

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02821133.2

[51] Int. Cl.

C08G 77/388 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304462C

[22] 申请日 2002.10.21 [21] 申请号 02821133.2

[30] 优先权

[32] 2001.10.24 [33] US [31] 10/001,760

[86] 国际申请 PCT/US2002/033673 2002.10.21

[87] 国际公布 WO2003/035721 英 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.23

[73] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 L·R·赫尔姆利克 J·J·凯南

[56] 参考文献

CN1177288A 1998.3.25

US5854147A 1998.12.29

CN1107871A 1995.9.6

CN1259035A 2000.7.5

US4898957A 1990.2.6

CN1284515A 2001.2.21

审查员 孙 红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 5 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

硅基季铵官能组合物及其制备方法

[57] 摘要

公开了一种新型的季铵硅氧烷和硅烷以及制备季铵官能硅氧烷和硅烷的方法。可通过氨基或羧基官能硅氧烷或硅烷与环氧或卤代醇官能阳离子化剂反应来提供季铵官能度。

1. 硅基季铵官能组合物, 包括基团 $-R^1-Z-Q^3$, 其中 $-R^1-$ 是非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$, 且共价键合到未负载的硅氧烷或硅烷中的 Si 上; $-Z-$ 是 $-C(O)O-$ 或 $-N(Q^2)-$; $-Q^3$ 是 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基; $-R^{17}-$ 和 $-R^{18}-$ 独立地为非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基; $-Q^1$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基; Y 是二价烃基; R^3 是单价烃基或氢; R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基; 和 X 是反离子, 条件是 $-Q^1$ 、 $-Q^2$ 和 Q^3 中的至少一个是 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

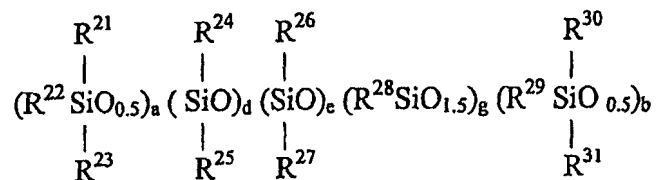
2. 权利要求 1 的硅基季铵官能组合物, 它是硅氧烷, 和其中 $-R^1-$ 是二价烃基或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$, 且共价键合到未负载的硅氧烷中的 Si 上; $-R^{17}-$ 和 $-R^{18}-$ 独立地为二价烃基; $-Q^1$ 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或单价烃基; R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为具有最多 20 个碳的单价烃基; X^- 是反离子; $-Z-$ 是 $-N(Q^2)-$; $-Q^2$ 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或单价烃基; 和 $-Q^3$ 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或单价烃基; 条件是 $-Q^1$ 、 $-Q^2$ 和 Q^3 中的至少一个是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

3. 权利要求 1 的硅基季铵官能组合物, 它是硅氧烷, 和其中基团 $-R^1-Z-Q^3$ 是 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-N(Q^2)-Q^3$, 其中 $-R^{17}-$ 是非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基; 且共价键合到未负载的硅氧烷中的 Si 上; $-R^{18}-$ 是非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基; Q^1 、 Q^2 和 Q^3 中的至少一个具有通式 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$, 而其余的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 独立地为氢或非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基; Y 是二价烃基; R^3 是单价烃基或氢; R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基; 和 X^- 是反离子。

4. 权利要求 3 的硅基季铵官能组合物, 其中 $-R^{17}-$ 是 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 或 $-(CH_2)_3-$, 且共价键合到未负载的硅氧烷中的 Si 上; $-R^{18}-$ 是 $-CH_2CH_2-$; Q^1 、 Q^2 和 Q^3 中的至少一个具有通式 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(CH_3)_2(R^6)X^-$, 而其余

的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 独立地为氢或甲基； R^6 是具有最多 20 个碳的单价烃基；和 X^- 是反离子。

5. 权利要求 1 的硅基季铵官能组合物，它是下述通式的硅氧烷：



其中 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{30} 和 R^{31} 独立地为羟基、苯氧基、烷氧基或单价烃基； R^{24} 、 R^{25} 和 R^{27} 独立地为单价烃基； R^{28} 是单价烃基，或含有氮和可至少部分表示一个或多个 $-R^1-Z-Q^3$ 形式的基团； R^{26} 和 R^{29} 含有氮和当存在时，至少部分表示一个或多个 $-R^1-Z-Q^3$ 形式的基团， $-R^1-$ 是非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$ ； $-R^{17}-$ 和 $-R^{18}-$ 独立地为非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基； $-Q^1$ 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基； X^- 是反离子； $-Z-$ 是 $-N(Q^2)-$ ； $-Q^3$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基；

a 、 b 、 d 、 e 和 g 大于或等于 0；

$a=0$ 至 $2+g$ ；

$b=0$ 至 $2+g$ ；

$d=0-500$ ；

$e=0-100$ ；

$g=0-100$ ；

$a+b$ 大于或等于 2；和

$e+b>0$ ，

条件是在组合物内存在的至少一部分 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

6. 权利要求 5 的硅基季铵官能组合物，其中 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{30} 和 R^{31} 独立地为羟基或苯氧基或烷氧基或含有最多 20 个碳的单价烃基； R^{24} 、 R^{25} 和 R^{27} 独立地为含有最多 20 个碳的单价烃基； R^{28} 是含有最多 20 个碳

的单价烷基； $-R^1-$ 是 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{N}(\text{Q}^1)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Q}^1)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；在组合物内存在的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 总数的至少10%具有通式 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{R}^6)\text{X}^-$ ，而其余的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 独立地为氢或甲基； R^6 是具有最多20个碳的单价烷基； $(e+b)/(a+b+d+e+g)$ 大于或等于0.005；

$$d=0-400;$$

$$e=0-50; \text{ 和}$$

$$g=0-5.$$

7. 权利要求5的硅基季铵官能组合物，其中 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{30} 和 R^{31} 独立地为羟基或烷氧基或含有1-20个碳的单价烷基； R^{24} 、 R^{25} 和 R^{27} 独立地为含有1-20个碳的单价烷基； R^{28} 是含有1-20个碳的单价烷基，或含有氮和可至少部分表示一个或多个 $-\text{R}^1-\text{Z}-\text{Q}^3$ 形式的基团， $-\text{R}^1-$ 是非必需地引入醚或酯官能度、具有1-20个碳的二价烷基，或 $-\text{R}^{17}\text{N}(\text{Q}^1)\text{R}^{18}-$ ； $-\text{R}^{17}-$ 和 $-\text{R}^{18}-$ 独立地为非必需地引入醚或酯官能度、具有1-20个碳的二价烷基； $-\text{Q}^1$ 是 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)\text{X}^-$ 、氢或非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度具有1-20个碳的单价烷基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为具有1-20个碳的单价烷基； X^- 是反离子； $-\text{Q}^3$ 和 $-\text{Q}^2$ 独立地为 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)\text{X}^-$ 、氢或非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度、具有1-20个碳的单价烷基；

$$d=0-400;$$

$$e=0-50;$$

$$g=0-50; \text{ 和}$$

$(e+b)/(a+b+d+e+g)=0.005-0.05$ ，条件是组合物内存在的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 的10-75%是 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)\text{X}^-$ 。

8. 权利要求5的硅基季铵官能组合物，其中 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{30} 和 R^{31} 独立地为羟基、甲氧基或甲基； R^{24} 、 R^{25} 和 R^{27} 为甲基； R^{28} 是甲基，或含有氮和可至少部分表示一个或多个 $-\text{R}^1-\text{Z}-\text{Q}^3$ 形式的基团， $-\text{R}^1-$ 是亚丙基，或 $-\text{R}^{17}\text{N}(\text{Q}^1)\text{R}^{18}-$ ； $-\text{R}^{17}-$ 是亚丙基或异亚丁基和 $-\text{R}^{18}-$ 是亚乙基； $-\text{Q}^1$ 是 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)\text{X}^-$ 、氢或甲基； R^4 和 R^5 是甲基， R^6 是甲基、

十二烷基或十八烷基； X^- 是反离子； $-Q^3$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或甲基；

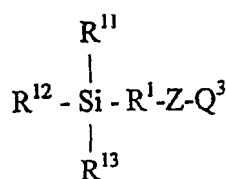
$$d=50-150;$$

$$e=0-10;$$

$$g=0-5; \text{ 和}$$

$(e+b)/(a+b+d+e+g)=0.01-0.03$ ，条件是组合物内存在的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 的25-40%是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

9. 权利要求1的硅基季铵官能组合物，它是下述通式的硅烷：



其中 R^{11} 是单价烃基或 $-OR^{41}$ ，其中 $-R^{41}$ 是氢或单价烃基； $-R^{12}$ 是单价烃基或 $-OR^{42}$ ，其中 $-R^{42}$ 是氢或单价烃基； $-R^{13}$ 是单价烃基或 $-OR^{43}$ ，其中 $-R^{43}$ 是氢或单价烃基； $-R^1-$ 是非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基，或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$ ； $-R^{17}-$ 和 $-R^{18}-$ 独立地为非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基； $-Q^1$ 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基；和 X^- 是反离子； $-Z-$ 是 $-N(Q^2)-$ ；以及 $-Q^3$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基，条件是 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 中的至少一个是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

10. 一种制备权利要求1的硅基季铵官能组合物的方法，该方法包括：使(1)具有取代基的季铵化合物，该取代基具有环氧化物或卤代醇官能度，与(2)具有有机官能团的硅基材料反应，该硅基材料是未负载的硅氧烷或硅烷和该有机官能团具有羧基或氨基官能度。

11. 权利要求10的方法，其中硅基材料是硅氧烷和有机官能团是氨基官能团。

12. 权利要求10的方法，其中硅基材料是硅氧烷且它与下述通式的环氧官能季铵化合物反应： $CH_2(O)CHYN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ ，其中Y是二价

烃基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基；和 X 是反离子。

13. 权利要求 12 的方法，其中环氧官能季铵化合物是缩水甘油基三甲基氯化铵。

14. 权利要求 10 的方法，其中硅基材料是硅氧烷，且它与下述通式的卤代醇官能季铵化合物反应： $(X^1)CH_2CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ ，其中 X^1 是卤素； Y 是二价烃基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基；和 X^- 是反离子。

15. 权利要求 14 的方法，其中卤代醇官能季铵化合物是 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基二甲基十二烷基氯化铵、3-氯-2-羟丙基二甲基十八烷基氯化铵或它们的某些组合。

16. 权利要求 11 的方法，其中，仅仅考虑伯和仲胺，每克硅氧烷反应物平均含有 0.1 - 2.0 毫当量的胺氮；季铵反应物选自缩水甘油基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基二甲基十二烷基氯化铵；3-氯-2-羟丙基二甲基十八烷基氯化铵；这些中任何一个的相应溴化物以及这些氯化物与溴化物中任何组合；仅仅考虑伯和仲胺，在反应过程中，季铵反应物与硅氧烷反应物内胺中氢的总和的平均摩尔比为 1:6 - 9:10。

17. 一种改性硅基季铵官能组合物的方法，该方法包括：使(1)其中至少部分 R^1 是仲胺或至少部分 Z 是伯或仲胺的权利要求 1 的组合物，与(2)材料 T 反应，其中 T 具有选自内酯、羧基和环氧的有机官能度。

18. 权利要求 17 的方法，其中 T 是缩水甘油或 γ -丁内酯。

硅基季铵官能组合物及其制备方法

本发明涉及硅基季铵官能组合物和制备该组合物的方法。更具体地,本发明涉及一些新型的季铵官能硅氧烷和硅烷,以及使用阳离子化剂制备季铵官能硅氧烷和硅烷的方法。

季铵官能有机材料是本领域公知的。可通过诸如用烷基卤完全烷化胺的方法来制备它们。季铵官能有机物由于带有正电荷,所以例如在许多织物和个人护理应用中,它们可用于处理主要带负电的材料/表面。也已发现,这些材料显示出抗微生物活性。

已发现,通过添加或形成季铵官能度导致的聚合物(包括构成填料、纤维和表面,有机或硅基的那些)的阳离子改性使得某些离子相互作用并因此应用这种改性材料变得可能,而所述离子相互作用是许多有用性能的基础(或它们的提高)。这些包括在亲水特性、充当增稠剂的能力和获取其它材料如染料、涂料和调理剂的改进能力方面的增加。

最近,在 PCT 公开 W099/62957 中描述了对淀粉的这种改性,和 Loubaki 等在 27 Eur. Polym. J. 3: 311-317 (1991) 的文章中描述了对壳聚糖的这种改性。在前一文献中,使用阳离子化剂 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵或相当的氯代醇官能材料。在后一参考文献报道的工作中使用缩水甘油基三甲基氯化铵,在壳聚糖的氨基上发生反应。

在本领域中许多年来已知季铵官能硅氧烷和制备它们的方法。例如,Reid 在美国专利 No. 3389160 中公开了一组这些材料和制备它们的两步法。在第一步中,使环氧官能硅氧烷与仲胺反应,形成叔胺官能硅氧烷。在第二步中,使该产物与烷基卤反应,得到季铵官能硅氧烷。

Margida 在美国专利 No. 4895964 中公开了一些侧挂的季铵官能硅氧烷和制备它们的一步法。这里,使叔胺盐与侧挂的环氧官能硅氧烷反应。Schaefer 等在美国专利 4891166 中公开了一组端基季铵官能硅氧烷以及制备它们的方法,该方法类似于 Margida 的方法,所不同的是使

用端基环氧官能硅氧烷。

McCarthy 等在美国专利 5164522 中公开了一组季铵官能硅氧烷和制备它们的方法；该方法包括用环氧乙烷处理二胺官能硅氧烷，接着与硫酸二甲酯反应。在 O'Lenick 的美国专利 No. 5098979 中，公开了另一组季铵官能硅氧烷以及制备它们的两步法。该方法包括使具有端-OH 基的硅氧烷聚醚与表氯醇(环氧化物)反应，并使所得产物与叔胺反应。

Tally 等在美国专利 No. 4118316 中公开了共价键合到玻璃上的一组季铵官能硅烷。通过使氨基硅烷和玻璃珠反应，形成硅烷化玻璃，接着用卤代醇处理，从而制备这些材料。

考虑到数量巨大的可能的应用，如在个人护理和织物中，需要新的季铵官能硅氧烷和硅烷以及制备它们的方法。本发明旨在满足这些需要。

本发明的目的是提供新型的硅基季铵官能组合物。因此，本发明涉及包括基团 $-R^1-Z-Q^3$ 的硅基季铵官能组合物，其中 $-R^1-$ 是可非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$ ，且可共价键合到未负载的硅氧烷或硅烷中的 Si 上； $-Z-$ 是 $-C(O)O-$ 或 $-N(Q^2)-$ ； Q^3 是 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基； $-R^{17}-$ 和 $-R^{18}-$ 独立地为可非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基； $-Q^1$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基；Y 是二价烃基； R^3 是单价烃基或氢； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基；和 X^- 是反离子，条件是 $-Q^1$ 、 $-Q^2$ 和 Q^3 中的至少一个是 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

本发明进一步的目的是提供硅基季铵官能组合物的制备方法。因此，本发明进一步涉及制备硅基季铵官能组合物的方法，该方法包括：使(1)具有取代基的季铵化合物(该取代基具有环氧化物或卤代醇官能度)与(2)具有有机官能团的硅基材料(该硅基材料是未负载的硅氧烷或硅烷和该有机官能团具有羧基或氨基官能度)反应。

本发明的组合物是硅基季铵官能组合物，它包括含基团 $-R^1-Z-Q^3$ 的

那些，其中 $-R^1-$ 是可非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$ ，且可共价键合到未负载的硅氧烷或硅烷中的 Si 上； $-Z-$ 是 $-C(O)O-$ 或 $-N(Q^2)-$ ； Q^3 是 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基； $-R^{17}-$ 和 $-R^{18}-$ 独立地为可非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基； $-Q^1$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基；Y 是二价烃基； R^3 是单价烃基或氢； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基；和 X^- 是反离子，条件是 $-Q^1$ 、 $-Q^2$ 和 Q^3 中的至少一个是 $-CH(R^3)CH(OH)YN^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

至于非必需“引入”的官能团，应当理解为这些可以是“内部基团”以及侧基。在给定碳数的情况下，这种基团将不包括在任何计数内，除非另有说明。

应当理解，在本说明书和随后的权利要求书中“未负载”的硅氧烷和硅烷是游离的硅氧烷和硅烷，也就是没有共价键合到载体如玻璃珠上的硅氧烷和硅烷。此外，在该处披露的内容和随后的权利要求书中所有提及的硅氧烷和硅烷应当认为是未负载的硅氧烷和硅烷，除非另有说明。可在美国专利 No. 4118316 中找到负载的材料实例。

对于本发明的组合物来说，通常可接受的反离子包括卤离子，如氯和溴以及其它如醋酸根和硫酸甲酯。反离子优选内部不反应的；也就是说与整个分子中相应的硅氧烷或硅烷部分或象它一样的其它部分不反应。

本发明的组合物、特别是硅氧烷在个人护理包括头发、皮肤和指甲调理和治疗方面具有应用。它们也可用作抗微生物剂，特别是硅烷。在该申请的共同申请，即标题为“Silicon Based Quaternary Ammonium Functional Compositons and Their Applications”的美国序列号 10/001753 中详细地讨论了本发明组合物的一些用途。

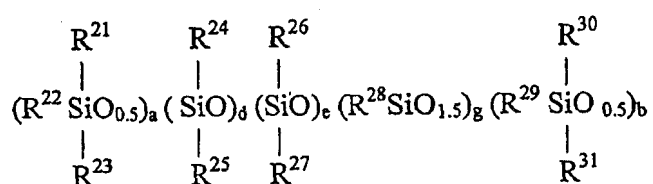
本发明组合物的一个优选实施方案具有基团 $-Q^1$ 、 $-Q^2$ 和/或 Q^3 (如前面所定义或相应的那些) 作为 $-CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。 R^4 、 R^5 、 R^6 和 X^- 如前面所定义，特别地，其中 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为具有最多 20 个碳的

单价烃基，优选甲基、十二烷基或十八烷基。

本发明组合物的另一优选实施方案是包括基团 $-R^{17}-Z-Q^3$ 的硅氧烷，其中该基团可表达为： $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-N(Q^2)-Q^3$ ，其中 $-R^{17}-$ 是二价烃基，它可非必需地引入醚或酯官能度，且共价键合到未负载的硅氧烷中的 Si 上； $-R^{18}-$ 是可非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基； Q^1, Q^2 和 Q^3 中的至少一个具有式 $-\text{CH}(R^3)\text{CH}(\text{OH})\text{YN}^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ ，其中所有其余的 Q^1, Q^2 和 Q^3 独立地为氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基；Y 是二价烃基； R^3 是单价烃基或氢； R^4, R^5 和 R^6 独立地为单价烃基，特别地具有最多 20 个碳的那些，优选甲基、十二烷基或十八烷基；和 X^- 是反离子。

至于前面刚刚所述的实施方案，以及一般地至于本发明的组合物（其中存在相应的基团），通常优选 R^{17} 是 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 或 $(\text{CH}_2)_3$ 和 R^{18} 独立地是 CH_2CH_2 。相应和独立地，常常优选 Q^1, Q^2 和 Q^3 中的至少一个具有式 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(R^6)X^-$ ，其中 R^6 是单价烃基，特别地具有最多 20 个碳的单价烃基，优选甲基、十二烷基或十八烷基；和 X^- 是反离子。当 Q^1, Q^2 和 Q^3 中的任何一个为单价烃基时，优选甲基。

本发明组合物的另一实施方案（此处称为“I 型实施方案”）是以下通式的硅氧烷：



其中 $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{30}$ 和 R^{31} 独立地为羟基或苯氧基，或烷氧基或单价烃基（特别地，在后两个例子中，是具有 20 个碳或更少，优选 1 或 2 个碳的那些）； R^{24}, R^{25} 和 R^{27} 独立地为单价烃基，特别地具有 20 个碳或更少的那些； R^{28} 是单价烃基，特别地具有 20 个碳或更少的那些，或含有氮和可至少部分表示一个或多个 $-R^1-Z-Q^3$ 形式的基团； R^{26} 和 R^{29} 含有氮和当存在时，至少部分表示一个或多个 $-R^1-Z-Q^3$ 形式的基团， $-R^1-$ 是可非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$ ，特别地对于后者，为 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{N}(Q^1)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(Q^1)-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ； $-R^{17}-$ 和 $-R^{18}-$ 独

立地为可非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基； $-Q^1$ 是 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)\text{X}^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基； X^- 是反离子； $-Z-$ 是 $-\text{N}(\text{Q}^2)-$ ； $-Q^3$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)\text{X}^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基； a, b, c, d 和 e 大于或等于 0；

$$a=0-2+g;$$

$$b=0-2+g;$$

$$d=0-500, \text{ 特别地 } 0-400;$$

$$e=0-100, \text{ 特别地 } 0-50;$$

$$g=0-100, \text{ 特别地 } 0-5;$$

$a+b$ 大于或等于 2；和 $e+b>0$ ，条件是在组合物内存在的至少一部分 Q^1, Q^2 和 Q^3 ，特别地至少 10%，优选 15-75%，和更优选 20-60% 是 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)\text{X}^-$ ，基于组合物内存在的这些基团的总数的百分比。

在最后提及的实施方案的通式内所示的 R 和类似指定的基团的位置，以及在此处公开或要求保护的所有其它基团的位置不应当认为表示任何立体专一性。此外，应当理解，前面的通式不是完全的结构；例如若其中的 d 等于 3，则组合物将具有相应于下标 d 的 3 个子单元，平均来说在各分子的端基之间，但不必需邻接。

在最后提及的实施方案中，通常优选全部 Q^1, Q^2 和 Q^3 的至少 10%（更优选 15-75% 和最优选 20-60%，基于组合物内存在的这些基团的总数的百分比）具有通式 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{R}^6)\text{X}^-$ ，其中 R^6 是单价烃基，特别地具有最多 20 个碳的烃基，优选甲基、十二烷基或十八烷基；和 X^- 是反离子。通常优选所有其余的 Q^1, Q^2 和 Q^3 独立地为氢或甲基。另外，通常优选 $(e+b)/(a+b+d+e+g)$ 大于或等于 0.005，更优选 0.01-0.04，和最优选 0.015-0.03。

令人感兴趣的本发明组合物的实施方案（此处“II 型实施方案”）定义为对于基团具有下述所指的更具体选择的 I 型实施方案：

$R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{30}$ 和 R^{31} 独立地为羟基或烷氧基或具有 1-20 个碳的单价烷基; R^{24}, R^{25} 和 R^{27} 独立地为具有 1-20 个碳的单价烷基; R^{28} 是具有 1-20 个碳的单价烷基, 或含有氮和可至少部分表示一个或多个 $-R^1-Z-Q^3$ 形式的基团; $-R^1-$ 是可非必需地引入醚或酯官能度、具有 1-20 个碳的二价烷基, 或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$; $-R^{17}-$ 和 $-R^{18}-$ 独立地为可非必需地引入醚或酯官能度、具有 1-20 个碳的二价烷基; $-Q^1$ 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度、具有 1-20 个碳的单价烷基; R^4, R^5 和 R^6 独立地为具有 1-20 个碳的单价烷基; X^- 是反离子; $-Q^3$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度、具有 1-20 个碳的单价烷基;

$$d=0-400;$$

$$e=0-50;$$

$$g=0-5; \text{ 和}$$

$$(e+b)/(a+b+d+e+g)=0.005-0.05;$$

条件是存在于组合物内的 Q^1, Q^2 和 Q^3 的 10-75% 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

本发明组合物的另一实施方案(此处“III型实施方案”)定义为对于基团具有下述所指的更具体选择的 I 型实施方案: $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{30}$ 和 R^{31} 独立地为羟基、甲氧基或甲基; R^{24}, R^{25} 和 R^{27} 是甲基; R^{28} 是甲基, 或含有氮和可至少部分表示一个或多个 $-R^1-Z-Q^3$ 形式的基团; $-R^1-$ 是亚丙基, 或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$; $-R^{17}-$ 是亚丙基或亚异丁基, 和 $-R^{18}-$ 是亚乙基; $-Q^1$ 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或甲基; R^4 和 R^5 是甲基; R^6 是甲基、十二烷基或十八烷基; X^- 是反离子; $-Q^3$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或甲基;

$$d=50-150;$$

$$e=0-10;$$

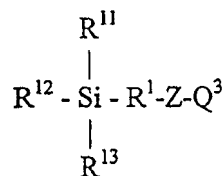
$$g=0-5; \text{ 和}$$

$$(e+b)/(a+b+d+e+g)=0.01-0.03;$$

条件是存在于组合物内的 Q^1, Q^2 和 Q^3 的 25-40% 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+$

$(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

本发明组合物的进一步的实施方案是以下通式的硅烷：



其中 R^{11} 是单价烃基或 $-OR^{41}$ ，其中 $-R^{41}$ 是氢或单价烃基； $-R^{12}$ 是单价烃基或 $-OR^{42}$ ，其中 $-R^{42}$ 是氢或单价烃基； $-R^{13}$ 是单价烃基或 $-OR^{43}$ ，其中 $-R^{43}$ 是氢或单价烃基； $-R^1$ 是可非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基，或 $-R^{17}N(Q^1)R^{18}-$ ； $-R^{17}-$ 和 $-R^{18}-$ 独立地为可非必需地引入醚或酯官能度的二价烃基； $-Q^1$ 是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基；和 X^- 是反离子； $-Z-$ 是 $-N(Q^2)-$ ；以及 $-Q^3$ 和 $-Q^2$ 独立地为 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 、氢或可非必需地引入羟基、二醇、酰胺、醚或酯官能度的单价烃基，条件是 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 中的至少一个是 $CH_2CH(OH)CH_2N^+(R^4)(R^5)(R^6)X^-$ 。

在本发明的硅烷中，在 R 基为烃的情况下，优选具有 20 个碳或更少的烃基，和在 R^4 、 R^5 和 R^6 的情况下，特别地和独立地为甲基、十二烷基或十八烷基。一组优选的硅烷具有 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 为 $-OCH_3$ ，和 R^1 为 $-(CH_2)_3-$ 。

本发明的方法旨在制备硅基季铵官能组合物。一般地，这些方法包括使 (1) 具有取代基的季铵化合物 (该取代基具有环氧化物或卤代醇官能度) 与 (2) 具有有机官能团的硅基材料 (该硅基材料是未负载的硅氧烷或硅烷和该有机官能团具有羧基或氨基官能度) 反应。在前述取代基的官能度与有机官能团之间发生反应。

可通过简单地使反应物在一定条件下接触 (这应当被认为是暗含的获得反应的最小要求 (进行“反应”步骤)) 来发生反应。然而，通常优选混合反应物和/或加热它们，特别地使所添加的溶剂如醇例如异丙醇

回流。可使用合适的催化剂。可有利地使用过量的硅氧烷或硅烷反应物，因为在产物内存在残留的环氧或卤代醇反应物通常不是所需的（特别地环氧化物）；这种非所需的残留材料将不得不在额外的步骤中进一步被反应或除去。

已发现，叔胺通常不容易添加到环氧化物中。若酸化（特别化学计量地）反应混合物或用酸预处理叔胺（转化成其酸式盐），则可改进这一状况。

在该处披露的内容和随后的权利要求书中，应当理解，“氨基”可以指（至少）伯、仲和/或叔胺。另外，除非另有说明，提及有机酸或碱包括有机酸或碱到其离子化形式（以及它的盐），和反之亦然。例如，提及羧酸将包括羧酸到相应的羧酸盐。

在本发明方法的应用中使用的一组优选的环氧官能季铵化合物可用通式表示： $\text{CH}_2(\text{O})\text{CHYN}^+(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)\text{X}^-$ ，其中 Y 是二价烃基，特别地亚甲基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基，特别地具有最多 20 个碳的那些，和优选甲基、十二烷基或十八烷基；和 X^- 是反离子，特别地氯离子或溴离子。

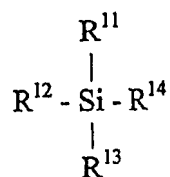
该组的具体实例是缩水甘油基三甲基氯化铵和相应的溴化物。也可使用非末端环氧化物，但通常优选末端环氧化物（如此处所述的组中的那些）。

在本发明方法的应用中使用的一组优选的卤代醇官能季铵化合物用 $(\text{X}^1)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{YN}^+(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)\text{X}^-$ 表示，其中 X^1 是卤素，特别地氯或溴；Y 是二价烃基，特别地亚甲基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地为单价烃基，特别地具有最多 20 个碳的那些，和优选甲基、十二烷基或十八烷基；和 X^- 是反离子，特别地氯离子或溴离子。

该组的具体实例是 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基二甲基十二烷基氯化铵、3-氯-2-羟丙基二甲基十八烷基氯化铵和相应的溴化物（也可使用这些具体的卤代醇、此处所述的组中的其它成员和/或前面引证的环氧化物组中的成员的某种组合）。也可使用非末端卤代醇，但通常优选末端卤代醇（如此处所述的组中的那些）。

在本发明方法中，常用作反应物的一些更具体的硅氧烷包括数均分子量为 1000 - 100000 (特别地 5000 - 50000) 的那些，特别地，优选三甲基封端的聚二甲基硅氧烷，和其中氨基官能的含有 0.1 - 2.0 毫当量氨基官能度/g 硅氧烷的那些 (平均基于在给定的样品中存在的所有硅氧烷中伯和仲氨基的氨基氮) 是优选的。可在这些硅氧烷中存在的氨基的实例包括氨基丙基、氨基乙基氨基丙基或氨基乙基氨基异丁基。

在本发明方法中常用作反应物的是下述结构的硅烷：



其中 R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 独立地为甲氧基或乙氧基，和 R^{14} 是氨基丙基、氨基乙基氨基丙基或氨基乙基氨基异丁基。

值得注意的是，可以以相对纯的形式制备本发明非-硅烷醇的硅烷，其中在无水条件下进行合成。然而，一般地，比较容易在含水醇中制备这些硅烷。在后一情况下，产物通常是部分水解的硅烷和硅烷预聚物的溶液；这可以是优选的，因为用作底漆以促进有机聚合物与矿物表面的粘结的硅烷常由醇的水溶液施涂。

可通过选择反应物，通常最实际地选择硅氧烷或硅烷反应物，以及选择反应物的比例，来控制本发明方法的产物的分子量。可通过反应/反应物的化学计量，也就是反应物之比来控制季铵含量。分子量和季铵含量可与这些材料的许多性能紧密相关。

已注意到，根据分子量并结合它们的季铵含量，本发明组合物的性能大部分是可预测的。这些材料的粘度 (并进而在多数情况下它们的加工难度) 相当规则地随分子量而增加，和在给定的分子量下，随季铵含量显著地增加。至于水溶性，较高分子量的材料通常是水不溶的，除非季铵含量非常高，但较低分子量的材料在低得多 (合理的) 的季铵含量下通常是水溶性的。

在本发明方法的一个实施方案中，仅仅考虑伯和仲胺，硅氧烷反应物平均每克含有 0.01 - 8.1，优选 0.1 - 2.0，更优选 0.2 - 0.9，和最

优选 0.4 – 0.75 毫当量胺氮。季铵反应物选自缩水甘油基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基二甲基十二烷基氯化铵、3-氯-2-羟丙基二甲基十八烷基氯化铵、这些中任何一个的相应溴化物以及这些氯化物与溴化物中任何的组合。仅仅考虑伯和仲胺，在反应过程中，季铵反应物与硅氧烷反应物内胺中氢的总和的平均摩尔比为至少 1:10，优选 1:6 – 9:10。对于多数实际目的来说，这后一比例具有 1:1 的上限，因为将不得不除去过量的季铵反应物或在随后的步骤中进一步被反应掉，因为在产物中它的存在通常相当令人讨厌（特别地环氧化物）。

本发明的方法包括改性本发明的一些组合物，形成本发明更复杂的组合物（衍生物）的那些方法。在一个特定的方案中，添加二醇或酰胺官能度，该方法包括使(1)前面定义的包括基团 $-R^1-Z-Q^3$ 的本发明组合物，其中至少一部分 R^1 是仲胺，或至少一部分 Z 是伯或仲胺，与(2)材料 T 反应，其中 T 具有选自内酯、羧基和环氧中的有机官能度。 T 的具体实例包括缩水甘油和 γ -丁内酯。

可通过简单地使反应物在一定条件下接触（这应当被认为是暗含的获得反应的最小要求（进行“反应”步骤））而进行反应。然而，通常优选混合反应物和/或加热它们，特别地使所添加的溶剂如醇例如异丙醇回流。可使用合适的催化剂。可有利地使用过量的硅氧烷或硅烷反应物，因为在产物内存在残留的含卤代醇或环氧化物的反应物通常不是所需的（特别地环氧化物），和将不得不在随后的步骤中除去或进一步被反应。

可用制备组合物可使用的方法方便地描述组合物。这常称为组合物用“方法定义的产品”的定义。应当认为本发明的组合物包括其中所述的方法的产品。

实施例

应当认为，实施例是说明性的而不是限制性的。

实施例 1：在多种化学计量下使用环氧化物的合成/性能比较

由 150cS (mm²/s) 含约 2mol % 氨基乙基氨基异丁基甲基硅氧烷的二

甲基硅氧烷共聚物制备季铵官能硅氧烷。这种氨基官能硅氧烷因此包含具有伯和叔胺这两个基团的重复单元。理论上,每个氨基乙基氨基异丁基甲基硅氧烷单元可与最多 3 当量缩水甘油基三甲基氯化铵反应。

作为可制备的材料范围的证明,制备其中 16.7、33 和 67% 的胺中氮被反应的样品。尽管没有确定反应的优选位置,但在所有伯胺中,33% 的化学计量将足以反应一个-NH。制备 33% 已反应的材料的方法如下,其它化学计量的材料的制备方法与之相同,所不同的是反应物的比例。

称取 54.03g 刚才所述的氨基官能硅氧烷(0.479meq 胺/g)、2.51g 缩水甘油基三甲基氯化铵溶液(在水中,约 75 重量%) 和 13.34g 异丙醇,放入 125ml 的三颈烧瓶中。在静态氮气下,在搅拌的同时,加热反应混合物到回流,然后保持回流 4 小时。一旦冷却,运行 ^{13}C 核磁共振光谱(^{13}C NMR),且没有检测到环氧化物,这表明缩水甘油基三甲基氯化铵完全反应。

通过将样品放置在 50℃ 的真空烘箱中过夜,使小块季铵硅氧烷产物的样品干燥。干燥的物质是透明、无色的高粘度胶。该胶状物不容易溶于水或醇,然而,它可容易地溶解在四氢呋喃(THF)、甲苯或氯仿中。

相对于聚苯乙烯标准物,在甲苯内进行凝胶渗透色谱(GPC)测量表明,起始的氨基官能硅氧烷的数均分子量为 3870,和季铵官能的硅氧烷产物的数均分子量为 3770,因此粘度的显著升高(参见下面)不能归因于分子量的显著增加。

在 Rheometrics SR5000 Stress Controlled Rheometer 上,使用 25mm 的平行板几何结构和 1.00mm 的间隙,获得干燥物质的流变性。设定该仪器的频率为 2rad/sec,和起始应力为 10Pa (100dyne/cm²)。设计仪器程序,自动猛增应力,以维持充足的信号与噪声比。在温度从 100℃ 猛降到 50℃ 的过程中,获得流变性。所测量的参数包括 G' (弹性储能模量)、G'' (粘性损耗模量) 和 η^* (动态粘度)。

这些物质的粘度非常高,且粘度随季铵基浓度的增加而增加。表 1 示出了在 70℃ 下这些物质与高分子量硅氧烷胶(重均分子量高于 500000 和具有所示粘度的含有一些侧基和端基乙烯基官能度的聚二甲基硅氧

烷胶)流变性的比较。

表 1 在 70℃ 下的流变性

	起始胺含量 (mol%)	目标反应的 %NH	G' Pa	G'' Pa	η^* cP (mPa. s)
季铵官能硅氧烷					
A	2	16.7	44.6	270.3	137000
B	2	33	4417	4622	3197000
C	2	67	37460	12900	19900000
硅氧烷胶	-	-	6133	11660	6587000

其中 67% NH 基已反应的季官能物质在 70℃ 下的粘度和模量显著高于高分子量的硅氧烷胶。值得注意的是, 季铵官能硅氧烷比高分子量硅氧烷胶的动态粘度具有较大的温度依赖性, 因此季铵官能物质的室温粘度显著高于表 1 报道的 70℃ 下的粘度。

实施例 2: 使用卤代醇的合成

将 50.83g 实施例 1 中类型的氨基官能硅氧烷(具有 0.474meq 胺/g)、3.84g 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(在水中, 60 重量%, Aldrich Chemicals)、57.20g 异丙醇和 0.96g 50 重量% 在水中的 NaOH 放入 250ml 的三颈烧瓶中, 该三颈烧瓶配备有温度计、机械搅拌器和氮气入口。加热反应混合物到回流, 并维持回流 3 小时。抽滤产物。在真空烘箱中将部分产物脱去挥发组分。脱掉挥发组分的物质是透明的无色胶。

在 70℃ 下的流变测量结果是: $G'=1.88 \times 10^4 \text{ Pa}$ ($1.88 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$), $G''=1.71 \times 10^4 \text{ Pa}$ ($1.71 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$), 和 $\eta^*=12700000 \text{ cP (mPa. s)}$ 。相对于聚苯乙烯标准物, 在甲苯内的 GPC 测量得到 3370 的数均分子量和 6660 的重均分子量, 这表明高粘度不能归因于分子量的增加(参见实施例 1)。

实施例 3: 使用卤代醇的合成

将 50.21g 实施例 1 中类型的氨基官能硅氧烷(具有 0.474meq 胺/g)、10.14g 3-氯-2-羟丙基二甲基十二烷基氯化铵(在水中, 40 重量

%, 由 DeGussa-Huls 制备的 Quab®432 和 33.22g 异丙醇放入 250ml 的三颈烧瓶中, 该三颈烧瓶配备有温度计、机械搅拌器和氮气入口。加热反应混合物到回流, 并维持回流 4 小时。在真空烘箱中将部分产物脱去挥发组分。脱掉挥发组分的物质是透明的无色胶。在 70℃ 下的流变测量结果是 $G'=1.243 \text{ Pa}$ (12.43 dyne/cm^2), $G''=1.09 \times 10^2 \text{ Pa}$ ($1.09 \times 10^3 \text{ dyne/cm}^2$), 和 $\eta^*=54500 \text{ cP (mPa.s)}$ 。

实施例 4: 使用氨基端基硅氧烷的合成

称取 80.04g 氨基丙基封端的硅氧烷(由 Gelest 制备的 DMS-A21, 具有 0.348meq 胺/g)、5.65g 缩水甘油基三甲基氯化铵溶液(在水中约 75 重量%) 和 21.45g 异丙醇放入 250ml 的烧瓶中, 该烧瓶配备有冷凝器、温度计和空气搅拌器。加热反应混合物到回流并保持回流约 4.5 小时。在真空烘箱中将部分反应产物脱去挥发组分。脱掉挥发组分的物质是透明的无色胶。在 70℃ 下的流变测量表明 $G'=4.49 \times 10^3 \text{ Pa}$ ($4.49 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$), $G''=9.83 \times 10^3 \text{ Pa}$ ($9.83 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$), 和 $\eta^*=5410000 \text{ cP (mPa.s)}$ 。

实施例 5: 使用羧基官能硅氧烷的合成

加热回流 25.9g 羧酸封端的聚二甲基硅氧烷(由 Gelest 制备的 DMS-B12, 数均分子量为约 1000)和 30g 四氢呋喃的搅拌混合物, 在此期间逐滴添加 10g 缩水甘油基三甲基氯化铵(约 75% 重量, 在水中)。保持回流约 24 小时。在真空烘箱中将部分产物脱去挥发组分, 得到发粘的固体。通过 ^{13}C NMR 证明产物的形成, 它显示环氧化物和羧酸的显著降低以及酯羰基的形成。

实施例 6: 季铵官能硅烷的合成

在静态氮气下, 使 5.00g N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、4.54g 缩水甘油基三甲基氯化铵溶液(在水中约 75% 重量)和 9.49g 甲醇回流 4 小时。通过 ^{13}C NMR 分析产物表明, 来自缩水甘油基三甲基氯化铵的环氧化物已被完全消耗。放置在固体基质上的一滴甲醇溶液干燥得到透明薄膜。

上述合成实际上得到部分水解的硅烷和硅烷预聚物的醇溶液。可在

与胺官能硅烷反应之前,通过干燥在二甲亚砜内的缩水甘油基三甲基氯化铵溶液,来实现纯硅烷的制备。

实施例 7: 二醇官能度

称取 300.22g 实施例 1 类型的氨基官能硅氧烷(具有 0.530meq 胺/g)、15.95g 缩水甘油基三甲基氯化铵溶液(在水中约 75%重量)和 66.44g 异丙醇,放入 1000ml 烧瓶中,该烧瓶配备有冷凝器、调压滴液漏斗、空气搅拌器和温度探针。由调压滴液漏斗引入 5.82g 缩水甘油和 14.07g 异丙醇。当在静态氮气下时,加热回流烧瓶。在回流约 2 小时之后,使用滴液漏斗,在约 10 分钟内逐滴添加缩水甘油/异丙醇混合物。继续回流另外 2 小时。

在真空烘箱中将部分反应产物脱去挥发组分。脱掉挥发组分的物质是透明的无色胶。在 70℃下的流变测量表明 $G'=1.25 \times 10^4 \text{Pa}$ ($1.25 \times 10^5 \text{dyne/cm}^2$), $G''=1.23 \times 10^4 \text{Pa}$ ($1.23 \times 10^5 \text{dyne/cm}^2$), 和 $\eta^*=8420000 \text{cP (mPa. s)}$ 。

实施例 8: 酰胺官能度

将 200g 实施例 1 类型的氨基官能的硅氧烷(具有 0.530meq 胺/g)、10.6g 缩水甘油基三甲基氯化铵溶液(在水中约 75%重量)和 54g 异丙醇放入烧瓶中,该烧瓶配备有冷凝器、空气搅拌器和温度探针。当在静态氮气下时,加热回流烧瓶。在回流约 2 小时之后,添加 4.6g γ -丁内酯。回流反应混合物另外 4 小时。

在真空烘箱中将部分反应产物脱去挥发组分。脱掉挥发组分的物质是透明的无色胶。在 70℃下的流变测量表明, $G'=4.65 \times 10^1 \text{Pa}$ ($4.65 \times 10^2 \text{dyne/cm}^2$), $G''=4.86 \times 10^1 \text{Pa}$ ($4.86 \times 10^3 \text{dyne/cm}^2$), 和 $\eta^*=244000 \text{cP (mPa. s)}$ 。