

[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 02803516. X

[51] Int. Cl.

C08G 77/46 (2006.01)

C08G 77/38 (2006.01)

C08G 77/388 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283696C

[22] 申请日 2002.1.7 [21] 申请号 02803516. X

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 8 [33] US [31] 09/756,440

[86] 国际申请 PCT/US2002/000393 2002.1.7

[87] 国际公布 WO2002/053625 英 2002.7.11

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.8

[71] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 K·克莱曼特 K·李

L·派特罗夫 W·劳舍尔

R·韦迈耶 R·维特玛什

审查员 叶楠

[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 陈季壮

权利要求书 5 页 说明书 17 页

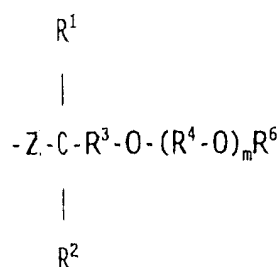
[54] 发明名称

某些硅氧烷聚醚、制备它们的方法及其用途

[57] 摘要

本发明公开了硅氧烷聚醚组合物、制备它们的方法及其用途。该组合物以通过非-异构化的链烯基醇或链炔基醇引发的聚醚为基础。

1、一种硅氧烷基聚醚，含一价基团 R，其中 R 具有下述平均式：



其中 Z 键合到 Si 上，和 -Z- 是 -CH₂CH₂- 或 -CH=CH-；

R¹ 和 R² 独立地为烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基，被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代或进一步取代的上面后四个基团之一，只要 -Z- 是 -CH₂CH₂-，或

R¹ 和 R² 独立地为氢、卤素、NO₂、NH₂、胺基、烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基，被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代或进一步取代的上面后四个基团之一，只要 -Z- 是 -CH=CH-，和与 -Z- 的选择无关，或

R¹ 和 R² 独立地为醛、酮或酯官能团；

R³ 是二价烃基，其未被取代或被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代，或 R³ 不存在；

R⁴ 是 -CH(R⁵)-CH₂-、-CH₂-CH(R⁵)- 或这些基团的组合；

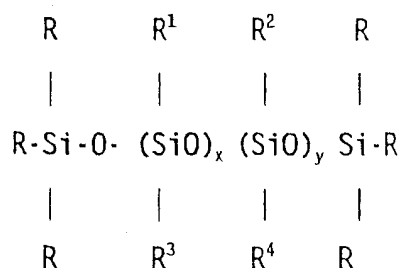
R⁵ 是氢、甲基、乙基、苯基，或在同一分子内，按照任何比例或顺序在这些当中变化，前提是若 -Z- 为 -CH₂CH₂-，R¹ 和 R² 不含卤素和氮，和所有 R⁵ 基团仅仅是 H 和甲基的某种组合，则 -CH₂CH₂- 基团必须平均占每个分子中总的 R⁴ 基团的至少 60wt%；

m=3-100，前提是当 -Z- 为 -CH₂CH₂-，和 R 的等价多分散度小于 1.1，或当 R 含有卤素、NO₂、NH₂、胺基，或 R 为醛、酮或酯官能团时，则 m 的范围扩展到 1-100；

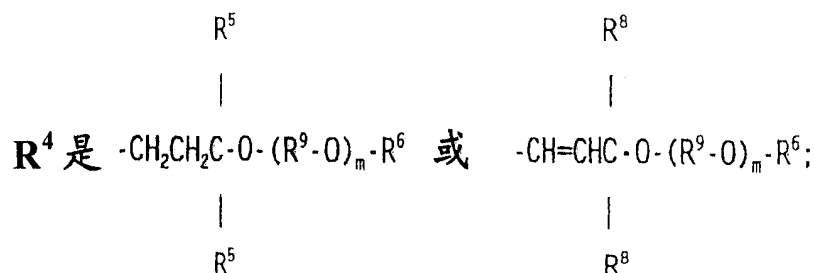
R⁶ 是氢、烷基或 -C=O；和



- R^7 是烷基，从而 R 的等价多分散度小于 1.1。
2. 权利要求 1 的硅氧烷基聚醚，其中 $-Z-$ 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
 3. 权利要求 1 的硅氧烷基聚醚，其中 $-Z-$ 是 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 。
 4. 权利要求 1 的硅氧烷基聚醚，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中至少一个是氯或溴，或是被氯或溴取代。
 5. 权利要求 1 的硅氧烷基聚醚，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中至少一个是 NO_2 、 NH_2 或胺基，或者被 NO_2 、 NH_2 或胺基取代。
 6. 权利要求 1 的硅氧烷基聚醚，其中 R^5 全部为氢。
 7. 权利要求 1 的硅氧烷基聚醚，其中 R^5 全部为乙基或全部为苯基或仅仅是乙基和苯基的组合。
 8. 权利要求 1 的硅氧烷基聚醚，其中硅氧烷基聚醚的重均分子量小于 10000 和 R 的等价重均分子量小于 700。
 9. 权利要求 1 的硅氧烷基聚醚，其在 25°C 和 760mmHg 压力下以液体形式存在。
 10. 权利要求 1 的硅氧烷基聚醚，其中 R 的等价多分散度小于 1.05。
 11. 权利要求 10 的硅氧烷基聚醚，其中 R 的等价多分散度小于 1.0。
 12. 一种下述平均式的聚合物：



其中 R 、 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为具有 30 个碳或更少的烷基、或苯基；



x 是 0 - 500;

y 是 1 - 100;

m 是 3 - 100;

R⁵ 是烷基;

R⁶ 是氢、烷基或 C(O)R⁷;

R⁷ 是烷基;

R⁸ 是氢或烷基;

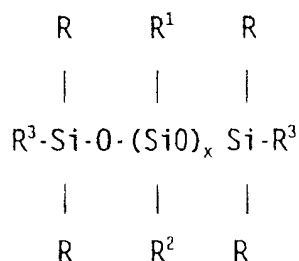
R⁹ 是 CH(R¹⁰)CH₂、CH₂CH(R¹⁰)或这些基团的组合;

R¹⁰ 是氢、甲基、乙基或苯基; 和

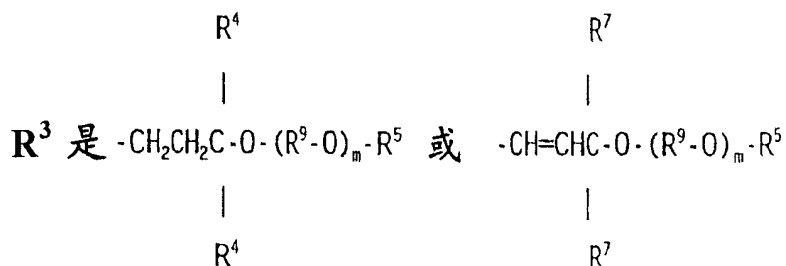
R⁴ 的等价多分散度小于 1.1。

13. 权利要求 12 的聚合物, 其中 R¹⁰ 为氢。

14. 一种下述平均式的聚合物:



其中 R、R¹ 和 R² 独立地为具有 30 个碳或更少的烷基、或苯基;



x 是 0 - 500;

m 是 3 - 100;

R⁴ 是烷基;

R⁵ 是氢、烷基或 C(O)R⁶;

R⁶ 是烷基;

R⁷ 是氢或烷基;

R⁹ 是 CH(R¹⁰)CH₂、CH₂CH(R¹⁰)或这些基团的组合;

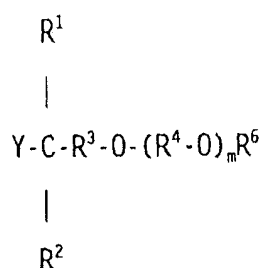
R^{10} 是氢、甲基、乙基或苯基；和

R^3 的等价多分散度小于 1.1。

15. 权利要求 14 的聚合物，其中 R^{10} 为氢。

16. 一种制造硅氧烷基聚醚的方法，该方法包括：

用含 SiH 基团的硅氧烷硅氢化 U，其中 U 具有下式



其中，Y 是 $CH_2=CH-$ 或 $CH\equiv C-$ ；

R^1 和 R^2 独立地为烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基，被一个或更多个卤素、 NO_2 、 NH_2 或胺基取代或进一步取代的上面后四个基团之一，只要 Y-是 $-CH_2=CH-$ ，或

R^1 和 R^2 独立地为氢、卤素、 NO_2 、 NH_2 、胺基、烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基，被一个或更多个卤素、 NO_2 、 NH_2 或胺基取代或进一步取代的上面后四个基团之一，只要 Y-是 $CH\equiv C-$ ，和与 Y-的选择无关，或

R^1 和 R^2 独立地为醛、酮或酯官能团；

R^3 是二价烃基，其未被取代或被一个或更多个卤素、 NO_2 、 NH_2 或胺基取代，或 R^3 不存在；

R^4 是 $-CH(R^5)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(R^5)-$ 或这些基团的组合；

R^5 是氢、甲基、乙基、苯基，或在同一分子内，按照任何比例或顺序在这些当中变化，前提是若 Y-为 $CH_2=CH-$ ， R^1 和 R^2 不含卤素和氮，和所有 R^5 基团仅仅是 H 和甲基的某种组合，则 $-CH_2CH_2-$ 基团必须平均占每个分子中总的 R^4 基团的至少 60wt%；

$m=3-100$ ，前提是当 Y-为 $CH_2=CH-$ ，和 U 的等价多分散度小于 1.1，或当 U 含有卤素、 NO_2 、 NH_2 、胺基，或为醛、酮或酯官能团时，

则 m 的范围扩展到 1 - 100;

R^6 是氢、烷基或 $-C=O$; 和
$$\begin{array}{c} | \\ R^7 \end{array}$$

R^7 是烷基, 从而 U 的等价多分散度小于 1.1。

17. 权利要求 16 的方法, 其中 Y -是 $CH_2=CH-$ 。

18. 权利要求 16 的方法, 其中 Y -是 $CH\equiv C-$ 。

19. 权利要求 16 的方法, 其中 U 含有氯、溴、 NO_2 、 NH_2 或胺基。

20. 权利要求 16 的方法, 其中 U 的等价多分散度小于 1.05。

21. 权利要求 16 的方法, 其中 U 的等价多分散度小于 1.0。

22. 权利要求 16 的方法, 其中使用金属氰化物催化剂生产至少一部分所使用的 U 。

23. 一种降低体系表面张力的方法, 其包括: 将权利要求 1-11 中任一项的硅氧烷基聚醚或权利要求 12-15 中任一项的聚合物加入到体系或生产体系所使用的组分中。

24. 一种头发、皮肤和腋下用处理剂, 其包括权利要求 1-11 中任一项的硅氧烷基聚醚或权利要求 12-15 中任一项的聚合物。

25. 一种聚氨酯泡沫体, 其包括权利要求 1-11 中任一项的硅氧烷基聚醚或权利要求 12-15 中任一项的聚合物。

26. 一种表面活性剂, 其包括权利要求 1-11 中任一项的硅氧烷基聚醚或权利要求 12-15 中任一项的聚合物。

27. 一种油漆, 其包括权利要求 1-11 中任一项的硅氧烷基聚醚或权利要求 12-15 中任一项的聚合物。

28. 一种油墨, 其包括权利要求 1-11 中任一项的硅氧烷基聚醚或权利要求 12-15 中任一项的聚合物。

29. 一种涂料, 其包括权利要求 1-11 中任一项的硅氧烷基聚醚或权利要求 12-15 中任一项的聚合物。

某些硅氧烷聚醚、制备它们的方法及其用途

交叉引证

[0001]本申请是 2001 年 1 月 8 日申请、目前待决的美国专利申请序列 No.09/756440 的部分继续申请。

发明领域

[0002]本发明涉及一些新型的硅氧烷聚醚、和制备它们的方法及其用途。更特别地，本发明涉及以某些非-异构化的链烯基醇或链炔基醇引发的新型聚醚为基础的硅氧烷聚醚、通过硅氢化制备这些硅氧烷聚醚的方法以及它们个人护理和其它产品中的用途。

发明背景

[0003]在许多领域中，特别作为表面活性剂和在个人护理产品、聚氨酯和油漆以及涂料配方的制备中使用硅氧烷聚醚。可通过用具有 SiH 官能度的硅氧烷硅氢化通过脂族不饱和醇引发的聚醚来制备它们。可在各种催化剂的影响下，由各种引发剂和环氧化物生产所使用的聚醚。由于甚至小的变化有时会产生非常显著的差别，因此所使用的恰当起始材料和路线的选择对决定最终聚合物的性能是重要的。对聚醚来说，所选择的合成可能是最关键的选择。

[0004]Bennett 在美国专利 No.3957843 和 4059605 中公开了使用链烯基醇引发的聚醚制造的硅氧烷基聚醚。用氢氧化钾催化剂形成聚醚。日本申请 JP8-208426 出现了类似的公开内容。已知聚合物，例如这些，特别是由叔醇制备的那些显示出高的多分散度，和至少带有聚醚(该聚醚以环氧乙烷为基础)的那些会趋于变成与液体相反的蜡状物。

[0005]使用碱性催化剂，难以制造链炔基醇引发的聚醚，如果不是不可能制造的话，因为该产物趋于分解，和也存在三键移位的问题。使用路易斯酸在一定程度上解决了这些问题，但导致形成大量难以除

去的副产物和聚醚的环化。关于这一点，表明使用路易斯酸催化剂的现有技术的一个实例是授予 Batty 等的美国专利 3644535，而授予 Raleigh 等的美国专利 5066756 涉及使用酸和碱催化剂。

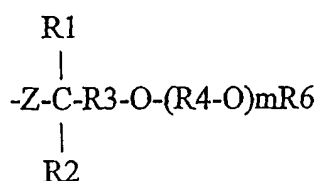
[0006]使用金属氰化物替代常规的碱或路易斯酸催化剂可改进这一情形。Burkhart 等在美国专利 No.5391679 中公开了对于一些具体的情形，使用氰化物和酸催化剂；硅氧烷首先连接到醇上，形成引发剂。Watabe 等在 EP0485637 中公开了类似的引发剂以及金属氰化物催化剂，和氰化的聚醚。Jorgenson 等在美国专利 No.5877268 和 5856369 中公开了使用金属氰化物催化剂主要集中于烯丙基醇和甲基烯丙基醇引发的聚醚；然而，在一些情况下使用金属氰化物催化剂受到指责。

[0007]Harper 等在美国专利 No.4877906 中公开了在聚醚形成后，从聚醚中除去金属氰化物的方法。

[0008]需要新的硅氧烷基聚醚，特别可能是具有多官能度和/或低多分散度的那些。本发明尤其针对这一需求。

发明概述

[0009]本发明的一个目的是提供新的硅氧烷基聚醚。因此，本发明涉及含一价基团 R 的硅氧烷基聚醚，其中 R 具有下述平均式：



其中 Z 键合到 Si 上，和 -Z- 是 -CH₂CH₂- 或 -CH=CH-；

R1 和 R2 独立地为烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基，被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代或进一步取代的上面后四个基团之一，只要 -Z- 是 -CH₂CH₂-，或

R1 和 R2 独立地为氢、卤素、NO₂、NH₂、胺基、烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基，被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代或进一步取代的上面后四个提及的基团之一，只要 -Z- 是 -CH=CH-，和与 -Z- 的选择无关，

R1 和 R2 可独立地是醛、酮或酯官能团；

R3 是二价烃基，其可被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代，或 R3 不存在；

R4 是 -CH(R5)-CH₂-、-CH₂-CH(R5)-或这些基团的组合；

R5 是氢、甲基、乙基、苯基，或可在同一分子内，按照任意比例或顺序在这些当中变化，前提是若 -Z- 为 -CH₂CH₂-，R1 和 R2 不含卤素和氮，和所有 R5 基团仅仅是 H 和甲基的某种组合，则 -CH₂CH₂- 基团必须平均占每个分子中总的 R4 基团的至少 60wt%；

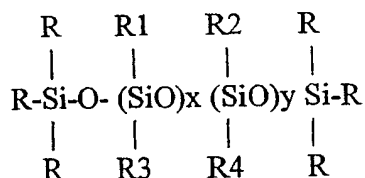
m=3-100；前提是只要 -Z- 为 -CH₂CH₂-，和 R 的等价多分散度小于 1.4，或只要 R 含有卤素、NO₂、NH₂、胺基，或为醛、酮或酯官能团，则 m 的范围扩展到 1 - 100；

R6 是氢、烷基或 -C=O；和

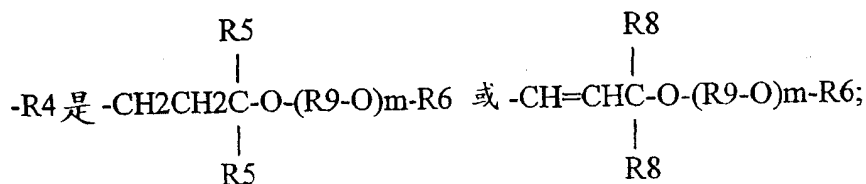


R7 是烷基，从而 R 的等价多分散度低于 1.6。

[0010]更具体地，本发明涉及下述平均式的聚合物：



其中 R、R1、R2 和 R3 独立地为具有 30 个碳或更少的烷基、或苯基；



x 是 0 - 500；

y 是 1 - 100；

m 是 3 - 100；

R5 是烷基；

R6 是氢、烷基或 C(O)R7；

R7 是烷基;

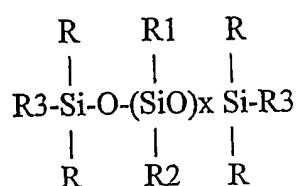
R8 是氢或烷基;

R9 是 $\text{CH}(\text{R}_{10})\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_{10})$ 或这些基团的组合;

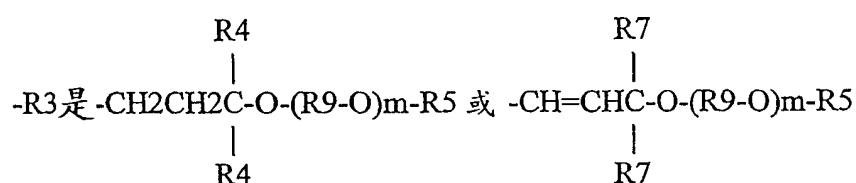
R10 是氢、甲基、乙基或苯基; 和

R4 的等价多分散度小于 1.4.

[0011]类似地, 本发明涉及下述平均式的聚合物:



其中 R、R1 和 R2 独立地为具有 30 个碳或更少的烷基、或苯基;



x 是 0 - 500;

m 是 3 - 100;

R4 是烷基;

R5 是氢、烷基或 $\text{C}(\text{O})\text{R}_6$;

R6 是烷基;

R7 是氢或烷基;

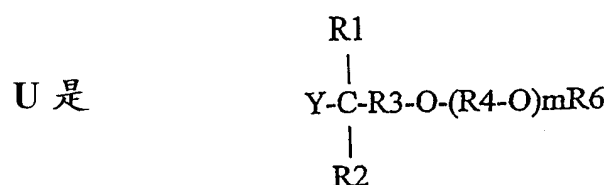
R9 是 $\text{CH}(\text{R}_{10})\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_{10})$ 或这些基团的组合;

R10 是氢、甲基、乙基或苯基; 和

R3 的等价多分散度小于 1.4.

[0012]本发明进一步的目的是提供制造这些硅氧烷基聚醚的方法。因此, 本发明涉及制造硅氧烷基聚醚的方法, 该方法包括:

用含 SiH 基团的硅氧烷硅氢化 U, 其中



其中,Y 是 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 或 $\text{CH}\equiv\text{C}-$;

R1 和 R2 独立地为烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基, 被一个或更多个卤素、 NO_2 、 NH_2 或胺基取代或进一步取代的上面后四个基团之一, 只要-Y-是 $-\text{CH}_2=\text{CH}-$, 或

R1 和 R2 独立地为氢、卤素、 NO_2 、 NH_2 、胺基、烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基, 被一个或更多个卤素、 NO_2 、 NH_2 或胺基取代或进一步取代的上面后四个提及的基团之一, 只要 Y-是 $-\text{CH}\equiv\text{C}-$, 和与 Y-的选择无关,

R1 和 R2 可独立地为醛、酮或酯官能团;

R3 是二价烃基, 其可被一个或更多个卤素、 NO_2 、 NH_2 或胺基取代, 或 R3 不存在;

R4 是 $-\text{CH}(\text{R}_5)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_5)-$ 或这些基团的组合;

R5 是氢、甲基、乙基、苯基, 或可在同一分子内, 按照任何比例或顺序在这些当中变化, 前提是若 Y-为 $\text{CH}_2=\text{CH}-$, R1 和 R2 不含卤素和氮, 和所有 R5 基团仅仅是 H 和甲基的某种组合, 则 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基团必须平均占每个分子中总的 R4 基团的至少 60wt%;

$m=3-100$; 前提是只要 Y-为 $\text{CH}_2=\text{CH}-$, 和 U 的等价多分散度小于 1.4, 或只要 U 含有卤素、 NO_2 、 NH_2 、胺基, 或为醛、酮或酯官能团, 则 m 的范围扩展到 1 - 100;

R6 是氢、烷基或 $-\text{C}=\text{O}$; 和

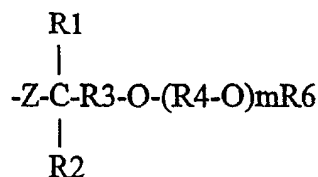


R7 是烷基, 从而 R 的等价多分散度低于 1.6。

[0013]本发明另一目的是提供该硅氧烷基聚醚的用途。因此, 本发明进一步涉及降低表面张力的方法。本发明还涉及含有该硅氧烷基聚醚的表面活性剂和油漆、油墨和涂料配方、处理头发、皮肤和腋下的个人护理产品以及聚氨酯泡沫体。

发明详述

[0014]本发明的组合物包括含一价基团 R 的硅氧烷基聚醚, 其中 R 具有下述平均式:



其中 Z 键合到 Si 上, 和 -Z- 是 -CH₂CH₂- 或 -CH=CH-;

R1 和 R2 独立地为烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基, 被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代或进一步取代的上面后四个基团之一, 只要 -Z- 是 -CH₂CH₂-, 或

R1 和 R2 独立地为氢、卤素、NO₂、NH₂、胺基、烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基, 被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代或进一步取代的这四个后面提及的基团之一, 只要 -Z- 是 -CH=CH-, 和与 -Z- 的选择无关,

R1 和 R2 可独立地为醛、酮或酯官能团;

R3 是二价烃基(如脂族烃基, 其中包括烷基、链烯基、链炔基, 而不管是直链或环状、芳族或这些基团的组合), 其可被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代, 或 R3 不存在;

R4 是 -CH(R5)-CH₂-, -CH₂-CH(R5)- 或这些基团的组合;

R5 是氢、甲基、乙基、苯基, 或可在同一分子内, 按照任何比例或顺序在这些当中变化, 前提是若 -Z- 为 -CH₂CH₂-, R1 和 R2 不含卤素和氮, 和所有 R5 基团仅仅是 H 和甲基的某种组合, 则 -CH₂CH₂- 基团必须平均占每个分子中总的 R4 基团的至少 60wt%;

m=3-100; 前提是只要 -Z- 为 -CH₂CH₂-, 和 R 的等价多分散度小于 1.4, 或只要 R 含有卤素、NO₂、NH₂、胺基, 或为醛、酮或酯官能团, 则 m 的范围扩展到 1-100;

R6 是氢、烷基或 $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R7} \end{array}$; 和

R7 是烷基。

[0015]在本申请中, 在任何化学结构的描述中, 不指定具体的立体专一性, 除非特别说明。

[0016]在本申请中, “R3 不存在”中表示的“不存在”是指基团

不存在。例如，若在-CH₂-R₃-O-中不存在 R₃，则该结构为-CH₂-O-。

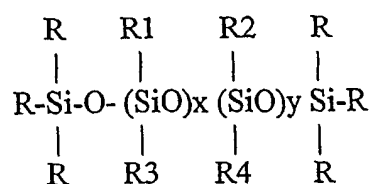
[0017]在本申请中描述化学结构所使用的“卤素”应当表示由氟、氯、溴、碘和这一系列的其它元素组成的原子，其中优选氯和溴。类似地，在相同上下文中的“胺基”应当表示含有键合到至少一个有机碳上的一价基团，如-NHCH₃ 或-CH₂-NH-CH₃。

[0018]本发明含卤素和 NO₂ 的聚合物可以是本身所需的或因为它们可分别通过诸如与氨简单交换或还原的方法转化成含 NH₂ 的聚合物而是所需的。这些官能团与醛、酮和酯官能团一起可增强本发明较简单聚合物的性能或提供各种目的用的反应位置。甚至可以是多官能团聚合物并且在许多领域中它们常常是非常所需的。

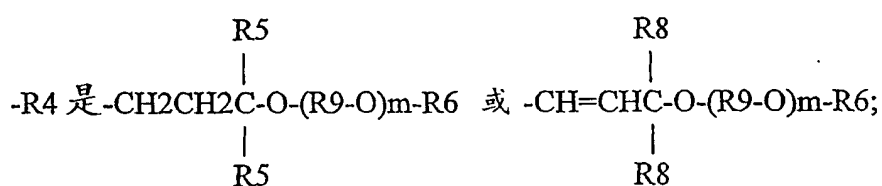
[0019]在诸如个人护理之类的领域中，常常所需地硅氧烷基聚醚在室温(25℃和 760mmHg 压力)下完全是液体，因为甚至部分固化可能导致难看混乱的产品。由于这一和其它原因，特别是当聚合物的聚醚部分很大程度上衍生于环氧乙烷时，优选较低分子量的聚合物。在多数情况下，这转化成总聚合物的重均分子量为小于 10 000，和聚醚/引发剂部分的等价重均分子量小于 700。在本发明上下文中，等价表示这一重量基于该聚合物的侧链(聚醚/引发剂)，如同它们是单独的分子一样。

[0020]出于类似的质量控制原因，希望本发明的总聚合物的多分散度不应很高。实际而言，多分散度通常是通过聚醚/引发剂链来测定的。这些链的等价多分散度(如同这些链是单独的分子一样进行测定)通常应当小于 1.6，优选小于 1.4，更优选小于 1.25 或小于 1.1，和最优选小于 1.05 或更低(低于 1.0)。这些数值范围也适用于总的硅基聚醚的多分散度。

[0021]非常使人关注的本发明组合物的一些实施方案包括下述平均式的聚合物：



其中 R、R1、R2 和 R3 独立地为具有 30 个碳或更少的烷基、或苯基，优选甲基；



x 是 0 - 500；

y 是 1 - 100；

m 是 3 - 100；

R5 是烷基，优选甲基；

R6 是氢、烷基或 C(O)R7；

R7 是烷基；

R8 是氢或烷基，优选甲基；

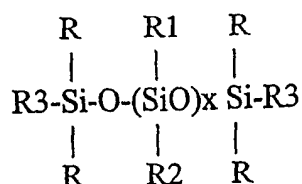
R9 是 CH(R10)CH₂、CH₂CH(R10)或这些基团的组合；

R10 是氢、甲基、乙基或苯基，优选氢；和

R4 的等价多分散度小于 1.4。

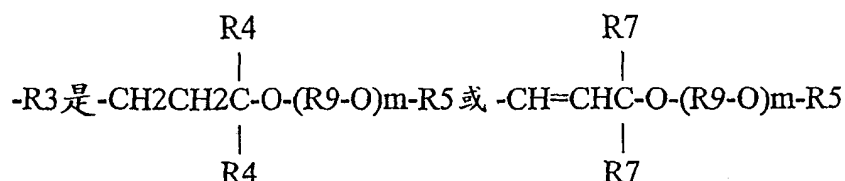
[0022]在该实施方案中，用 x 和 y 表示的结构单元不一定旨在也许暗示着处于嵌段中。也就是说，这些单元可以按照任何顺序存在于链中(链端除外)，只要 x 和 y 各自分别处于平均值即可。

[0023]非常使人关注的本发明组合物的另一实施方案包括下述平均式的聚合物：



其中 R、R1 和 R2 独立地为具有 30 个碳或更少的烷基、或苯基，

优选甲基;



x 是 0 - 500;

m 是 3 - 100;

R4 是烷基, 优选甲基;

R5 是氢、烷基或 C(O)R6;

R6 是烷基;

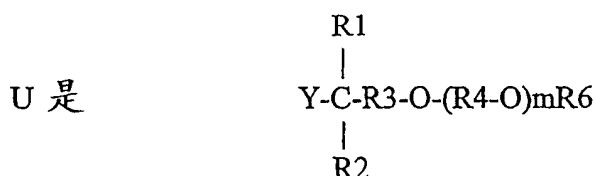
R7 是氢或烷基, 优选甲基;

R9 是 CH(R10)CH₂、CH₂CH(R10)或这些基团的组合;

R10 是氢、甲基、乙基或苯基, 优选氢; 和

R3 的等价多分散度小于 1.4.

[0024]本发明的方法包括制造硅氧烷基聚醚的那些方法, 这种方法包括含下述的那些步骤: 用含 SiH 基团的硅氧烷硅氢化 U, 其中



其中,Y 是 CH₂=CH-或 CH≡C-;

R1 和 R2 独立地为烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基, 被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代或进一步取代的这四个后面的基团之一, 只要 Y-是 CH₂=CH-, 或

R1 和 R2 独立地为氢、卤素、NO₂、NH₂、胺基、烷基、苯基、烷基取代的苯基、苯基取代的烷基, 被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代或进一步取代的上面后四个提及的基团之一, 只要 Y-是 -CH≡C-, 和与 Y-的选择无关,

R1 和 R2 可独立地为醛、酮或酯官能团;

R3 是二价烃基(特别地, 其可以是以上相应的本发明组合物所定义的基团), 其可被一个或更多个卤素、NO₂、NH₂ 或胺基取代, 或 R3 不存在;

R4 是-CH(R5)-CH₂-, -CH₂-CH(R5)-或这些基团的组合;

R5 是氢、甲基、乙基、苯基, 或可在同一分子内, 按照任何比例或顺序在这些当中变化, 前提是若 Y-为 CH₂=CH-, R1 和 R2 不含卤素和氮, 和所有 R5 基团仅仅是 H 和甲基的某种组合, 则-CH₂CH₂-基团必须平均占每个分子中总的 R4 基团的至少 60wt%;

m=3-100; 前提是只要 Y-为 CH₂=CH-, 和 U 的等价多分散度小于 1.4, 或只要 U 含有卤素、NO₂、NH₂、胺基, 或为醛、酮或酯官能团, 则 m 的范围扩展到 1-100;

R6 是氢、烷基或-C=O; 和
|
R7

R7 是烷基。

[0025]硅氢化反应是本领域公知的。通常在催化剂如基于铂的催化剂存在下进行, 这也是本领域公知的, 以下描述了一些实例。

[0026]正如对本发明的总聚合物中的聚醚/引发剂侧链的等价多分散度的解释, 它的(可能)前体(以上称为“U”)的多分散度相应地通常应当小于 1.6, 优选小于 1.4, 更优选小于 1.25 或小于 1.1, 和最优选小于 1.05 或更低(低于 1.0)。这一多分散度应当理解为包括与 U 一起加入到硅氢化反应混合物中的杂质, 但这些范围可适用于单独的 U。

[0027]对于硅氢化来说, 优选 U 的纯度高。U 应当大于加入到硅氢化反应混合物中的含 U 的材料的 85% 重量, 优选 U 应当大于 92% 重量, 和最优选 U 应当大于 96% 重量。

[0028]值得注意的是, 在制造本发明聚合物中使用的聚醚引发剂至少大部分是含有不饱和基团的醇, 该不饱和基团不发生(至少通常不发生)异构化。这导致较低气味的聚合物, 因为不太可能由它们形成象丙醛一样发臭的产品。在许多情况下, 在本发明的硅氢化中使用 1:1 化学计量比的聚醚:硅氧烷也是非常有效的, 特别当使用较低多分散度

的聚醚时。

[0029]这些因素促进高纯度硅氧烷基聚醚的生产(甚至在没有进一步或更进一步的纯化下直接地生产),这在许多领域如个人护理中是非常重要的。可能得到透明度高得多的产品,特别在涉及主要由环氧乙烷形成的具有长链聚醚的情况下,这是尤其令人关心的。此处,特别在较高多分散度的情况下,较高分子量的分子可固化,从而破坏透明度。

[0030]认为本发明硅氧烷基聚醚的聚醚前体是新的,和它们的合成(包括所使用的催化剂)方法也可同样是新的。这二者至少部分地在转让(assign)或待转让给 Dow Chemical Company(和至少在一些情况下与本申请具有一部分共同的发明者)的共同未决(co-pending)的申请中被公开,以及尽可能地通过参考引入这些申请和来源于它们的那些,并使得它们不与此处披露的内容相抵触,和可以视需要参考它们,使得本发明披露的内容能够实现和本发明的权利要求能被实现。这些申请是:

[0031]2000年7月7日申请和在2001年1月9日或之后预定公开的 PCT/US00/18619, “Method for Fractionating Poly(ethylene oxide) Formed Using Metallic Cyanide Catalyst”

[0032]2000年7月7日申请和在2001年1月9日或之后预定公开的 PCT/US00/18620, “Polymerization of Alkylene Oxides Using Metal Cyanide Catalysts and Unsaturated Initiator Compounds”

[0033]2000年7月7日申请和在2001年1月9日或之后预定公开的 PCT/US00/18621, “Polymerization of Alkylene Oxides Onto Functionalized Initiators”

[0034]2000年7月7日申请和在2001年1月9日或之后预定公开的 PCT/US00/18664, “Polymerization of Ethylene Oxide Using Metal Cyanide Catalysts”

[0035]金属氰化物催化剂适于制造聚醚,而该聚醚用于生产如前所述的本发明的硅氧烷基聚醚。当在聚醚中所需地具有碱敏感基团时,

这特别是事实。这些催化剂的一种形式(在本说明书和权利要求中称为“DMC 催化剂”)是:



其中 M 是与 $M^1(CN)_r(X)_t$ 基团形成不可溶沉淀的金属离子, 和它具有至少一种水可溶或有机溶剂可溶的盐;

M^1 和 M^2 是可以相同或不同的过渡金属离子;

各 x 独立地表示与 M^1 或 M^2 离子配位的除氰化物之外的基团;

L 表示有机络合剂;

$M^3_xA_y$ 表示金属离子 M^3 和阴离子 A 的水或有机溶剂可溶的盐, 其中 M^3 与 M 相同或不同;

b 和 c 与 d 一起是正数, 反映电中性的络合物;

d 是 0 或正数;

x 和 y 是反映电中性盐的数字;

r 为 4-6; t 为 0-2 和优选 $r+t=6$;

z 是 0 或正数, 和 n 是分别表示 $M^3_xA_y$ 中的络合剂 L 和金属盐的相对量的正数。

[0036] 感兴趣的一些具体 DMC 催化剂包括:

六氰基钴酸锌 $\cdot zL \cdot nZnCl_2$,

六氰基钴酸锌 $\cdot zL \cdot nLaCl_3$,

六氰基钴酸锌 $\cdot zL \cdot nCrCl_3$,

六氰基钴酸镁 $\cdot zL \cdot nZnCl_2$,

六氰基钴酸镁 $\cdot zL \cdot nLaCl_3$, 和

六氰基钴酸镁 $\cdot zL \cdot nCrCl_3$,

其中 L 是叔丁醇、聚醚多元醇、1,2-二甲氧基乙烷或其组合。

[0037] 制备这些催化剂的常规方法是本领域公知的, 其中在以上所述的 PCT 申请中给出了具体细节。

[0038] 这些催化剂在非极性溶剂如正己烷中不可溶, 而聚醚则可溶, 因此, 从聚醚产品中除去催化剂时, 这可能有效。前面描述或提到过除去催化剂的其它方法。

[0039]本发明的另一方法是降低体系表面张力的方法，其包括将本发明的硅氧烷基聚醚加入到体系中或生产体系所使用的组分中。

[0040]本发明的其它组合物包括也是产品的那些，其含有本发明的硅氧烷基聚醚。这些产品的实例包括表面活性剂(可仅用硅氧烷基聚醚制造)、含这些硅氧烷基聚醚的个人护理产品如头发、皮肤或腋下的处理剂和油漆、油墨或涂料配方，以及含这种聚醚作为稳定剂的聚氨酯泡沫体或别的物质。

[0041]注意，使用下述方法，通过凝胶渗透色谱(“GPC”)测定在随后的实施例中给出的多分散度，和可以测定在别处所指的那些(同时基于相应的聚醚或类似物可得到等价多分散度)。

[0042]使用带有差示折光计的 GPC，测定多分散度。通过将它们溶解在四氢呋喃中，制备样品，同时在下述条件下分析：

柱：PL-凝胶 Mixed E

洗脱剂：四氢呋喃

流速：1ml/min

温度：40℃

浓度：0.25%

注射体积：150 微升

校正：聚合物实验室的聚乙二醇校正剂。

[0043]注意，在本说明书和随后的权利要求中，化学式中的“Me”是指“甲基”或“CH₃”，除非另有说明。

实施例

[0044]实施例的标题无论如何不应当认为是限制，而仅仅是例示。

实施例 1：链炔基醇引发的聚醚

[0045]将六氟基钴酸锌/叔丁醇/450MW 聚(环氧丙烷)三元醇催化剂络合物(3.40g)和 216.40g 2-甲基-3-丁炔-2-醇引入到 2 加仑(7.57 升)反应器中，同时仔细地将所有的催化剂络合物转移到反应器内。为了防止引发剂损失，一直在维持高于大气压的压力下，密封反应器并数次用氮气脱气/吹扫。搅拌混合物并加热到 90℃。加入一部分环氧乙烷

(100g)。1 小时后，开始注入环氧乙烷并供料 2.5 小时。总计加入 845g 环氧乙烷。产物是 1000g 浅黄色液体，当静置过夜时变得不透明(白色)，但保持流动。GPC(凝胶渗透色谱)分析表明产物具有 445 的数均分子量“ M_n ”和 1.25 的多分散度。 C^{13} NMR 分析表明一部分起始材料残留在产物中。

实施例 2: 链烯基醇引发的聚醚

[0046](a)将六氟基钴酸锌/叔丁醇/450MW 聚(环氧丙烷)三元醇催化剂络合物(6.0g)和 271.87g 2-甲基-3-丁烯-2-醇引入到 2 加仑(7.57 升)反应器中，同时仔细地将所有的催化剂络合物转移到反应器内。为了防止引发剂损失，一直在维持高于大气压的压力下，密封反应器并数次用氮气脱气/吹扫。搅拌混合物并加热到 90℃。加入一部分环氧乙烷(135g)。30 分钟后，加入其余的 50g 环氧乙烷。再过 90 分钟后，又加入 50g 环氧乙烷。之后 2 小时，开始向反应器中注入到环氧乙烷，最初以 1g/min，逐渐增加到 4g/min，然后降低到 3.5g/min，直到已加入 1105g 环氧乙烷。产物是 1260g 非常浅色的液体，当静置过夜时变得不透明(白色)，但保持流动。GPC(凝胶渗透色谱)分析表明产物具有 380 的数均分子量“ M_n ”，其在 M_n 360 处具有主馏分(1.31 的多分散度)，和在 M_n 1560 处具有次馏分(1.03 的多分散度)，粗聚合物总的多分散度为 1.37。 C^{13} NMR 分析表明一部分起始材料残留在产物中。

[0047](b)在氮气下，向 2 加仑(7.57 升)反应器中均化并引入六氟基钴酸锌/叔丁醇/450MW 聚(环氧丙烷)三元醇催化剂络合物(0.53g)和 235.05g 2-甲基-3-丁烯-2-醇，同时仔细地将所有的催化剂络合物转移到反应器内。为了防止引发剂损失，一直在维持高于大气压的压力下，密封反应器并数次用氮气脱气/吹扫。搅拌混合物并加热到 90℃。加入一部分环氧乙烷(约 50 - 150g)。当反应器中压力下降时，表明开始聚合，则开始注入环氧乙烷。变化原料流速，直到获得恒定的反应器压力。总计加入 2165g 环氧乙烷。随着反应进展，出现剧烈的放热。通过 GPC，产物具有 940 的 M_n ，和约 1.1 的多分散度。

实施例 3: 具有卤化引发剂的聚醚

[0048]可使用与实施例 1 中所述相同的基本步骤, 用 1-氯-2-甲基-3-丁炔-2-醇作为引发剂制备聚醚。(可类似地由相应的引发剂和类似的步骤制造相应取代的或官能化的聚醚如含有 NO₂ 和 NH₂ 或酮官能化的聚醚)。

实施例 4: 硅氧烷基聚醚

[0049] 使 47.7g 具有平均结构 $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_{8.7}(\text{OSiMeH})_{3.7}\text{OSiMe}_3$ 的聚氢化硅氧烷与 104.6g 具有平均结构 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9.75}\text{OH}$ 的聚环氧乙烷(通过 GPC 测定, 具有约 1.2 的多分散度)、15g 异丙醇和 0.05g 乙酸钾组合。将该混合物加热到 89℃, 和加入足够的氯铂酸, 得到 8.9ppm 的铂。之后, 在 89 至 103℃ 之间加热混合物 6 小时, 在这段时间内, 体系变得透明。通过 FTIR(傅里叶变换红外光谱)分析表明, 所有的 SiH 已反应。在 10mmHg 的减压下将产物降温(stripp)到 150℃, 得到 147.1g 透明的共聚物; 折射指数为 1.4519。

实施例 5: 硅氧烷基聚醚

[0050]使 29.9g $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMeH}$ 与 50.0g 具有平均结构 $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Me})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{6.60}\text{OH}$ 的聚环氧乙烷(通过 GPC 测定, 具有约 1.2 的多分散度)、15g 异丙醇和 0.05g 乙酸钾组合。将该混合物温热到 90℃, 和用 2 滴 4wt% 的氯铂酸催化。维持这些条件约 9 小时, 在这段时间内, SiH 含量降落到约 12ppm。在 5mmHg 的减压下, 在 105℃ 的条件下, 使产物脱挥发组分, 得到 74.1g 共聚物; 折射指数为 1.4480。吉布斯曲线的形成表明 4.64E-03 重量百分比的 CMC(临界胶束浓度)和在 CMC 处 21.58dynes/cm 的表面张力。

实施例 6: 硅氧烷基聚醚

[0051]使 85g 具有平均结构 $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_{13}\text{OSiMe}_2\text{H}$ 的聚氢化硅氧烷与 50g 具有平均结构 $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Me})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{6.60}\text{OH}$ 的聚环氧乙烷(通过 GPC 测定, 具有约 1.2 的多分散度)、0.05g 乙酸钾和 34g 异丙醇组合。将该混合物与在异丙醇中的足量氯铂酸一起加热到 83℃, 得到 12ppm 的铂金属含量。5 小时后, SiH 含量已降低到 7ppm, 之

后, 在 5mmHg 的压力和 105℃ 的条件下, 使产物脱挥发组分, 得到 132g 共聚物; 折射指数为 1.4318。

实施例 7: 硅氧烷基聚醚

[0052] 使 23.3g(Me_3SiO)₂ SiMeH 与 50.0g 具有平均结构 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10.1}\text{OH}$ 的聚环氧乙烷(通过 GPC 测定, 具有约 1.2 的多分散度)、0.05g 乙酸钾和 20g 甲苯组合。将该混合物温热到 85℃, 和用足量 4wt% 的氯铂酸催化, 得到 16ppm 的铂含量。维持 85℃ - 105℃ 的温度 4 小时。在 5mmHg 的压力和 100℃ 下, 使共聚物脱挥发组分, 得到 70.1g 产物; 折射指数为 1.4474。吉布斯曲线的形成表明 5.08E-03 重量百分比的 CMC 和在 CMC 处 21.89dynes/cm 的表面张力。

实施例 8: 硅氧烷基聚醚

[0053] 使 34.1g 具有平均结构 $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_{8.7}(\text{OSiMeH})_{3.7}\text{OSiMe}_3$ 的聚氢化硅氧烷与 50.0g 具有平均结构 $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Me})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{6.60}\text{OH}$ 的聚环氧乙烷(通过 GPC 测定, 具有约 1.2 的多分散度)、15cm³ 甲苯、20cm³ 异丙醇和 0.05g 乙酸钾组合。将这些与足量氯铂酸一起加热到 95℃, 得到 19ppm 铂。在加热产物 6 小时后, 在 5mmHg 的压力和 105℃ 下, 使产物脱挥发组分, 得到 81.2g 共聚物; 折射指数为 1.4520。吉布斯曲线数据包括 1.36E-03 重量百分比的 CMC 和在 CMC 处 24.24dynes/cm 的表面张力。

实施例 9: 硅氧烷基聚醚

[0054] 使 64.0g 具有平均结构 $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_{13}\text{OSiMe}_2\text{H}$ 的聚氢化硅氧烷与 57.6g 具有平均结构 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9.93}\text{OH}$ 的聚环氧乙烷(使用 GPC 测定, 具有约 1.2 的多分散度)、0.05g 乙酸钾和 15g 异丙醇组合。将该混合物加热到 90℃, 和加入足量氯铂酸, 得到 15ppm 的铂含量。维持这些条件 3 小时, 得到透明共聚物, 在 10mmHg 的压力和 105℃ 下, 使之脱挥发组分, 得到 118.1g 产物; 折射指数为 1.4355。

实施例 10: 具有卤化引发剂的硅氧烷基聚醚

[0055] 可使用实施例 4 中的基本步骤，用 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_2\text{Br})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9.75}\text{OH}$ 作为起始聚醚制备硅氧烷基聚醚。(可类似地由相应的引发剂和类似的步骤制造相应取代的或官能化的硅氧烷基聚醚如含有 NO_2 和 NH_2 或酮官能化的聚醚)。

[0056]在本说明书和随后的权利要求中使用的术语“平均结构”和“平均式”应当理解为算术平均或等价的摩尔平均，除非另有说明。

[0057]在本说明书和随后的权利要求中的范围，不管是数值还是别的范围，除非另有说明，应当理解为具体说明并公开了所包含的所有元素以及端点。例如，公开 1-3 应当理解为具体公开了 1.4、2、2.6，和在该范围内所包含的其它数值，以及 1 和 3；公开 C1-C3 烷基应当理解为具体公开了乙基以及甲基和丙基。公开烷基则相应地具体公开了甲基、乙基、丙基和类似基团。“最多”和“小于”应当理解成为了这一定义，充当范围的作用，即使明确给出仅仅一个端点，而其它值(如果有的话)可从该范围获得。

[0058]前面给出的本发明的具体实施方案拟用作例示，而不应当限制权利要求，除非另有说明。