

公告本

申請日期	91 年 7 月 2 日
案 號	91114651
類 別	C08G 17/22, 17/26

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

583223

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	矽氧烷寡聚物，彼之製法及彼之用途
	英 文	Siloxane oligomers, a process for their production and their use
二、發明 創作人	姓 名	(1) 羅蘭德·克瑞夫克 Krafczyk, Roland (2) 邦恩·崔佛森 Treffeisen, Bjorn (3) 賈羅斯洛·蒙奇威茲 Monkiewicz, Jaroslaw (1) 德國 (2) 德國 (3) 波蘭
	國 籍	(1) 德國萊茵弗蘭登貝利街六號 Barrystrasse 6, DE-79618 Rheinfelden, Germany
	住、居所	(2) 德國干岱爾芬根蕭恩堡街二號 Schonbergstrasse 2, D-79194 Gundelfingen, Germany (3) 德國萊因菲登伯斯塔街二A號 Burstelstrasse 2A, D-79618 Rheinfelden, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙公司 Degussa Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號 Bennigsenplatz 1, DE-40474 Dusseldorf, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 馬特斯·史契夫 Schafer, Matthias 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 德國 2001年 7月 6日 101 32 942.3 有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明係關於矽氧烷寡聚物，彼之製法及彼之用途。

已知利用矽烷類作為偶合劑。因此，胺烷基三烷氧基矽烷類，聚硫烷基三烷氧基矽烷類，以及巰基烷基三烷氧基矽烷類被用來作為無機材料（如玻璃纖維，金屬，氧化物之填充劑）及有機聚合物（如熱固性塑膠，熱塑性材料，彈料）間之偶合劑，及／或作為交聯劑和表面修飾劑。

這些偶合或粘合劑與填充劑以及彈料形成鍵結且因此與填充劑表面和彈料產生良好之交互作用。它們減低混合物之粘度且促進填充劑之分散。

再者，已知：具有三個烷氧基取代基在矽原子上之商業上可得到之矽烷偶合劑（D E 2 2 5 5 5 7 7）之使用導致顯著量之醇在混合方法期間釋出。

此量之醇可以減低，若相關於矽氧烷寡聚物被使用以代替單體的矽烷類。藉矽烷類之縮合或共縮合所產製之矽氧烷寡聚物及矽氧烷共寡聚物描述於E P 0 5 1 8 0 5 7 B 1及E P 0 6 5 2 2 4 5 B 1中。

已知矽氧烷寡聚物之缺點是

- 缺乏官能化之烷基，其對隨後之化學反應是需要的，以及
- 複雜之產製矽氧基矽氧烷類的方法，係藉相關之氯矽烷類與醇之反應，接著除去寡聚化或與其它烷氧基矽氧烷類之共寡聚化中之醇。

本發明之目的是要產製具有官能化烷基之矽氧烷寡聚

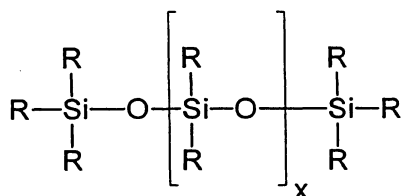
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

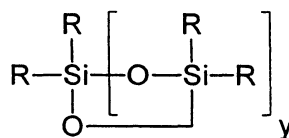
五、發明說明 (2)

物。

本發明提供通式 I 或 II 之矽氧烷寡聚物



I



II

其中 x 示 0 至 1000 之整數，y 示 1 至 1000 之數目，且取代基 R 相同或不同且由官能化之烷基，(C₁-C₁₈) 烷基，(C₁-C₄) 烷氧基，有利地甲氧基或乙氧基，(C₁-C₄) 鹵烷氧基，苯基，芳基，芳烷基或羥基組成，其特徵在於每個寡聚物分子存在至少一個官能化烷基。

每個矽原子最多可以存在一個官能化烷基。

官能化烷基可以是鹵化烷基，胺烷基，甲基丙烯醯氧烷基，巰烷基，硫氰醯烷基或疊氮基烷基。

官能化烷基可以是二硫醚橋或聚硫醚橋 S_x，其中 x 介於 2 及 8 之間，其經由二硫醚或聚硫醚連接二官能化烷基。

依本發明之矽氧烷寡聚物可以是具有有限分子量之個別化合物或具有分子量分佈之寡聚物混合物形式存在。

本發明也提供一種依本發明之矽氧烷寡聚物的製法，其特徵在於鹵烷基三鹵矽烷類在醇及水之存在下寡聚化且可選擇地與 (C₁-C₁₈) 烷基-，苯基-，芳基-或芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

烷基 - 三鹵矽烷類及 / 或四氯化矽共寡聚且鹵烷基官能可選擇地在進一步之步驟中被修飾。

可以使用丙醇，乙醇，甲醇，二醇或聚醇作為醇。

可以使用 (C₁ - C₁₈) - 烷基三鹵矽烷類例如甲基三鹵矽烷，乙基三鹵矽烷或丙基三鹵矽烷作為烷基三鹵矽烷。

水之量可由所需之寡聚度來計算。所釋出之氫鹵酸而後可被除去。

寡聚及 / 或共寡聚用之一般觸媒的添加，例如氯化氫，可以免除，因為在鹵矽烷與醇之反應期間它會被形成。鹵矽烷可以逐滴添加至醇 / 水混合物中，反之亦可。

鹵烷基官能可以用以下化合物來修飾：

- 用氨，並分離鹵化銨以產製胺基烷基矽氧烷寡聚物，
- 用甲基丙烯酸鈉或甲基丙烯酸鉀，並分離鹵化鈉或鉀以產製甲基丙烯醯氧烷基矽氧烷寡聚物，
- 用多硫化鈉或硫化鈉及硫或多硫化鈉及硫化鈉，並分離鹵化鈉以產製雙 [3 - 三乙氧基烷基] 聚硫烷 - 矽氧烷或雙 [3 - 三乙氧基] 二硫烷 - 矽氧烷寡聚物，
- 用氨及硫化氫或硫化氫銨，並分離鹵化銨，或鈉或硫化氫鉀，並分離鈉或鹵化鉀以產製巰基烷基矽氧烷寡聚物，
- 用硫氰化鈉，鉀或銨，並分離鹵化鈉，鉀或銨以產製硫基氰醯烷基矽氧烷寡聚物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

· 用疊氮化鈉，並分離鹵化鈉以產製疊氮基烷基矽氧烷寡聚物。

爲了鹵烷基官能之修飾，醇可被分離。

依本發明之矽氧烷寡聚物具有以下優點：它們含有可供進一步反應之官能化的烷基。

依本發明之矽氧烷寡聚物可以在橡膠混合物中作爲偶合劑或作爲建築用防腐劑。

本發明也提供橡膠混合物，其特徵在於它們含有橡膠，經沉澱之矽酸及／或碳黑，依本發明之矽氧烷寡聚物，及可選擇地，進一步之橡膠輔助物質。

爲了產製依本發明之橡膠混合物，天然橡膠及合成橡膠是合適的。有利的合成橡膠描述於例如

W.Hofmann, Kautschuktechnologie Genter Verlag, Stuttgart 1980, 且特別包括

- 聚丁二烯 (B R)
- 聚異戊二烯 (I R)
- 苯乙烯／丁二烯共聚物，具有 1 至 6 0 w t % ，有利地 5 至 5 0 w t % 之苯乙烯含量 (E - S B R 或 L - S B R)
- 異丁烯／異戊二烯共聚物 (I I R)
- 丁二烯／丙烯腈共聚物，具有 5 至 6 0 w t % ，有利地 1 0 至 5 0 w t % 丙烯腈含量 (N B R) ，
- 乙烯／丙烯／二烯共聚物 (E P D M)

以及這些橡膠之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

依本發明之橡膠混合物可以含有進一步之橡膠輔助產物，特別是如反應加速劑，反應阻滯劑，抗老化劑，安定劑，加工助劑，增塑劑，蠟，金屬氧化物以及活化劑如三乙醇胺，聚乙二醇及己烷三醇，其在橡膠工業中是已知的。

橡膠輔助物質可以一般量來使用，此量特別受所要之用途所管制。一般量係指例如橡膠之 0.1 至 50 wt %。

硫，有機硫給予體及自由基形成劑可作為交聯劑。依本發明之橡膠混合物更可含有硫化加速劑。

合適之硫化加速劑的實例是巰基苯並噻唑類，亞磺醯胺類，胍類，秋蘭姆，二硫氨基甲酸酯類，硫脲類及硫磺酸類。

硫化加速劑和交聯劑可以被使用，其量是橡膠之 0.1 至 10 wt %，有利地 0.1 至 5 wt %。

橡膠與填充劑和依本發明之矽氧烷寡聚物，及可選擇地橡膠輔助物質之混合可以在一般混合裝置中實施，如滾筒，內捏合機和經結合之混合機／擠出機。正常地，此一橡膠混合物在內捏合機中配製，其中橡膠，填充劑及依本發明之矽氧烷寡聚物，及可選擇地橡膠輔助物質首先在一或多個連續熱機械混合階段中在 100° 至 170 °C 下混合。就此而論，個別成份之添加順序和時間對所得混合物性質有決定性影響。藉此得到之橡膠混合物而後在 40 - 110 °C 下，與交聯劑正常地添加至內捏合機或至滾筒中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (6)

且加工成所謂之原料混合物以供隨後之方法步驟，如成形和硫化。

依本發明之橡膠混合物之硫化可以在 80° 至 200° $^{\circ}\text{C}$ ，有利地 130° 至 180° $^{\circ}\text{C}$ 之溫度下，可選擇地在 10 至 200 巴壓力下發生。

依本發明之橡膠混合物適於產製成形物件，例如產製氣輪胎，輪胎外胎面，電纜鞘，水管，驅動帶，輪送帶，滾筒塗覆物，輪胎，鞋底，密封環，輪廓部分和減震元件。

依本發明之矽氧烷寡聚物具有在橡膠反應中低的醇釋出的優點及它們含有官能化烷基以供其下化學反應之事實。

實例 1：氯丙基三氯矽烷 - 丙基三氯矽烷混合物與水和醇之反應

106.7 克氯丙基三氯矽烷和 193.6 克丙基三氯矽烷以混合物形式添加至 1 升容量之三頸燒瓶中，此瓶配備攪拌器，冷卻器和氮入口管。 380 毫升乙醇和 17.2 克水之溶液在 50 分鐘內冷卻下逐滴添加。反應混合物而後在迴流下加熱 4 小時且氯化氫氣體被排出。在除去過多之乙醇後得到 228.0 克澄清之淡黃色液體。丙基對氯丙基比例是 $2:1$ 。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: $\delta 0.60$ (m, 4H, Si-CH₂-CH₂-CH₃), 0.75 (m, 2H,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

$\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$) , 0 . 9 5 (t ,
 6 H , $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7 \text{ Hz}$, $\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$)
 , 1 . 2 0 (m , 1 2 H , $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Si}$) ,
 1 . 4 5 (m , 4 H , $\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$) ,
 1 . 8 5 (m , 2 H , $\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
 Cl) , 3 . 5 0 (m , 2 H , $\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
 $\text{CH}_2 - \text{Cl}$) , 3 . 8 0 (m , 8 H , $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$
 $\text{O} - \text{Si}$) ;

可水解之氯化物 : 0 . 1 6 % 。

實例 2 : 氯丙基三氯矽烷 - 辛基三氯矽烷混合物與水和醇
之反應

1 0 6 . 7 克氯丙基三氯矽烷及 1 1 1 . 8 克辛基三
 氯矽烷以混合物形式添加至 1 升三頸燒瓶中，此瓶備有攪
 拌器，冷卻器和氮入口管。2 4 0 毫升乙醇和 1 0 . 7 克
 水之溶液在 4 0 分鐘內冷卻下逐滴添加。反應混合物而後
 在迴流下加熱 4 小時且氯化氫氣體被排出。在除去過多之
 乙醇後，得到 1 8 2 . 3 克澄清之無色液體。辛基對氯丙
 基之比例是 1 : 1 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : δ 0 . 6 0 (m , 2 H ,
 $\text{Si} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$) , 0 . 8 0 (m , 2
 H , $\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$) , 0 . 9 0 (t , 3 H ,
 $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7 \text{ Hz}$, $\text{Si} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_6 -$
 CH_3) , 1 . 2 5 (m , 9 H , $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} -$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

Si), 1.3 - 1.5 (m, 12 H, Si-CH₂-
(CH₂)₆-CH₃), 1.85 (m, 2 H, Si-
CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 3.55 (m, 2 H,
Si-CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 3.80 (m,
6 H, CH₃-CH₂-O-Si);

可水解之氯化物：0.14%。

實例 3：氯丙基三氯矽烷 - 十六烷基三氯矽烷混合物與水和醇之反應

106.7 克氯丙基三氯矽烷和 74.1 克十六烷基三氯矽烷以混合物形式添加至 1 升容量之三頸燒瓶中，此瓶備有攪拌器，冷卻器和氮入口管。180 毫升乙醇和 8.0 克水之溶液在 50 分鐘內冷卻下逐滴添加。反應混合物而後在迴流下加熱 4 小時且氯化氫氣體被排出。在除去過多之乙醇後，得到 145.3 克澄清之淡黃色液體。十六烷基對氯丙基之比例是 1 : 2.5。

¹H NMR (CDCl₃): δ 0.65 (m, 2 H,
Si-CH₂-(CH₂)₁₄-CH₃), 0.80 (m,
5 H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 0.85
(t, 3 H, ³J_{H-H} = 7 Hz, Si-CH₂-
(CH₂)₁₄-CH₃), 1.25 (m, 15 H, CH₃-
-CH₂-O-Si), 1.3 - 1.5 (m, 28 H,
Si-CH₂-(CH₂)₁₄-CH₃), 1.90 (m,
5 H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 3.55

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

(m , 5 H , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ - C l) ,
3 . 8 0 (m , 1 0 H , C H ₃ - C H ₂ - O - S i) ;
可水解之氯化物 : < 0 . 1 % 。

實例 4 : 氯丙基矽烷 - 丙基矽烷共寡聚物與硫化氫和氫之
反應

2 2 5 克之來自實例 1 之共寡聚物在 2 5 0 毫升乙醇中所成者被置於 1 升容量之備有攪拌器之壓熱器中。在藉著泵入氮氣中二次，接著抽真空以使內容物成為惰性後，2 1 克氫和 3 4 克硫化氫在 3 0 分鐘內驅入壓熱器中。在 1 2 0 °C 下攪拌 1 2 小時後，壓熱器冷卻至室溫且藉過氧化氫溶液吹出過多之氫 / 硫化氫混合物。在濾出經沉澱之氯化銨且由濾液中移除乙醇後，得到 2 2 1 克澄清無色液體。

¹ H N M R (C D C l ₃) : δ 0 . 6 0 (m , 4 H , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₃) , 0 . 7 5 (m , 2 H , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ - S H) , 0 . 9 5 (t , 6 H , ³ J _{H-H} = 7 H z , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₃) , 1 . 2 0 (m , 1 2 H , C H ₃ - C H ₂ - O - S i) , 1 . 4 5 (m , 4 H , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₃) , 1 . 8 5 (m , 2 H , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ - S H) , 2 . 6 0 (m , 2 H , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ - S H) , 3 . 8 0 (m , 8 H , C H ₃ - C H ₂ - O - S i) 。

五、發明說明 (10)

實例 5 : 氯丙基矽烷 - 辛基矽烷共寡聚物與硫化氫和氨之反應

180 克之來自實例 2 之共寡聚物在 200 毫升乙醇中所成者被置於 1 升容量之備有攪拌器之壓熱器中。在藉著泵入氮氣中二次接著抽真空以使內容物成為惰性後，21 克氨和 34 克硫化氫在 30 分鐘內驅入壓熱器中。在 120 °C 下攪拌 12 小時後，壓熱器冷卻至室溫且藉過氧化氫溶液吹出過多之氨 / 硫化氫混合物。在濾出經沉澱之氯化銨且由濾液中除去乙醇後，得到 176 克澄清無色液體。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.60 (m, 2H, Si-CH₂-(CH₂)₆-CH₃), 0.80 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH), 0.90 (t, 3H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7\text{ Hz}$, Si-CH₂-(CH₂)₆-CH₃), 1.25 (m, 9H, CH₃-CH₂-O-Si), 1.3-1.5 (m, 12H, Si-CH₂-(CH₂)₆-CH₃), 1.85 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH), 2.60 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH), 3.80 (m, 6H, CH₃-CH₂-O-Si)。

實例 6 : 氯丙基矽烷 - 十六烷基矽烷共寡聚物與硫化氫和氨之反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

145克之來自實例3之共寡聚物於150毫升乙醇中所成者被置於1升容量之備有攪拌器的壓熱器中。在藉著泵入氮氣中二次接著抽真空以使內容物成為惰性後，21克氨和34克硫化氫在30分鐘內驅入壓熱器中。在120℃下攪拌12小時後，壓熱器冷卻至室溫且藉過氧化氫溶液吹出過多之氨/硫化氫混合物。在濾出經沉澱之氯化銨且由濾液中除去乙醇後，得到139克澄清無色液體。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)} : \delta 0.65 (\text{m}, 2\text{H}, \text{Si}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3)$, $0.80 (\text{m}, 5\text{H}, \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH})$, $0.85 (\text{t}, 3\text{H}, {}^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7\text{Hz}, \text{Si}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3)$, $1.25 (\text{m}, 15\text{H}, \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si})$, $1.3-1.5 (\text{m}, 28\text{H}, \text{Si}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3)$, $1.90 (\text{m}, 5\text{H}, \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH})$, $2.60 (\text{m}, 5\text{H}, \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH})$, $3.80 (\text{m}, 10\text{H}, \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si})$ 。

實例7：氯丙基矽烷-丙基矽烷共寡聚物與氨之反應

221克來自實例1之共寡聚物於250毫升乙醇中所成者置於2升容量之備有攪拌器之壓熱器中。在藉著泵入氮氣中二次，接著抽真空使內容物成為惰性後，150克氨在30分鐘內驅入壓熱器中。在120℃下攪拌16

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

小時後，壓熱器冷卻至室溫且過多之氨被吹出。在濾出經沉澱之氯化銨且由濾液中除去乙醇後，得到 216 克澄清淡黃色液體。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.60 (m, 4H, Si-CH₂-CH₂-CH₃), 0.65 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂), 0.95 (t, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7\text{ Hz}$, Si-CH₂-CH₂-CH₃), 1.20 (m, 12H, CH₃-CH₂-O-Si), 1.45 (m, 4H, Si-CH₂-CH₂-CH₃), 1.55 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂), 2.60 (m, 2H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂), 3.80 (m, 8H, CH₃-CH₂-O-Si)。

實例 8：氯丙基矽烷－辛基矽烷共寡聚物與硫氰化鈉之反應

105 克之來自實例 2 之共寡聚物和 23 克硫氰化鈉於 100 毫升乙醇中所成者置於 1 升容量之備有攪拌器的壓熱器中。在藉著驅入氮氣中二次以使內容物成為惰性後，內容物在 115 °C 下於內在的壓力下攪拌 8 小時。在冷卻至室溫，濾出經沉澱之氯化鈉且由濾液中除去乙醇後，得到 108 克澄清黃色液體。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ 0.60 (m, 2H, Si-CH₂-(CH₂)₆-CH₃), 0.75 (m,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

$2\text{H}, \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SCH}$) ,
 0.95 (t , $3\text{H}, {}^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 7\text{Hz}$, $\text{Si}-\text{CH}_2-$
 $(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$) , 1.20 (m , $12\text{H}, \text{CH}_3-$
 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$) , $1.3-1.5$ (m , $12\text{H}, \text{Si}$
 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$) , 1.95 (m , $2\text{H},$
 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SCN}$) , 3.00 (m
, $2\text{H}, \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SCN}$) ,
 3.80 (m , $8\text{H}, \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$) 。

實例 9 : 氯丙基矽烷 - 辛基矽烷共寡聚物與甲基丙烯酸鈉
之反應

102 克來自實例 2 之共寡聚物 , 30 克甲基丙烯酸
鈉和 50 毫克 N, N' - 二苯基 - 對 - 伸苯二胺於 100
毫升 DMF 中所成者置於 1 升容量之備有攪拌器之壓熱器
中。在藉著驅入氮氣中二次以使內容物成爲惰性後 , 內容
物在 115°C 下在內在壓力下攪拌 12 小時。在冷卻至室
溫 , 濾出經沉澱之氯化鈉 , 自濾液及經再生之濾液中除去
乙醇後 , 得到 112 克澄清無色液體。

${}^1\text{H}$ NMR (CDCl_3) : $\delta 0.60$ (m , $2\text{H},$
 $\text{Si}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$) , 0.70 (m , 2
 $\text{H}, \text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}$
 $(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)) , 0.95 (t , $3\text{H}, {}^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}}$
 $= 7\text{Hz}$, $\text{Si}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$) ,
 1.20 (m , $12\text{H}, \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$) ,

五、發明說明 (14)

1 . 3 - 1 . 5 (m , 1 2 H , S i - C H ₂ -
 (C H ₂) ₆ - C H ₃) , 1 . 8 0 (m , 2 H , S i -
 C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ - O - C (= O) - C (C H ₃) =
 C H ₂) , 2 . 0 0 (m , 3 H , S i - C H ₂ - C H ₂ -
 C H ₂ - O - C (= O) - C (C H ₃) = C H ₂) ,
 3 . 8 0 (m , 8 H , C H ₃ - C H ₂ - O - S i) ,
 4 . 1 5 (m , 2 H , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ - O
 - C (= O) - C (C H ₃) = C H ₂) , 5 . 5 0 和
 6 . 1 0 (2 s , 2 H , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ -
 O - C (= O) - C (C H ₃) = C H ₂) 。

實例 1 0 : 氯丙基矽烷 - 辛基矽烷共寡聚物與多硫化鈉之
 反應

1 0 1 克來自實例 2 之共寡聚物於 1 0 0 毫升乙醇中
 所成者置於 1 升容量之備有攪拌器和冷卻器之燒瓶中。在
 添加 2 5 克多硫化鈉 (N a ₂ S ₄) 後，內容物在 8 2 ° C 下
 在氮氣下攪拌 4 小時。在冷卻至室溫，濾出經沉澱之氯化
 鈉且自濾液中除去乙醇後，得到 1 0 9 克粘稠橘色液體。

¹ H N M R (C D C l ₃) : δ 0 . 6 0 (m , 2 H ,
 S i - C H ₂ - (C H ₂) ₆ - C H ₃) , 0 . 7 5 (m , 2
 H , S i - C H ₂ - C H ₂ - C H ₂ - S) , 0 . 9 5 (t
 , 3 H , ³ J _{H-H} = 7 H z , S i - C H ₂ - (C H ₂) ₆ -
 C H ₃) , 1 . 2 0 (m , 1 2 H , C H ₃ - C H ₂ - O -
 S i) , 1 . 3 - 1 . 5 (m , 1 2 H , S i - C H ₂ -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

(C H₂)₆ - C H₃) , 1 . 7 - 2 . 0 (m , 2 H ,
 S i - C H₂ - C H₂ - C H₂ - S) , 2 . 7 - 3 . 1 (m , 2 H , S i - C H₂ - C H₂ - C H₂ - S) ,
 3 . 8 0 (m , 8 H , C H₃ - C H₂ - O - S i) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

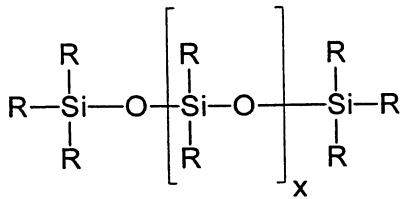
裝

訂

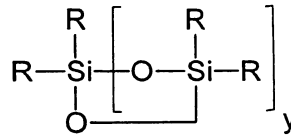
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 矽氧烷寡聚物，彼之製法及彼之用) 途

本發明關於通式 I 或 II 之矽氧烷寡聚物



I



II

其中每一寡聚物分子存在至少一官能化之烷基。
矽氧烷寡聚物藉以下方式產製：鹵烷基三鹵甲矽烷類，及共同可選擇地與 (C₁-C₁₈)-烷基-，苯基-，芳基-或芳烷基-三鹵矽烷類及/或四氯化矽在醇及水存在下共寡聚之寡聚化作用，接著鹵烷基官能在進一步步驟中被選擇性地修飾。

此矽氧烷寡聚物可用來作為橡膠混合物中之偶合劑或作為建築防腐劑。

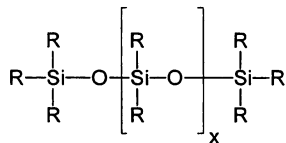
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

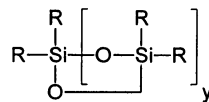
英文發明摘要 (發明之名稱：

Siloxane Oligomers, a Process for their Production and their Use

The invention relates to siloxane oligomers of the general formula I or II



I



II

wherein at least one functionalised alkyl group is present per oligomer molecule.

The siloxane oligomers are produced by oligomerisation of halogenalkyltrihalogenasilanes, and co-optionaly co-oligomerised with (C₁-C₁₈)-alkyl-, phenyl-, aryl- or aralkyl-trihalogenasilanes and/or silicon tetrachloride, in the presence of alcohol and water, following which the halogenalkyl function is optionally modified in a further step.

The siloxane oligomers may be used as coupling agents in rubber mixtures or as building preservation agents.



訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

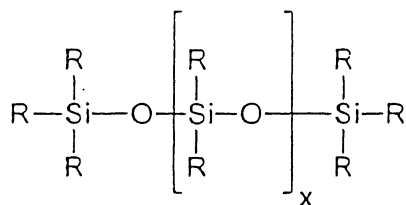
六、申請專利範圍

附件 > : 第 91114651 號專利申請案

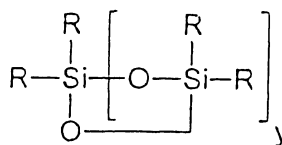
中文申請專利範圍替換本

民國 92 年 12 月 4 日修正

1. 一種通式 I 或 II 之矽氧烷寡聚物



I



II

其中 x 是 0 至 1000 之整數，y 是 1 至 1000 之數目，

且取代基 R 是相同或不同的且由官能化烷基、(C₁-C₁₈) 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基、(C₁-C₄) 鹵烷氧基、苯基、芳基、芳烷基或羥基組成，其中每一寡聚物分子存在至少一官能化烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之矽氧烷寡聚物，其中官能化烷基是鹵化的烷基、胺烷基、甲基丙烯醯氧烷基、醯基烷基、硫氰醯烷基或疊氮基烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之矽氧烷寡聚物，其中官能化烷基是二硫醚或聚硫醚橋 S_x，其中 x 具有 2 至 8 間之值，其經由二硫醚橋或聚硫醚橋連接二個官能化烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之矽氧烷寡聚物，其中矽氧烷寡聚物以具有有限定分子量之個別化合物形式存在。

5. 如申請專利範圍第 1 項之矽氧烷寡聚物，其中矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

氧烷寡聚物以具有分子量分佈之寡聚物混合物形式存在。

6. 一種產製如申請專利範圍第1項之矽氧烷寡聚物的方法，其中鹵烷基三鹵矽烷類在醇和水之存在下被寡聚合且可選擇地與(C₁-C₁₈)烷基-、苯基-、芳基或芳烷基三鹵矽烷及/或四氯化矽共寡聚，且鹵烷基官能可選擇地在進一步之步驟中改質。

7. 一種產製如申請專利範圍第6項之矽氧烷寡聚物的方法，其中鹵烷基官能用氨來改質，且分離鹵化銨。

8. 一種產製如申請專利範圍第6項之矽氧烷寡聚物的方法，其中鹵烷基官能用甲基丙烯酸鈉或甲基丙烯酸鉀來改質，且分離鹵化鈉或鹵化鉀。

9. 一種產製如申請專利範圍第6項之矽氧烷寡聚物的方法，其中鹵烷基官能用氨及硫化氫或硫化氫銨來改質，且分離鹵化銨，或用硫化氫鈉或硫化氫鉀來改質，且分離鹵化鈉或鹵化鉀。

10. 一種產製如申請專利範圍第6項之矽氧烷寡聚物的方法，其中鹵烷基官能用硫氫化鈉、鉀或銨來改質，且分離鹵化鈉、鉀或銨。

11. 一種產製如申請專利範圍第6項之矽氧烷寡聚物的方法，其中鹵烷基官能用疊氮鈉來改質，且分離鹵化鈉。

12. 一種產製如申請專利範圍第6項之矽氧烷寡聚物的方法，其中鹵烷基官能用多硫化鈉、或硫化鈉及硫、或多硫化鈉及硫化鈉來改質，且分離鹵化鈉。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1 3 . 如申請專利範圍第 1 項之矽氧烷寡聚物，其係用作為橡膠混合物中之偶合劑或作為建築防腐劑。

1 4 . 一種橡膠混合物，其含有橡膠、經沉澱之矽酸及／或碳黑、如申請專利範圍第 1 項之矽氧烷寡聚物，及進一步之橡膠輔助物質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線