



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I672312 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：104111543

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl. : C07F7/21 (2006.01)

C07B47/00 (2006.01)

C07B61/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/04/23

歐洲專利局

14165544.9

(71)申請人：德商漢高股份有限及兩合公司 (德國) HENKEL AG & CO. KGAA (DE)

德國

(72)發明人：布賴爾斯 大衛 BRIERS, DAVID (BE)；克萊恩 約翰 KLEIN, JOHANN (DE)；

梅西亞 埃斯特萬 MEJIA, ESTEBAN (CO)；杜妮卡克 拉爾夫 DUNEKAKE, RALF

(DE)；克拉格 尤杜 KRAGL, UDO (DE)；溫特貝格 瑪倫 WINTERBERG,

MARLEEN (DE)；保嘉德 炎斯 BAUMGARD, JENS (DE)

(74)代理人：徐火明；李品佳

(56)參考文獻：

US 2005/0267253A1

Andrianov et al, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR,
1967, 16(6), p1223-1224

審查人員：蔡榮哲

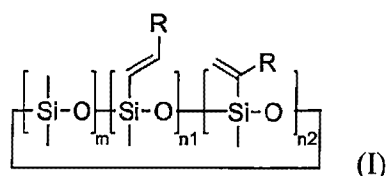
申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 29 頁

(54)名稱

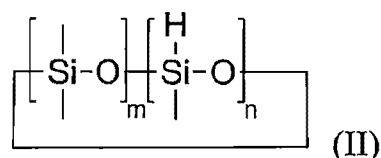
製備官能基化環矽氧烷之方法

(57)摘要

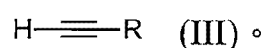
本發明係有關一種製備式 I 之官能基化環矽氧烷之方法，



其中 R、R¹、R²、m、n1、及 n2 係如本文所定義，包含於矽氫化觸媒存在下將(i)式 II 之環矽氧烷

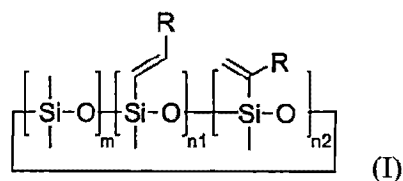


與(ii)式 III 之經取代之乙炔反應

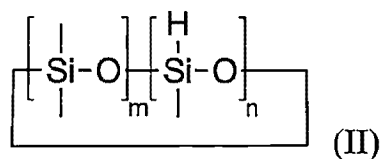


本發明係進一步有關製備雙環矽氧烷之方法，其係藉根據所述方法取得之乙烯基環矽氧烷與根據所述方法取得之(雙)環矽氧烷反應而得。

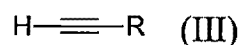
The present invention relates to a method for preparing functionalized cyclosiloxanes of formula I,



wherein R, R¹, R², m, n₁ and n₂ are as defined herein, comprising reacting (i) a cyclosiloxane of formula II



with (ii) a substituted acetylene of formula III



in the presence of a hydrosilylation catalyst. The invention further relates to methods for preparing biscyclosiloxanes by reacting the vinyl cyclosiloxanes obtained according to the described methods and the (bis)cyclosiloxanes obtainable according to the described methods.

指定代表圖：

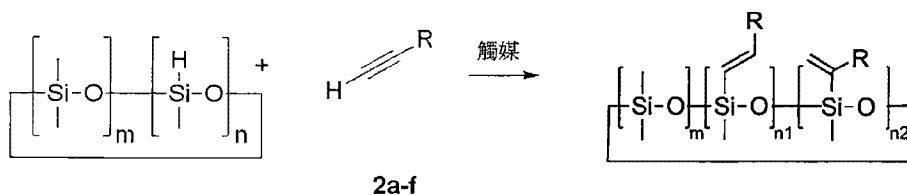


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 製備官能基化環矽氧烷之方法

Method for the preparation of functionalized cyclosiloxanes

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種製備官能基化環矽氧烷之方法及由其製備之環矽氧烷。

【先前技術】

【0002】 環矽氧烷係廣泛作為合成聚(有機)矽氧烷之起始材料，例如，其係用於化妝品、清潔劑、密封劑、及其類似物，且由於其極撓性Si-O鍵，其部分離子主鏈，其拒水性(water repellence)及低表面張力之特徵性質。

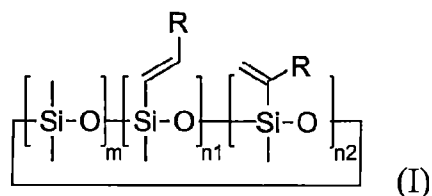
【0003】 於官能基化環矽氧烷之中，或許更普及為乙烯基衍生物，其通常用作矽烷偶合試劑。儘管如此，具乙烯基官能基之環矽氧烷較為稀少。雖然乙烯基環矽氧烷衍生物習知具芳環，但針對其之現有合成方法產率低。據此，本領域仍需要合成乙烯基環矽氧烷之替代方法，以提供更高產率。

【0004】 針對此需求，本發明提供一種合成官能基化乙烯基環矽氧烷衍生物之方法，係藉環矽氧烷矽氫化乙炔衍生物，其將官能基包含於此類環單體並將碳-碳橋(carbon-carbon bridge)導入環矽氧烷單體之間。此類經橋聯或官能基化之環矽氧烷可經由單獨或伴隨其他具通式 $D_nD^H_m$ (其中n及m為整數，且 $2 < n+m < 11$)之環矽氧烷之開環聚合作用，將碳-碳橋或官能基導入聚矽氧烷。以此方法進行選擇性導入之官能基，可用於交聯部分，作為進一步聚合物鏈之錨定點(產生接枝共聚物)，或僅修飾該材料之化學、物理、或流

變性質，如黏性、撓性、滲透性、及/或熱安定性。

【發明內容】

【0005】 於第一態樣，本發明係有關一種製備式I之環矽氧烷之方法



其中，

各 R 係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及有機官能基，較佳地係選自由下列所組成之組群：經取代或未經取代之 C₁₋₂₈ 烷基、C₂₋₂₈ 烯基、C₂₋₂₂ 炔基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₃₋₁₂ 環烯基、C₆₋₂₀ 芳基、C₃₋₂₀ 雜芳基，較佳為具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、C₇₋₉ 芳烷基或烷芳基、C₁₋₂₀ 雜烷基，較佳為具 1 至 5 個雜原子，其係選自於氮、氧、鹵素與硫、C₁₋₂₀ 雜環基，具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、鹵素、氰基、硝基、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR¹、-OC(O)R¹、-NR¹R²、-C(O)NR¹R²、-NR²C(O)R¹ 及 -Si(R¹)_o(OR²)_{3-o}；

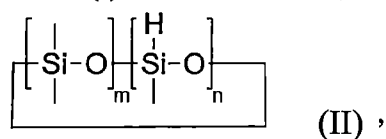
R¹ 及 R² 係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及 C₁₋₂₈ 烷基、C₂₋₂₈ 烯基、C₂₋₂₂ 炔基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₃₋₁₂ 環烯基、C₆₋₂₀ 芳基、C₃₋₂₀ 雜芳基，較佳為具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、C₇₋₉ 芳烷基或烷芳基、C₁₋₂₀ 雜烷基，較佳為具 1 至 5 個雜原子，其係選自於氮、氧、鹵素與硫、C₁₋₂₀ 雜環基，具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫；

m、n₁、及 n₂ 之每一者為 0 或獨立地選自於 1 至 10 之整數，其中 m+n₁+n₂ 為 3 至 10，且條件為 n₁ 及 n₂ 非同時為 0；以及

o 為 0、1、2、或 3；

該方法包含：

於矽氫化觸媒存在下，將(i)式 II 之環矽氧烷



其中 m 如上述之定義，且 n 為 n_1+n_2 ；

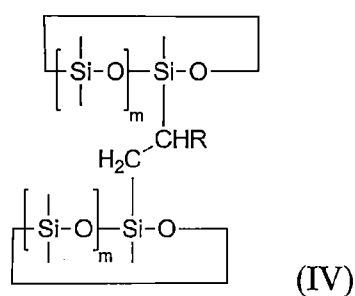
與(ii)式 III 之經取代之乙炔反應



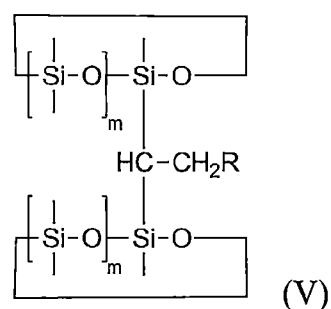
其中 R 如前面之定義，

以形成式 I 之環矽氧烷。

【0006】 於第二態樣，本發明係有關一種製備式IV



或式 V



之雙環矽氧烷之方法，

其中，

各 R 係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及有機官能基，較佳地係選自由下列所組成之組群：經取代或未經取代之 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22}

炔基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₃₋₁₂ 環烯基、C₆₋₂₀ 芳基、C₃₋₂₀ 雜芳基，較佳為具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、C₇₋₉ 芳烷基或烷芳基、C₁₋₂₀ 雜烷基，較佳為具 1 至 5 個雜原子，其係選自於氮、氧、鹵素與硫、C₁₋₂₀ 雜環基，具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、鹵素、氰基、硝基、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR¹、-OC(O)R¹、-NR¹R²、-C(O)NR¹R²、-NR²C(O)R¹ 及 -Si(R¹)_o(OR²)_{3-o}，較佳為氫；

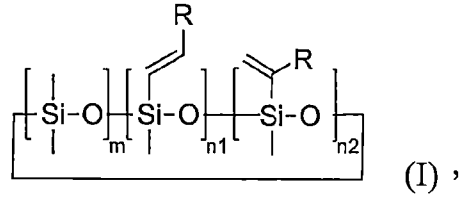
R¹ 及 R² 係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及 C₁₋₂₈ 烷基、C₂₋₂₈ 烯基、C₂₋₂₂ 炔基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₃₋₁₂ 環烯基、C₆₋₂₀ 芳基、C₃₋₂₀ 雜芳基，較佳為具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、C₇₋₉ 芳烷基或烷芳基、C₁₋₂₀ 雜烷基，較佳為具 1 至 5 個雜原子，其係選自於氮、氧、鹵素與硫、C₁₋₂₀ 雜環基，具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫；

m 為 2 至 9 之整數，較佳為 3；以及

o 為 0、1、2、或 3；

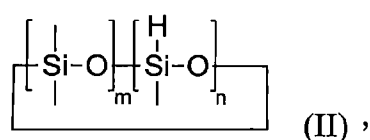
該方法包含：

(A) 於矽氫化觸媒存在下，將(i)式 I 之環矽氧烷



其中 R 如上述之定義，m 為 2 至 9 之整數，較佳為 3，且(a) n₁ 為 1 且 n₂ 為 0，或(b) n₁ 為 0 且 n₂ 為 1，或(c)位置異構物(a)及(b)兩者之混合物；

與(ii)式 II 之環矽氧烷反應

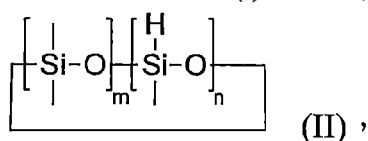


其中 m 為 2 至 9 之整數，較佳為 3，且 n 為 1；

以形成式 IV 或 V 之雙環矽氧烷；

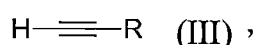
或者，

(B) 於矽氫化觸媒存在下，將(i)二個式 II 之環矽氧烷



其中 m 為 2 至 9 之整數，較佳為 3，且 n 為 1；

與(ii)式 III 之經取代之乙炔反應



其中 R 如上述之定義；

以形成式 IV 或 V 之雙環矽氧烷。

【0007】 於又另一態樣，本發明亦涵蓋根據本文所述方法取得之環矽氧烷。

【0008】 於式I之環矽氧烷，各R係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及有機官能基。有機官能基可包含任何官能基或烴部分，後者較佳為具1至30個碳原子。於各具體實施例中，有機官能基可選自由下列所組成之組群：經取代或未經取代之 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22} 炔基、 C_{3-12} 環烷基、 C_{3-12} 環烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{3-20} 雜芳基，較佳為具1至5個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、 C_{7-9} 芳烷基或烷芳基、 C_{1-20} 雜烷基，較佳為具1至5個雜原子，其係選自於氮、氧、鹵素與硫、 C_{1-20} 雜環基，具1至5個環雜原子，其係選自於氮、

氧與硫、鹵素、氰基、硝基、 $-OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-OC(O)R^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-NR^2C(O)R^1$ 及 $-Si(R^1)_o(OR^2)_{3-o}$ 。其中， R^1 及 R^2 係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22} 炔基、 C_{3-12} 環烷基、 C_{3-12} 環烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{3-20} 雜芳基，較佳為具1至5個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、 C_{7-9} 芳烷基或烷芳基、 C_{1-20} 雜烷基，較佳為具1至5個雜原子，其係選自於氮、氧、鹵素與硫、 C_{1-20} 雜環基，具1至5個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫，且 o 為0、1、2、或3。

【0009】 當上列基團係經取代時，取代基可為一或多個獨立地選自由下列所組成之組群： C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 鹵烷基、 C_{1-4} 烷氧基、 $-OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-OC(O)R^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-NR^2C(O)R^1$ 、 $-Si(R^1)_o(OR^2)_{3-o}$ 、 $-SR^1$ 、 $-SO_2R^1$ 、鹵素、氰基、及硝基。

【0010】 烷基係如直鏈或支鏈烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、異丁基、三級丁基，或直鏈或支鏈戊基、己基、庚基、或辛基。偏好為 C_{1-12} 烷基，尤其是 C_{1-8} 烷基且較佳為 C_{1-4} 烷基。所述之烷基可為未經取代或經取代，如藉羥基、羧基、 C_{1-4} 烷氧基取代，尤其是藉羥基取代。

【0011】 芳基係較佳為經取代或未經取代之 C_{6-14} 芳基，更佳為苯基或萘基，其中潛在之取代基係如上述之定義。 C_{3-20} 雜芳基係有關芳環系統，其具3至20個碳原子及一或多個雜環原子，較佳為1至5個雜環原子，其係選自於氮、氧與硫。示例性雜芳基係吡啶或嘧啶，但未侷限於此。

【0012】 鹵素係較佳為氟、溴、或碘，其中特別偏好碘。

【0013】 C_{3-12} 環烷基意指飽和環烴。 C_{3-12} 環烷基係如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、三甲基環己基、薄荷腦基(menthyl)、側柏基(thujyl)、冰片基(bornyl)、1-金剛烷基、或2-金剛烷基。

【0014】 C_{2-28} 烯基係如乙烯基、丙烯基、2-丙烯-2-基、2-丁烯-1-基、3-丁烯-1-基、1,3-丁二烯-2-基、2-戊烯-1-基、3-戊烯-2-基、2-甲基-1-丁烯-3-基、2-甲基-3-丁烯-2-基、3-甲基-2-丁烯-1-基、1,4-戊二烯-3-基，或意指己烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、或十二烯基之不同異構物。

【0015】 C_{3-12} 環烯基意指含一或多個雙鍵之不飽和環烴殘基，如2-環丁烯-1-基、2-環戊烯-1-基、2-環己烯-1-基、3-環己烯-1-基、2,4-環己二烯-1-基、1-對薄荷烯-8-基、4(10)-側柏烯-10-基、2-降冰片烯-1-基、2,5-降冰片二烯-1-基、或7,7-二甲基-2,4-降薈二烯-3-基。

【0016】 C_{7-9} 芳烷基係如苺基、2-苺基-乙基、1,1-二甲基苺基。

【0017】 C_{1-20} 雜環基係有關飽和或不飽和環烴殘基，其含有一或多個雜環原子，較佳為1至5個雜環原子，其係選自於氮、氧與硫。

【0018】 $-OR^1$ 較佳可為烴基或-O-烷基，其中烷基係如上述之定義。

【0019】 $-C(O)R^1$ 較佳可為式-C(O)-烷基之醛基或酮基，其中烷基係如上述之定義。

【0020】 $-C(O)OR^1$ 較佳可為式-C(O)O-烷基之羧基-COOH或羧酸酯，其中烷基係如上述之定義。

【0021】 $-OC(O)R^1$ 較佳可為-OC(O)-烷基，其中烷基係如上述之定義。

【0022】 $-Si(R^1)_o(OR^2)_{3-o}$ 較佳可為三烷氧基矽基、烷基二烷氧基矽基、

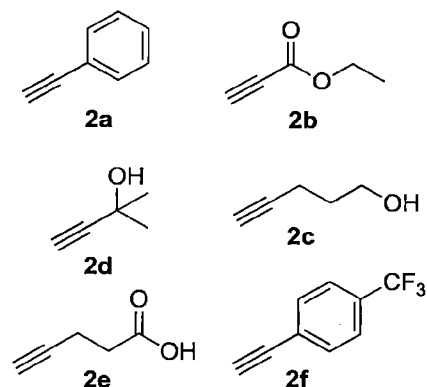
或二烷基烷氧基矽基，如三甲氧基矽基、甲基二甲氧基矽基、或二甲基甲氧基矽基。

【0023】 圖1係式II之環矽氧烷與式III之官能基化乙炔(2a-f；其中 $r=R$)於觸媒(cat)存在下反應產生式I之環矽氧烷之反應流程圖。

【0024】 於上述合成式I之環矽氧烷之方法之各具體實施例，於式II之環矽氧烷中， $m+n$ 為3、4、5、或6，較佳為4。因此，環矽氧烷較佳為環三矽氧烷、環四矽氧烷、環五矽氧烷、及環六矽氧烷。於各具體實施例，於式II之環矽氧烷中， n 為1且 m 為2、3、4、或5，較佳為3。因此，環矽氧烷為五甲基環三矽氧烷(D_2D^H)、七甲基環四矽氧烷(D_3D^H)、九甲基環五矽氧烷(D_4D^H)、或十一甲基環六矽氧烷(D_5D^H)，較佳為七甲基環四矽氧烷(D_3D^H)。於矽氫化反應中，藉該些環矽氧烷與式III之官能基化乙炔反應，個別之官能基化環矽氧烷係以馬可尼可夫(Markovnikov)及反馬可尼可夫異構物之混合物形式取得，其比例取決於所使用之觸媒。於馬可尼可夫異構物，環矽氧烷之氫原子被 $-CH=CHR$ 替代，而於反馬可尼可夫異構物，氫原子被 $-CR=CH_2$ 替代。此係以圖2之 D_4D^H 示例性顯示，其中式II之環矽氧烷(1)係與官能基化乙炔(2a-f；其中 $r=R$)反應，以產生馬可尼可夫異構物(3-8A)及反馬可尼可夫異構物(3-8B)。

【0025】 於各具體實施例， R 係選自由下列所組成之組群：氫、未經取代或經取代之苯基、羥基烷基，較佳為 $-(CH_2)_p-OH$ 或 $-(CR'OH)-CH_3$ 、 $-(CH_2)_p-COOH$ 及 $-COO(CH_2)_pCH_3$ ，其中 p 為0或1至10之整數，較佳為2或3，且 R' 係未經取代之 C_{1-4} 烷基。於各具體實施例，式III之乙炔係選自於化合物

2a-2f :



【0026】 於上述方法中使用該些乙炔化合物2a-2f，其中式II之環矽氧烷係七甲基環四矽氧烷(D_3D^H)，產生下列式I之環矽氧烷，包括馬可尼可夫(3-8A)、反馬可尼可夫(3-8B)及混合之異構物(9a-9f)：

- (i) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(1-苯基乙烯基)環四矽氧烷(3B)；
- (ii) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2-苯基乙烯基)環四矽氧烷(3A)；
- (iii) 乙基 2-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)丙烯酸酯(4B)；
- (iv) 乙基 3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)丙-2-烯酸酯(4A)；
- (v) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)戊-4-烯-1-醇(5B)；
- (vi) 5-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)戊-4-烯-1-醇(5A)；
- (vii) 3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)-2-甲基丁-3-烯-2-醇(6B)；
- (viii) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)-2-甲基丁-3-烯-2-醇(6A)；
- (ix) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)戊-4-烯酸(7B)；
- (x) 5-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)戊-4-烯酸(7A)；
- (xi) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(1-(4-(三氟甲基)苯基)乙烯基)環四矽氧烷(8B)；
- (xii) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2-(4-(三氟甲基)苯基)乙烯基)環四矽氧烷(8A)；
- (xiii) 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-肆(1-苯基乙烯基)環四矽氧烷(9a)；

(xiv) (E/Z)-2,4,6,8-四甲基-2,4,6-參(1-苯基乙烯基)-8-苯乙烯基-環四矽氧烷(9b)；

(xv) 2,4,6,8-四甲基-2,6-雙(1-苯基乙烯基)-4,8-二((E/Z)-苯乙烯基)-環四矽氧烷(9c)；

(xvi) 2,4,6,8-四甲基-2,4-雙(1-苯基乙烯基)-6,8-二((E/Z)-苯乙烯基)-環四矽氧烷(9d)；

(xvii) 2,4,6,8-四甲基-2-(1-苯基乙烯基)-4,6,8-三((E/Z)-苯乙烯基)-環四矽氧烷(9e)；或者

(xviii) 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四((E/Z)-苯乙烯基)-環四矽氧烷(9f)。

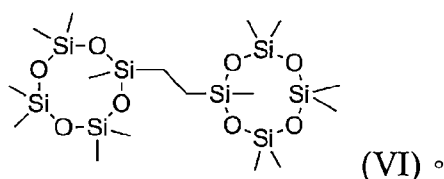
【0027】 上述化合物之結構亦顯示於圖3及圖4。

【0028】 矽氫化觸媒可選自由下列所組成之組群：含鉑(Pt)、銻(Rh)或銥(Ir)之觸媒。於較佳之具體實施例，觸媒為含鉑觸媒，選擇性地為式 PtL_q ，其中 q 為1至6之整數，且 L 為中性有機配位基，較佳為膦，如三苯基膦，或烯烴，如1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二矽氧烷或2,4,6,8-四甲基二矽氧烷-2,4,6,8-四乙烯基四矽氧烷，或無機撐體，較佳為木炭、二氧化矽或氧化鋁。於製備式I之環矽氧烷之方法中，特別所欲之觸媒為鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(卡斯特(Karstedt)觸媒)、肆三苯基膦鉑(0)、鉑活性炭及鉑氧化鋁。

【0029】 於製備式IV或V之雙環矽氧烷之方法中，一選擇性之式I之官能基化乙烯基環矽氧烷，較佳為馬可尼可夫異構物，如式3-8A，其中 R 較佳為氫，係與式II之環矽氧烷反應，較佳為 D_3D^H ，以產生雙環矽氧烷，其係以碳-碳橋連接(-CH₂-CH(R)-或-CH(CH₂-R)-)。

【0030】 或者，可使用反馬可尼可夫異構物，如式3-8B，其中R較佳為氫。此反應之反應流程圖顯示於圖5A-C。

【0031】 於製備雙環矽氧烷之方法之各具體實施例，乙炔係未經官能基化，即R為氫，及起始環矽氧烷 D_3D^H ，從而產生之雙環矽氧烷為式VI之雙環矽氧烷



【0032】 此雙環矽氧烷於此亦指雙(七甲基環四矽氧烷基)-乙烷(雙-D₄)，且為所述方法之較佳具體實施例。欲製備此化合物，於第一步驟中，七甲基環四矽氧烷係於矽氫化觸媒存在下，與乙炔反應，如上述之定義。所得之乙烯基官能基化環矽氧烷，隨後與新添加之七甲基環四矽氧烷反應，以產生上述式VI之雙環矽氧烷。

【0033】 而於製備雙環矽氧烷方面，可使用如上述之相同觸媒，於較佳具體實施例，所使用之觸媒係選自由下列所組成之組群：鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(卡斯特觸媒)、肆三苯基膦鉑(0)及鉑活性炭。

【0034】 反應條件並未被特別地侷限，且反應溫度及時間可由本領域技術人員藉常規實驗確定。然而，於較佳具體實施例，反應係於溫度範圍約30至約150°C進行，較佳為40至60°C。反應時間之範圍約1至約48小時，但較佳為18至32小時。

【0035】 本文使用之「約」乙詞係有關其所指數值之± 20 %，較佳為± 10 %。因此，「約30」係指 30 ± 6 ，較佳為 30 ± 3 。

【0036】 一般而言，本文所述觸媒之可使用濃度範圍介於約0.0001與約1莫耳%之間，其係根據環矽氧烷離析物之總量而定。較佳之濃度範圍為約0.001至約0.1莫耳%，更佳為約0.01莫耳%。

【0037】 反應可以任何適用之有機溶劑進行。此類適用溶劑之一實例為甲苯，但未侷限於此。反應係典型上於惰性環境下進行，較佳為氬氣環境。

【0038】 欲分離及/或純化產物，所述方法可進一步包含於反應完成後移除觸媒之步驟，較佳為藉選擇性地過濾通過二氧化矽。濾液可隨後以有機溶劑清洗一或多次，該有機溶劑包括但不限於，甲苯及乙醇。溶劑可隨後移除，如藉旋轉蒸發法。所得殘餘物可額外地於真空下乾燥，如藉使用真空泵。

【0039】 本發明亦涵蓋藉所述方法取得之環矽氧烷。官能基化環矽氧烷可作為矽烷偶合劑，且可用於開環聚合作用，以取得官能基化聚二甲基矽氧烷聚合物。官能基可作為接枝其他聚合物鏈之錨定點，從而產生接枝共聚物，或用以修飾聚合物之化學、物理、或流變性質。

【圖式簡單說明】

【0040】

圖 1 係式 II 之環矽氧烷與式 III 之官能基化乙炔(2a-f；其中 $r=R$)於觸媒(cat)存在下反應產生式 I 之環矽氧烷之反應流程圖。

圖 2 係示例性顯示 D_4D^H ，其中式 II 之環矽氧烷(1)係與官能基化乙炔(2a-f；其中 $r=R$)反應，以產生馬可尼可夫異構物(3-8A)及反馬可尼可夫異構物(3-8B)。

圖 3 係顯示化合物 3A 到 8A 及 3B 到 8B。

圖 4 係顯示化合物 9a 至 9f。

圖 5A-5C 係製備式 IV 或 V 之雙環矽氧烷之方法中之反應流程圖。

【實施方式】

【0041】 於下文中，本發明藉參考具體實施例而更詳盡描述。然而，應理解到，本發明未侷限於該些具體實施例，且可易於使用其他環矽氧烷離析物及觸媒。此類替代性具體實施例亦涵蓋於本發明之範疇。

實施例

實施例 1：2,2,4,4,6,6,8- 七甲基-8-(1- 苯基 乙 烯 基)- 環 四 矽 氧 烷(3B) 及 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2- 苯基 乙 烯 基)-環四矽氧烷(3A)之合成

【0042】 於氬氣環境之舒倫克瓶(Schlenk flask)中，將0.2 g (1.77 mmol) 之苯基乙炔(2a)及0.5g (1.77 mmol)之七甲基環四矽氧烷(1)加入15 ml甲苯中。將0.01莫耳%之鉑系觸媒加入溶液，如下表之定義。混合物於40°C下攪拌24小時。隨後，將溶液純化，係藉通過二氧化矽過濾，並以20 ml甲苯及約30 ml乙醇清洗。兩溶劑以旋轉蒸發法移除，且所得殘餘物係額外地以真空泵乾燥。當使用卡斯特觸媒(鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物溶液)時，取得產物，即相對應之馬可尼可夫(3A)與反馬可尼可夫(3B)異構物之混合物，其中分離產率>99%。於此具體情況中，所得之馬可尼可夫(3A)與反馬可尼可夫(3B)之產物比為1:0.4。

【0043】 以各種觸媒進行類似程序，取得不同產率及選擇性(參見下表 1)。

表 1

2a	1	觸媒	溫度	分離產率	產物比
----	---	----	----	------	-----

n [mmol]	n [mmol]	0.01 莫耳%	[°C]	(3A/3B)	(A) : (B)
1.77	1.77	卡斯特	40	可定量	1 : 0.4
1.77	1.77	鉑碳	40	71	1 : 0.5
1.77	1.77	鉑碳	80	70	1 : 0.5
1.77	1.77	鉑氧化鋁	40	77	1 : 0.5
1.77	1.77	肆三苯基膦鉑	40	40	1 : 0.1

實施例 2：乙基 2-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)丙烯酸酯(4B)及乙基 3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)丙-2-烯酸酯(4A)之合成

【0044】 於氬氣環境之舒倫克瓶中，將0.14g (1.77 mmol)之丙酸乙酯 (2b)及0.5g (1.77 mmol)之七甲基環四矽氧烷(1)加入15 ml甲苯中。將0.01莫耳 %之鉑系觸媒加入溶液，如下表之定義。混合物於40°C下攪拌24小時。隨後，將溶液純化，係藉通過二氧化矽過濾，並以20 ml甲苯及約30 ml乙醇清洗。兩溶劑以旋轉蒸發法移除，且所得殘餘物係額外地以真空泵乾燥。當使用卡斯特觸媒時，取得產物，即相對應之馬可尼可夫(4A)與反馬可尼可夫(4B)異構物之混合物，其中分離產率>99 %。於此情況中，馬可尼可夫與反馬可尼可夫之產物比為0.5:1。

【0045】 以各種觸媒進行類似程序，取得不同產率及選擇性(參見下表 2)。

表 2

2b	1	觸媒	溫度	分離產率	產物比
n [mmol]	n [mmol]	0.01 莫耳%	[°C]	(4A/4B)	(A) : (B)
1.77	1.77	卡斯特	40	可定量	0.5 : 1
1.77	1.77	鉑碳	40	2	1.1 : 1
1.77	1.77	鉑碳	60	21	1.10 : 1
1.77	1.77	鉑碳	80	50	1.1 : 1
1.77	1.77	鉑氧化鋁	40	2	1.1 : 1

1.77	1.77	肆三苯基膦鉑	40	14	1.1 : 1
------	------	--------	----	----	---------

實施例 3：雙(七甲基環四矽氧烷基)乙烷(雙-D4)(12)之合成

【0046】 於氬氣環境之雙壁玻璃反應器中，將0.5g (1.77 mmol)之七甲基環四矽氧烷(1)加入15 ml甲苯中。將0.01莫耳%之鉑系觸媒加入溶液，如下表之定義。乙炔以鼓泡通入溶液。混合物於40°C下攪拌24小時。將中間產物七甲基-8-乙基環四矽氧烷(11)分離，以測定第一步驟之產率(當使用卡斯特觸媒時，產率高達80%)。將溶於約20 ml甲苯之等莫耳量之七甲基環四矽氧烷與0.01莫耳%之鉑系觸媒，如下表之定義，加入11之溶液(其亦溶於甲苯)，並於40°C下攪拌24小時。隨後，將溶液純化，係藉通過二氧化矽過濾，並以20 ml甲苯及約30 ml乙醇清洗。兩溶劑以旋轉蒸發法移除，且所得殘餘物於4°C之甲醇中再結晶。當使用卡斯特觸媒時，取得白色晶體產物(12)，其分離產率為87%。

【0047】 以各種觸媒進行類似程序，取得不同產率及選擇性(參見下表3)。

表 3

乙炔	1	觸媒	溫度	分離產率
n [mmol]	n [mmol]	0.01 莫耳%	[°C]	(11)
過量	1.59	卡斯特	40	87
	26.00	卡斯特	40	90
	1.77	鉑碳	40	15

實施例 4：2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四((E)-苯乙烯基)-環四矽氧烷(9)

【0048】 於氬氣環境之舒倫克瓶中，將0.84g (8.32 mmol)之苯基乙炔 (2a)及0.5g (2.08 mmol)之2,4,6,8-四甲基-環四矽氧烷加入15 ml甲苯中。將0.01 莫耳%之鉑系觸媒加入溶液，如下表之定義。混合物於40°C下攪拌24小時。隨後，將溶液純化，係藉通過二氧化矽過濾，並以20 ml甲苯及約30 ml乙醇清洗。兩溶劑以旋轉蒸發法移除，且所得殘餘物係額外地以真空泵乾燥。當使用卡斯特觸媒時，取得產物(9)，即相對應之馬可尼可夫與反馬可尼可夫異構物之混合物，其中分離產率為90%。

【0049】 以各種觸媒進行類似程序，取得不同產率及選擇性(參見下表 4)。

表 4

2a	13	觸媒	溫度	分離產率
n [mmol]	n [mmol]	0.01 莫耳%	[°C]	(13)
8.32	2.08	卡斯特	40	90
8.32	2.08	鉑碳	40	49
8.32	2.08	鉑碳	80	76

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：104111543

※ 申請日：104 年 4 月 10 日

※ IPC 分類：

C07F 7/21 (2006.01)

C07B 47/00 (2006.01)

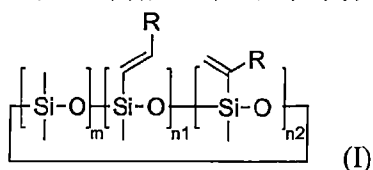
C07B 61/00 (2006.01)

【發明名稱】製備官能基化環矽氧烷之方法

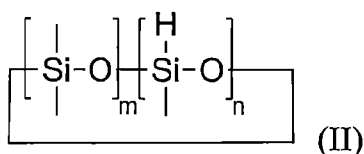
Method for the preparation of functionalized cyclosiloxanes

【中文】

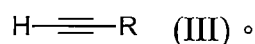
本發明係有關一種製備式 I 之官能基化環矽氧烷之方法，



其中 R、R¹、R²、m、n1、及 n2 係如本文所定義，包含於矽氫化觸媒存在下將(i)式 II 之環矽氧烷



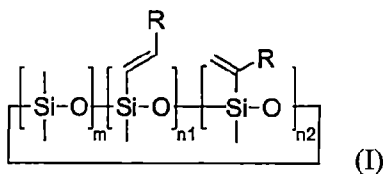
與(ii)式 III 之經取代之乙炔反應



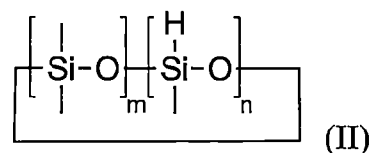
本發明係進一步有關製備雙環矽氧烷之方法，其係藉根據所述方法取得之乙烯基環矽氧烷與根據所述方法取得之(雙)環矽氧烷反應而得。

【英文】

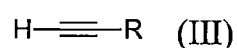
The present invention relates to a method for preparing functionalized cyclosiloxanes of formula I,



wherein R, R¹, R², m, n1 and n2 are as defined herein, comprising reacting (i) a cyclosiloxane of formula II



with (ii) a substituted acetylene of formula III



in the presence of a hydrosilylation catalyst. The invention further relates to methods for preparing biscyclosiloxanes by reacting the vinyl cyclosiloxanes obtained according to the described methods and the (bis)cyclosiloxanes obtainable according to the described methods.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

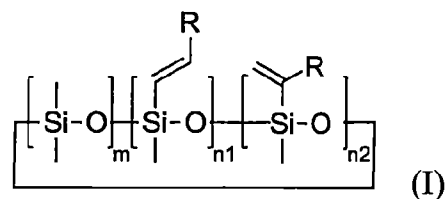
【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種製備式 I 之環矽氧烷之方法，



其中，

各 R 係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及有機官能基，該有機官能基係選自由下列所組成之組群：經取代或未經取代之 C₁₋₂₈ 烷基、C₂₋₂₈ 烯基、C₂₋₂₂ 炔基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₃₋₁₂ 環烯基、C₆₋₂₀ 芳基、C₃₋₂₀ 雜芳基、C₇₋₉ 芳烷基或烷芳基、C₁₋₂₀ 雜烷基、C₁₋₂₀ 雜環基，具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、鹵素、氰基、硝基、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR¹、-OC(O)R¹、-NR¹R²、-C(O)NR¹R²、-NR²C(O)R¹ 及 -Si(R¹)_o(OR²)_{3-o}，其中取代基為一或多個獨立地選自由下列所組成之組群：C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 鹵烷基、C₁₋₄ 烷氧基、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR¹、-OC(O)R¹、-NR¹R²、-C(O)NR¹R²、-NR²C(O)R¹、-Si(R¹)_o(OR²)_{3-o}、-SR¹、-SO₂R¹、鹵素、氰基、及硝基；

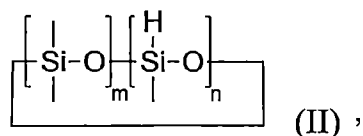
R¹ 及 R² 係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及 C₁₋₂₈ 烷基、C₂₋₂₈ 烯基、C₂₋₂₂ 炔基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₃₋₁₂ 環烯基、C₆₋₂₀ 芳基、C₃₋₂₀ 雜芳基、C₇₋₉ 芳烷基或烷芳基、C₁₋₂₀ 雜烷基、C₁₋₂₀ 雜環基，具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫；

m、n₁、及 n₂ 之每一者為 0 或獨立地選自於 1 至 10 之整數，其中 m+n₁+n₂ 為 3 至 10，且條件為 n₁ 及 n₂ 非同時為 0；以及

o 為 0、1、2、或 3；

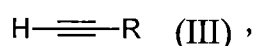
該方法包含：

於矽氫化觸媒存在下，將(i)式 II 之環矽氧烷



其中 m 如上述之定義，且 n 為 n1+n2；

與(ii)式 III 之經取代之乙炔反應



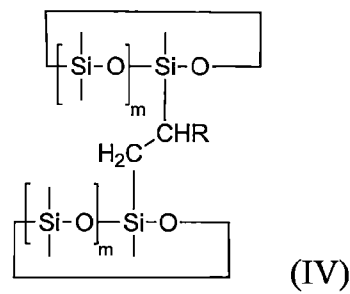
其中 R 如上述之定義，

以形成式 I 之環矽氧烷。

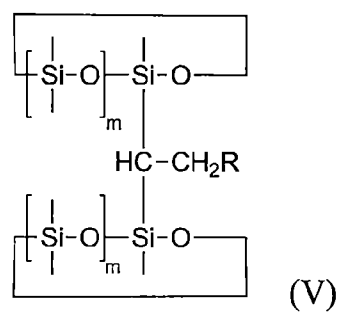
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中於式 II，m+n 為 3、4、5 或 6。
3. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中 R 係選自由下列所組成之組群：氫、未經取代或經取代之苯基、羥基烷基、 $-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$ 及 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ ，其中 p 為 0 或 1 至 10 之整數。
4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中式 I 之環矽氧烷係
 - (i) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(1-苯基乙烯基)-環四矽氧烷(3B)；
 - (ii) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2-苯基乙烯基)-環四矽氧烷(3A)；
 - (iii) 乙基 2-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)丙烯酸酯(4B)；
 - (iv) 乙基 3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)丙-2-烯酸酯(4A)；
 - (v) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)戊-4-烯-1-醇(5B)；
 - (vi) 5-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)戊-4-烯-1-醇(5A)；
 - (vii) 3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)-2-甲基丁-3-烯-2-醇(6B)；
 - (viii) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)-2-甲基丁-3-烯-2-醇(6A)；

- (ix) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)戊-4-烯酸(7B)；
 - (x) 5-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-環四矽氧烷-2-基)戊-4-烯酸(7A)；
 - (xi) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(1-(4-(三氟甲基)苯基)乙烯基)-環四矽氧烷(8B)；
 - (xii) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2-(4-(三氟甲基)苯基)乙烯基)-環四矽氧烷(8A)；
 - (xiii) 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-肆(1-苯基乙烯基)-環四矽氧烷(9a)；
 - (xiv) (E/Z)-2,4,6,8-四甲基-2,4,6-參(1-苯基乙烯基)-8-苯乙烯基-環四矽氧烷(9b)；
 - (xv) 2,4,6,8-四甲基-2,6-雙(1-苯基乙烯基)-4,8-二((E/Z)-苯乙烯基)-環四矽氧烷(9c)；
 - (xvi) 2,4,6,8-四甲基-2,4-雙(1-苯基乙烯基)-6,8-二((E/Z)-苯乙烯基)-環四矽氧烷(9d)；
 - (xvii) 2,4,6,8-四甲基-2-(1-苯基乙烯基)-4,6,8-三((E/Z)-苯乙烯基)-環四矽氧烷(9e)；或者
 - (xviii) 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四((E/Z)-苯乙烯基)-環四矽氧烷(9f)。
5. 根據申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之方法，其中該矽氫化觸媒係選自由下列所組成之組群：含鉑(Pt)、銻(Rh)、或銥(Ir)觸媒。
 6. 根據申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中該矽氫化觸媒係選自由下列所組成之組群：鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、肆三苯基-膦鉑(0)、鉑活性炭及鉑氧化鋁。

7. 一種製備式 IV



或式 V



之雙環矽氧烷之方法，

其中，

各 R 係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及有機官能基，該有機官能基係選自由下列所組成之組群：經取代或未經取代之 C₁₋₂₈ 烷基、C₂₋₂₈ 烯基、C₂₋₂₂ 炔基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₃₋₁₂ 環烯基、C₆₋₂₀ 芳基、C₃₋₂₀ 雜芳基、C₇₋₉ 芳烷基或烷芳基、C₁₋₂₀ 雜烷基、C₁₋₂₀ 雜環基，具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫、鹵素、氰基、硝基、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR¹、-OC(O)R¹、-NR¹R²、-C(O)NR¹R²、-NR²C(O)R¹ 及 -Si(R¹)_o(OR²)_{3-o}，其中取代基為一或多個獨立地選自由下列所組成之組群：C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 鹵烷基、C₁₋₄ 烷氧基、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR¹、-OC(O)R¹、-NR¹R²、-C(O)NR¹R²、-NR²C(O)R¹、-Si(R¹)_o(OR²)_{3-o}、-SR¹、-SO₂R¹、鹵素、氰基、及硝基；

R^1 及 R^2 係獨立地選自由下列所組成之組群：氫及 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22} 炔基、 C_{3-12} 環烷基、 C_{3-12} 環烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{3-20} 雜芳基、 C_{7-9} 芳烷基或烷芳基、 C_{1-20} 雜烷基、 C_{1-20} 雜環基，具 1 至 5 個環雜原子，其係選自於氮、氧與硫；

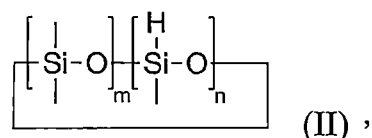
m 為 2 至 9 之整數；以及

o 為 0、1、2、或 3；

該方法包含：

根據申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之方法，製備式 I 之環矽氧烷；及

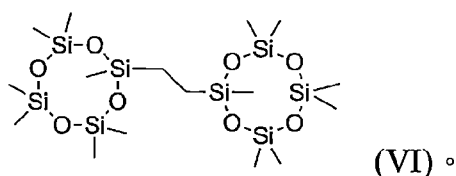
於矽氫化觸媒存在下，將所獲得之式 I 之環矽氧烷與式 II 之環矽氧烷反應



其中 m 為 2 至 9 之整數，且 n 為 1；

以形成式 IV 或 V 之雙環矽氧烷。

8. 根據申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該雙環矽氧烷為式(VI)之雙環矽氧烷



9. 根據申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該矽氫化觸媒係選自由下列所組成之組群：鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、肆三苯基膦鉑(0)及鉑活化炭。
10. 根據申請專利範圍第 1 項至第 4 項及第 7 項至第 9 項中任一項所述之方法，其中
 - (i) 反應係於溫度範圍 30 至 150°C 進行；及/或
 - (ii) 反應時間為 1 至 48 小時；及/或
 - (iii) 該矽氫化觸媒之濃度係介於 0.0001 與 1 莫耳%之間，其係根據環矽氧烷離析物之總量而定；及/或
 - (iv) 反應係於有機溶劑中進行；及/或
 - (v) 反應係於惰性環境下進行。
11. 根據申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中該方法更包含於反應完成後移去觸媒之步驟。

圖式

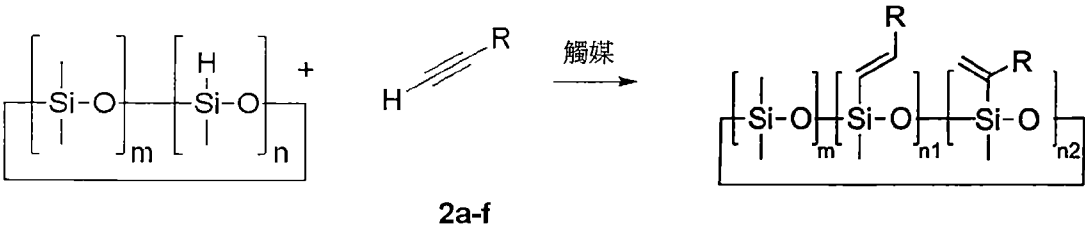


圖 1

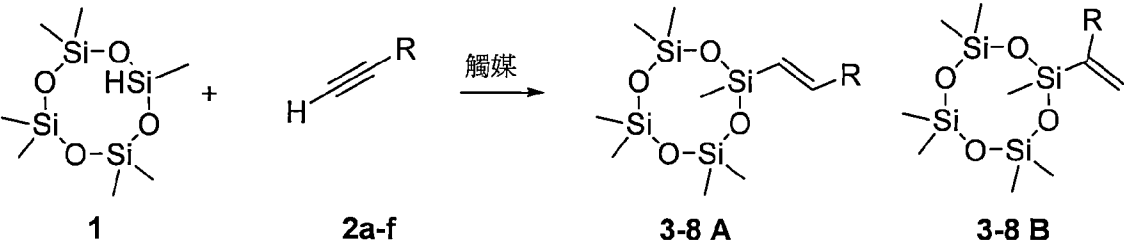


圖 2

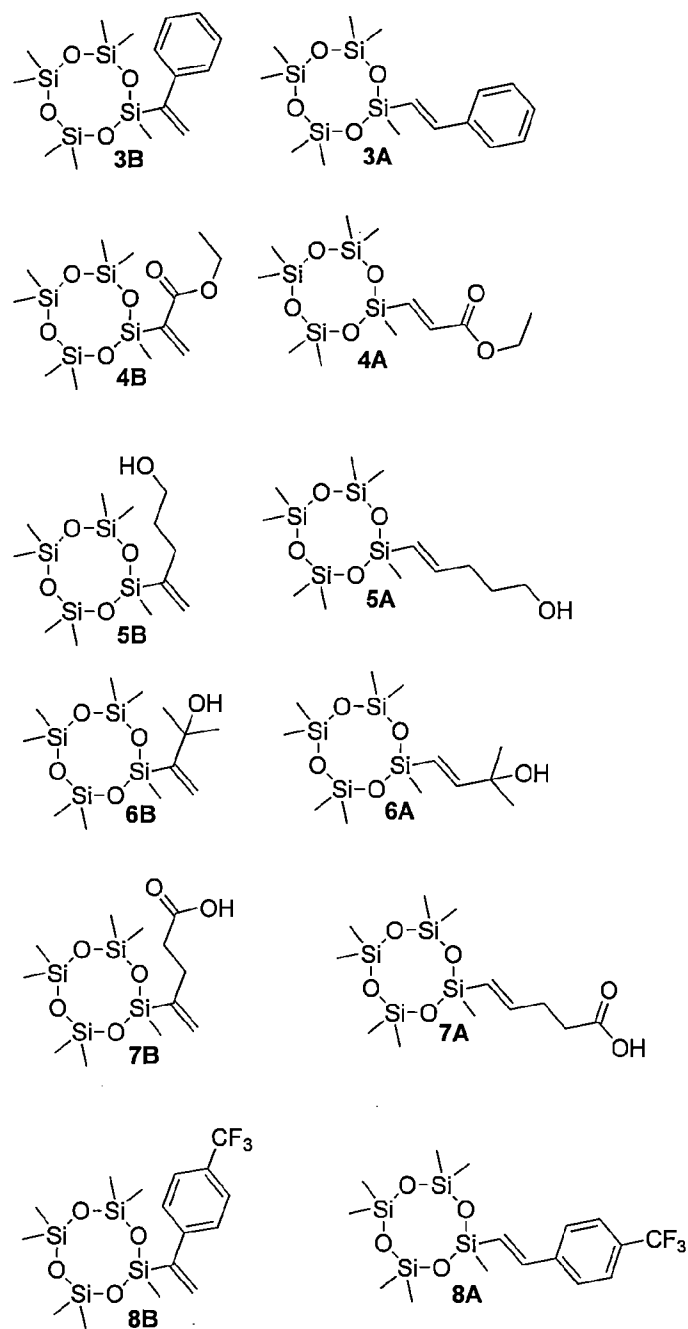


圖 3

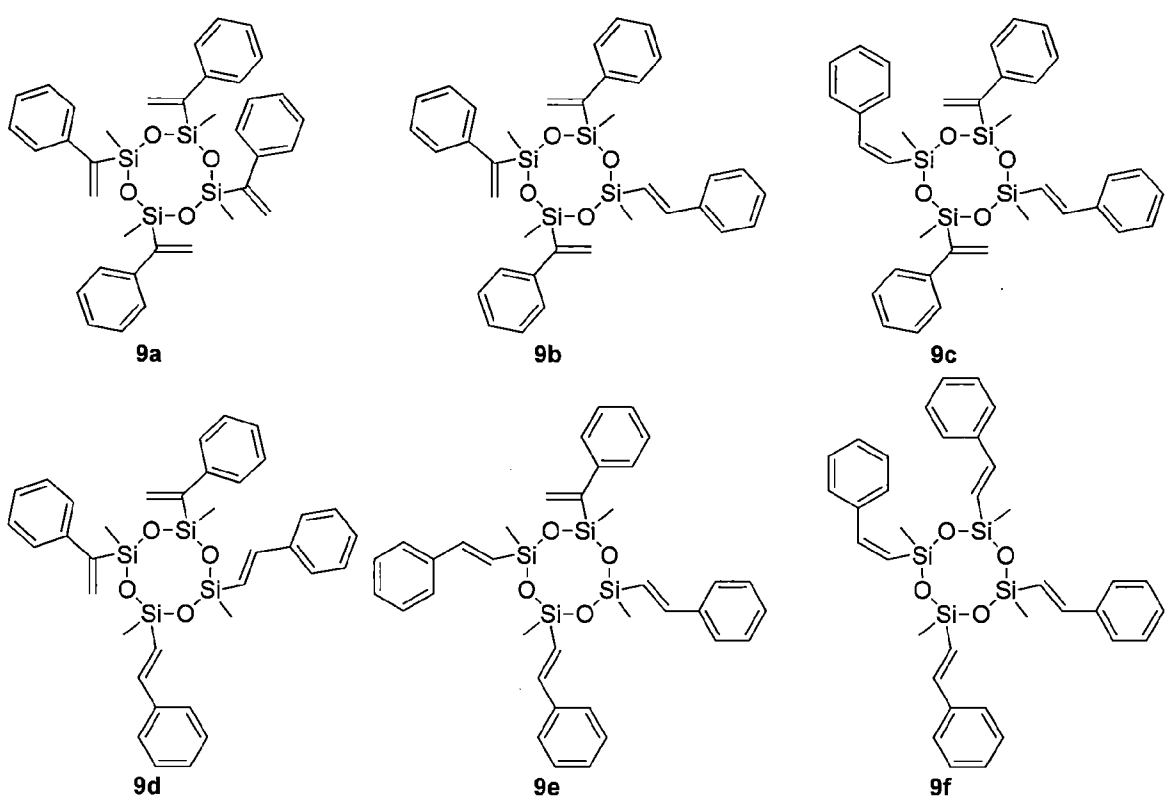


圖 4

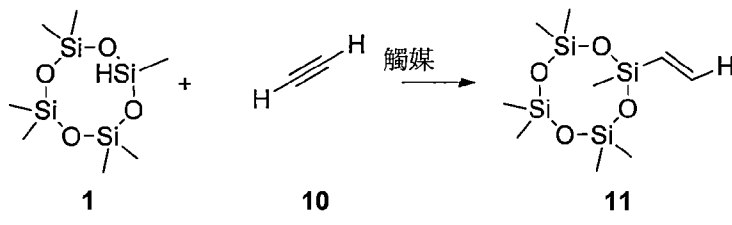


圖 5A

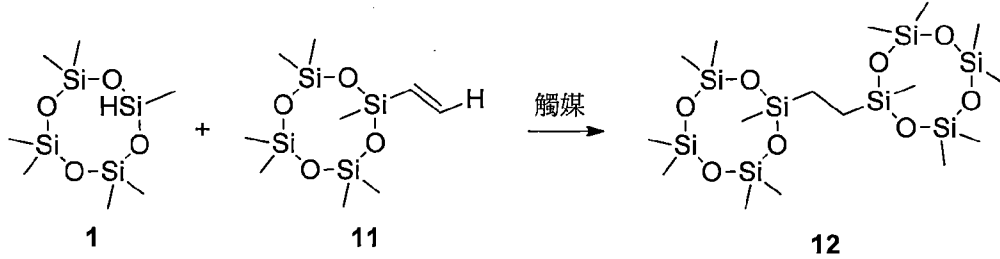


圖 5B

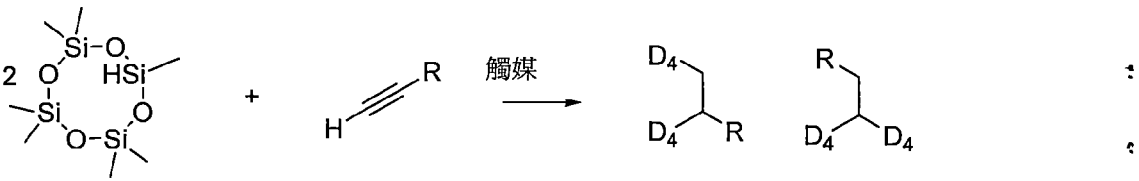


圖 5C