

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-525205

(P2004-525205A)

(43) 公表日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 81/00	C08G 81/00	4C083
A61K 7/00	A61K 7/00	4J005
C08G 65/336	C08G 65/336	4J031
C09D 11/00	C09D 11/00	4J038
C09D 171/00	C09D 171/00	4J039
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-555143 (P2002-555143)	(71) 出願人	596012272
(86) (22) 出願日	平成14年1月7日 (2002.1.7)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成15年7月8日 (2003.7.8)		アメリカ合衆国48611ミシガン州オー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/000393		バーン、ウエスト・サルツバーグ・ロード
(87) 国際公開番号	W02002/053625		2200番
(87) 国際公開日	平成14年7月11日 (2002.7.11)	(74) 代理人	100057874
(31) 優先権主張番号	09/756, 440		弁理士 曾我 道照
(32) 優先日	平成13年1月8日 (2001.1.8)	(74) 代理人	100110423
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100084010
			弁理士 古川 秀利
		(74) 代理人	100094695
			弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特定のシリコンポリエーテル、それらの製造方法、および使用

(57) 【要約】

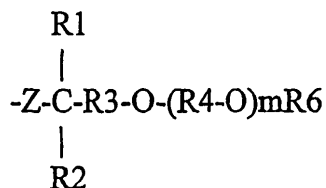
シリコンポリエーテル組成物、それらの製造方法、およびそれらの使用について開示する。上記組成物は、非異性化性アルケニルまたはアルキニルアルコールで始まるポリエーテルに基づいている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一価基 R を含むシリコーンベースのポリエーテルであって、R は、下記一般式：

【化 1】



10

(式中、

Z は、Si に結合され、-Z- は、-CH₂CH₂-、または -CH=CH- であり、
-Z- が -CH₂CH₂- である場合にはいつでも、R₁ および R₂ は、独立して、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1 つまたはそれ以上のハロゲン、NO₂、NH₂ もしくはアミン基で置換またはさらに置換された前記後半の 4 つの基のうちの 1 つであるか、あるいは

-Z- が -CH=CH- である場合にはいつでも、R₁ および R₂ は、独立して、H、ハロゲン、NO₂、NH₂、アミン基、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1 つまたはそれ以上のハロゲン、NO₂、NH₂ もしくはアミン基で置換またはさらに置換された前記後半の 4 つの基のうちの 1 つであり、また

20

-Z- の選択に関わらず、R₁ および R₂ は、独立して、アルデヒド、ケトまたはエステル官能性であってもよく、

R₃ は、1 つまたはそれ以上のハロゲン、NO₂、NH₂ またはアミン基で置換されてもよい二価炭化水素基であるか、あるいは

R₃ は、非存在であり、

R₄ は、-CH(R₅)-CH₂-、-CH₂-CH(R₅)-、またはこれらの組合せであり、

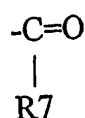
R₅ は、H、メチル、エチル、フェニルであるか、あるいは任意の比率または順序で同じ分子内でこれらの間を変化してもよく(但し、-Z- が -CH₂CH₂- であり、R₁ および R₂ が、ハロゲンおよび窒素を含まず、R₅ 基がすべて、H およびメチルの単に幾つかの組合せである場合、-CH₂CH₂- 基が、1 分子当たり総 R₄ 基の平均少なくとも 60 重量%を構成しなくてはならない)、

30

m は、3 ~ 100 であり(但し、-Z- が -CH₂CH₂- であり、R の当量多分散性が 1.4 未満であるか、あるいは R がハロゲン、NO₂、NH₂、アミン基を含有するか、またはアルデヒド、ケトもしくはエステル官能性である場合にはいつでも、m の範囲は 1 ~ 100 に拡張される)、

R₆ は、H、アルキル基、または

【化 2】



40

であり、

R₇ は、アルキル基である)

を有するシリコーンベースのポリエーテル。

【請求項 2】

-Z- は、-CH₂CH₂- である、請求項 1 に記載のシリコーンベースのポリエーテル。

【請求項 3】

-Z- は、-CH=CH- である、請求項 1 に記載のシリコーンベースのポリエーテル。

50

【請求項 4】

R 1、R 2、および R 3 の少なくとも 1 つは、塩素または臭素であるか、あるいは塩素または臭素置換されている、請求項 1 に記載のシリコンベースのポリエーテル。

【請求項 5】

R 1、R 2、および R 3 の少なくとも 1 つは、NO₂、NH₂、またはアミン基であるか、あるいは NO₂、NH₂ またはアミン基で置換されている、請求項 1 に記載のシリコンベースのポリエーテル。

【請求項 6】

R 5 は、すべて H である、請求項 1 に記載のシリコンベースのポリエーテル。

【請求項 7】

R 5 は、すべてエチル、またはすべてフェニルであるか、あるいはエチルおよびフェニルの単に組合せである、請求項 1 に記載のシリコンベースのポリエーテル。

10

【請求項 8】

前記シリコンベースのポリエーテルの重量平均分子量は、10,000 未満であり、R の重量平均当量は、700 未満である、請求項 1 に記載のシリコンベースのポリエーテル。

【請求項 9】

25 および 760 mmHg 圧で、液体として存在する、請求項 1 に記載のシリコンベースのポリエーテル。

【請求項 10】

前記 R の当量多分散性は、1.4 未満である、請求項 1 に記載のシリコンベースのポリエーテル。

20

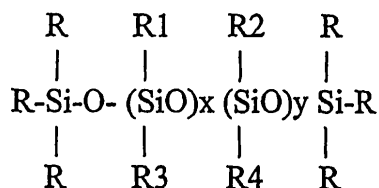
【請求項 11】

前記 R の当量多分散性は、1.25 以下である、請求項 1 に記載のシリコンベースのポリエーテル。

【請求項 12】

下記一般式：

【化 3】



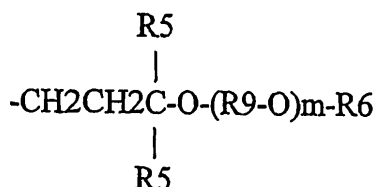
30

(式中、

R、R 1、R 2、および R 3 は、独立して、30 個以下の炭素を有するアルキル基、またはフェニルであり、

R 4 は、

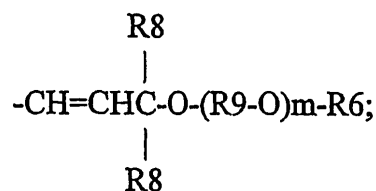
【化 4】



40

または

【化 5】



であり、

x は、0 ~ 500 であり、

y は、1 ~ 100 であり、

m は、3 ~ 100 であり、

R 5 は、アルキル基であり、

R 6 は、H、アルキル基、または C (O) R 7 であり、

R 7 は、アルキル基であり、

R 8 は、H、またはアルキル基であり、

R 9 は、CH (R 1 0) CH₂、CH₂CH (R 1 0)、またはこれらの組合せであり、

R 1 0 は、H、メチル、エチル、またはフェニルであり、

R 4 の当量多分散性は、1 . 4 未満である)

を有するポリマー。

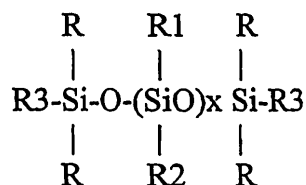
【請求項 13】

R 1 0 は、H である、請求項 1 2 に記載のポリマー組成物。

【請求項 14】

下記一般式：

【化 6】

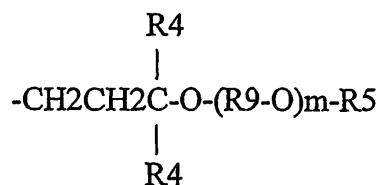


(式中、

R、R 1、および R 2 は、独立して、30 個以下の炭素を有するアルキル基、またはフェニルであり、

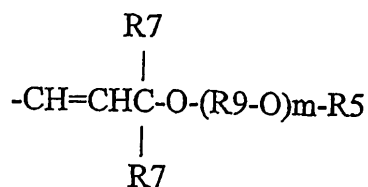
R 3 は、

【化 7】



または

【化 8】



であり、

x は、0 ~ 500 であり、
 m は、3 ~ 100 であり、
 R 4 は、アルキル基であり、
 R 5 は、H、アルキル基、または C (O) R 6 であり、
 R 6 は、アルキル基であり、
 R 7 は、H、またはアルキル基であり、
 R 9 は、CH (R 1 0) CH 2、CH 2 CH (R 1 0)、またはこれらの組合せであり、
 R 1 0 は、H、メチル、エチル、またはフェニルであり、
 R 3 の当量多分散性は、1 . 4 未満である)
 を有するポリマー。

10

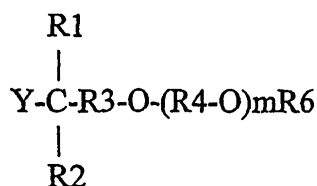
【請求項 15】

R 1 0 は、H である、請求項 1 4 に記載のポリマー組成物。

【請求項 16】

シリコーンベースのポリエーテルの製造方法であって、Si H 基を含むシリコーンで U をヒドロシリル化することを含む方法であり、U は、

【化 9】



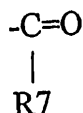
20

(式中、
 Y - は、CH 2 = CH -、または CH C - であり、
 Y - が CH 2 = CH - である場合にはいつでも、R 1 および R 2 は、独立して、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1 つまたはそれ以上のハロゲン、NO 2、NH 2 もしくはアミン基で置換またはさらに置換された前記後半の 4 つの基のうちの 1 つであるか、あるいは
 Y - が CH C - である場合にはいつでも、R 1 および R 2 は、独立して、H、ハロゲン、NO 2、NH 2、アミン基、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1 つまたはそれ以上のハロゲン、NO 2、NH 2 もしくはアミン基で置換またはさらに置換された前記後半の 4 つの基のうちの 1 つであり、また
 Y - の選択に関わらず、R 1 および R 2 は、独立して、アルデヒド、ケトまたはエステル官能性であってもよく、
 R 3 は、1 つまたはそれ以上のハロゲン、NO 2、NH 2 またはアミン基で置換されてもよい二価炭化水素基であるか、あるいは
 R 3 は、非存在であり、
 R 4 は、- CH (R 5) - CH 2 -、- CH 2 - CH (R 5) -、またはこれらの組合せであり、
 R 5 は、H、メチル、エチル、フェニルであるか、あるいは任意の比率または順序で同じ分子内でこれらの間を変化してもよく (但し、Y - が CH 2 = CH - であり、R 1 および R 2 が、ハロゲンおよび窒素を含まず、R 5 基がすべて、H およびメチルの単に幾つかの組合せである場合、- CH 2 CH 2 - 基が、1 分子当たり総 R 4 基の平均少なくとも 60 重量%を構成しなくてはならない)、
 m は、3 ~ 100 であり (但し、Y - が CH 2 = CH - であり、U の当量多分散性が 1 . 4 未満であるか、あるいは U がハロゲン、NO 2、NH 2、アミン基を含有するか、またはアルデヒド、ケトもしくはエステル官能性である場合にはいつでも、m の範囲は 1 ~ 100 に拡張される)、
 R 6 は、H、アルキル基、または

30

40

【化 1 0】



であり、

R 7 は、アルキル基である)

である方法。

【請求項 1 7】

Y - は、CH₂ = CH - である、請求項 1 6 に記載の方法。

10

【請求項 1 8】

Y - は、CH₃ - である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 9】

U は、塩素、臭素、NO₂、NH₂、またはアミン基を含有する、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記 U の多分散性は、1 . 4 未満である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記 U の多分散性は、1 . 2 5 未満である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 2】

使用される U の少なくとも一部は、DMC 触媒を用いて生産された、請求項 1 6 に記載の方法。

20

【請求項 2 3】

請求項 2 2 に記載の方法により生産されるシリコンベースのポリエーテル。

【請求項 2 4】

系の表面張力を減少させる方法であって、該系、または該系を生産するのに使用される構成成分 (単数または複数) に、請求項 1 0 に記載のシリコンポリエーテルを添加することを含む方法。

【請求項 2 5】

請求項 1 0 に記載のシリコンポリエーテルを含む、毛、皮膚、腋の下のための処理。

30

【請求項 2 6】

請求項 1 0 に記載のシリコンポリエーテルを含むポリウレタンフォーム。

【請求項 2 7】

請求項 1 0 に記載のシリコンポリエーテルを含む、界面活性剤、または塗料、インク、もしくはコーティング配合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、現在係属中の 2 0 0 1 年 1 月 8 日に出願された米国特許出願第 0 9 / 7 5 6 , 4 4 0 号の一部継続出願である。

40

本発明は、特定の新規シリコンポリエーテル、ならびにそれらの製造方法およびそれらに関する使用方法に関する。より詳細には、本発明は、特定の非異性化性 (non-isomerizing) アルケニルまたはアルキニルアルコールで始まる新規ポリエーテルに基づいたシリコンポリエーテル、ヒドロシリル化 (hydrosilation) によるこれらのシリコンポリエーテルの製造方法、ならびにパーソナルケア製品および他の製品におけるそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

シリコンポリエーテルは、多くの用途で、特に界面活性剤として、またパーソナルケア製品、ポリウレタン、ならびに塗料、インクおよびコーティング配合物の調製において使

50

用される。シリコーンポリエーテルは、SiH官能性を有するシリコーンで、脂肪族不飽和アルコールで始まるポリエーテルをヒドロシリル化することにより生産され得る。使用されるポリエーテルは、様々な触媒の影響下で、各種イニシエータおよびエポキシドから生産され得る。利用される正確な出発原料および経路の選択は、最終的なポリマーの特性を決定するのに重要であり、小さな変化でさえも、時には非常に劇的な差異をもたらす。ポリエーテルに関して選択される合成が、最も重要な選択であり得る。

【0003】

米国特許第3,957,843号、および同第4,059,605号でBennettは、アルケニルアルコールで始まるポリエーテルを用いて製造されたシリコーンベースのポリエーテルについて記載している。上記ポリエーテルは、KOH触媒を用いて形成された。日本 10
国出願第JP8-208426号は、同様の開示を行っているようである。これらのようなポリマー、特に第三アルコールから調製されるポリマーは、高多分散性を示すことが知られており、少なくともエチレンオキシドに基づいたポリエーテルを有するポリマーは、液体に相反してワックスである傾向にある。

【0004】

アルキニルアルコールで始まるポリエーテルは、生成物の分解が見られる傾向にあり、また三重結合の転位の問題が存在するため、塩基性触媒を用いて製造することが困難、そうでなければ不可能である。ルイス酸の使用によりこれらの問題はある程度は解決されるが、除去するのが困難な大量の副生成物の形成、およびポリエーテルの環化をもたらす。この状況でのルイス酸触媒の使用を示す当該技術分野での例は、米国特許第3,644,5 20
35号(Batty等)である一方で、米国特許第5,066,756号(Raleigh等)は、酸触媒および塩基触媒の使用について言及している。

【0005】

従来、塩基性触媒またはルイス酸触媒に代わって金属シアン化物型触媒を使用することにより状況は改善され得る。シアン化物および酸触媒の使用は、ある特定の状況に関して、米国特許第5,391,679号においてBurkhart等によって記載されており、シリコーンがまずアルコールに結合され、イニシエータを形成した。同様のイニシエータが、金属シアン化物触媒、ならびにフッ素化ポリエーテルとともに、欧州特許第0485637号においてWatabe等によって記載されている。米国特許第5,877,268号、および同 30
第5,856,369号でJorgenson等は、主としてアリルおよびメタリルアルコールで始まるポリエーテルに焦点を当てた金属シアン化物触媒の使用について記載しているが、金属シアン化物触媒の使用は、場合によっては非難される。

【0006】

米国特許第4,877,906号でHarper等は、ポリエーテル形成後に、ポリエーテルから金属シアン化物触媒を除去する方法について記載している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

新規シリコーンベースのポリエーテル、おそらく特に多官能性および/または低多分散性を有するものが必要とされる。本発明は、とりわけ、この必要性に関する。 40

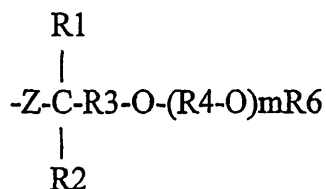
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の目的は、新規シリコーンベースのポリエーテルを提供することである。したがって、本発明は、一価基Rを含むシリコーンベースのポリエーテルであって、Rは、下記一般式：

【0009】

【化1】



【 0 0 1 0 】

(式中、

Z は、Si に結合され、- Z - は、- CH₂CH₂ -、または - CH = CH - であり、
 - Z - が - CH₂CH₂ - である場合にはいつでも、R₁ および R₂ は、独立して、アル
 キル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1 つまたはそれ以上の
 ハロゲン、NO₂、NH₂ もしくはアミン基で置換またはさらに置換された上記後半の 4
 つの基のうちの 1 つであるか、あるいは

- Z - が - CH = CH - である場合にはいつでも、R₁ および R₂ は、独立して、H、ハ
 ロゲン、NO₂、NH₂、アミン基、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェ
 ニル置換アルキル、1 つまたはそれ以上のハロゲン、NO₂、NH₂ もしくはアミン基で
 置換またはさらに置換された上記後半の 4 つの基のうちの 1 つであり、また

- Z - の選択に関わらず、R₁ および R₂ は、独立して、アルデヒド、ケトまたはエステル
 官能性であってもよく、

R₃ は、1 つまたはそれ以上のハロゲン、NO₂、NH₂ またはアミン基で置換されても
 よい二価炭化水素基であるか、あるいは

R₃ は、非存在であり、

R₄ は、- CH(R₅) - CH₂ -、- CH₂ - CH(R₅) -、またはこれらの組合せ
 であり、

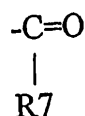
R₅ は、H、メチル、エチル、フェニルであるか、あるいは任意の比率または順序で同じ
 分子内でこれらの間を変化してもよく(但し、- Z - が - CH₂CH₂ - であり、R₁ お
 よび R₂ が、ハロゲンおよび窒素を含まず、R₅ 基がすべて、H およびメチルの単に幾つ
 かの組合せである場合、- CH₂CH₂ - 基が、1 分子当たり総 R₄ 基の平均少なくとも
 60 重量%を構成しなくてはならない)、

m は、3 ~ 100 であり(但し、- Z - が - CH₂CH₂ - であり、R の当量多分散性が
 1.4 未満であるか、あるいは R がハロゲン、NO₂、NH₂、アミン基を含有するか、
 またはアルデヒド、ケトもしくはエステル官能性である場合にはいつでも、m の範囲は 1
 ~ 100 に拡張される)、

R₆ は、H、アルキル基、または

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



40

【 0 0 1 2 】

であり、

R₇ は、アルキル基である)

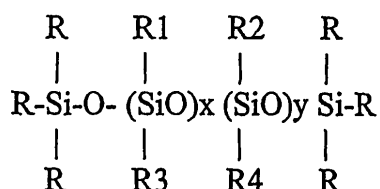
を有するシリコーンベースのポリエーテルに関する。

【 0 0 1 3 】

より具体的には、本発明は、下記一般式：

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



【 0 0 1 5 】

(式中、

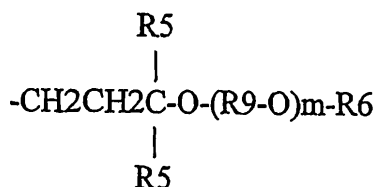
R、R 1、R 2、および R 3 は、独立して、3 0 個以下の炭素を有するアルキル基、またはフェニルであり、

10

R 4 は、

【 0 0 1 6 】

【 化 4 】



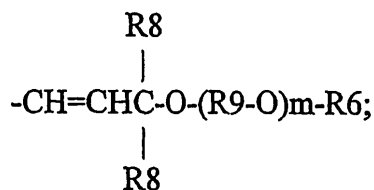
【 0 0 1 7 】

20

または

【 0 0 1 8 】

【 化 5 】



【 0 0 1 9 】

30

であり、

x は、0 ~ 5 0 0 であり、

y は、1 ~ 1 0 0 であり、

m は、3 ~ 1 0 0 であり、

R 5 は、アルキル基であり、

R 6 は、H、アルキル基、または C (O) R 7 であり、

R 7 は、アルキル基であり、

R 8 は、H、またはアルキル基であり、

R 9 は、CH (R 1 0) CH 2、CH 2 CH (R 1 0)、またはこれらの組合せであり、

40

R 1 0 は、H、メチル、エチル、またはフェニルであり、

R 4 の当量多分散性は、1 . 4 未満である)

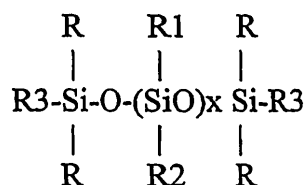
を有するポリマーに関する。

【 0 0 2 0 】

同様に、本発明は、下記一般式：

【 0 0 2 1 】

【 化 6 】



【 0 0 2 2 】

(式中、

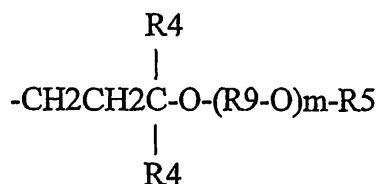
R、R 1、および R 2 は、独立して、30 個以下の炭素を有するアルキル基、またはフェニルであり、

10

R 3 は、

【 0 0 2 3 】

【 化 7 】



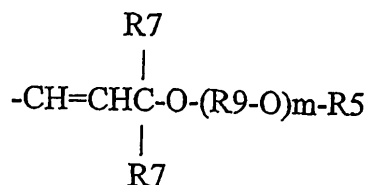
【 0 0 2 4 】

20

または

【 0 0 2 5 】

【 化 8 】



【 0 0 2 6 】

30

であり、

x は、0 ~ 500 であり、

m は、3 ~ 100 であり、

R 4 は、アルキル基であり、

R 5 は、H、アルキル基、または C (O) R 6 であり、

R 6 は、アルキル基であり、

R 7 は、H、またはアルキル基であり、

R 9 は、CH (R 1 0) CH 2、CH 2 CH (R 1 0)、またはこれらの組合せであり、

R 1 0 は、H、メチル、エチル、またはフェニルであり、

R 3 の当量多分散性は、1 . 4 未満である)

40

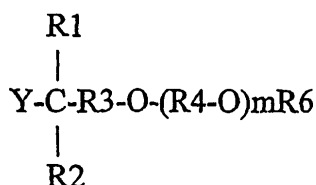
を有するポリマーに関する。

【 0 0 2 7 】

本発明のさらなる目的は、これらのシリコーンベースのポリエーテルの製造方法を提供することである。したがって、本発明は、シリコーンベースのポリエーテルの製造方法であって、Si H 基を含むシリコーンで U をヒドロシリル化することを含む方法であり、U は、

【 0 0 2 8 】

【 化 9 】



【 0 0 2 9 】

(式中、

Y - は、 $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ 、または $\text{CH} - \text{C} -$ であり、

Y - が $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ である場合にはいつでも、R 1 および R 2 は、独立して、アルキル 10
、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1つまたはそれ以上のハロゲン、 NO_2 、 NH_2 もしくはアミン基で置換またはさらに置換された上記後半の4つの基のうちの1つであるか、あるいは

Y - が $\text{CH} - \text{C} -$ である場合にはいつでも、R 1 および R 2 は、独立して、H、ハロゲン、 NO_2 、 NH_2 、アミン基、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1つまたはそれ以上のハロゲン、 NO_2 、 NH_2 もしくはアミン基で置換またはさらに置換された上記後半の4つの基のうちの1つであり、また

Y - の選択に関わらず、R 1 および R 2 は、独立して、アルデヒド、ケトまたはエステル官能性であってもよく、

R 3 は、1つまたはそれ以上のハロゲン、 NO_2 、 NH_2 またはアミン基で置換されても 20
よい二価炭化水素基であるか、あるいは

R 3 は、非存在であり、

R 4 は、 $-\text{CH}(\text{R}5)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}5)-$ 、またはこれらの組合せであり、

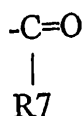
R 5 は、H、メチル、エチル、フェニルであるか、あるいは任意の比率または順序で同じ分子内でこれらの間を変化してもよく(但し、Y - が $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ であり、R 1 および R 2 が、ハロゲンおよび窒素を含まず、R 5 基がすべて、H およびメチルの単に幾つかの組合せである場合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基が、1分子当たり総 R 4 基の平均少なくとも 60 重量%を構成しなくてはならない)、

m は、3 ~ 100 であり(但し、Y - が $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ であり、U の当量多分散性が 1 . 30
4 未満であるか、あるいは U がハロゲン、 NO_2 、 NH_2 、アミン基を含有するか、またはアルデヒド、ケトもしくはエステル官能性である場合にはいつでも、m の範囲は 1 ~ 100 に拡張される)、

R 6 は、H、アルキル基、または

【 0 0 3 0 】

【 化 1 0 】



40

【 0 0 3 1 】

であり、

R 7 は、アルキル基である)

である方法に関する。

【 0 0 3 2 】

本発明の別の目的は、対象シリコーンベースのポリエーテルに関する使用を提供することである。したがって、本発明はさらに、表面張力を減少する方法に関連する。本発明はまた、界面活性剤、ならびに塗料、インクおよびコーティング配合物、毛、皮膚および腋の下を処理するためのパーソナルケア製品、ならびに対象シリコーンベースのポリエーテルを含有するポリウレタンフォームに関する。

50

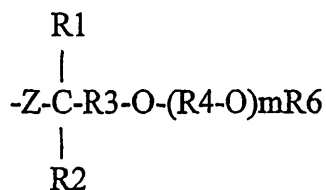
【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

本発明による組成物は、一価基 R を含むシリコンベースのポリエーテルであって、R は、下記一般式：

【0034】

【化11】



10

【0035】

(式中、

Z は、Si に結合され、-Z- は、-CH₂CH₂-、または -CH=CH- であり、
-Z- が -CH₂CH₂- である場合にはいつでも、R₁ および R₂ は、独立して、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1つまたはそれ以上のハロゲン、NO₂、NH₂ もしくはアミン基で置換またはさらに置換された上記後半の4つの基のうちの1つであるか、あるいは

-Z- が -CH=CH- である場合にはいつでも、R₁ および R₂ は、独立して、H、ハロゲン、NO₂、NH₂、アミン基、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1つまたはそれ以上のハロゲン、NO₂、NH₂ もしくはアミン基で置換またはさらに置換された上記後半の4つの基のうちの1つであり、また

-Z- の選択に関わらず、R₁ および R₂ は、独立して、アルデヒド、ケトまたはエステル官能性であってもよく、

R₃ は、1つまたはそれ以上のハロゲン、NO₂、NH₂ またはアミン基で置換されてもよい二価炭化水素基（例えば、アルキル、アルケニル、アルキニルベースの脂肪族（線状または環状）、芳香族あるいはそれらの組合せ）であるか、あるいは

R₃ は、非存在であり、

R₄ は、-CH(R₅)-CH₂-、-CH₂-CH(R₅)-、またはこれらの組合せであり、

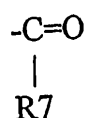
R₅ は、H、メチル、エチル、フェニルであるか、あるいは任意の比率または順序で同じ分子内でこれらの間を変化してもよく（但し、-Z- が -CH₂CH₂- であり、R₁ および R₂ が、ハロゲンおよび窒素を含まず、R₅ 基がすべて、H およびメチルの単に幾つかの組合せである場合、-CH₂CH₂- 基が、1分子当たり総 R₄ 基の平均少なくとも60重量%を構成しなくてはならない）、

m は、3～100であり（但し、-Z- が -CH₂CH₂- であり、R の当量多分散性が1.4未満であるか、あるいは R がハロゲン、NO₂、NH₂、アミン基を含有するか、またはアルデヒド、ケトもしくはエステル官能性である場合には、m の範囲は1～100に拡張される）、

R₆ は、H、アルキル基、または

【0036】

【化12】



【0037】

であり、

R₇ は、アルキル基である）

40

50

を有するシリコンベースのポリエーテルを包含する。

【0038】

本明細書および併記の特許請求の範囲では、別記しない限り、任意の化学構造の描写において、特定の立体特異性は意図されない。

【0039】

本明細書および併記の特許請求の範囲では、「R3は、非存在である」としての「非存在」は、言及される基が存在しないことを意味すると解釈されるべきである。例えば、 $\text{CH}_2 - \text{R}_3 - \text{O} -$ においてR3が非存在である場合には、この構造は、 $-\text{CH}_2 - \text{O} -$ である。

【0040】

本明細書および併記の特許請求の範囲で化学構造について記載するのに使用される場合、「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、およびこのシリーズの他のものからなる群の成員を意味するものと解釈されるべきであり、塩素および臭素が好ましい。同様に、この同じ状況での「アミン基」は、 $-\text{NHCH}_3$ または $-\text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_3$ のような少なくとも1つの有機炭素に結合された窒素を含有する一価基を意味するものと解釈されるべきである。

【0041】

本発明によるハロゲンおよびNO₂含有ポリマーは、それら自体にとって、あるいはそれらがそれぞれアンモニアによる単なる交換または還元のような方法でNH₂含有ポリマーに変換され得ることから望ましい場合がある。アルデヒド、ケト、およびエステル官能性と一緒のこれらの官能基は、本発明のより簡素なポリマーの特性を高めることができるか、または様々な目的で反応性部位を提供することができる。多官能性ポリマーでさえも可能であり、多くの用途で望ましい場合が多い。

【0042】

パーソナルケアのような用途では、部分的固化でさえも目障りな状態の製品をもたらす得るため、シリコンベースのポリエーテルは、「室温」(25℃、および760 mmHg圧)で完全に液体であるのが望ましい場合が多い。この理由および他の理由で、特にポリマーのポリエーテル部分が、エチレンオキシドに非常に由来している場合、低分子量ポリマーが好ましい。たいいていの場合で、このことは、ポリマー全体に関する重量平均分子量が10,000未満であると、またポリエーテル/イニシエータ部分に関する当量重量平均分子量が700未満であると言い換えられる。この状況で当量とは、対象ポリマー側鎖(ポリエーテル/イニシエータ)が別個の分子であるかのように、この重量が、対象ポリマー側鎖に基づいていることを意味する。

【0043】

同様の品質管理の理由で、本発明のポリマー全体の多分散性があまり高くないことが望ましい。事実上、これは、ポリエーテル/イニシエータ鎖により通常決定される。これらの鎖の当量多分散性(これらの鎖が別個の分子であるかのように決定される)は通常、通常1.6未満、好ましくは1.4未満、より好ましくは1.25未満または1.1未満、最も好ましくは1.05未満、あるいはそれ以下(1.0まで下がる)であるべきである。これらの数字範囲は、同様にシリコンベースのポリエーテル全体の多分散性にも当てはまる。

【0044】

大いに興味を持たれる本発明による組成物の幾つかの実施形態は、下記一般式：

【0045】

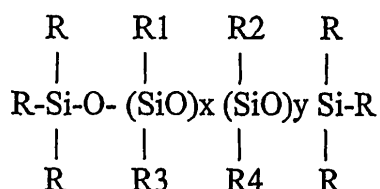
【化13】

10

20

30

40



【 0 0 4 6 】

(式中、

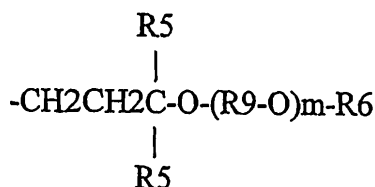
R、R 1、R 2、および R 3 は、独立して、3 0 個以下の炭素を有するアルキル基、またはフェニル、好ましくはメチルであり、

10

R 4 は、

【 0 0 4 7 】

【 化 1 4 】



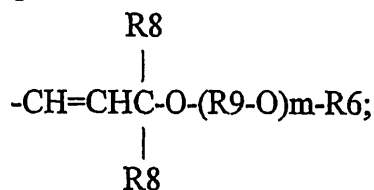
【 0 0 4 8 】

20

または

【 0 0 4 9 】

【 化 1 5 】



【 0 0 5 0 】

30

であり、

x は、0 ~ 5 0 0 であり、

y は、1 ~ 1 0 0 であり、

m は、3 ~ 1 0 0 であり、

R 5 は、アルキル基、好ましくはメチルであり、

R 6 は、H、アルキル基、または C (O) R 7 であり、

R 7 は、アルキル基であり、

R 8 は、H、またはアルキル基、好ましくはメチルであり、

R 9 は、CH (R 1 0) CH 2、CH 2 CH (R 1 0)、またはこれらの組合せであり、

40

R 1 0 は、H、メチル、エチル、またはフェニル、好ましくは H であり、

R 4 の当量多分散性は、1 . 4 未満である)

を有するポリマーを包含する。

【 0 0 5 1 】

この実施形態では、x および y で示される構造単位は、示され得るように、必ずしもブロックとして存在するものと意図されない。すなわち、これらの単位は、平均して x および y がそれぞれ存在する限りは、鎖中 (末端を除く) において、任意の順序で存在し得る。

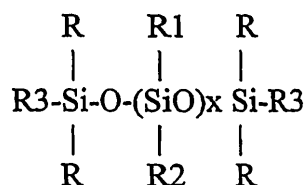
【 0 0 5 2 】

大いに興味を持たれる本発明による組成物の他の実施形態は、下記一般式：

【 0 0 5 3 】

【 化 1 6 】

50



【 0 0 5 4 】

(式中、

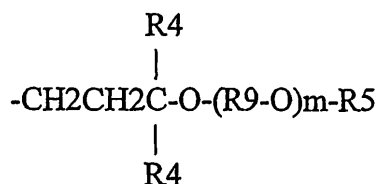
R、R 1、および R 2 は、独立して、3 0 個以下の炭素を有するアルキル基、またはフェニル、好ましくはメチルであり、

10

R 3 は、

【 0 0 5 5 】

【 化 1 7 】



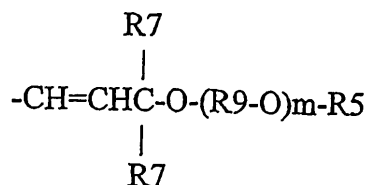
【 0 0 5 6 】

20

または

【 0 0 5 7 】

【 化 1 8 】



【 0 0 5 8 】

30

であり、

x は、0 ~ 5 0 0 であり、

m は、3 ~ 1 0 0 であり、

R 4 は、アルキル基、好ましくはメチルであり、

R 5 は、H、アルキル基、または C (O) R 6 であり、

R 6 は、アルキル基であり、

R 7 は、H、またはアルキル基、好ましくはメチルであり、

R 9 は、CH (R 1 0) CH 2、CH 2 CH (R 1 0)、またはこれらの組合せであり、

R 1 0 は、H、メチル、エチル、またはフェニル、好ましくはHであり、

R 3 の当量多分散性は、1 . 4 未満である)

40

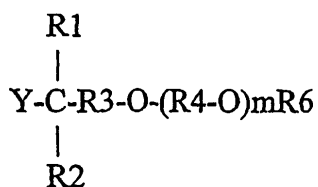
を有するポリマーを包含する。

【 0 0 5 9 】

本発明による方法は、シリコーンベースのポリエーテルの製造方法であって、Si H 基を含むシリコーンでUをヒドロシリル化することを含む方法であり、Uは、

【 0 0 6 0 】

【 化 1 9 】



【 0 0 6 1 】

(式中、

Y - は、 $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ 、または $\text{CH} - \text{C} -$ であり、

Y - が $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ である場合にはいつでも、R 1 および R 2 は、独立して、アルキル 10
、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1つまたはそれ以上のハロゲン、 NO_2 、 NH_2 もしくはアミン基で置換またはさらに置換された上記後半の4つの基のうちの1つであるか、あるいは

Y - が $-\text{CH} - \text{C} -$ である場合にはいつでも、R 1 および R 2 は、独立して、H、ハロゲン、 NO_2 、 NH_2 、アミン基、アルキル、フェニル、アルキル置換フェニル、フェニル置換アルキル、1つまたはそれ以上のハロゲン、 NO_2 、 NH_2 もしくはアミン基で置換またはさらに置換された上記後半の4つの基のうちの1つであり、また

Y - の選択に関わらず、R 1 および R 2 は、独立して、アルデヒド、ケトまたはエステル官能性であってもよく、

R 3 は、1つまたはそれ以上のハロゲン、 NO_2 、 NH_2 またはアミン基で置換されても 20
よい二価炭化水素基（これは、特に、上述の対応する本発明による組成物について定義されるような基であり得る）であるか、あるいは

R 3 は、非存在であり、

R 4 は、 $-\text{CH}(\text{R}5) - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}5) -$ 、またはこれらの組合せであり、

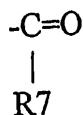
R 5 は、H、メチル、エチル、フェニルであるか、あるいは任意の比率または順序で同じ分子内でこれらの間を変化してもよく（但し、Y - が $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ であり、R 1 および R 2 が、ハロゲンおよび窒素を含まず、R 5 基がすべて、H およびメチルの単に幾つかの組合せである場合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 基が、1分子当たり総 R 4 基の平均少なくとも 60 重量%を構成しなくてはならない）、 30

m は、3 ~ 100 であり（但し、Y - が $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ であり、U の当量多分散性が 1 . 4 未満であるか、あるいは U がハロゲン、 NO_2 、 NH_2 、アミン基を含有するか、またはアルデヒド、ケトもしくはエステル官能性である場合にはいつでも、m の範囲は 1 ~ 100 に拡張される）、

R 6 は、H、アルキル基、または

【 0 0 6 2 】

【 化 2 0 】



40

【 0 0 6 3 】

であり、

R 7 は、アルキル基である）

である方法を包含する。

【 0 0 6 4 】

ヒドロシリル化反応は、当該技術分野で既知である。ヒドロシリル化反応は、同様に当該技術分野で既知の白金に基づいた触媒のような触媒の存在下で通常実施される。その幾つかの例を以下に記載する。

【 0 0 6 5 】

50

本発明によるポリマー全体におけるポリエーテル／イニシエータ側鎖の当量多分散性に関して説明したように、その（考え得る）前駆体（上記で「U」と称する）は対応して、通常1.6未満、好ましくは1.4未満、より好ましくは1.25未満または1.1未満、最も好ましくは1.05未満、あるいはそれ以下（1.0まで下がる）であるべきである。この多分散性は、ヒドロシリル化反応混合物にUと一緒に添加される不純物を包含することが理解されるべきであるが、これらの範囲は、U単独に当てはまり得る。

【0066】

Uは、ヒドロシリル化にとって高純度であることが好ましい。Uは、ヒドロシリル化反応混合物に添加されるUを含有する物質の、85重量%を超えるべきであり、好ましくはUは、92重量%を超えるべきであり、最も好ましくはUは、96重量%を超えるべきである。

10

【0067】

なお、本発明によるポリマーを製造する際に使用されるポリエーテル用のイニシエータは、少なくとも大部分に関して、異性化しない（少なくとも通常は異性化しない）不飽和基を含有するアルコールである。このことは、プロピオンアルデヒドのような悪臭生成物を当該アルコールから形成する可能性が低いため、低臭ポリマーをもたらす。多くの場合で、特に低多分散性でポリエーテルを使用する場合に、このヒドロシリル化において、ポリエーテル：シリコンについて1：1の化学量論比を使用することもまた非常に効率的である。

【0068】

これらの要素は、パーソナルケアのような多くの用途で非常に重要な高純度シリコンベースのポリエーテルの生産（さらなるまたはよりさらなる精製を直接的に行わなくても）を促進する。特に主としてエチレンオキシドから形成される長鎖を有するポリエーテルが関与する場合には、特に重要な明澄性がかなり高い生成物を獲得することが可能である。ここで、特に高多分散性では、高分子量分子が固化し、明澄性を損ない得る。

20

【0069】

本発明のシリコンベースのポリエーテルのポリエーテル前駆体は、新規であると考えられ、それらの合成方法（使用される触媒を含む）も同様に新規であり得る。両方とも、Dow Chemical Companyに譲渡されたか、あるいは譲渡されるべき同時係属中の出願において（および本出願と共通の数名の発明者を有する少なくとも幾つかの場合において）、少なくとも部分的に記載されており、これらおよびそれらに由来するものは、可能な程度に、かつそれらが本明細書中の開示と相反しないように、参照により本明細書に援用され、それらは、本開示を可能にし、本特許請求の範囲が可能となるのに必要であると言ってもよい。これらの出願は、以下の通りである：

30

【0070】

2000年7月7日に出願され、2001年1月9日以降に公開される予定のPCT/U S 00/18619、「金属シアン化物触媒を用いて形成されるポリ（エチレンオキシド）を分別する方法(Method for Fractionating Poly(ethylene oxide) Formed Using Metallic Cyanide Catalyst)」；

【0071】

2000年7月7日に出願され、2001年1月9日以降に公開される予定のPCT/U S 00/18620、「金属シアン化物触媒、および不飽和イニシエータ化合物を用いたアルキレンオキシドの重合(Polymerization of Alkylene Oxides Using Metal Cyanide Catalysts and Unsaturated Initiator Compounds)」；

40

【0072】

2000年7月7日に出願され、2001年1月9日以降に公開される予定のPCT/U S 00/18621、「官能基化されたイニシエータへのアルキレンオキシドの重合(Polymerization of Alkylene Oxides Onto Functionalized Initiators)」；

【0073】

2000年7月7日に出願され、2001年1月9日以降に公開される予定のPCT/U

50

S 0 0 / 1 8 6 6 4、「金属シアン化物触媒を用いたエチレンオキシドの重合(Polymerization of Ethylene Oxide Using Metal Cyanide Catalysts)」；

【 0 0 7 4 】

金属シアン化物触媒は、上述したように、本発明のシリコーンポリエーテルを生産するのに使用されるポリエーテルを製造するのに適している。これは、ポリエーテル中に塩基感受性基を有することが望ましい場合に特に当てはまり得る。これらの触媒の形態の1つ(本明細書および併記の特許請求の範囲では「DMC触媒」と称される)は、以下の：



(式中、

Mは、 $M^1(CN)_r(X)_t$ 基と不溶性沈殿物を形成し、少なくとも1つの水または有機溶媒可溶性塩を有する金属イオンであり、

M^1 および M^2 は、同じであってもよく、あるいは異なってもよい遷移金属イオンであり、Xはそれぞれ独立して、 M^1 または M^2 イオンと配位するシアン化物以外の基を表し、

Lは、有機錯化剤を表し、

$M^3_x A_y$ は、金属イオン M^3 および陰イオンAの水または有機溶媒可溶性塩を表し(ここで、 M^3 は、Mと同じであるか、あるいは異なる)、

bおよびcは、dと合わせて静電的に中性の錯体を示す正の数であり、

dは、0、または正の数であり、

xおよびyは、静電的に中性の塩を示す数であり、

rは、4～6であり、tは、0～2であり、 $r+t=6$ であることが好ましく、

zは、0、または正の数であり、nは、正の数であり、それぞれ錯化剤Lの相対量および金属塩 $M^3_x A_y$ の相対量を示す)

である。

【 0 0 7 5 】

所定の幾つか特定のDMC触媒としては、

ヘキサシアノコバルト酸亜鉛・ $zL \cdot nZnCl_2$ 、

ヘキサシアノコバルト酸亜鉛・ $zL \cdot nLaCl_3$ 、

ヘキサシアノコバルト酸亜鉛・ $zL \cdot nCrCl_3$ 、

ヘキサシアノコバルト酸マグネシウム・ $zL \cdot nZnCl_2$ 、

ヘキサシアノコバルト酸マグネシウム・ $zL \cdot nLaCl_3$ 、および

ヘキサシアノコバルト酸マグネシウム・ $zL \cdot nCrCl_3$

(式中、Lは、t-ブタノール、ポリエーテルポリオール、1,2-ジメトキシエタン、またはそれらの組合せである)

が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

これらの触媒を調製する一般法は、上述のPCT出願で与えられる特異性により、当該技術分野で既知である。

【 0 0 7 7 】

これらの触媒は、n-ヘキサンのような無極性溶媒に不溶性であり得る一方で、ポリエーテルは可溶性であり得る。したがって、このことは、ポリエーテル生成物から触媒を除去するのに有用であり得る。触媒除去に関する他の方法は、これまでに記載または記述されている。

【 0 0 7 8 】

本発明による別の方法は、系、または系を生産するのに使用される構成成分(複数または単数)に、本発明のシリコーンベースのポリエーテルを添加することを含む、系の表面張力を減少させる方法である。

【 0 0 7 9 】

本発明による他の組成物としては、本発明のシリコーンベースのポリエーテルを含有する製品であるものも挙げられる。これらの製品の例として、界面活性剤(シリコーンベースのポリエーテルのみで作製され得る)、パーソナルケア製品(例えば、毛、皮膚または腋

10

20

30

40

50

の下用の処理)、これらのシリコーンポリエーテルを含有する塗料、インクまたはコーティング組成物、ならびに安定化剤としての、または別の方法でのかかるポリエーテルを含有するポリウレタンフォームが挙げられる。

【0080】

以下の実施例で与えられる多分散性、および他の箇所で言及される多分散性は、以下の手順を用いたゲル浸透クロマトグラフィ(「GPC」)により決定された(一方で、当量は、相当するポリエーテル等に基づいて見出され得る)ことに留意されたい。

【0081】

多分散性は、示差屈折計を用いてGPCを使用して決定した。試料は、テトラヒドロフランにそれらを溶解することで調製し、以下の条件下で分析した：

10

カラム：PL-ゲル Mixed E

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1 ml / 分

温度：40

濃度：0.25%

注入量：150 μ l

較正：Polymer Laboratories製のポリエチレングリコール較正用物質(Calibrant)。

【0082】

本開示および併記の特許請求の範囲では、化学式中の「Me」は、別記しない限り、「メチル」、すなわち「-CH₃」を意味することに留意されたい。

20

【実施例】

【0083】

実施例の表題は、いかなる場合においても限定するものと解釈されるべきではなく、単なる説明として解釈されるべきである。

【0084】

実施例1 アルキニルアルコールで始まるポリエーテル

ヘキサシアノコバルト酸亜鉛/t-ブタノール/450 MWポリ(プロピレンオキシド)トリオール触媒錯体(3.40 g)、および2-メチル-3-ブチン-2-オール216.40 gを、2ガロン(7.57リットル)の反応器に、触媒錯体すべてを反応器に移すように注意して入れる。反応器を密封し、窒素で数回脱気/パージして、イニシエータの損失を防ぐために常に圧力を大気圧以上に維持する。混合物を攪拌し、90 に加熱する。エチレンオキシドの一部(100 g)を添加する。1時間後に、エチレンオキシドの供給を開始し、2.5時間供給する。総計845 gのエチレンオキシドが添加される。収量は、淡黄液体1000 gであり、一晩放置すると不透明(白色)になったが、依然として液体のままであった。GPC(ゲル浸透クロマトグラフィ)分析により、数平均分子量「M_n」445、および多分散性1.25を有することがわかる。C¹³NMR分析により、幾らか出発原料が生成物中に残存していることがわかった。

30

【0085】

実施例2 アルキニルアルコールで始まるポリエーテル

(a)ヘキサシアノコバルト酸亜鉛/t-ブタノール/450 MWポリ(プロピレンオキシド)トリオール触媒錯体(6.0 g)、および2-メチル-3-ブチン-2-オール271.87 gを、2ガロン(7.57リットル)の反応器に、触媒錯体すべてを反応器に移すように注意して入れる。反応器を密封し、窒素で数回脱気/パージして、イニシエータの損失を防ぐために常に圧力を大気圧以上に維持する。混合物を攪拌し、90 に加熱する。エチレンオキシドの一部(135 g)を添加する。30分後に、エチレンオキシドをさらに50 g添加する。もう90分後に、エチレンオキシドをさらに50 g添加する。その約2時間後に、エチレンオキシドの反応器への供給を始め、1 g / 分で開始し、4 g / 分にまで徐々に増大し、次に3.5 g / 分に減少させて、そして総計1105 gのエチレンオキシドが添加された。収量は、非常に淡い着色液体1260 gであり、一晩放置すると不透明(白色)になったが、依然として液体のままであった。GPC(ゲル浸透クロ

40

50

マトグラフィ) 分析により、数平均分子量「 M_n 」380を有することがわかり、 M_n 360の主な分画(多分散性1.31)および M_n 1560の小分画(多分散性1.03)を有する。粗製ポリエーテルに関する全体の多分散性は、1.37である。 $C^{13}NMR$ 分析により、幾らか出発原料が生成物中に残存していることがわかった。

【0086】

(b) ヘキサシアノコバルト酸亜鉛/t-ブタノール/450 MWポリ(プロピレンオキシド)トリオール触媒錯体(0.53g)、および2-メチル-3-ブテン-2-オール235.05gを均質化し、2ガロン(7.57リットル)の反応器に、窒素化で、触媒錯体すべてを反応器に移すように注意して入れる。反応器を密封し、窒素で数回脱気/パージして、イニシエータの損失を防ぐために常に圧力を大気圧以上に維持する。混合物を攪拌し、90に加熱する。エチレンオキシドの一部(約50~150g)を添加する。重合の開始を示す反応器中の圧力の低下時に、エチレンオキシドの供給を開始する。供給速度は、一定の反応器圧が得られるまでは様々である。総計2165gのエチレンオキシドが添加される。反応が進行するにつれ、激しい発熱が発生する。生成物は、GPCにより M_n 940、および多分散性およそ1.1を有する。

10

【0087】

実施例3 ハロゲン化イニシエーター有するポリエーテル

イニシエータとして、1-クロロ-2-メチル-3-ブチン-2-オールを用いて、実施例1に記載するのと同じ一般法を使用して、ポリエーテルを調製し得る(NO_2 および NH_2 含有ポリエーテルまたはケト官能基化ポリエーテルのような相当する置換あるいは官能基化ポリエーテルを、相当するイニシエータおよび類似の手順から同様に作製することができる)。

20

【0088】

実施例4 シリコンベースのポリエーテル

一般構造 $Me_3Si(OSiMe_2)_{8.7}(OSiMeH)_{3.7}OSiMe_3$ を有する水素化ポリシロキサン47.7gを、一般構造 $H_2C=CHC(Me)_2(OC_2H_4)_9.75OH$ を有するポリエチレンオキシド(GPCで決定される場合に多分散性約1.2を有する)104.6g、イソプロピルアルコール15g、および酢酸カリウム0.05gと合わせた。この混合物を89に加熱し、白金8.9ppmを与えるのに十分なクロロ白金酸を添加した。その後、混合物を89~103に、6時間加熱し、その間に系は透明になった。FTIR(フーリエ変換赤外分光法)による分析により、 SiH すべてが反応したことが示された。生成物を、150で、10mmHgの減圧で抜き取り、透明コポリマー147.1gが得られた。屈折率は、1.4519であった。

30

【0089】

実施例5 シリコンベースのポリエーテル

$(Me_3SiO)_2SiMeH$ 29.9gを、一般構造 $HC(CMe)_2(OC_2H_4)_6.60OH$ を有するポリエチレンオキシド(GPCで決定される場合に多分散性約1.2を有する)50.0g、イソプロピルアルコール15g、および酢酸カリウム0.05gと合わせた。この混合物を90に加熱し、4重量%のクロロ白金酸2滴を用いて触媒させた。これらの条件を約9時間維持し、その間に SiH レベルは約12ppmにまで下がった。生成物を、圧力5mmHgで105の条件で留去し(devolatilize)、コポリマー74.1gが得られた。屈折率は、1.4480であった。ギブスのプロットの作成により、CMC(臨界ミセル濃度)4.64E-03重量%、およびCMCでの表面張力21.58dynes/cmが示された。

40

【0090】

実施例6 シリコンベースのポリエーテル

一般構造 $HMe_2Si(OSiMe_2)_{13}OSiMe_2H$ を有する水素化ポリシロキサン85gを、一般構造 $HC(CMe)_2(OC_2H_4)_6.60OH$ を有するポリエチレンオキシド(GPCで決定される場合に多分散性約1.2を有する)50g、酢酸ナトリウム0.05g、およびイソプロピルアルコール34gと合わせた。この混合物を、12p

50

ppmの白金金属レベルを与えるのに十分なイソプロピルアルコール中のクロロ白金酸とともに、83 に加熱した。5時間後、にSiHレベルは約7ppmにまで下がり、その後生成物を、105 および圧力5mmHgの条件で留去し、コポリマー132gが得られた。屈折率は、1.4318であった。

【0091】

実施例7 シリコンベースのポリエーテル

(Me₃SiO)₂SiMeH₂3.3gを、一般構造H₂C=CHC(Me)₂(OCH₂CH₂)_{10.1}OHを有するポリエチレンオキシド(GPCで決定される場合に多分散性約1.2を有する)50.0g、酢酸カリウム0.05g、およびトルエン20gと合わせた。この混合物を85 に加熱し、16ppmの白金レベルを与えるのに十分な4重量%のクロロ白金酸を用いて触媒させた。85 ~ 105 の温度を4時間維持した。コポリマーを、100 で、圧力5mmHgで留去し、生成物70.1gが得られた。屈折率は、1.4474であった。ギブスのプロットの作成により、CMC5.08E-03重量%、およびCMCでの表面張力21.89dynes/cmが示された。

10

【0092】

実施例8 シリコンベースのポリエーテル

一般構造Me₃Si(OSiMe₂)_{8.7}(OSiMeH)_{3.7}OSiMe₃を有する水素化ポリシロキサン34.1gを、一般構造HC(CC(Me)₂(OCH₂CH₂)_{6.60}OH)を有するポリエチレンオキシド(GPCで決定される場合に多分散性約1.2を有する)50.0g、トルエン15cm³、イソプロピルアルコール20cm³、および酢酸カリウム0.05gと合わせた。これらを、白金19ppmを与えるのに十分なクロロ白金酸とともに、95 に加熱した。加熱の6時間後、生成物を、105 で、圧力5mmHgで留去し、コポリマー81.2gが得られた。屈折率は、1.4520であった。ギブスのプロットデータは、CMC1.36E-03重量%、およびCMCでの表面張力24.24dynes/cmを包含していた。

20

【0093】

実施例9 シリコンベースのポリエーテル

一般構造HMe₂Si(OSiMe₂)₁₃OSiMe₂Hを有する水素化ポリシロキサン64.0gを、一般構造H₂C=CHC(Me)₂(OCH₂CH₂)_{9.93}OHを有するポリエチレンオキシド(GPCを使用して測定される場合に多分散性約1.2を有する)57.6g、酢酸ナトリウム0.05g、およびイソプロピルアルコール15gと合わせた。この混合物を、90 に加熱し、15ppmの白金レベルを与えるのに十分なクロロ白金酸を添加した。これらの条件を3時間維持して、透明なコポリマーが得られ、それを、105 で、圧力10mmHgで留去し、生成物118.1gが得られた。屈折率は、1.4355であった。

30

【0094】

実施例10 ハロゲン化イニシエーターを有するシリコンベースのポリエーテル

開始ポリエーテルとして、H₂C=CHC(CH₂Br)₂(OCH₂CH₂)_{9.75}OHを用いて、実施例4に記載するのと同じ一般法を使用して、シリコンベースのポリエーテルを調製し得る(NO₂およびNH₂含有ポリエーテルまたはケト官能基化ポリエーテルのような相当する置換あるいは官能基化シリコンベースのポリエーテルを、相当するポリエーテルおよび類似の手順から同様に作製することができる)。

40

【0095】

本明細書および併記の特許請求の範囲で使用される場合の「一般構造」および「一般式」という用語は、別記しない限り、数平均または同等にモル平均であると理解されるべきである。

【0096】

本明細書および併記の特許請求の範囲で付与する範囲は、数で示そうと、あるいはそうでなくとも、別記しない限り、終点のほかに包含される要素すべてを具体的に指定および開示することが理解されるべきである。例えば、1~3という開示は、1.4、2、2.6

50

、および範囲内に包含される他の数字、ならびに 1 および 3 を具体的に開示することが理解されるべきであり、C 1 ~ C 3 アルキルという開示は、エチル、ならびにメチルおよびプロピルを具体的に開示することが理解されるべきである。アルキルという開示は対応して、メチル、エチル、プロピル等を具体的に開示する。「以下」および「未満」は、たった 1 つの終点が文脈から解釈される他のもの（存在する場合）とともに明白に付与されるとしても、この定義の目的で範囲として機能すると解釈されるべきである。

【 0 0 9 7 】

これまでに提示した本発明の特定の実施形態は、例示として意図され、別記しない限り、特許請求の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
11 July 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/053625 A2(51) International Patent Classification: **C08G 77/04**

(21) International Application Number: PCT/US02/00393

(22) International Filing Date: 7 January 2002 (07.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/756,440 8 January 2001 (08.01.2001) US(63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application:
US 09/756,440 (CON)
Filed on 8 January 2001 (08.01.2001)(71) Applicant (for all designated States except US): **DOW CORNING CORPORATION** [US/US]; 2200 West Salzburg Road, Midland, MI 48686-0994 (US).(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **CLEMENT, Katherine** [US/US]; 115 Polineiana, Lake Jackson, TX 77566 (US); **LEE, Kenneth** [US/US]; 2417 25th Street, Bay City, MI 48708 (US); **PETROFF, Lenin** [US/US]; 3140 East Riverview, Bay City, MI 48706 (US); **RAUSCHER, Wanda** [US/US]; 709 Norenda Street, Angleton, TX 77515 (US); **WEHMEYER, Richard** [US/US]; 205 Zinnia Street, Lake Jackson, TX 77566 (US); **WHITMARSH, Robert** [US/US]; 55 North Callahan Court, Lake Jackson, TX 77566 (US).(74) Agent: **RICHARD, Charles, R.**; Dow Corning Corporation, 2200 West Salzburg Road, Midland, MI 48686-0994 (US).

(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(i)) for all designations
as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW; ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

Published:

without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: CURTAIN SILICONE POLYETHERS, METHODS FOR MAKING THEM AND USES

(57) Abstract: There are disclosed silicone polyether compositions, methods for making them and their uses. The compositions are based on polyethers initiated by non-isomerizing alkenyl or alkynyl alcohols.

WO 02/053625 A2

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 **CERTAIN SILICONE POLYETHERS, METHODS**
 FOR MAKING THEM AND USES

CROSS-REFERENCE

10 [0001] This application is a continuation-in-part of U.S. Patent Application Serial No.
 09/756,440 filed January 8, 2001 currently pending.

FIELD OF THE INVENTION

15 [0002] This invention relates to certain novel silicone polyethers, and both methods for
 making and uses for them. More particularly, the invention relates to silicone polyethers
 based on novel polyethers initiated by certain non-isomerizing alkenyl or alkynyl alcohols,
 methods for making these silicone polyethers by hydrosilation, and their uses in personal care
 and other products.

BACKGROUND OF THE INVENTION

20 [0003] Silicone polyethers are used in many applications, notably as surfactants and in the
 preparation of personal care products, polyurethanes and paint, ink and coating formulations.
 They may be produced by hydrosilation of a polyether initiated by an aliphatically
 unsaturated alcohol with a silicone having a SiH functionality. The polyether used may be
 produced from various initiators and epoxides under the influence of a variety of catalysts.
25 Selection of the exact starting materials and routes utilized is important in determining the
 properties of the final polymer with even small changes producing very dramatic differences
 at times. The synthesis chosen for the polyether may be the most critical choice.

 [0004] Bennett in U.S. Patent Nos. 3,957,843 and 4,059,605 describes silicone based
 polyethers made using polyethers initiated by alkenyl alcohols. The polyethers were formed
30 with a KOH catalyst. Japanese application, JP8-208426, appears to make a similar disclosure.
 Polymers such as these, especially those prepared from tertiary alcohols, are known to exhibit
 high polydispersity and at least those with polyethers based on ethylene oxide will tend to be
 waxes as opposed to liquids.

35 [0005] Alkynyl alcohol initiated polyethers are difficult if not impossible to make using a
 basic catalyst as there tends to be decomposition of the product, and there is also the issue of
 migration of the triple bond. Use of Lewis acids solves these problems to some extent, but
 results in formation of large amounts of difficult to remove byproducts and cyclization of the

WO 02/053625

PCT/US02/00393

polyethers. An example in the art showing use of a Lewis acid catalyst in this context is U.S. Patent 3,644,535 to Batty et al., while U.S. Patent 5,066,756 to Raleigh et al. mentions use of acid and basic catalysts.

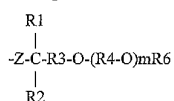
[0006] Use of metal cyanide type catalysts instead of conventional basic or Lewis acid catalysts may improve the situation. Use of cyanide and acid catalysts are described by Burkhart et al. in U.S. Patent No. 5,391,679 for certain specific situations; the silicone was attached to the alcohol first to form the initiator. A similar initiator is described by Watabe et al. in EP 0485637 along with a metal cyanide catalyst, as well as fluorinated polyethers. Jorgenson et al. in U.S. Patent Nos. 5,877,268 and 5,856,369 describe use of a metal cyanide catalyst focusing mostly on allyl and methallyl alcohol initiated polyethers; use of metal cyanide catalyst is criticized in some cases there, however.

[0007] Harper et al. in U.S. Patent No. 4,877,906 describes a method of removing metal cyanide catalysts from polyethers after their formation.

[0008] There is a need for new silicone based polyethers, perhaps especially those with multi-functionality and/or low polydispersity. This invention is directed to this need among others.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0009] It is an object of the present invention to provide new silicone based polyethers. Thus, the invention relates to a silicone based polyether comprising a monovalent group, R, with R having an average formula:



wherein, Z is bonded to Si and -Z- is -CH₂CH₂- or -CH=CH-;

R1 and R2 are independently alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever -Z- is -CH₂CH₂-, or

R1 and R2 are independently H, halogen, NO₂, NH₂, an amine group, alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter mentioned groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever -Z- is -CH=CH-, and regardless of choice of -Z-,

R1 and R2 may be independently aldehyde, keto or ester functional;

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 R3 is a divalent hydrocarbon group which may be substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group, or R3 is a nullity;

R4 is -CH(R5)-CH₂-, -CH₂-CH(R5)- or a combination of these;

10 R5 is H, methyl, ethyl, phenyl or may vary among these within the same molecule in any proportion or order, with the proviso that when -Z- is -CH₂CH₂-, R1 and R2 are free of halogen and nitrogen, and all R5 groups are solely some combination of H and methyl, then -CH₂CH₂- groups must make up on average at least 60 percent by weight of the total R4 groups per molecule;

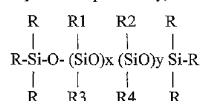
15 m = 3 to 100 with the proviso that the range for m is expanded to 1 to 100 whenever -Z- is -CH₂CH₂- and the equivalent polydispersity of R is less than 1.4 or whenever R contains halogen, NO₂, NH₂, an amine group, or is aldehyde, keto or ester functional;

R6 is H, an alkyl group or -C(=O)-; and

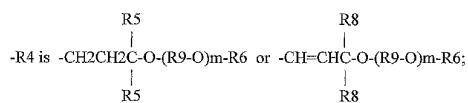
|
R7

20 R7 is an alkyl group.

[0010] More specifically, the invention relates to a polymer of average formula:



25 wherein R, R1, R2 and R3 are independently alkyl groups having 30 carbons or less or phenyl;



30 x is 0 to 500;

y is 1 to 100;

m is 3 to 100;

R5 is an alkyl group;

40 R6 is H, an alkyl group or C(O)R7;

R7 is an alkyl group;

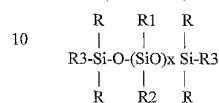
R8 is H or an alkyl group;

WO 02/053625

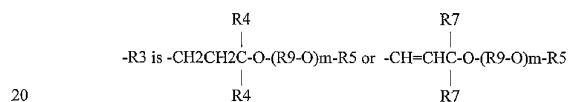
PCT/US02/00393

5 R9 is CH(R10)CH₂, CH₂CH(R10) or a combination of these;
 R10 is H, methyl, ethyl or phenyl; and
 the equivalent polydispersity of R4 is less than 1.4.

[0011] Similarly the invention relates to a polymer of average formula:



15 wherein R, R1 and R2 are independently alkyl groups having 30 carbons or less or phenyl;



x is 0 to 500;

m is 3 to 100;

R4 is an alkyl group;

25 R5 is H, alkyl or C(O)R6;

R6 is an alkyl group;

R7 is H or an alkyl group;

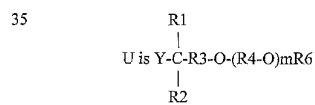
R9 is CH(R10)CH₂, CH₂CH(R10) or a combination of these;

R10 is H, methyl, ethyl or phenyl; and

30 the equivalent polydispersity of R3 is less than 1.4.

[0012] It is a further object of the present invention to provide a method for making these silicone based polyethers. Thus, the invention relates to a method for making a silicone based polyether, the method comprising:

hydrosilating U with a silicone containing an SiH group, where



wherein, Y- is CH₂=CH- or CH=C-;

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 R1 and R2 are independently alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever Y- is CH₂=CH-, or

10 R1 and R2 are independently H, halogen, NO₂, NH₂, an amine group, alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter mentioned groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever Y- is -CH=C-, and regardless of choice of Y-,

R1 and R2 may be independently aldehyde, keto or ester functional;

R3 is a divalent hydrocarbon group which may be substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group, or R3 is a nullity;

15 R4 is -CH(R₅)-CH₂-, -CH₂-CH(R₅)- or a combination of these;

R5 is H, methyl, ethyl, phenyl or may vary among these within the same molecule in any proportion or order, with the proviso that when Y- is CH₂=CH-, R1 and R2 are free of halogen and nitrogen, and all R5 groups are solely some combination of H and methyl, then -CH₂CH₂- groups must make up on average at least 60 percent by weight of the total R4 groups per molecule;

20 m = 3 to 100 with the proviso that the range for m is expanded to 1 to 100 whenever Y- is CH₂=CH- and the equivalent polydispersity of U is less than 1.4 or whenever U contains halogen, NO₂, NH₂, an amine group, or is aldehyde, keto or ester functional;

R6 is H, an alkyl group or -C=O; and

25
$$\begin{array}{c} | \\ \text{R7} \end{array}$$

R7 is an alkyl group.

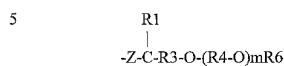
[0013] Another object of the present invention is to provide uses for subject silicone based polyethers. Thus, the invention further relates to methods for reducing surface tension. The present invention also relates to surfactants and paint, ink and coating formulations, personal care products for treating hair, skin and underarms, as well as polyurethane foams that contain the subject silicone based polyethers.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

35 [0014] The compositions according to the present invention include silicone based polyethers comprising a monovalent group, R, with R having an average formula:

WO 02/053625

PCT/US02/00393



10 wherein, Z is bonded to Si and -Z- is -CH₂CH₂- or -CH=CH-;

R1 and R2 are independently alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever -Z- is -CH₂CH₂-, or

15 R1 and R2 are independently H, halogen, NO₂, NH₂, an amine group, alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter mentioned groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever -Z- is -CH=CH-, and regardless of choice of -Z-,

R1 and R2 may be independently aldehyde, keto or ester functional;

20 R3 is a divalent hydrocarbon group (such as aliphatic, including alkyl, alkenyl, alkynyl based whether linear or cyclic, aromatic or combinations thereof) which may be substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group, or R3 is a nullity;

R4 is -CH(R₅)-CH₂-, -CH₂-CH(R₅)- or a combination of these;

25 R5 is H, methyl, ethyl, phenyl or may vary among these within the same molecule in any proportion or order, with the proviso that when -Z- is -CH₂CH₂-, R1 and R2 are free of halogen and nitrogen, and all R5 groups are solely some combination of H and methyl, then -CH₂CH₂- groups must make up on average at least 60 percent by weight of the total R4 groups per molecule;

30 m = 3 to 100 with the proviso that the range for m is expanded to 1 to 100 whenever -Z- is -CH₂CH₂- and the equivalent polydispersity of R is less than 1.4 or whenever R contains halogen, NO₂, NH₂, an amine group, or is aldehyde, keto or ester functional;

R6 is H, an alkyl group or -C(=O)-; and

35 $\begin{array}{c} \text{R7} \\ | \\ \text{R7} \end{array}$
R7 is an alkyl group.

[0015] In this specification and the claims that follow, no specific stereospecificity is intended in the depictions of any chemical structures, unless otherwise noted.

40 **[0016]** In this specification and the claims that follow "nullity" as in "R3 is a nullity" should be taken to mean that group referred to is absent. For example, if R3 is a nullity in -CH₂-R₃-O-, then this structure is -CH₂-O-.

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 [0017] As used to describe chemical structures in this specification and claims that follow, "halogen" should be taken to mean a member of the group consisting of fluorine, chlorine, bromine, iodine and others of this series with chlorine and bromine being preferred. Similarly, "amine group" in this same context, should be taken to mean a monovalent group containing nitrogen bonded to at least one organic carbon such as -NHCH₃ or -CH₂-NH-

10 CH₃.

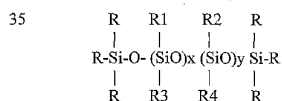
[0018] Halogen and NO₂ containing polymers according to this invention may be desirable for themselves or because they may be converted to NH₂ containing polymers by methods such as simple exchange with ammonia or reduction, respectively. These functional groups along with aldehyde, keto and ester functionality can enhance the properties of the simpler polymers of this invention or provide reactive sites for various purposes. Even multifunctional polymers are possible and are often quite desirable in many applications.

15 [0019] In applications such as personal care, it is often desirable that silicone based polyethers be fully liquid at "room temperature" (25 deg C and 760 mm Hg pressure) as even partial solidification can result in products that are unsightly messes. For this and other reasons, especially when the polyether portion of the polymer is derived to a large extent from ethylene oxide, lower molecular weight polymers are preferred. In most cases, this translates to an weight average molecular weight for the overall polymer to be less than 10,000 and the equivalent, weight average molecular weight for the polyether/initiator portion to be less than 700. By equivalent in this context is meant that this weight is based on

20 the subject polymer side chains (polyether/initiator) as if they were separate molecules.

[0020] For similar quality control reasons, among others, it is desirable that the polydispersity of the overall polymers of the present invention not be very high. Practically speaking, this is usually determined by the polyether/initiator chains. Equivalent polydispersities of the these chains (determined as if these chains were separate molecules) should usually be less 1.6, preferably less than 1.4, more preferably less than 1.25 or less than 1.1 and most preferably less than 1.05 or lower (down to 1.0). These numerical ranges would apply to the polydispersity of the overall silicon based polyether as well.

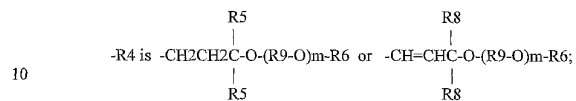
30 [0021] Some embodiments of the compositions according to the present invention that are of great interest include polymers of average formula:



WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 wherein R, R1, R2 and R3 are independently alkyl groups having 30 carbons or less or phenyl, preferably methyl;



x is 0 to 500;

y is 1 to 100;

15 m is 3 to 100;

R5 is an alkyl group, preferably methyl;

R6 is H, an alkyl group or C(O)R7;

R7 is an alkyl group;

R8 is H or an alkyl group, preferably methyl;

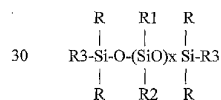
20 R9 is CH(R10)CH₂, CH₂CH(R10) or a combination of these;

R10 is H, methyl, ethyl or phenyl, preferably H; and

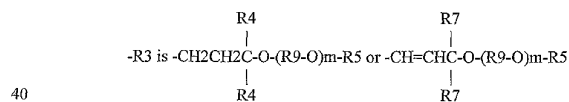
the equivalent polydispersity of R4 is less than 1.4.

[0022] In this embodiment, the structural units designated with x and y are not necessarily intended as being in blocks as might be implied. That is, these units may be in any order in the chain (except at the ends) as long as there are x and y of each, respectively, on average.

25 [0023] Other embodiments of the compositions according to the present invention that are of great interest include polymers of average formula:



35 wherein R, R1 and R2 are independently alkyl groups having 30 carbons or less or phenyl, preferably methyl;



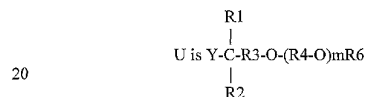
x is 0 to 500;

WO 02/053625

PCT/US02/00393

- 5 m is 3 to 100;
 R4 is an alkyl group, preferably methyl;
 R5 is H, alkyl or C(O)R6;
 R6 is an alkyl group;
 R7 is H or an alkyl group, preferably methyl;
 10 R9 is CH(R10)CH2, CH2CH(R10) or a combination of these;
 R10 is H, methyl, ethyl or phenyl, preferably H; and
 the equivalent polydispersity of R3 is less than 1.4.

- 15 **[0024]** The methods according to the present invention include those for making silicone based polyethers, such methods including those comprising: hydrosilating U with a silicone containing an SiH group, where



wherein, Y- is CH2=CH- or CH=C-;

- 25 R1 and R2 are independently alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO2, NH2 or an amine group whenever Y- is CH2=CH-, or

- R1 and R2 are independently H, halogen, NO2, NH2, an amine group, alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter mentioned groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO2, NH2 or an amine group whenever Y- is -CH=C-, and regardless of choice of Y-,
- 30

R1 and R2 may be independently aldehyde, keto or ester functional;

R3 is a divalent hydrocarbon group (which may be particularly groups as defined for the corresponding invented compositions above) which may be substituted by one or more of halogen, NO2, NH2 or an amine group, or R3 is a nullity;

- 35 R4 is -CH(R5)-CH2-, -CH2-CH(R5)- or a combination of these;

R5 is H, methyl, ethyl, phenyl or may vary among these within the same molecule in any proportion or order, with the proviso that when Y- is CH2=CH-, R1 and R2 are free of halogen and nitrogen, and all R5 groups are solely some combination of H and

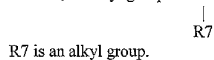
WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 methyl, then -CH₂CH₂- groups must make up on average at least 60 percent by weight of the total R₄ groups per molecule;

m = 3 to 100 with the proviso that the range for m is expanded to 1 to 100 whenever Y- is CH₂=CH- and the equivalent polydispersity of U is less than 1.4 or whenever U contains halogen, NO₂, NH₂, an amine group, or is aldehyde, keto or ester functional;

10 R₆ is H, an alkyl group or -C(=O); and



R₇ is an alkyl group.

15 [0025] The hydrosilation reaction is well known in the art. It is usually carried out in the presence of a catalyst such as one based on platinum which are also well known in the art, some examples of which are described below.

[0026] As was explained for the equivalent polydispersity of the polyether/initiator side chains in the overall polymer according to the present invention, that for its (possible) precursor (referred to above as "U") correspondingly should usually be less than 1.6, preferably less than 1.4, more preferably less than 1.25 or less than 1.1 and most preferably less than 1.05 or lower (down to 1.0). This polydispersity should be understood to include impurities that are added along with U to the hydrosilation reaction mixture, but these ranges may apply to U alone.

20 [0027] It is preferred that U be of high purity for hydrosilation. U should be greater than 85 weight percent, preferably U should be greater than 92 weight percent and most preferably U should be greater than 96 weight percent of the material containing U added to the hydrosilation reaction mixture.

[0028] It is of note that the initiators for the polyethers used in making the polymers according to the present invention are, at least for the most part, alcohols that contain unsaturated groups that do not (at least usually do not) isomerize. This results in lower odor polymers as it is less likely that smelly products like propionaldehyde will form from them. It is also very efficient to use 1:1 stoichiometric ratios for polyether:silicone in the present hydrosilations in many cases, particularly when using polyethers at lower polydispersities.

30 [0029] These factors promote production of high purity silicone based polyethers (even directly without further or much further purification) which is very important in many applications such as personal care. It is possible to get products of much higher clarity which is of special concern especially in the case where polyethers with longer chains formed

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 mostly from ethylene oxide are concerned. Here, especially at higher polydispersity, higher molecular weight molecules can solidify, ruining clarity.

[0030] The polyether precursors of the silicone based polyethers of the present invention are believed to be novel and methods for their synthesis (including catalysts used) may be as well. Both are described, at least in part, in co-pending applications assigned or to be assigned to the Dow Chemical Company (and at least in some cases having some common
10 inventors with the present application) and these and those derived from them are incorporated by reference to the extent possible and such that they do not contradict the disclosures herein and may be referred to as necessary to make the present disclosure enabling and the present claims enabled. These applications are:

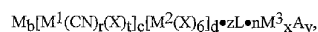
15 [0031] PCT/US00/18619, "Method for Fractionating Poly(ethylene oxide) Formed Using Metallic Cyanide Catalyst", filed July 7, 2000 and due to publish on or after January 9, 2001.

[0032] PCT/US00/18620, "Polymerization of Alkylene Oxides Using Metal Cyanide Catalysts and Unsaturated Initiator Compounds", filed July 7, 2000 and due to publish on or after January 9, 2001;

20 [0033] PCT/US00/18621, "Polymerization of Alkylene Oxides Onto Functionalized Initiators", filed July 7, 2000 and due to publish on or after January 9, 2001;

[0034] PCT/US00/18664, "Polymerization of Ethylene Oxide Using Metal Cyanide Catalysts", filed July 7, 2000 and due to publish on or after January 9, 2001.

25 [0035] Metal cyanide catalysts are suited for making the polyethers used to produce the silicone polyethers of the present invention as has been noted previously. This may be especially true when it is desired to have base sensitive groups in the polyether. One form of these catalysts (referred to in this specification and the claims that follow as "DMC catalyst") is:



30 wherein M is a metal ion that forms an insoluble precipitate with the $M^1(CN)_t(X)_t$ group and which has at least one water or organic solvent soluble salt;

M^1 and M^2 are transition metal ions that may be the same or different;

each X independently represents a group other than cyanide that coordinates with an M^1 or M^2 ion;

35 L represents an organic complexing agent;

WO 02/053625

PCT/US02/00393

- 5 $M^3_xA_y$ represents a water or organic solvent soluble salt of metal ion M^3 and anion A , wherein M^3 is the same as or different than M ;
 b and c are positive numbers that together with d, reflect an electrostatically neutral complex;
 d is zero or a positive number;
 x and y are numbers that reflect an electrostatically neutral salt;
 10 r is from 4 to 6, t is from 0 to 2 and it is preferred that $r+t=6$;
 z is zero or a positive number and n is a positive number indicating the relative quantities of the complexing agent L and of the metal salt, $M^3_xA_y$, respectively.

[0036] Some particular DMC catalysts of interest include:

- zinc hexacyanocobaltate•zL•n ZnCl₂,
 15 zinc hexacyanocobaltate•zL•n LaCl₃,
 zinc hexacyanocobaltate•zL•n CrCl₃,
 magnesium hexacyanocobaltate•zL•n ZnCl₂,
 magnesium hexacyanocobaltate•zL•n LaCl₃, and
 magnesium hexacyanocobaltate•zL•n CrCl₃,

- 20 where L is tertiary butanol, a polyether polyol, 1,2-dimethoxyethane or combinations thereof.

[0037] General methods to prepare these catalysts are well known in the art with specifics given in the PCT applications noted above.

- [0038] These catalysts may be insoluble in nonpolar solvents like n-hexane, while the polyethers may be soluble, thus this can be useful in removing the catalyst from the polyether product. Other methods for catalyst removal have been previously described or noted.
 25

[0039] Another method according to the present invention is a method to reduce the surface tension of a system comprising adding a silicone based polyether of the present invention to the system or a component or components used to produce the system.

- [0040] Other compositions according to the present invention include those that are also manufactures that contain silicone based polyethers of the present invention. Examples of these manufactures include surfactants (which could be made solely of a silicone based polyether), personal care products such as treatments for hair, skin or underarms and paint, ink or coating formulations that contain these silicone polyethers, as well as polyurethane foams containing such polyethers as a stabilizer or otherwise.
 30

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 [0041] Note that polydispersities given in the examples to follow were, and those referred to elsewhere may be, determined (while equivalents may be found based on corresponding polyethers or the like) by gel permeation chromatography ("GPC") using the following procedure.

10 [0042] Polydispersity was determined using GPC with a differential refractometer. Samples were prepared by dissolving them in tetrahydrofuran with analysis under the following conditions:

Column: PL-gel Mixed E

Eluent: tetrahydrofuran

Flow: 1 ml/min

15 Temperature: 40 deg C

Concentration: 0.25%

Injection volume: 150 microliters

Calibration: Polymer Laboratories Polyethylene Glycol Calibrants.

20 [0043] Note that in this disclosure and the claims that follow that "Me" in a chemical formula means "methyl" or "-CH₃", unless otherwise indicated.

EXAMPLES

[0044] Titles for the examples should not be taken as limiting in any way, but merely illustrative.

25

Example 1 *An Alkynyl Alcohol Initiated Polyether*

[0045] A zinc hexacyanocobaltate/t-butanol/450 MW poly(propylene oxide) triol catalyst complex (3.40 g) and 216.40 g of 2-methyl-3-buten-2-ol are charged to a 2 gallon (7.57 liter) reactor, taking care to transfer all of the catalyst complex into the reactor. The reactor is sealed and degassed/purged several times with nitrogen, with the pressure being maintained above atmospheric pressure at all times to prevent loss of initiator. The mixture is stirred and heated to 90°C. A portion of ethylene oxide (100 g) is added. After one hour, feed of ethylene oxide is started and is fed for 2.5 hours. A total of 845 g ethylene oxide is added. The yield is 1000 g of a light yellow liquid which became opaque (white) upon standing overnight but remained fluid. GPC (gel permeation chromatography) analysis shows the product to have a number average molecular weight, "M_n", of 445, and a polydispersity of 1.25. C¹³ NMR analysis showed that some starting material remains in the product.

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5

Example 2 Alkenyl Alcohol Initiated Polyethers

[0046] (a) A zinc hexacyanocobaltate/t-butanol/450 MW poly(propylene oxide) triol catalyst complex (6.0 g) and 271.87 g of 2-methyl-3-buten-2-ol are charged to a 2 gallon (7.57 liter) reactor, taking care to transfer all of the catalyst complex into the reactor. The reactor is sealed and degassed/purged several times with nitrogen, with the pressure being maintained above atmospheric pressure at all times to prevent loss of initiator. The mixture is stirred and heated to 90°C. A portion of ethylene oxide (135 g) is added. After thirty minutes, an additional 50 g of ethylene oxide is added. After another 90 minutes, another 50 g of ethylene oxide is added. About two hours after that, an ethylene oxide feed to the reactor is begun, starting at 1g/min and gradually increasing to 4 g/min and then decreasing to 3.5 g/min, until a total of 1105 g ethylene oxide has been added. The yield is 1260 g of a very light colored liquid which became opaque (white) upon standing overnight but remained fluid. GPC (gel permeation chromatography) analysis shows the product to have a number average molecular weight, " M_n ", of 380, with a main fraction at M_n 360 (polydispersity of 1.31) and a small fraction at M_n 1560 (polydispersity of 1.03). Overall polydispersity for the crude polyether is 1.37. C^{13} NMR analysis showed that some starting material remains in the product.

[0047] (b) A zinc hexacyanocobaltate/t-butanol/450 MW poly(propylene oxide) triol catalyst complex (0.53 g) and 235.05 g of 2-methyl-3-buten-2-ol are homogenized and charged under nitrogen to a 2 gallon (7.57 liter) reactor, taking care to transfer all of the catalyst complex into the reactor. The reactor is sealed and degassed/purged several times with nitrogen, with the pressure being maintained above atmospheric pressure at all times to prevent loss of initiator. The mixture is stirred and heated to 90°C. A portion of ethylene oxide (about 50-150 g) is added. When the pressure in the reactor drops, indicating the start of polymerization, a feed of ethylene oxide is begun. The feed rate is varied until a constant reactor pressure is obtained. A total of 2165 g of ethylene oxide is added. As the reaction progresses, a vigorous exotherm develops. The product has a M_n of 940 via GPC and a polydispersity of approximately 1.1.

Example 3 A Polyether with Halogenated Initiator

[0048] A polyether may be prepared using the same general procedure as described in Example 1 with 1-chloro-2-methyl-3-buten-2-ol as the initiator. (Corresponding substituted

WO 02/053625

PCT/US02/00393

- 5 or functionalized polyethers such as NO₂ and NH₂ containing or keto functionalized can be made similarly from corresponding initiators and a similar procedure.)

Example 4 A Silicone Based Polyether

- 10 [0049] 47.7 g of a polysiloxane hydride having the average structure Me₃Si(OSiMe₂)_{8.7}(OSiMeH)_{3.7}OSiMe₃ was combined with 104.6g of a polyethyleneoxide having the average structure H₂C=CHC(Me)₂(OCH₂CH₂)_{9.75}OH (having a polydispersity of about 1.2 as determined by GPC), 15g of isopropyl alcohol and 0.05g of potassium acetate. This mixture was heated to 89 deg C and enough chloroplatinic acid was added to give 8.9 ppm of platinum. Thereafter the mixture was heated between 89 and 103 deg C for 6 hours
- 15 during which time the system became clear. Analysis by FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) indicated that all of the SiH had reacted. The product was stripped to 150 deg C at a reduced pressure of 10 mm of Hg to give 147.1g of clear copolymer; refractive index was 1.4519.

20 **Example 5 A Silicone Based Polyether**

- [0050] 29.9 g of (Me₃SiO)₂SiMeH was combined with 50.0 g of a polyethyleneoxide having the average structure HC≡CC(Me)₂(OCH₂CH₂)_{6.60}OH (having a polydispersity of about 1.2 as determined by GPC), 15 g of isopropyl alcohol and 0.05 g of sodium acetate. This mixture was warmed to 90 deg C and catalyzed with two drops of 4 weight percent chloroplatinic acid. These conditions were maintained for about 9 hours during which SiH
- 25 levels fell to about 12 ppm. The product was devolatilized to a condition of 105 deg C at a pressure of 5 mm Hg to give 74.1 g of copolymer; refractive index was 1.4480. Generation of a Gibb's Plot indicated a CMC (critical micelle concentration) of 4.64E-03 weight percent and a surface tension at CMC of 21.58 dynes/cm.

30

Example 6 A Silicone Based Polyether

- [0051] 85 g of a polysiloxane hydride having the average structure HMe₂Si(OSiMe₂)₁₃OSiMe₂H was combined with 50 g of a polyethyleneoxide having the average structure
- 35 HC≡CC(Me)₂(OCH₂CH₂)_{6.60}OH (having a polydispersity of about 1.2 as determined by GPC), 0.05 g of sodium acetate and 34 g of isopropyl alcohol.

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 This mixture was heated to 83 deg C with enough chloroplatinic acid in isopropyl alcohol to give a level of 12 ppm of platinum metal. After 5 hours the level of SiH had been reduced to 7 ppm whereafter the product was devolatilized to a condition of 105 deg C and a pressure of 5 mm Hg giving 132 g of copolymer; refractive index was 1.4318.

10 **Example 7 A Silicone Based Polyether**

[0052] 23.3 g of $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMeH}$ was combined with 50.0 g of a polyethyleneoxide having the average structure $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10.1}\text{OH}$ (having a polydispersity of about 1.2 as determined by GPC), 0.05 g of potassium acetate and 20 g of toluene. This mixture was heated to 85 deg C and catalyzed with enough 4 weight percent chloroplatinic acid to give a platinum level of 16 ppm. Temperatures of 85 deg C to 105 deg C were maintained for four hours. The copolymer was devolatilized at 100 deg C at a pressure of 5 mm Hg to give 70.1 g of product; refractive index was 1.4474. Generation of a Gibb's Plot indicated a CMC of $5.08\text{E-}03$ weight percent and a surface tension at CMC of 21.89 dynes/cm.

20

Example 8 A Silicone Based Polyether

[0053] 34.1 g of a polysiloxane hydride having the average structure $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_8.7(\text{OSiMeH})_{3.7}\text{OSiMe}_3$ was combined with 50.0 g of a polyethyleneoxide having the average structure $\text{HC}=\text{CC}(\text{Me})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{6.60}\text{OH}$ (having a polydispersity of about 1.2 as determined by GPC), 15 cm^3 of toluene, 20 cm^3 of isopropyl alcohol and 0.05g of potassium acetate. These were heated to 95 deg C with sufficient chloroplatinic acid to give 19 ppm platinum. After 6 hours of heating the product was devolatilized at 105 deg C at a pressure of 5 mm Hg to give 81.2 g of copolymer; index of refraction was 1.4520. Gibb's Plot data included a CMC of $1.36\text{E-}03$ weight percent and a surface tension at CMC of 24.24 dynes/cm.

30

Example 9 A Silicone Based Polyether

[0054] 64.0 g of a polysiloxane hydride having the average structure $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_{13}\text{OSiMe}_2\text{H}$ was combined with 57.6 g of a polyethyleneoxide having the average structure $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9.93}\text{OH}$ (having a polydispersity of about 1.2 as measured using GPC), 0.05 g of potassium acetate and 15 g of isopropyl alcohol. This

35

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 mixture was heated to 90 deg C and enough chloroplatinic acid was added to give a platinum level of 15 ppm. These conditions were maintained for 3 hours giving a clear copolymer which was devolatilized at 105 deg C at a pressure of 10 mm Hg to give 118.1g of product; index of refraction was 1.4355.

10 **Example 10 A Silicone Based Polyether With Halogenated Initiator**

[0055] A silicone based polyether may be prepared using the general procedure of Example 4 with $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_2\text{Br})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9.75\text{OH}$ as the starting polyether. (Corresponding substituted or functionalized silicone based polyethers such as NO_2 and NH_2 containing or keto functionalized can be made similarly from corresponding polyethers and a similar procedure.)

15 [0056] The terms “average structure” and “average formula” when used in this specification and the claims that follow should be understood to be number or equivalently molar averages, unless otherwise stated.

[0057] Ranges given in this specification and the claims that follow, whether numerical or otherwise, should be understood, unless otherwise stated, to specifically specify and disclose all elements subsumed in addition to the endpoints. For example, a disclosure of 1-3 should be understood to specifically disclose 1.4, 2, 2.6, and other numbers subsumed within the range, as well as 1 and 3; a disclosure of C1 to C3 alkyl should be understood to specifically disclose ethyl, as well as methyl and propyl. A disclosure of alkyl correspondingly discloses methyl, ethyl, propyl and the like specifically. “Up to” and “less than” should be taken to function as ranges for purposes of this definition, even though only one endpoint is explicitly given with the other (if any) taken from the context.

25 [0058] The specific embodiments of the present invention given previously are intended as illustrative and should not be interpreted as limiting the claims unless stated otherwise.

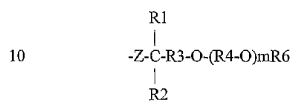
WO 02/053625

PCT/US02/00393

THAT WHICH IS CLAIMED IS:

5

1. A silicone based polyether comprising a monovalent group, R, with R having an average formula:



wherein, Z is bonded to Si and -Z- is -CH₂CH₂- or -CH=CH-;

15 R1 and R2 are independently alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever -Z- is -CH₂CH₂-, or

20 R1 and R2 are independently H, halogen, NO₂, NH₂, an amine group, alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter mentioned groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever -Z- is -CH=CH-, and regardless of choice of -Z-,

R1 and R2 may be independently aldehyde, keto or ester functional;

R3 is a divalent hydrocarbon group which may be substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group, or R3 is a nullity;

25 R4 is -CH(R5)-CH₂-, -CH₂-CH(R5)- or a combination of these;

R5 is H, methyl, ethyl, phenyl or may vary among these within the same molecule in any proportion or order, with the proviso that when -Z- is -CH₂CH₂-, R1 and R2 are free of halogen and nitrogen, and all R5 groups are solely some combination of H and methyl, then -CH₂CH₂- groups must make up on average at least 60 percent by weight of the total R4 groups per molecule;

30

m = 3 to 100 with the proviso that the range for m is expanded to 1 to 100 whenever -Z- is -CH₂CH₂- and the equivalent polydispersity of R is less than 1.4 or whenever R contains halogen, NO₂, NH₂, an amine group, or is aldehyde, keto or ester functional;

35

WO 02/053625

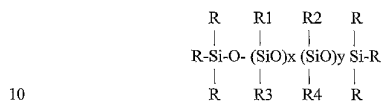
PCT/US02/00393

- 5 R6 is H, an alkyl group or $-\text{C}(=\text{O})-$; and
 R7
 R7 is an alkyl group.
- 10 2. The silicone based polyether according to claim 1, wherein $-\text{Z}-$ is $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.
3. The silicone based polyether according to claim 1, wherein $-\text{Z}-$ is $-\text{CH}=\text{CH}-$.
- 15 4. The silicone based polyether according to claim 1, wherein at least one of R1, R2 and R3 is chlorine or bromine, or chlorine or bromine substituted.
5. The silicone based polyether according to claim 1, wherein at least one of R1, R2 and R3 is NO_2 , NH_2 , or an amine group or substituted with NO_2 , NH_2 or an amine group.
- 20 6. The silicone based polyether according to claim 1, wherein R5 is all H.
7. The silicone based polyether according to claim 1, wherein R5 is all ethyl or all phenyl or solely a combination of ethyl and phenyl.
- 25 8. The silicone based polyether according to claim 1, wherein the weight average molecular weight of the silicone based polyether is less than 10,000 and the weight average equivalent weight of R is less than 700.
- 30 9. The silicone based polyether according to claim 1 that exists as a liquid at 25 deg C and 760 mm Hg pressure.
10. The silicone based polyether according to claim 1, wherein the equivalent polydispersity of R is less than 1.4.
- 35 11. The silicone based polyether according to claim 1, wherein the equivalent polydispersity of R is 1.25 or less.

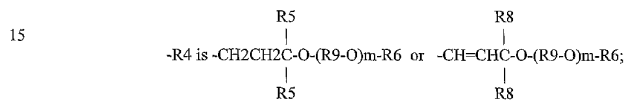
WO 02/053625

PCT/US02/00393

5 12. A polymer of average formula:



wherein R, R1, R2 and R3 are independently alkyl groups having 30 carbons or less or phenyl;



20 x is 0 to 500;

y is 1 to 100;

m is 3 to 100;

R5 is an alkyl group;

R6 is H, an alkyl group or C(O)R7;

25 R7 is an alkyl group;

R8 is H or an alkyl group;

R9 is CH(R10)CH₂, CH₂CH(R10) or a combination of these;

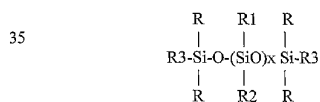
R10 is H, methyl, ethyl or phenyl; and

the equivalent polydispersity of R4 is less than 1.4.

30

13. The polymer composition according to claim 12, wherein R10 is H.

14. A polymer of average formula:

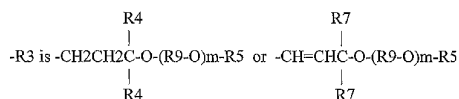


40 wherein R, R1 and R2 are independently alkyl groups having 30 carbons or less or phenyl;

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5



10

x is 0 to 500;

m is 3 to 100;

R4 is an alkyl group;

15

R5 is H, alkyl or C(O)R6;

R6 is an alkyl group;

R7 is H or an alkyl group;

R9 is CH(R10)CH₂, CH₂CH(R10) or a combination of these;

R10 is H, methyl, ethyl or phenyl; and

20

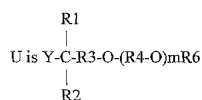
the equivalent polydispersity of R3 is less than 1.4.

15. The polymer composition of claim 14, wherein R10 is H.

16. A method for making a silicone based polyether, the method comprising:

25

hydrosilating U with a silicone containing an SiH group, where



30

wherein, Y- is CH₂=CH- or CH≡C-;

R1 and R2 are independently alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever Y- is CH₂=CH-, or

35

R1 and R2 are independently H, halogen, NO₂, NH₂, an amine group, alkyl, phenyl, an alkyl substituted phenyl, a phenyl substituted alkyl, one of the four latter mentioned groups substituted or further substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group whenever Y- is CH≡C-, and regardless of choice of Y-,

R1 and R2 may be independently aldehyde, keto or ester functional;

WO 02/053625

PCT/US02/00393

- 5 R3 is a divalent hydrocarbon group which may be substituted by one or more of halogen, NO₂, NH₂ or an amine group, or R3 is a nullity;
- R4 is -CH(R5)-CH₂-, -CH₂-CH(R5)- or a combination of these;
- R5 is H, methyl, ethyl, phenyl or may vary among these within the same molecule in any proportion or order, with the proviso that when Y- is CH₂=CH-, R1 and R2 are free of halogen and nitrogen, and all R5 groups are solely some combination of H and methyl, then -CH₂CH₂- groups must make up on average at least 60 percent by weight of the total R4 groups per molecule;
- m = 3 to 100 with the proviso that the range for m is expanded to 1 to 100 whenever Y- is CH₂=CH- and the equivalent polydispersity of U is less than 1.4 or whenever
- 10 U contains halogen, NO₂, NH₂, an amine group, or is aldehyde, keto or ester functional;
- 15 R6 is H, an alkyl group or -C(=O)-; and
- |
R7
- R7 is an alkyl group.
- 20
17. The method of claim 16, wherein Y- is CH₂=CH-.
18. The method of claim 16, wherein Y- is CH≡C-.
- 25 19. The method of claim 16, wherein U contains chlorine, bromine, NO₂, NH₂ or an amine group.
20. The method of claim 16, wherein the polydispersity of U is less than 1.4.
- 30 21. The method of claim 16, wherein the polydispersity of U is less than 1.25.
22. The method of claim 16, wherein at least a portion of U employed was produced using a DMC catalyst.
- 35 23. A silicone based polyether produced by the method of claim 22.

WO 02/053625

PCT/US02/00393

5

24. A method to reduce the surface tension of a system comprising:
adding the silicone polyether of claim 10 to the system or a component or components, to be
used to produce the system.

10

25. A treatment for hair, skin or underarms comprising the silicone polyether
of claim 10.

26. A polyurethane foam comprising the silicone polyether of claim 10.

15

27. A surfactant or paint, ink or coating formulation comprising the silicone
polyether of claim 10.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
11 July 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/053625 A3(51) International Patent Classification: **C08G 77/46**,
77/38, 77/388, A61K 7/06GM, HR, HU, ID, IT, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US02/00393

(22) International Filing Date: 7 January 2002 (07.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/756,440 8 January 2001 (08.01.2001) US(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).(63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part
(CIP) to earlier application:
US 09/756,440 (CON)
Filed on 8 January 2001 (08.01.2001)

Declarations under Rule 4.17:

as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(i)) for all designations
as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(ii)) for the following des-
ignations AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,
PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW. ARIPO patent
(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ,
CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)
of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

(71) Applicant (for all designated States except US): **DOW
CORNING CORPORATION** [US/US]; 2200 West
Salzburg Road, Midland, MI 48686-0994 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **CLEMENT,
Katherine** [US/US]; 115 Poinciana, Lake Jackson,
TX 77566 (US). **LEE, Kenneth** [US/US]; 2417 25th
Street, Bay City, MI 48708 (US). **PETROFF, Lenia**
[US/US]; 3140 East Riverview, Bay City, MI 48706
(US). **RAUSCHER, Wanda** [US/US]; 709 Norenda Street,
Angleton, TX 77515 (US). **WEHMEYER, Richard**
[US/US]; 205 Zinnia Street, Lake Jackson, TX 77566
(US). **WHITMARSH, Robert** [US/US]; 55 North
Callanilly Court, Lake Jackson, TX 77566 (US).**Published:**
with international search report(74) Agent: **ZOMBECK, Alan**; Dow Corning Corporation,
Patent Department - Mail C01232, 2200 West Salzburg
Road, Midland, MI 48686-0994 (US).(88) Date of publication of the international search report:
27 February 2003(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/053625 A3

(54) Title: CERTAIN SILICONE POLYETHERS, METHODS FOR MAKING THEM AND USES

(57) Abstract: There are disclosed silicone polyether compositions, methods for making them and their uses. The compositions are based on polyethers initiated by non-isomerizing alkenyl or alkynyl alcohols.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/00393
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G77/46 C08G77/38 C08G77/388 A61K7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 066 756 A (RALEIGH ET AL) 19 November 1991 (1991-11-19) cited in the application claim 1	1-3, 6, 8-18, 20, 21, 24-27
X	US 3 957 843 A (BENETT) 18 May 1976 (1976-05-18) cited in the application claim 1	1-3, 6, 8-18, 20, 21, 24, 26, 27
A	EP 1 057 847 A (DOW CORNING) 6 December 2000 (2000-12-06) page 3, line 4 - line 14	1
A	EP 1 020 494 A (DOW CORNING) 19 July 2000 (2000-07-19) page 4, line 10	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 September 2002		Date of mailing of the international search report 09/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 851 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lentz, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
 PCT/US 02/00393

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5066756 A	19-11-1991	US 5008103 A	16-04-1991
		AT 125171 T	15-08-1995
		AU 631164 B2	19-11-1992
		AU 4725289 A	19-07-1990
		CA 2003748 A1	23-05-1991
		DE 68923545 D1	24-08-1995
		DE 68923545 T2	15-02-1996
		EP 0379677 A2	01-08-1990
		ES 2075030 T3	01-10-1995
		JP 1867588 C	26-08-1994
		JP 2229539 A	12-09-1990
		JP 5081292 B	12-11-1993
		KR 154895 B1	01-12-1998
US 3957843 A	18-05-1976	BE 781410 A1	29-09-1972
		CA 995387 A1	17-08-1976
		DE 2215393 A1	05-10-1972
		FR 2132196 A5	17-11-1972
		GB 1385359 A	26-02-1975
		IT 950889 B	20-06-1973
		JP 51008440 B	16-03-1976
		NL 7204239 A	03-10-1972
		US 4059605 A	22-11-1977
EP 1057847 A	06-12-2000	US 6162888 A	19-12-2000
		EP 1057847 A1	06-12-2000
		JP 2000327785 A	28-11-2000
EP 1020494 A	19-07-2000	US 6207717 B1	27-03-2001
		EP 1020494 A1	19-07-2000
		JP 2000273308 A	03-10-2000

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 183/10 C 0 9 D 183/10

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 クレメント、キャサリン
アメリカ合衆国、テキサス州、レイク・ジャクソン、ポインシアナ 1 1 5
(72)発明者 リー、ケネス
アメリカ合衆国、ミシガン州、ベイ・シティ、トゥエンティフィフス・ストリート 2 4 1 7
(72)発明者 ペトロフ、レニン
アメリカ合衆国、ミシガン州、ベイ・シティ、イースト・リヴァービュー 3 1 4 0
(72)発明者 ラウシャー、ワンダ
アメリカ合衆国、テキサス州、アングルトン、ノレダ・ストリート 7 0 9
(72)発明者 ウィマイヤー、リチャード
アメリカ合衆国、テキサス州、レイク・ジャクソン、ジニア・ストリート 2 0 5
(72)発明者 ウィットマーシュ、ロバート
アメリカ合衆国、テキサス州、レイク・ジャクソン、ノース・カラリリー・コート 5 5

Fターム(参考) 4C083 AD161 CC02 CC17 CC31 FF01
4J005 AA04 BD08
4J031 AA53 AA59 AB04 AC13 AD01 AE19 AF03 AF12
4J038 DF002 DL132 GA15 KA09
4J039 AE07 AE11 BE22