安全性而有用。应用这些性质，硅油因此在广泛的领域包括各种工业材料如纺织处理剂，表面润滑剂，斥水剂，树脂改性剂，涂料添加剂，电绝缘剂，热介质，润滑脂，机油，泡沫稳定剂和防泡剂，药物制剂和化妆品中被用作组合物的基础。

特别是因为其安全性，硅油已被用作药物制剂和化妆品的基础。通常，由于其改进的伸展性，清新的感觉和高度安全性，在室温下具有100CS或更低粘度的低粘度硅油被广泛用作基质。然而，例如，当膏状或脂状硅氧烷组合物被制备时，在单一体系中很难得到光滑的均匀的组合物，而低粘度硅油容易从产生的组合物分出或排出，导致低稳定性。

为了解决低粘度硅油的上述问题，已提出用有机材料如用糊精的脂肪酸酯作为增稠剂的方法(见日本公开特许62-121764, 62-143970, 62-143971和63-159489)，用蔗糖的脂肪酸酯的方法(见日本公开特许63-235366)和用三甲基甲硅烷基化的聚乙烯醇或三甲基甲硅烷基化的多糖的方法(见日本公开特许62-240335)。和用无机材料如用有机改性的粘性矿物的方法(见日本公开特许62

-45656, 62-54759和63-72779)。然而, 用这些有机和无机材料作增稠剂导致恶化低粘度硅油的固有特性如清新的感觉和伸展性的问题。

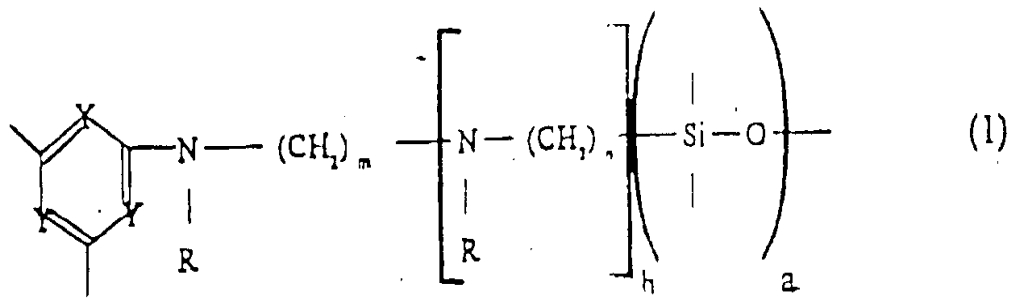
最近, 已提出了其中低粘度硅油在剪切力下, 用具有特定聚合度的硅氧烷部分交联得到的, 作为增稠剂的化合物处理, 因而得到均匀的膏状硅氧烷组合物的方法(见日本公开特许2-43263 和5-140320)。然而, 这些方法需要用具有强剪切力的混合机如球磨, 三辊磨和胶体磨以得到膏状硅氧烷组合物, 导致诸如讨厌的制备, 所得组合物的高粘度和组合物的化合物量受到限制之类的缺点。一直需要可制造凝胶并通过简单化合而不损伤具有100CS或更低粘度的低分子量硅氧烷的固有感觉但增加粘度的基质。

作为在这类条件下深入研究的结果, 本发明人已发现了其中三嗪化合物或嘧啶化合物被化学键连到氨基修饰的硅氧烷的氨基上的新的硅氧烷衍生物, 它可以凝胶化硅油和/或液体油或可以简单和稳定地增加其粘度, 因而完成了本发明。

即, 本发明提供:

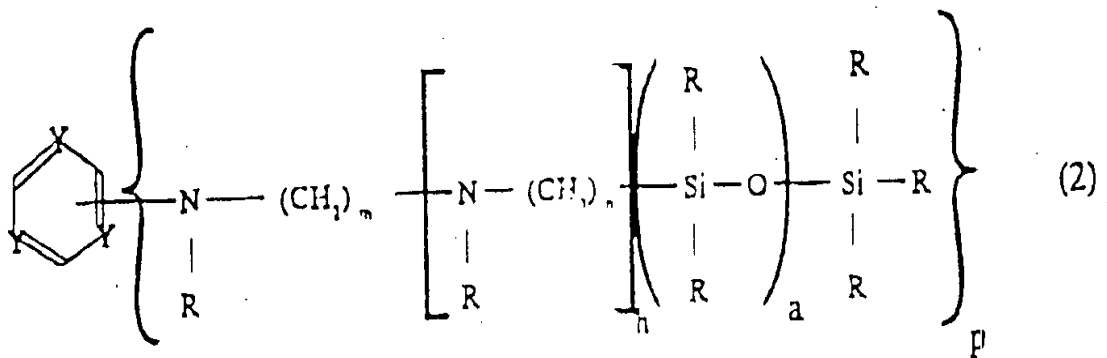
(1) 具有三嗪基或嘧啶基键连到氨基修饰的硅氧烷的氨基上的含三嗪基或嘧啶基的氨基修饰的硅氧烷衍生物, 或其中三嗪或嘧啶连接到硅油上的衍生物;

(2) 由通式(1)代表的含三嗪基或嘧啶基的氨基修饰的硅氧烷衍生物, 包括其中三嗪基或嘧啶基被化学键连到不考虑其原料的通式(1)代表的硅油上的硅氧烷衍生物:



其中各个R, 可以相同或不同, 代表氢或1至8个碳原子的直链, 支链或环状烷基; m和n各自代表1至6的整数; h代表0至6的整数; "a"代表1至400的整数; 至少两个Y是氮, 剩下的是碳;

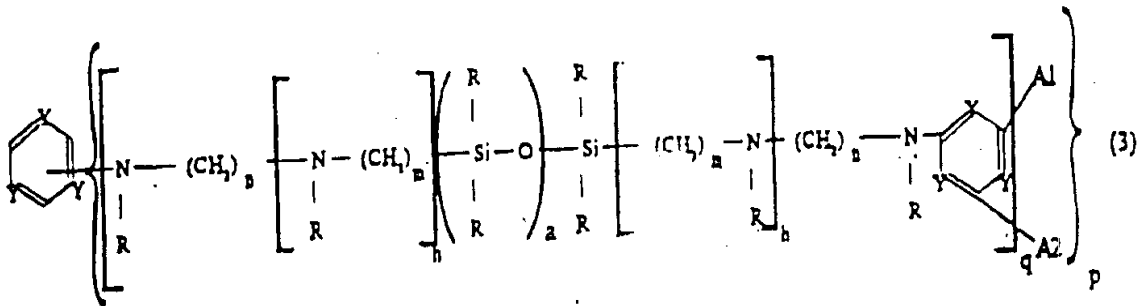
(3)由通式(2)代表的, 在上面(1)中描述的硅氧烷衍生物, 或其中三嗪环或嘧啶环被连接到在其氨基端具有一个氨基端基的硅油的端氨基硅氧烷衍生物:



其中各个R, 可以相同或不同, 代表氢或1至8个碳原子的直链, 支

链或环状烃基；m和n代表1至6的整数；h代表0至6的整数；“a”代表1至400的整数；至少两个Y是氮原子，剩下的是碳原子；在三嗪的情况下P代表1至3的整数，或在嘧啶的情况下为1至4的整数；和当在三嗪的情况下P为1或2，或在嘧啶的情况下P为1，2或3时，羟基，可被1至6个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基，卤原子，羧基，1至6个碳原子的直链或支链烷基，或1至6个碳原子的直链或支链烷氧基，以及氢原子可被连接到三嗪环或嘧啶环的剩余碳原子上；

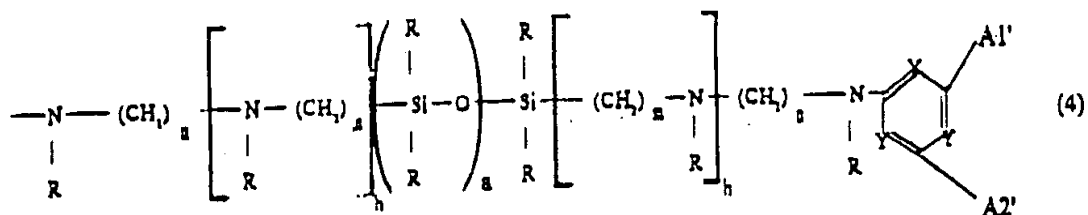
(4)由式(3)代表，在上面(1)中描述的硅氧烷衍生物：



其中各个R，可以相同或不同，代表氢或1至8个碳原子的直链，支链或环状烃；m和n各自代表1至6的整数；h代表0至6的整数；“a”代表1至400的整数；至少两个Y是氮原子，剩下的是碳原子；q是0至10的整数；P在三嗪的情况下代表1至3的整数；或在嘧啶的情况下为1至4的整数；当在三嗪的情况下P为1或2，或在嘧啶的情况下为1、2或3时，羟基，可被1至6个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基，卤原子，羧基，1至6个碳原子的直链或支链烷基，1至6个

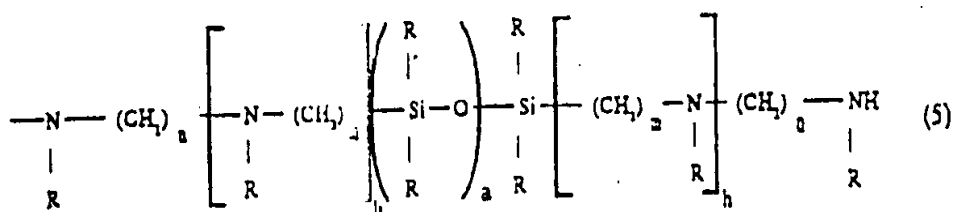
碳原子的直链或支链烷氧基，以及氢原子可被连接到三嗪环或嘧啶环的剩余碳原子上；

(i) 当q为1至10时，A1和A2各自由通式(4)代表：



其中R, m, n, h, a和Y具有如上给出的相同意义；而A1'和A2'各自代表氢原子，羟基，可被1至6个碳原子直链或支链烷基取代的氨基，卤原子，羧基，各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷基，各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷氧基；

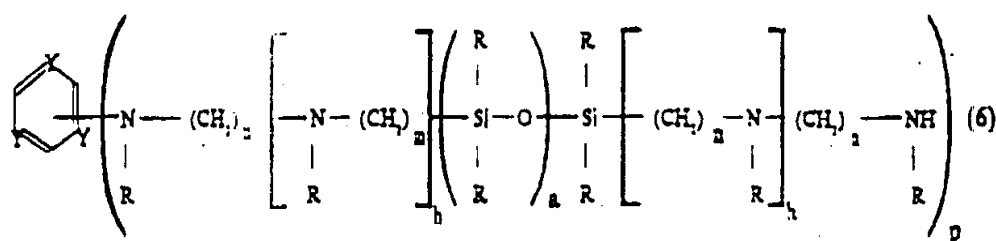
或A1和A2各自由通式(5)代表：



其中R, m, n, h和a具有与前面给出的相同意义；

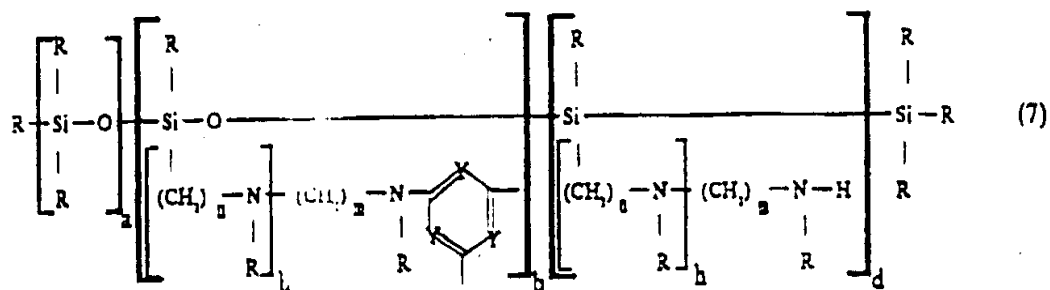
或A1和A2各自代表氢原子, 羟基, 或被各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基, 卤原子, 羧基, 具有1至6个碳原子的直链或支链烷基, 或各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷氧基; 和

(ii) 当q为0时, 通式(3)由通式(6)代表:



所说的硅氧烷衍生物包括其中三嗪环的1至3个碳原子或嘧啶环的1至4个碳原子在其两个氨基端上连接到 $\alpha, \omega$ -二氨基硅油上的衍生物, 也包括由2至10个其重复单元组成的结构, 包括直链, 支链和/或网状结构, 也包括其中 $\alpha, \omega$ -二氨基硅油的一端可以是氨基或被1至6个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基, 而不键连到三嗪基或嘧啶基上的衍生物:

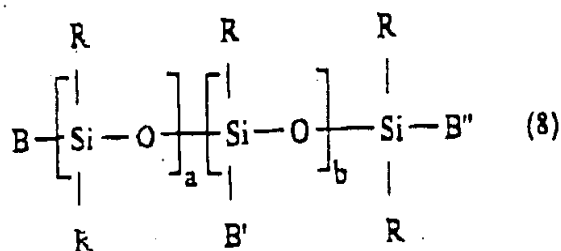
(5) 由通式(7)代表的在上面(1)中描述的硅氧烷衍生物, 它通过使侧链氨基硅油与含活泼基团的三嗪或嘧啶化合物反应而得到:



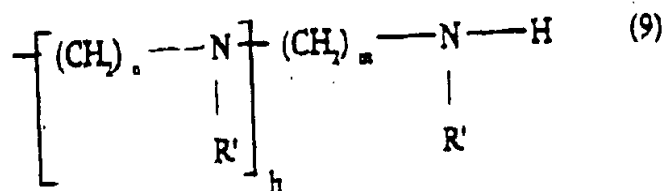
其中各个R, 可以相同或不同, 代表氢或1至8个碳原子的直链, 支链或环状烷基; m和n各自代表1至6的整数; h代表0至6的整数; “a”和“b”各自代表1或更大的整数, “d”代表0或更大的整数, 而“a+b+d”代表400或更小的整数; “a”, “b”和“d”各自显示比例, 不说明排列顺序; 至少两个Y是氮原子, 剩下的是碳原子;

(6) 生产在上面(1)中所述的硅氧烷衍生物的方法, 包括使氨基硅油与含活泼基团的三嗪或嘧啶化合物反应;

(7) 在上面(6)中所述的方法, 其中氨基硅油由下面的通式(8)代表:

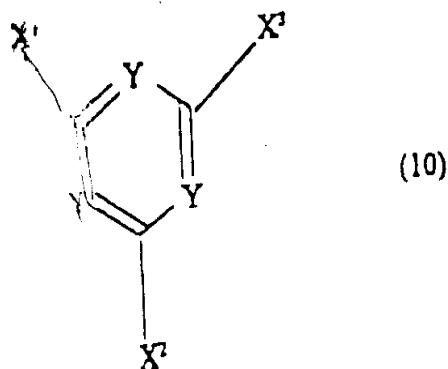


其中各个R，可以相同或不同，代表氢或1至8个碳原子的直链，支链或环状烃基；a和b各自代表1或更大的整数，a与b的和代表400或更小的整数；a和b各自显示比例，不说明排列的顺序；B，B'和B''中的至少一个是由通式(9)代表的基团：



其中各个R'，可以相同或不同，代表氢或1至8个碳原子的直链，支链或环状烃基；m和n各自代表1至6的整数；和h代表0至6的整数；和

含活泼基团的三嗪或嘧啶化合物是由下面通式(10)代表的化合物：



其中 $X^1$ ,  $X^2$ 和 $X^3$ 中的至少一个代表卤原子, 剩下的各自代表氢原子, 羟基, 可被1至6个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基, 羧基, 具有1至6个碳原子的直链或支链烷基, 具有1至6个碳原子的直链或支链烷氧基; 和至少两个Y是氮原子, 而其余是碳原子;

(8)一种凝胶剂, 包括在上面(1), (2), (3), (4)或(5)中所述的含三嗪基或嘧啶基的硅氧烷衍生物;

(9)一种组合物, 包括在上面(1), (2), (3), (4)或(5)中所述的含三嗪基或嘧啶基的硅氧烷衍生物和硅油和/或液体油; 和

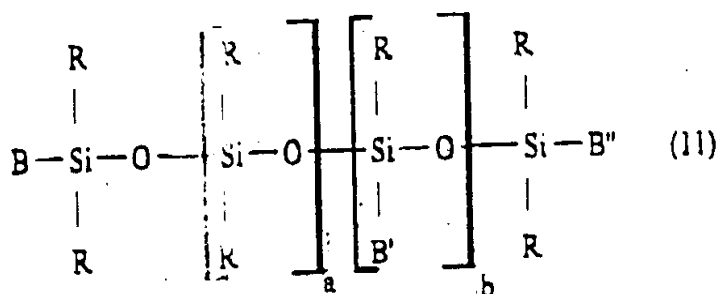
(10)一种基质, 包括在上面(1), (2), (3), (4)或(5)中所述的含三嗪基或嘧啶基的硅氧烷衍生物。

本发明将在后面详细描述。

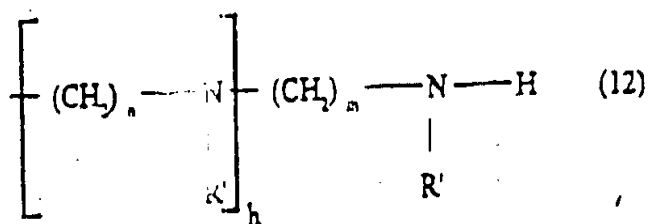
当生产本发明的新的硅氧烷衍生物时, 除了其中氨基硅油可与含活泼基团的用作原料的三嗪或嘧啶化合物反应的方法外, 也可用其中具有活泼基团如卤素的活泼基团修饰的硅氧烷与含氨基的三嗪或嘧啶化合物互相反应的方法, 它与第一种方法在活泼基团方面具有相反的关系。这是为什么本发明的硅氧烷衍生物包括由通式(1)代表的所有化合物的原因。然而, 在杂环部分上的活泼基团如卤素的反应活性在第一种方法中更强, 因此第一种方法通常被应用。第一种方法在后面被主要描述, 但第二种方法也可被类似地应用。

作为生产本发明新硅氧烷衍生物的原料, 首先描述用氨基硅氧烷的情况。氨基修饰的位置可以是任何侧链, 一端和两端, 而氨基的数目, 其位置, 等等, 都没有限制。

这些氨基硅氧烷由下面的通式(11)表示:



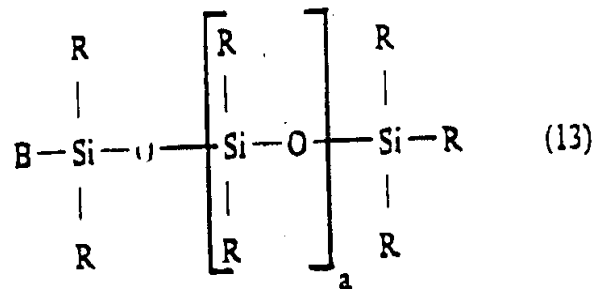
其中各个R，可以相同或不同，代表1至8个碳原子的直链，支链或环状烃基；至少B，B'和B''中的一个是由通式(12)代表的基团：



其中各个R'，可以相同或不同，代表氢或1至8个碳原子的直链，支链或环状烃基，m和n各自代表1至6的整数，而h代表0至6的整数；剩下的B，B'和B''各自代表具有1至8个碳原子的直链，支链或环状烃基；a和b各自代表1或更大的整数，a与b的和代表400或更小的整数；a和b显示比例，不说明排列的顺序。

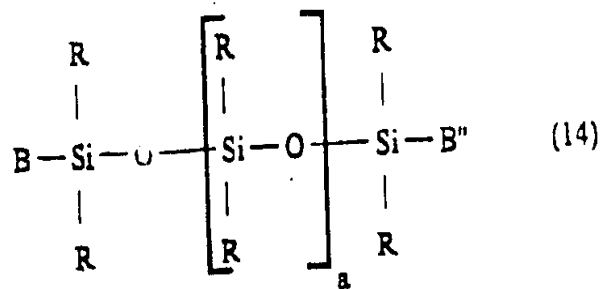
其例子包括由如下通式(13)代表的具有一个氨基端基的氨基

硅氧烷;



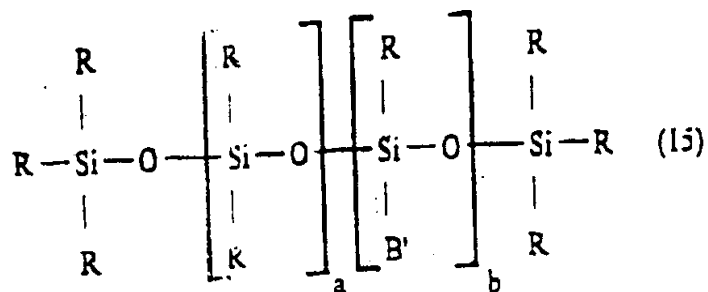
其中各个R, 可以相同或不同, 代表氢或1至8个碳原子的直链, 支链或环状烷基; B代表由通式(12)代表的基团; a代表1至400的整数;

由如下通式(14)代表的 $\alpha$ , ( $\omega$ -)-二氨基硅氧烷



其中各个R, 可以相同或不同, 代表氢或1至8个碳原子的直链, 支链或环状烷基; B和B''各自代表由通式(12)代表的基团; a代表1至400的整数; 和

由如下通式(15)代表的侧链氨基硅氧烷:



其中各个R, 可以相同或不同, 代表氢或1至8个碳原子的直链, 支链或环状烷基; B'代表由通式(12)代表的基团; a和b各自代表1或更大的整数; a与b的和代表400或更小的整数; 而a和b各自显示比例, 不说明排列的顺序。

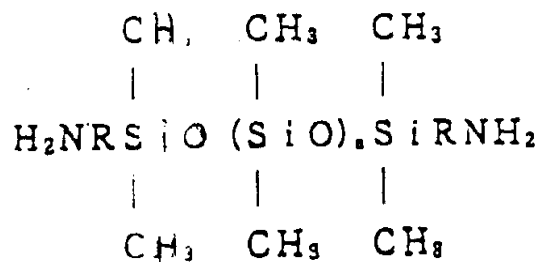
在由通式(13), (14)和(15)代表的化合物, 用于本发明中的氨基硅氧烷衍生物中, 由R代表的各自具有1至8个碳原子的烷基的例子包括直链烷基如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基和辛基, 支链烷基如异丙基和异己基, 烯基如乙烯基和烯丙基, 环烷基如环己基和环庚基, 和芳基如苯基和甲苯基。这些烷基可被卤素等取代, 其例子包括3, 3, 3-三氟丙基。甲基和苯基比其它的优选, 而甲基是特别优选的。

在由通式(13), (14)和(15)代表的化合物中, 含于修饰的硅氧烷分子中的硅原子的数目(a+b)是2至400, 优选地为10至300, 更优选地为40至150。

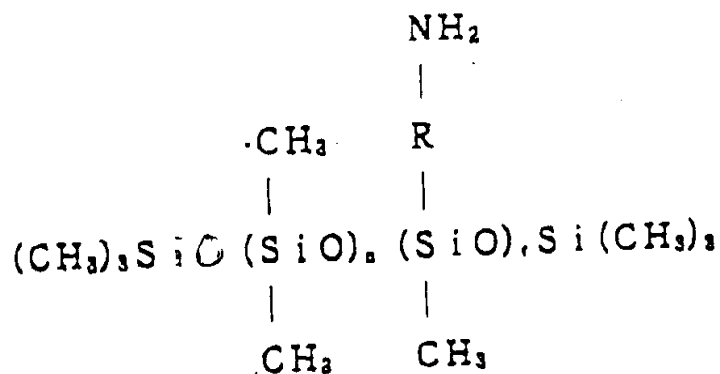
用于本发明中的氨基硅氧烷的例子包括如下:

由Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 生产的氨基硅油。

结构(1) ( $\alpha, \omega$ -二氨基硅氧烷)



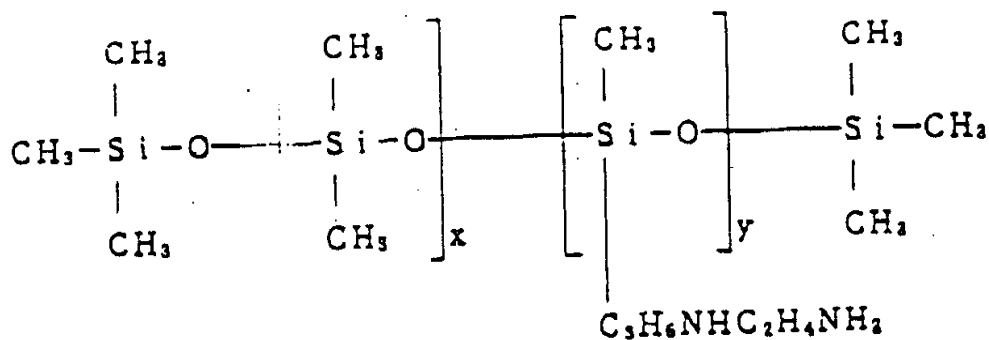
结构(2) (侧链氨基硅氧烷)



R: 亚烷基

品名	粘度(CS)	比重	折射率	注解	NH2当量
BY16-853	30	0.96	1.414	$\alpha, \omega$ -二氨基 硅氧烷	650
BY16-853B	80	0.97	1.407	同上	2200
BY16-828	120	1.05	1.453	侧链氨基硅氧 烷	3500
BY16-850	1100	0.98	1.411	同上	4000
SF8417	1200	1.07	1.452	同上	1800
BY16-849	1300	1.03	1.426	同上	600
BY16-872	18000	1.01	1.421	同上	2000
BX16-755B	240	-	1.408	仲胺	2200
BX16-193	-	-	-	一个氨基端基	4000

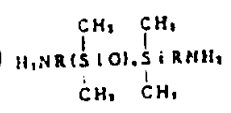
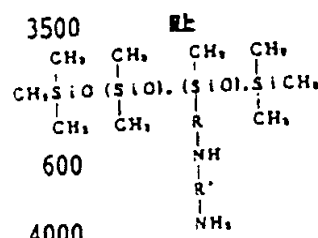
由Nippon Unicar Co., Ltd. 生产的氨基硅油



品名	氨基当量	Si聚合度
FZ-3705	4,000	140
FZ-3707	1,400	50
FZ-3710	1,700	300
FZ-3712	1,700	200

由Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. 生产的氨基硅油

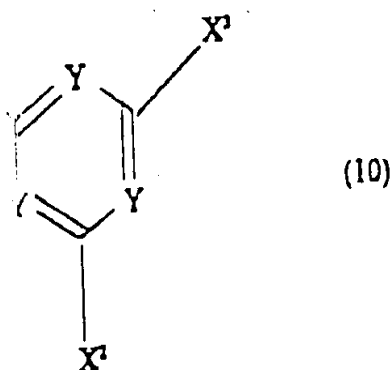
品名	外观	粘度(CS)	比重	折光 指数	氨基 当量
SF8417	浅黄褐色, 透明	1200	0.96	1.407	1800
BY16-828	浅黄色, 透明	120	0.96	1.408	3500
BY16-849	同上	1300	0.99	1.414	600
BY16-850	同上	1100	0.97	1.405	4000
BY16-872	同上	18000	0.98	1.407	2000
BY16-853	浅黄色, 透明	30	0.96	1.414	650
BY16-853B	无色, 透明	80	0.97	1.407	2200
BX16-755B		240	-	1.408	



R, R': 亚烷基

这些氨基硅氧烷的分子量是100至30,000, 优选地1,000至20,000, 更优选地3000至10,000。

用于与氨基硅氧烷反应的具有活泼官能团的三嗪和嘧啶化合物由如下通式(10)表示:



其中 $X^1$ ,  $X^2$ 和 $X^3$ 的至少一个代表卤原子, 剩下的各自代表氢原子, 羟基, 可被各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷基取代的氨基, 羧基, 各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷基, 或各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷氧基; 至少两个Y是氮, 而其余是碳。

这些三嗪或嘧啶化合物的活泼基团可以是任何与氨基硅氧烷的氨基反应的基团。其例子包括卤原子如氟, 氯, 溴和碘。三嗪骨架的取代基 $X^1$ 和 $X^2$ 也可以是什么基团, 其例子包括氢, 羟基, 可被烷基取代的氨基, 卤原子, 羧基, 各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷基, 或各自具有1至6个碳原子的烷氧基。在可被烷基取代的氨基中, 所说的烷基包括各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷基。烷基取代的氨基的例子包括乙基氨基, 丙基氨基和异丙基氨基。而且, 羧基包括其盐如碱金属盐和碱土金属盐, 其

例子包括钠, 钾, 钙, 镁, 铝和锌盐。各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷基的例子包括直链烷基如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基和庚基, 支链烷基如异丙基, 异丁基, 异戊基和异己基, 环烷基如环己基。各自具有1至6个碳原子的直链或支链烷氧基的例子包括甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基, 戊氧基, 异丙氧基和二甲氧基。

这些三嗪化合物的例子包括氰尿酸, 2-氯-4, 6-二(甲基氨基)-S-三嗪, 2-氯-4, 6-二(乙基氨基)-S-三嗪(西玛三嗪), 2-氯-4, 6-二(丙基氨基)-S-三嗪, 2-氯-4, 6-二(丁基氨基)-S-三嗪, 2-氯-4, 6-二(戊基氨基)-S-三嗪, 2-氯-4-甲基氨基-6-乙基氨基-S-三嗪, 2-氯-4-甲基氨基-6-丙基氨基-S-三嗪, 2-氯-4-乙基氨基-6-异丙基氨基-S-三嗪(阿特拉津), 2-氯-4-乙基氨基-6-丙基氨基-S-三嗪, 2-氯-4-乙基氨基-6-异丁基氨基-S-三嗪, 2-氯-4-丙基氨基-6-异丙基氨基-S-三嗪, 2-氯-4, 6-二(乙氧基)-S-三嗪, 2-氯-4, 6-二(甲氧基)-S-三嗪, 2-氯-4, 6-二(丙氧基)-S-三嗪和2-氯-4, 6-二(丁氧基)-S-三嗪。

嘧啶化合物的例子包括2-氯嘧啶, 2-氯-4, 6-二甲基嘧啶, 2-氯-4, 6-(二甲基氨基)嘧啶, 2, 5-二氯-4-甲氧基-6-三氯甲基嘧啶和2, 4, 5, 6-四氯嘧啶。

另一方面, 除了其中上述氨基硅氧烷与作为原料的含活泼基团的三嗪或嘧啶化合物反应的方法外, 本发明的新硅氧烷衍生物也可通过使含活泼基团的硅氧烷与含氨基的三嗪或嘧啶化合物反应而生产。当用含活泼基团的硅氧烷时, 卤原子被典型地用作活泼基团。卤代硅氧烷包括, 例如, 氯代硅油和氟代硅油。可以与

卤代硅油反应的含氨基的三嗪化合物的例子包括2, 4, 6-三氨基-S-三嗪(密胺)、2, 4-二氨基-6-二甲基-S-三嗪和2, 4-二氨基-6-乙氧基-S-三嗪。含氨基的嘧啶化合物的例子包括2-氨基嘧啶, 2, 4-二氨基-6-乙基-5-苯基嘧啶, 2-氨基-4-(2-二丁基氨基乙氧基)嘧啶, 5-(4'-氯苯基)-2, 4-二氨基-6-乙基嘧啶和2, 4, 5, 6-四氨基嘧啶。

用于这些氨基硅氧烷与三嗪或嘧啶化合物的反应, 或用于卤代硅油与含氨基的三嗪或嘧啶化合物的反应中的反应溶剂可以是任意的, 只要它们能溶解两者。这类溶剂包括苯, 甲苯, 二甲苯, 正己烷, 正庚烷, 四氯化碳, 氯仿, 全氟乙烯, 三氟乙烯和氟苯。

反应通过将氨基硅油或卤素修饰的硅油和三嗪化合物或嘧啶化合物溶于反应溶剂中, 如果需要, 加热和加入催化剂而进行。

反应在室温或更高, 优选地在70至120°C进行, 碱性化合物如吡啶, 苯胺和烷基胺类可被用作反应催化剂。反应之后, 未反应的卤素基团用水, 醇等取代, 接着除去溶剂并除去未反应的产物。然后, 所得产物进行真空干燥得到其中三嗪或嘧啶基被连接到氨基硅油或卤代硅油上的新硅氧烷衍生物。

诸如凝胶强度和粘度的性质可通过改变氨基硅氧烷与三嗪基或嘧啶基的连接比例而控制。

例如, 当加入到液体油或一般用作化妆品或药物制剂的硅油中时, 其中硅油被导入三嗪基或嘧啶基的两个位置的二取代的化合物形成硬凝胶, 其中硅油被引入一个位置的一取代的化合物形成软凝胶, 其中硅油被引入所有三个位置的三取代的化合物给出弱凝胶或粘度增加的流动液体。对于化妆品, 例如, 二取代的化

合物被用作基质，防汗剂条，染眉剂，唇贴和唇膏，单取代的化合物被用作软凝胶如软膏，乳剂和软膏基质，而三取代的化合物被用作美容油和液体基质。而且，形成硬凝胶的二取代的化合物被用作电学或电子部件的封装剂和减震器的减震剂，而三取代的化合物被用作增稠剂，密封剂和颜料分散剂。这样的话，一取代的，二取代的和三取代的化合物的任何一种可以根据用途或目的被选择。

当粘着在皮肤上时，其中保留卤素的反应产物引起刺激性感觉。因此它们不适于化妆品和药物制剂。因此优选地是卤素被如上所述取代。然而，含卤素的反应产物可用于其它应用如斥水剂，电学和电子部件的封装剂和减震器的减震剂，等等，没有任何特别的问题。

当氨基硅氧烷是 $\alpha$ ， $\omega$ -二氨基硅氧烷或侧链氨基硅氧烷时，其中三嗪基或嘧啶基被连接到 $\alpha$ ， $\omega$ -二氨基硅氧烷或侧链氨基硅氧烷的所有氨基上的化合物即使被加到里面也不溶于液体油或硅油中，或产生的凝胶在某些情况下导致脱水收缩。其原因被认为是因为硬凝胶是通过分子内或分子间交联形成的。可逆的光滑凝胶可通过诸如适当调节反应摩尔比的方法部分保留未结合的氨基而形成，这被推断为是由于氢键。

例如，当侧链氨基硅氧烷在分子的40位具有氨基时，胶凝剂可通过将三嗪基或嘧啶基引入2或3位而得到，所说的胶凝剂当被加到具有100CS或更小粘度的硅油中时给出均匀的，有弹性的，软凝胶。

通过 $\alpha$ ， $\omega$ -二氨基硅氧烷与活泼的三嗪或嘧啶反应得到的由

通式(3)代表的本发明化合物根据反应条件如反应摩尔比, 反应温度和反应时间可以是显示流动性的化合物, 显示粘度增加性质的化合物, 凝胶样化合物或橡胶样高弹体。

例如, 当需要软凝胶时, 在反应中使反应时间缩短, 或使含活泼基团的三嗪或嘧啶化合物的量降低。当需要较硬的凝胶时, 反应时间被延长, 或使含活泼基团的三嗪或嘧啶化合物的量增加。因而, 产物凝胶的硬度可被控制。

这些化合物根据由通式(3)中 $q$ 表示的聚合度(分子量)而改变粘度, 较高分子量导致较高粘度。除此之外, 线状结构和交联结构作为分子结构根据聚合方法被得到。线状结构导致与交联结构相比较软的化合物。例如, 富于线状结构的凝胶状化合物是软的, 而富于交联结构的凝胶变硬, 导致高弹性, 橡胶状化合物。

具体地, 产物被叙述如下。

当产物主要由其中 $q$ 为3 或更小的通式(3)表示的化合物组成时, 产物很少交联结构而富于线状结构。将其溶于硅油中导致从显示粘度增加性质的高粘度材料延伸到弱凝胶状化合物的各种化合物。

当产物主要由其中 $q$ 为5至10的通式(3)表示的化合物组成时, 交联结构是丰富的, 导致显示从弱凝胶状性质向硬橡胶状性质延伸的性质。

当产物主要由其中 $q$ 超过10的通式(3)表示的化合物组成时, 产物几乎全部由交联结构组成并进一步由聚合物结构组成, 导致显示从橡胶状性质向树脂状性质延伸的性质。

类似于 $\alpha, \omega$ -二氨基硅氧烷, 通过侧链氨基硅氧烷与活泼的

三嗪或嘧啶化合物反应得到的由通式(7)表示的本发明化合物根据由(a+b+d)表示的聚合度(分子量)改变粘度,较高分子量导致较高粘度。对于根据聚合方法发展为分子结构的线状结构和交联结构,线状结构导致与交联结构相比较软的化合物。例如,富于线状结构的凝胶状化合物是有弹性的和软的,而富于交联结构的凝胶变硬,导致高弹性,橡胶状化合物。

当氰尿酸氯被用作三嗪化合物时,它可在最大程度的3个位置上连接到硅氧烷的活泼基团上,因为它有3个活泼基团。得到的硅氧烷的结构与具有一个活泼基团的化合物如2-氯嘧啶相比适于采取交联结构。因此产生的化合物有变硬的趋势。

进一步地,在氨基硅氧烷分子中更多的氨基导致更多的活泼位置,使产生的化合物适于采取交联结构,给出硬化合物。所以,用具有少量氨基的硅氧烷可提供具有所需硬度和所需性质的硅氧烷衍生物。

作为特定结构的例子,当用具有至少2个活泼基团的三嗪或嘧啶化合物时,侧链氨基硅氧烷适于采取分子间或分子内交联结构,导致硬化合物。为了避免这一问题,三嗪或嘧啶化合物的引入率被降低,或使用具有一个活泼基团如2-氯-4,6-二(乙基氨基)-S-三嗪或嘧啶化合物如2-氯嘧啶,因而可以得到具有中等凝胶性质的化合物。

在侧链氨基硅油上更多的氨基导致更硬的凝胶。因此优选的是氨基数目要合适。为了得到软凝胶状产物,分子中氨基的数目优选地为5或更小。

如上所述,硬凝胶,软凝胶和含三嗪基或嘧啶基的液体氨基

硅氧烷衍生物根据各种条件被得到，并且它们可以根据各自的应用，类似于上述各种取代的化合物被选择。

本发明新的含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物被分散于液体油或硅油中，加热溶解，如果需要，接着冷却，得到从凝胶状组合物延伸到粘性材料的组合物。

本发明被加到硅油中的含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物的量随含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物的分子量等而变化。较高分子量和较高粘度的硅氧烷衍生物需要加入较小的量。另一方面，较低分子量和较低粘度的硅氧烷衍生物需要较大的加入量。在后一情况下，含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物本身也可被用作基质。当用作胶凝剂时，本发明含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物一般以3%重或更多，优选地以10%重或更多的量被加入。本发明的胶凝剂也包括增加基质粘度但保持流动性的所谓增稠剂，以及增加粘度使流动性消失的所谓胶凝剂。

液体油可以是任意的，只要其可以与本发明的硅氧烷衍生物相容，其例子包括烃油如异烷烷烃油和酯油。硅油可以是任意的，只要它是液体，并且可以用链状硅氧烷，环状硅氧烷，氨基，羧基或醇硅氧烷等。

本发明含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物被溶于低粘度硅油，烃油，极性油等引起凝胶化或粘度增加。因此它们可被用作各种工业材料以及化妆品和药物制剂的基质。另外，本发明含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物本身也可用作化妆品，药物制剂和各种工业材料的基质。

例如，当具有100CS或更低的低粘度的通用于化妆品和药物制

剂的硅油被用作软的，均匀的凝胶时，使用其中氨基硅氧烷的三嗪基或嘧啶基被取代的单取代的化合物提供了不损害硅油的清新感觉的凝胶状组合物。当用作硬的，高的形式保留的均匀凝胶时，主要用二取代的化合物。

如上所述，当硅氧烷衍生物被用于化妆品和药物制剂时，优选地是卤素通过取代等除去。

硅油被用于应用其绝缘性质和斥水性的各种工业材料，并可通过根据其用作胶凝剂的目的的各种选择而适当应用。

包含本发明含三嗪基或嘧啶基的氨基硅氧烷衍生物和硅油的凝胶状组合物是热可逆的，DMSO 加入到凝胶状组合物中导致流动的液体。从这一事实出发，此凝胶化被推断为主要由氢键引起的。

本发明将由下面的实施例更详细地描述。当然应该懂得，它们仅仅用于举例说明的目的而不限制本发明的范围。

#### 实施例1

将溶于20g苯中的3g( $1.2 \times 10^{-4}$  mol)侧链氨基硅氧烷(由Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 生产的BY16-849, MW: 约25000, 氨基当量: 600)与预先溶于20g苯中的0.57g( $5.0 \times 10^{-3}$  mol) 2-氯嘧啶混合，混合物在回流下搅拌24小时。反应中止后，减压蒸除溶剂得到具有嘧啶基连接的2-嘧啶基有机聚硅氧烷。

#### 实施例2

将溶于15g苯中的30g( $6.6 \times 10^{-3}$  mol) 两端氨基的硅氧烷(BY16-853B, 由Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 生产,

MW: 约4500, 氨基当量: 2250)与预先溶于15g苯中的氰尿酸氯  
 (2.46g,  $13.3 \times 10^{-3}$  mol)混合, 混合物在室温搅拌24小时。反应  
 中止后, 减压蒸除溶剂, 接着用水洗。所得产物再次减压加热以  
 蒸除溶剂, 这样主要得到其中三嗪基被连到两端的三嗪基有机聚  
 硅氧烷。该产物显示如下的核磁共振谱:

表1

根据核磁共振谱 ( $^{13}\text{C}$ -NMR) 的结构证实

结构	化学位移 $\delta$
$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C-NH-R-Si(R)}_3 \\ \hline   \end{array}$	166.1ppm
$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C-Cl} \\ \hline   \end{array}$	169.9ppm 171.1ppm

溶剂:  $\text{CDCl}_3$

### 实施例3

将溶于50g 1, 4-二噁烷的3.1g ( $1.24 \times 10^{-4}$  mol) 侧链氨基硅氧烷(由Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 生产的BY16-849, MW: 约25000, 氨基当量: 600)与预先溶于50g 1, 4-二噁烷的0.1g ( $4.95 \times 10^{-4}$  mol)的2-氯-4, 6-二(乙氧基)-S-三嗪混合, 混合物在沸点回流搅拌24小时。反应终止后, 减压蒸去溶剂主要得到其中2-氯-4, 6-二(乙氧基)- $\delta$ -三嗪基被连接到侧链氨基硅氧烷的一个分子的氨基部分的2-[4, 6-二(乙氧基)]-S-三嗪基有机聚硅氧烷。该产物显示如下的核磁共振谱:

表2

根据核磁共振谱( $^{13}\text{C-NMR}$ )的结构确证

结构	化学位移 $\delta$
<u>-CH<sub>3</sub></u> (氨基乙基中的)	15ppm
<u>-CH<sub>2</sub></u> -(氨基乙基中的)	35ppm
$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} - \text{NH} - \text{R} - \text{Si}(\text{R})_3 \\   \\ \text{(连接硅氧烷的三嗪环的碳)} \end{array}$	163ppm

||

C-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

—

|

(连接氨基乙基的三嗪环的碳) 165ppm

溶剂: CDCl<sub>3</sub>

#### 实施例4

将溶于150g 1, 4-二噁烷的11.19g( $2.48 \times 10^{-3}$ mol)  $\alpha, \omega$ -二氨基硅氧烷(由Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. 生产的BY16-843B, MW: 约4500, 氨基当量: 2250)与预先溶于150g 1, 4-二噁烷的1g( $4.95 \times 10^{-3}$ mol) 2-氯-4, 6-二(乙氨基)-S-三嗪混合, 混合物在90°C回流搅拌24小时。反应终止后, 减压蒸馏除去溶剂得到其中2-氯-4, 6-二(乙氨基)-S-三嗪基被连在两端的2-[4, 6-二(乙氨基)]-S-三嗪基有机聚硅氧烷。此化合物是高粘性和膏状的。

#### 实施例5

将溶于20g苯的0.22g ( $1.19 \times 10^{-3}$ mol) 氰尿酸氯与具有一个氨基端基的硅油(5.0g,  $1.11 \times 10^{-3}$ mol) (MW: 约4500)混合, 接着搅拌24小时。反应终止后, 减压蒸去溶剂主要得到其中一个硅氧烷链连接到三嗪基的三嗪基有机聚硅氧烷。

### 实施例6

将溶于20g苯的0.11g( $0.59 \times 10^{-3}$ mol)氰尿酸氯与5.0g( $1.11 \times 10^{-3}$ mol)具有一个氨基端基的硅油, B×16-193混合, 接着搅拌24小时。反应终止后, 减压蒸去溶剂主要得到其中两个硅氧烷链被连接到三嗪化合物的三嗪基的有机聚硅氧烷。

### 实施例7

将溶于20g苯的0.07g( $0.37 \times 10^{-3}$ mol)氰尿酸氯与5.0g( $1.11 \times 10^{-3}$ mol)具有一个氨基端基的硅油, B×16-193混合, 接着搅拌24小时。反应中止后, 减压蒸去溶剂, 主要得到其中三个硅氧烷链被连接到三嗪化合物的三嗪基有机聚硅氧烷。

### 实施例8

实施例1至7得到的氨基硅氧烷衍生物(1)至(7)各自被加到各自的硅氧烷中以给出10%重或20%重的浓度, 室温或80°C加热搅拌溶解。产生的溶液允许在室温放置, 接着观察。实施例1至7所得的衍生物对硅氧烷的胶凝和粘度增加性质表示如下。

表3

样品	浓度(%)	硅氧烷		
		No. 1	No. 2	No. 3
实施例1	10	△	△	△
	20	○	○	○
实施例2	10	◎	◎	◎
	20	◎	◎	◎
实施例3	10	△	△	△
	20	△	△	△
实施例4	10	△	△	△
	20	△	△	△
实施例5	10	○	◎	△
	20	○	◎	△
实施例6	10	◎	◎	◎
	20	◎	◎	◎
实施例7	10	○	○	△
	20	○	○	△

No. 1: 二甲基聚硅氧烷

5CS

No. 2: 二甲基聚硅氧烷

50CS

No. 3: 十甲基环戊硅氧烷

5CS

◎: 凝胶(形式保留维持)

○: 弱凝胶

△: 粘度增加

×: 溶液

当量的DMSO被加到示于表3中的在实施例1, 2, 5, 6或7中得到的No.1的各种凝胶中, 接着搅拌。结果, 各个凝胶变为溶液状。从这一事实出发, 此凝胶被推断主要由氢键形成。

本发明新的硅氧烷衍生物可以容易地从氨基硅氧烷和三嗪或嘧啶化合物制备, 并可胶凝硅油或稳定地和均匀地增加其粘度。胶凝的产物是热可逆的, 并容易生产。而且, 产生的凝胶是透明的。其原因被推断为凝胶主要由氢键形成。