

公告本

86.12.19 修正
A4
C4

申請日期	85.4.6
案 號	85103994
類 別	C08G 77/04

(以上各欄由本局填註)

457260

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	經交聯之有機聚矽氧烷微粒
	英 文	Crosslinked organopolysiloxane particles
二、發明 人	姓 名	米夏爾·格克博士 本瓦德·道布茲博士 曼弗雷德·施密特教授博士 福蘭克·鮑曼博士
	國 籍	均為德國籍
	住、居所	德國布格豪森市愛因斯坦路一號 德國布格豪森市愛因斯坦路十四號 德國布格豪森市愛因斯坦路十五號 德國布格豪森市愛因斯坦路十四號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商·瓦克化學公司
	國 籍	德 國
	住、居所 (事務所)	德國慕尼黑市漢斯-賽德-廣場四號
	代 表 人 姓 名	艾瑞希·符藍棋博士 卡爾-漢茲·倫拜克博士

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

45 72 6 0

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 1995-05-26 195 19 446.2

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明相關於經交聯之單分散易溶有機聚矽氧烷微粒(該等微粒係由一單獨分子構成,其平均粒徑為5至200毫微米)及其製備方法。

舉例言之,美國專利US-A-4,424,297中曾述及懸浮液中之有機聚矽氧烷微粒,其平均粒徑為1至100毫微米。經分離出來成為粉末之後,該等微粒實際上不再溶解於所有溶劑,蓋因經由其表面仍存在之活性基(例如:可行縮合作用之矽烷醇基或烷氧基)將該微粒交聯成較大之黏聚物。

在許多應用場合中需要一單分散微粒(亦即微粒大小均勻者)。歐洲專利EP-A-326 810中曾述及單分散有機聚矽氧烷微粒,其平均粒徑為800至5000毫微米。該等微粒係藉將甲基三甲氧基矽烷徐徐滴入氨或胺之稀水溶液而製得。已從膠體懸浮液中沉澱下來之粉末係用一矽烷化劑將其分離出來並加以處理。同樣地,該等微粒實際上亦不溶於所有溶劑。

本發明之目的係提供經交聯之有機聚矽氧烷微粒,該等微粒係由一單獨分子構成且具有一單分散粒徑分佈範圍5至200毫微米,其溶解於一溶劑之量至少為5%重量比。

本發明相關於經交聯之有機聚矽氧烷微粒,該等微粒係由一單獨分子構成且平均粒徑為5至200毫微米,其中至少80%之微粒之粒徑與該平均粒徑相差不超過30%,其在一溶劑中可溶解之量至少為5%重量比。

通常該等有機聚矽氧烷微粒之平均分子量至少為 10^5 ,但以 5×10^5 至不超過 10^{10} 較佳,尤以 10^9 最佳。該等有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

機聚矽氧烷微粒之合意平均粒徑為至少10及不超過150毫微米。至少80%之微粒之粒徑與該平均粒徑相差不超過20%為佳，尤以不超過10%更佳。

該等有機聚矽氧烷微粒最好係球狀微凝膠。

該等有機聚矽氧烷微粒係分子間交聯，但有機聚矽氧烷微粒間則無交聯作用。所以該等有機聚矽氧烷微粒極易溶解於溶劑中。

可使有機聚矽氧烷微粒至少溶解5%重量比之溶劑，與該等有機聚矽氧烷微粒之結構、特別是該等有機聚矽氧烷微粒表面上之基有關。對所有有機聚矽氧烷微粒均有一適當之溶劑。該等溶劑之實例是：水；醇類，例如：甲醇、乙醇、正-丙醇或異-丙醇；醚類，例如：二噁烷，四氫呋喃，二乙醚或二乙二醇二甲醚；氯化烴類，例如：二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，1,2-二氯乙烷或三氯乙烷；烴類，例如：戊烷、正-己烷、環己烷、己烷異構物混合物、庚烷、辛烷、洗滌石油醚、石油醚、苯、甲苯或二甲苯；酮類，例如：丙酮、甲基乙基酮或甲基異丁基酮；二甲基甲醯胺、二硫化碳及硝基苯，或該等溶劑之混合物，以及單體，例如：甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯，及聚合物，例如：液態有機聚矽氧烷。

舉例言之，有機聚矽氧烷微粒之溶解度可在20℃溫度下測定。特別適當之溶劑是：甲苯，用以溶解具有烴基之有機聚矽氧烷微粒，四氫呋喃，用以溶解具有氨基之有機聚矽氧烷微粒，及水，用以溶解具有磺酸鹽基之有機聚矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

氧烷微粒。舉例言之，具有烴基之有機聚矽氧烷，其在甲苯中之溶解度實際上是無限度，其在一液態聚二甲基矽氧烷（在25℃溫度下之黏度為35毫帕斯卡·秒）中可溶解高達15%重量比。在選自由甲苯、四氫呋喃及水所組成之族群之一種溶劑中，該等有機聚矽氧烷微粒以至少可溶解10%重量比為佳，尤以至少可溶解15%重量比更佳。

該等有機聚矽氧烷微粒以由下列諸單元所構成者較為合意：

0.5至80.0%重量比之單元具有化學通式



0至99.0%重量比之單元具有化學通式



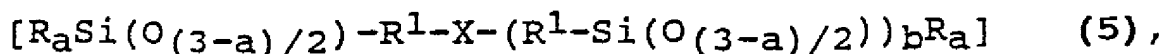
0至99.5%重量比之單元具有化學通式



0至80.0%重量比之單元具有化學通式



0至20.0%重量比之單元具有化學通式



其中

五、發明說明(4)

R 係一氫原子或相同或不同單價矽碳-鍵結，可隨意取代之 C_1 至 C_{18} 烴基，

R^1 係相同或不同兩價矽碳-鍵結，可隨意取代之 C_1 至 C_{18} 烴基，該等烴基可能由兩價基(選自由兩端鍵結碳原子之 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CONR^2-$ 、 $-NR^2CO-$ 及 $-CO-$ 所組成之族群)予以間斷，

R^2 係一氫原子或一 R 基，

X 係屬於由 $-N=N-$ 、 $-O-O-$ 、 $-S-S-$ 及 $-C(C_6H_5)_2-C(C_6H_5)_2-$ 所組成之族群，

a 係 0、1 或 2 及

b 係 0 或 1，

但具有化學通式(3)及(4)之單元之和至少為 0.5% 重量比。

未經取代之 R 基之實例是：烷基，例如：甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-丁基、異-丁基、第三級-丁基、正-戊基、異-戊基、新-戊基及第三級-戊基；己基，例如：正-己基；庚基，例如：正-庚基；辛基，例如：正-辛基及異-辛基，例如：2,2,4-三甲基戊基；壬基，例如：正-壬基；癸基，例如：正-癸基；十二基，例如：正-十二基，及十八基，例如：正-十八基；烯基，例如：乙烯基及烯丙基；正-5-己烯基，4-乙烯基環己基及 3-正萆烯基；環烷基，例如：環戊基，環己基，4-乙基環己基及環庚基，正萆基及甲基環己基；芳香基，例如：苯基、聯苯基、萘基、蒽基及苯蒽基；烷芳基，例如：鄰-、間-、對-甲苯基、二甲苯基及乙苯基；芳烷基，例如：苄基、 α -及 β -苯乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

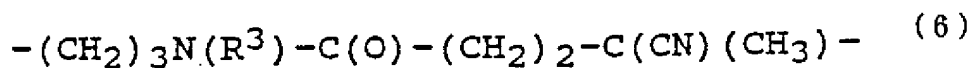
五、發明說明(5)

基，及苄基。

經取代之 R 烴基之實例是：鹵化烴基，例如：氯甲基、3-氯丙基、3-溴丙基、3,3,3-三氟丙基及 5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基及氯苯基、二氯苯基及三氯甲苯基；氫硫基烴基，例如：2-氫硫基乙基及 3-氫硫基丙基；氧烴基，例如：2-氧乙基及 3-氧丙基；氨基烴基，例如：3-氨基丙基，N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-及 N-(2-氨基乙基)-3-氨基-(2-甲基)丙基；氨基芳基，例如：氨基苯基；第四級鈹基；丙烯氧烴基，例如：3-丙烯氧丙基及 3-甲基丙烯氧丙基；羥烴基，例如：羥丙基；膦酸基；膦酸酯基及磷酸酯基，例如：2-二乙氧膦酸酯基-乙基或 3-磷酸酯基-丙基。

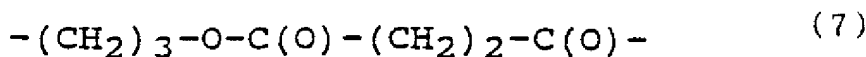
R 基中以包括未經取代及經取代之 C₁ 至 C₆-烴基、氫及苯基者為佳，尤以包括甲基、苯基、乙烯基、烯丙基、甲基丙烯氧丙基、3-氯丙基、3-氫硫基丙基、3-氨基丙基及 (2-氨基乙基)-3-氨基丙基、氫及第四級鈹基者更佳。

兩價烴基 R¹ 之實例是：飽和伸烴基，例如：亞甲基及伸乙基，及伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸環己基及伸十八基，或不飽和之伸烯基或伸芳基，例如：伸己烯基及伸苯基，及特別是具有化學通式 (6) 之基



其中

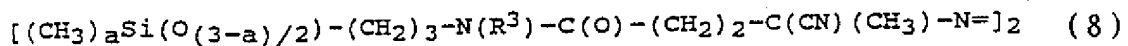
R³ 係一氫原子或一甲基或環己基，及 (7)



五、發明說明(6)

合意之 X 基係 -N=N- 及 -O-O-。

具有化學通式(5)之單元，其特別合意者乃具有化學通式(8)者：



其中 a 及 R³ 代表之意義與上述者相同。

該等有機聚矽氧烷微粒以含有下列成分者為佳：

- 1 至 80.0% 重量比具有化學通式(1)之單元，
 - 0 至 98.0% 重量比具有化學通式(2)之單元，
 - 0 至 99.0% 重量比具有化學通式(3)之單元，
 - 0 至 50.0% 重量比具有化學通式(4)之單元，及
 - 0 至 10.0% 重量比具有化學通式(5)之單元，
- 但具有化學通式(3)及(4)之單元之和至少為 1% 重量比。

該等有機聚矽氧烷微粒尤以含有下列成分者更佳：

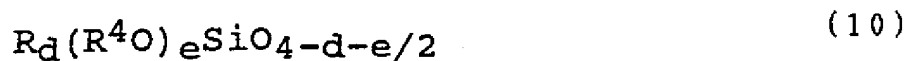
- 5 至 70.0% 重量比具有化學通式(1)之單元，
- 0 至 94.0% 重量比具有化學通式(2)之單元，
- 1 至 95.0% 重量比具有化學通式(3)之單元，
- 0% 重量比具有化學通式(4)之單元，及
- 0% 至 5.0% 重量比具有化學通式(5)之單元。

本發明更相關於一種用以製備經交聯而成、由一單獨分子構成之有機聚矽氧烷微粒之方法，其中第一步係將具有化學通式(9)之矽烷

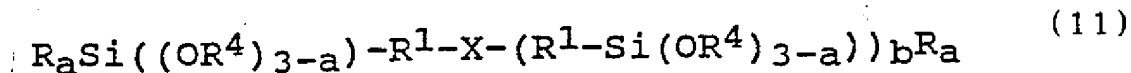


五、發明說明(7)

及(假若適當)具有化學通式(10)之有機矽化合物



及(假若適當)具有化學通式(11)之有機矽化合物



其中

R^4 代表之意義與 R 相同,

c 係 0、1、2 或 3,

d 及 e 在每個案例中各自獨立互不相干, 其值為 0、1、2、3 或 4 及

R 、 X 、 a 及 b 代表之意義與上述者相同,

計量加入一由乳化劑及水攪拌而成之混合物內, 製得一有機聚矽氧烷微粒膠體懸浮液及

第二步將一具有化學通式(12)之有機矽化合物



其中

Y^1 若 $f=1$, 係一氫原子, $-OR^5$ 、 $-ONR^6_2$ 或 $-OOCR^6$,

及

若 $f=2$, 係 $-O-$ 或 $-S-$,

R^5 及 R^6 代表之意義與 R 者相同及

f 係 1 或 2,

但具有化學通式(12)之有機矽化合物可溶於水或在水中水

五、發明說明 (8)

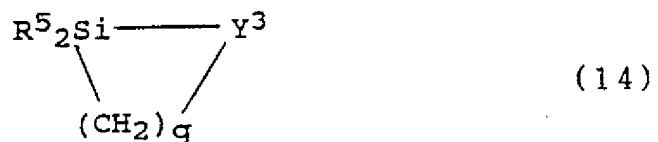
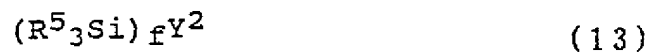
解可生成一溶於水之化合物，
加入該膠體懸浮液內。

用含有獨特單官能三有機矽烷基之有機矽化合物使第一步驟之後留存下來可能發生縮合作用之基達到飽和，以防止有機聚矽氧烷微粒之微粒間縮合作用。

具有化學通式 (12) 之有機矽化合物，在其水解或縮合反應中最好不形成鹽酸或氨等副產品，蓋該等副產品可大幅增加該水性膠體系統之離子濃度。具有化學通式 (12) 之有機矽化合物，其特別合意採用者係：三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、六甲基二矽氧烷、乙烯基二甲基甲氧基矽烷、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、1,1,3,3-四甲基二矽氧烷及其混合物。

當第二反應步驟終結時，可用習知之方法（例如：藉添加鹽或添加極性溶劑使晶格產生凝聚作用）使有機聚矽氧烷微粒自膠體懸浮液中分離出來。

於第二步驟之後實施分離作用之後，第三反應步驟係將具有化學通式 (13) 及 / 或 (14) 之有機矽化合物（在一非質子性溶劑內）



Y^2 ，若 $f=1$ ，係氫或鹵原子， $-OR^6$ ， $-NR^6_2$ ， $-ONR^6_2$ 或 $-OOCR^6$
及

五、發明說明(9)

若 $f=2$ ，係 $-O-$ 、 $-N(R^6)-$ 或 $-S-$ ，

Y^3 係 $-O-$ 、 $-N(R^6)-$ 或 $-S-$ ，

g 其值為 1 至 30，但以 2、3 或 4 為佳，及

f 、 R^5 及 R^6 代表之意義與上述者相同，

添加於該等有機聚矽氧烷微粒(其中含有具有化學通式(3)及(4)之單元之總量超過約 15% 重量比)內。

第三步最好採用具有化學通式(13)之有機矽化合物。

在第三反應步驟所用具有化學通式(13)之有機矽化合物，其特別合意者是：三甲基氯矽烷、二甲基氯矽烷、乙烯基二甲基氯矽烷、六甲基二矽氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷或二矽氮烷或氯矽烷之混合物。

依照所需製得之有機聚矽氧烷微粒，可對具有化學通式(9)至(14)之化合物之使用量作適當之選擇。所用具有化學通式(9)至(11)之化合物之使用量係在第一反應步驟內作實際上量之混合且係用以控制有機聚矽氧烷微粒在水性懸浮液內之交聯程度。第二及(假若適當)第三反應步驟所用具有化學通式(12)及分別(13)及(14)之化合物，在每個案例中均使用過量，所以未能完全混入有機聚矽氧烷微粒內。所用每份重量比具有化學通式(9)至(11)之化合物，第二反應步驟中具有化學通式(12)之化合物之使用量或第二及第三反應步驟中具有化學通式(12)、(13)及(14)之化合物之總使用量，以 0.2 至 10 份重量比為佳，尤以 0.5 至 3 份重量比更佳。

若實施第三反應步驟，第二反應步驟中所用具有化學

五、發明說明(10)

通式(12)之化合物之使用量與第三反應步驟中所用具有化學通式(13)及(14)之化合物之使用量之比，以1:10至2:1為佳，尤以1:5至1:1更佳。

R^6 基最好包括未經取代之 C_1 -至 C_6 -烷基，其中尤以苯基、甲基、乙基及丙基特別合意。

特別適當之乳化劑是：硫酸烷基酯，例如：鏈長為8至18個碳原子者，或疏水基內具有8至18個碳原子之芳香基及烷基醚-硫酸酯，且具有1至40個環氧乙烷或環氧丙烷單元者。

磺酸酯，例如：具有8至18個碳原子之磺酸烷基酯，具有8至18個碳原子之磺酸烷芳基酯或磺基琥珀酸與具有4至15個碳原子之單元醇或烷基酚所形成之酯及半酯；假若適當，亦可用1至40個環氧乙烷單元將該等醇或烷基酚加以乙氧基化；

羧酸之鹼金屬鹽及銨鹽，該等羧酸之烷基、芳基、烷芳基或芳烷基內具有8至20個碳原子；

磷酸之部分酯及其鹼金屬鹽及銨鹽，例如：有機基內具有8至20個碳原子之烷基及烷芳基磷酸酯，或烷基或烷芳基內具有8至20個碳原子之烷基醚或烷芳基醚磷酸酯，且具有1至40個環氧乙烷單元；

烷基聚乙二醇醚，其中具有2至40個環氧乙烷單元及具有4至20個碳原子之烷基；

烷芳基聚乙二醇醚，其中具有2至40個環氧乙烷單元，其烷基及芳基內具有8至20個碳原子；

五、發明說明(11)

具有 8 至 40 個環氧乙烷或環氧丙烷單元之環氧乙烷 / 環氧丙烷嵌段共聚物；

具有 6 至 24 個碳原子及 2 至 40 個環氧乙烷單元之脂族酸聚乙二醇酯；

烷基聚醣甘，天然物及其衍生物，例如：卵磷脂、羊毛脂、皂素及纖維素；及纖維素烷基醚及羧烷基纖維素，在每個案例中，其烷基具有高達 4 個碳原子；

直線型有機(聚)矽氧烷，其中含有極性基且具有高達 24 個碳原子之烷氧基及 / 或高達 40 個環氧乙烷及 / 或環氧丙烷基；

具有 8 至 24 個碳原子之第一級、第二級及第三級脂族胺與乙酸、硫酸、鹽酸及磷酸所形成之鹽類；

第四級銨鹽，例如：鹵化物、硫酸鹽、磷酸鹽、乙酸鹽或氫氧化物，其烷基各自獨立互不相干且具有 1 至 24 個碳原子者，假若適當，該等第四級銨化合物之烷基、烷芳基或芳烷基亦可加以部分乙氧化(1至 40 個環氧乙烷單元)；

烷基吡咯鎂、烷基咪唑鎂及烷基噁唑鎂(其烷基鏈具有高達 18 個碳原子)之鹵化物、硫酸鹽、磷酸鹽及乙酸鹽。

經以脂族基取代之苯磺酸及其鹽類，及經部分乙氧化之鹵化及氫氧化第四級銨較為合意。十二基苯磺酸及苄基二甲基-{2-[對-1,1,3,3-四甲基丁基-苯氧基]-乙氧基}-乙基}-氯化銨(氯化苄乙氧銨)特別合意。

在每個案例中，以第一及第二反應步驟中所用有機矽起始化合物之總量為基準，乳化劑之使用量以 0.5 至 50% 重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(12)

量比為佳，但以1.0至30%重量比更佳。在第一反應步驟中，具有化學通式(9)至(11)之有機矽起始化合物最好是計量加入。在第一反應步驟中，於計量加入之前，最好先將所有具有化學通式(9)至(11)之起始成分依照所需比例加以混合；為製得均勻之混合物，假若適當，可另外添加0.1至30%重量比（以具有化學通式(9)至(11)之起始成分之和為基準）具有化學通式 R^7OH （其中 R^7 係一具有1至5個碳原子之烷基）之烷基醇作為助溶劑，在該等烷基醇中，尤以甲醇及乙醇特別合意。

第三步驟所用之非質子性有機溶劑，以上述醚類、烴類、酮類及有機聚矽氧烷較為合意，尤以四氫呋喃、環己烷、甲基環己烷或甲苯更為合意。在第一反應步驟及第二反應步驟中之反應（乳化聚縮合作用／聚合作用）之實施溫度，以5至95℃為佳，但以10至85℃較佳，尤以10至40℃最佳。視起始化合物(9)至(13)中 R 、 R^4 、 R^5 及 R^6 諸基之酸鹼安定度而定，在每個案例中，酸鹼度為1至12，但以1至4或7至11較佳。

於第一反應步驟製備膠態懸浮液時，具有化學通式(9)至(11)之有機矽起始化合物計量加入終結之後，若隨後再將該混合物再攪拌1至24小時，將對該乳化液之安定性有利。水解作用期間所釋出之烷基醇，可藉蒸餾（假若適當，在減壓狀況下，縱然並非合意）將其除去。第一步驟製得之膠體懸浮液之固體含量，以不超過25%重量比為佳，蓋因固體含量過高，其黏度增加，使得進一步之反應益加困

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(13)

難。在第二反應步驟內，膠體懸浮液與具有化學通式(12)之有機矽化合物之反應中，為使該反應儘可能完全，於具有化學通式(12)之化合物之添加作用終結之後，若將該混合物繼續攪拌1至48小時，亦同屬有利。

第三反應步驟內與具有化學通式(13)及(14)之有機矽化合物之反應之實施溫度以5至95℃為佳，但以10至85℃較佳，尤以10至40℃最佳。為使反應儘可能完全，於具有化學通式(13)及(14)之化合物之添加作用終結之後，若將該混合物繼續攪拌1至24小時，亦同屬有利。

靜態及動態光散射對有機聚矽氧烷微粒之結構特性化作用特別適宜。靜態及動態光散射及精於巨分子化學及膠體化學者習知、用以使分散微粒實施特性化作用之既有方法。在靜態光散射中，散射強度係在足夠長之時段內於各個不同角度測定之，以求得巨分子有關靜態性能之資料，例如：重量平均分子量 M_w ，慣性半徑平方之Z-平均值 $\langle R_g \rangle_z$ ，及第二均功係數 A_2 （該係數可說明經分散之微粒與溶劑所產生之分子內-及分子間-之熱力學交互作用）。與靜態光散射相反的是，在實施動態光散射時，可觀察到散射光之強度係隨時間而起伏變化。如此可獲致有關待研究之分子動態性能之資料。擴散係數之Z-平均值 D_z 及（經由史托克-愛因斯坦定律）流體力學半徑 R_h 及係數 K_d （此係數可說明擴散係數與濃度之關係）即可測得。

由於散射光隨角度而異，因此可測定微粒之形狀並了解溶液內出現之任何結構。同時量測靜態及動態光散射數

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

名

五、發明說明(14)

據容許僅藉一個單獨實驗即可獲得上述所研究系統之結論及微粒大小、分散性、形狀及分子量與密度之資料。舉例言之，此點曾在史密特所著：「同時靜態及動態光散射」：在聚合物結構分析上之應用中及勃朗所編：「動態光散射」：方法及應用[牛津大學出版社，牛津，聯合王國372-406，(1993)]中述及。

慣性半徑及流體力學半徑之商，亦即所謂之 ρ 比，可提供有關微粒形狀之結構資料，例如：硬珠、空心珠、昆布、細棒或星形聚合物。以「硬珠」微粒形狀而言，理論 ρ 比係0.775；合意有機聚矽氧烷微粒之量測值為0.775至不超過 $\rho = 1.0$ 。所以合意有機聚矽氧烷微粒係球狀。

有機聚矽氧烷微粒之尺寸範圍乃代表一方面大分子、低聚物及樹枝聚合物與另一方面小型固體間之限制範圍，所以對應於一固體及一分子間之界限。一方面，該等固體之集體性能尚未發展出來，另一方面，分子性能將不再觀察得到或僅於若干分批內可以觀察得到。具有此項尺寸等級且實際上外形固定不變之微粒結構之實例是微凝膠。依照安東尼提(安玖·化學100(1988)第1813至1817頁)所述，由水性膠體系統製得之微凝膠，其粒徑位於介微尺寸範圍5至200毫微米及分子量為 10^6 至 10^{11} (公克/莫耳)，稱作「B型」微凝膠。舉例言之，將「B型」微凝膠用作可賦予(透光)聚合物以相容性之填料或品劑或用作合適催化劑系統之重要起始原料，則特別有利。

最重要的是，有機聚矽氧烷微粒適宜用作聚合物修飾

五、發明說明(15)

之添加物。柔軟彈性微粒可用作撞擊修飾劑，堅硬微粒可用作填料。將活性基（例如：乙烯基、烯丙基或甲基丙烯酸酯基）混入，有機聚矽氧烷微粒可用作活性填料或活性修飾劑，該等活性填料或活性修飾劑可與基質實施化學鍵結並大幅影響周圍聚合物基質之機械性能。再者，包括一矽氧烷核及有機聚合物殼之微粒接枝共聚物，可在副反應中，用一可控制之方式，由具有烯基或偶氮官能基之有機聚矽氧烷微粒製得。氫化官能有機聚矽氧烷微粒可實際上依需要由隨後之氫矽化反應而反應及進一步官能化；另外，在乙烯基-或烯丙基-官能有機聚矽氧烷微粒之案例中，該等微粒在氫矽化反應中可用作增強或彈性微粒（該等微粒係經交聯進去）。

在下列諸實驗例中，除另有說明外，在每個案例中：

- a) 所有數量數據均以重量比為基準；
- b) 所有壓力均為0.10百萬帕斯卡（絕對）；
- c) 所有溫度均為20℃。

實驗例：

光散射：

用以量測靜態及動態光散射之裝置，除其他儀器外，更包括：一由「光譜物理」公司出品之「穩石」2060-11S氬雷射，一由ALV公司出品之量角計SP-86及一ALV-3000數位式結構器／相關器。該氬離子雷射之運作波長為647.1毫微米。

試樣製備：該等試樣（浸於甲苯中之有機聚矽氧烷微

五、發明說明(16)

粒；其特別濃度範圍於諸實驗例中均予說明)係用「毫孔」公司出品之「米勒克斯」-FGS過濾器(孔徑0.2微米)過濾三次。在光散射實驗中量測數據之溫度為20℃。動態光散射數據之量測隨角度而異，自50°至130°，每次間隔20°，相關函數則用「單純形演算法」定其值。在靜態光散射實驗中，散射光與角度之關係，其量測係自30°至140°，每次間隔5°。

實驗例 1

在不停攪拌之情況下，將25.0公克甲基三甲氧矽烷計量加入一初始混合物[該初始混合物係由125公克水，3公克氯化苄乙氧銨及0.3公克氫氧化鈉水溶液(10%濃度)混合而成]中，歷時45分鐘。俟該混合物經再攪拌5小時之後，在不停攪拌之情況下，將1.2公克三甲基甲氧矽烷加入25公克所製得之懸浮液內，再將所得混合物繼續攪拌10小時。添加50毫升甲醇，懸浮液得以破壞。沉澱下來之固體加以過濾，用30毫升甲醇洗滌三次，並將該固體取下溶解於50毫升甲苯中。添加1.6公克六甲基二矽氧烷並攪拌10小時之後，用150毫升甲醇使生成物沉澱下來，經過濾後並在高度真空下予以乾燥。製得1.2公克白色粉末，其相對組成為 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_{1.38} [CH_3SiO_{3/2}]_{1.0}$ 。藉助於靜態及動態光散射(溶劑甲苯；量測數據之濃度範圍：0.5至2公克/公升)測得流體力學微粒半徑 R_h 為10.0毫微米及慣性半徑 R_g 為<10毫微米。由此求得 ρ 比為<1.0。該等單分散球狀微粒之分子量 M_w 經求得為 2.0×10^6 。該等有機聚矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

氧烷微粒易溶於甲苯、戊烷、環己烷、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、二噁烷、二乙醚、甲基丙烯酸甲基酯、苯乙烯及黏度為 35 毫帕斯卡·秒之聚(二甲基矽氧烷)。

實驗例 2

在不停攪拌之情況下，將由 13.3 公克甲基三甲氧矽烷及 11.7 公克二甲基二甲氧矽烷所形成之混合物計量加入一初始混合物 [該初始混合物係由 125 公克水，3 公克氯化苧乙氧鎂及 0.3 公克氫氧化鈉水溶液 (10% 濃度) 混合而成] 中，歷時 1 小時。俟該混合物經再攪拌 10 小時之後，在不停攪拌之情況下，將 1.2 公克三甲基甲氧矽烷加入 25 公克所製得之懸浮液內，再將所得混合物繼續攪拌 10 小時。添加 50 毫升甲醇，懸浮液得以破壞。沉澱下來之固體加以過濾，用 30 毫升甲醇洗滌三次，並將該固體取下溶解於 50 毫升甲苯中。添加 1.6 公克六甲基二矽氧烷並攪拌 10 小時之後，用 150 毫升甲醇使生成物沉澱下來，經過濾後並在高度真空下予以乾燥。製得 2.0 公克白色粉末，該等白色粉末係由 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]^-$ ， $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]^-$ 及 $[CH_3SiO_{3/2}]^-$ 單元所組成。藉助於靜態及動態光散射 (溶劑甲苯；量測數據之濃度範圍：0.05 至 2 公克 / 公升) 測得流體力學微粒半徑 R_h 為 11.7 毫微米及慣性半徑 R_g 為 < 10 毫微米。由此求得 ρ 比為 < 0.85 。該等單分散球狀微粒之分子量 M_w 經求得為 2.0×10^6 。該等有機聚矽氧烷微粒易溶於甲苯、四氫呋喃、氯仿、環己烷、戊烷及甲基丙烯酸甲基酯。

實驗例 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

在不停攪拌之情況下，將由 8.2 公克甲基三甲氧矽烷及 16.8 公克二甲基二甲氧矽烷所形成之混合物計量加入一初始混合物 [該初始混合物係由 125 公克水，3 公克氯化苄乙氧銨及 0.3 公克氫氧化鈉水溶液 (10% 濃度) 混合而成] 中，歷時 1 小時。隨後之程序與實驗例 2 內者相同。製得 1.7 公克白色粉末，該等白色粉末係由 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}]^-$ 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}]^-$ 及 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]^-$ 單元所組成。藉助於靜態及動態光散射 (溶劑甲苯；量測數據之濃度範圍：0.05 至 2 公克 / 公升) 測得流體力學微粒半徑 R_h 為 17.3 毫微米及慣性半徑 R_g 為 13.7 毫微米。由此求得一 ρ 比為 0.79。該等單分散球狀微粒之分子量 M_w 為 5.13×10^6 。該等聚 (有機矽氧烷) 微粒易溶於甲苯、四氫呋喃、氯仿、環己烷、戊烷及甲基丙烯酸甲基酯。

實驗例 4

將由 2.8 公克甲基三甲氧矽烷及 22.2 公克二甲基二甲氧矽烷所形成之混合物計量加入一初始混合物 [該初始混合物係由 125 公克水，3 公克氯化苄乙氧銨及 0.3 公克氫氧化鈉水溶液 (10% 濃度) 混合而成] 中。在不停攪拌之情況下，將 1.0 公克三甲基甲氧矽烷加入 25 公克所製得之懸浮液內，再將所得混合物繼續攪拌 48 小時。添加 50 毫升甲醇，懸浮液得以破壞。沉澱下來之固體加以過濾，用 30 毫升甲醇洗滌三次，並將該固體取下溶解於少量甲苯中。用甲醇使生成物沉澱下來，經過過濾後並在高度真空下予以乾燥。製得 1.5 公克白色、橡膠彈性粉末，該等粉末係由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

$[(CH_3)_3SiO_{1/2}]^-$ 、 $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]^-$ 及 $[CH_3SiO_{3/2}]^-$ 單元所組成。藉助於靜態及動態光散射(溶劑甲苯;量測數據之濃度範圍:0.05至2公克/公升)測得流體力學微粒半徑 R_h 為24.5毫微米及慣性半徑 R_g 為21.3毫微米。由此求得一 ρ 比為0.87。該等單分散球狀微粒之分子量 M_w 為 5.70×10^6 。該等有機聚矽氧烷微粒易溶於甲苯、四氫呋喃、氯仿、環己烷、戊烷及甲基丙烯酸甲基酯。

實驗例 5

在不停攪拌之情況下,將由1.4公克甲基三甲氧矽烷及23.6公克二甲基二甲氧矽烷所形成之混合物計量加入一初始混合物[該初始混合物係由125公克水,3公克氯化苄乙氧銨及0.3公克氫氧化鈉水溶液(10%濃度)混合而成]中,歷時1小時。隨後之程序與實驗例4內者相同。製得1.8公克白色、橡膠彈性粉末,該等粉末係由 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]^-$ 、 $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]^-$ 及 $[CH_3SiO_{3/2}]^-$ 單元所組成。藉助於靜態及動態光散射(溶劑甲苯;量測數據之濃度範圍:0.05至2公克/公升)測得流體力學微粒半徑 R_h 為32.0毫微米及慣性半徑 R_g 為28.5毫微米。由此求得一 ρ 比為0.85。該等單分散球狀微粒之分子量 M_w 為 6.50×10^6 。該等有機聚矽氧烷微粒易溶於甲苯、四氫呋喃、氯仿、環己烷及戊烷。

實驗例 6

在不停攪拌之情況下,將22.0公克甲基三甲氧矽烷計量加入一初始混合物[該初始混合物係由125公克水,3公克氯化苄乙氧銨及0.3公克氫氧化鈉水溶液(10%濃度)混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

而成]中，歷時45分鐘。於該混合物繼續攪拌3小時之後，在不停攪拌之情況下，添加3.0公克乙烯基三甲氧矽烷，歷時30分鐘，並將該混合物繼續攪拌10小時。在不停攪拌之情況下，將1.34公克乙烯基二甲基甲氧矽烷加入25公克所製得之懸浮液內，再將所得混合物繼續攪拌10小時。添加50毫升甲醇，懸浮液得以破壞。沉澱下來之固體加以過濾，用30毫升甲醇洗滌三次，並將該固體取下溶解於50毫升甲苯中。添加1.73公克1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基矽氧烷並攪拌10小時之後，用150毫升甲醇使生成物沉澱下來，經過過濾後並在高度真空下予以乾燥。製得2.3公克白色粉末，其相對組成爲 $[(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}]_{1.20} [(H_2C=CH)SiO_{3/2}]_{0.11} [CH_3SiO_{3/2}]_{0.89}$ 。藉助於靜態及動態光散射(溶劑甲苯；量測數據之濃度範圍：1.0至2.5公克/公升)測得流體力學微粒半徑 R_h 為11.9毫微米及慣性半徑 R_g 為10毫微米。由此求得一 ρ 比為0.84。該等單分散球狀微粒之分子量 M_w 為 2.0×10^6 。烯屬乙烯基之混入可藉紅外線光譜儀(KBr片， $\nu_{C=C}$ 1602公分⁻¹)及¹H-核磁共振光譜儀(CDCl₃， $\delta(CH=CH_2)$ 5.1至6.5個百萬分點)以定性方式偵檢出來。該等有機聚矽氧烷微粒易溶於甲苯、戊烷、環己烷、二甲基甲酰胺、四氫呋喃、二噁烷、二乙醚、甲基丙烯酸甲基酯、苯乙烯及黏度為35毫帕斯卡·秒之聚(二甲基矽氧烷)。

實驗例 7

在不停攪拌之情況下，將15.0公克三乙氧矽烷計量加

五、發明說明 (21)

入一由 125 公克水及 10 公克溶液 (該溶液係由 10 份十二基苯磺酸, 0.75 份氫氧化鈉及 100 份水所形成) 所形成之初始混合物內, 歷時 45 分鐘。於該混合物經攪拌 10 小時之後, 在不攪拌之情況下, 將 1.0 公克 1,1,3,3-四甲基二矽氧烷加入 25 公克所製得之懸浮液內, 再將所得混合物繼續攪拌 48 小時。添加 50 毫升甲醇, 懸浮液得以破壞。沉澱下來之固體加以過濾, 用 40 毫升丙酮將該固體加以溶解, 添加 200 毫升甲醇使該固體再度沉澱下來並加以過濾。於該溶劑經溶入四氫呋喃之後, 在氮氣環境之下, 添加 5 公克三甲基氣矽烷。該混合物經攪拌 10 小時之後, 所有揮發性組成分均經除去, 殘留物則溶解於 40 毫升石油醚 (沸騰範圍 40 至 60°C) 中。添加 40 毫升甲醇使生成物沉澱下來, 經過濾後並在高度真空下予以乾燥。製得 2.5 公克白色粉末, 該等白色粉末係由 $[(CH_3)_2HSiO_{1/2}]^-$ 、 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]^-$ 及 $[HSiO_{3/2}]^-$ 單元所組成。藉助於靜態及動態光散射 (溶劑甲苯; 量測數據之濃度範圍: 1.0 至 3.0 公克 / 公升) 測得流體力學微粒半徑 R_h 為 9.5 毫微米及慣性半徑 $R_g < 10$ 毫微米。該等單分散球狀微粒之分子量 M_w 為 1.6×10^6 。矽-氫官能基之混入可藉紅外線光譜儀 (KBr 片, ν_{Si-H} 2238 公分⁻¹) 及 ¹H-核磁共振光譜儀 (CDCl₃, δ_{Si-H} 4.0 至 5.5 個百萬分點) 以定性方式偵檢出來。該等有機聚矽氧烷微粒易溶於甲苯、戊烷、環己烷、四氫呋喃、二噁烷、二乙醚及黏度為 35 毫帕斯卡·秒之聚(二甲基矽氧烷)。

實驗例 8

五、發明說明(22)

在不停攪拌之情況下，將 22.0 公克 甲基三甲氧矽烷計量加入一初始混合物 [該初始混合物係由 125 公克水，3 公克 氯化苄乙氧銨及 0.3 公克 氫氧化鈉水溶液 (10% 濃度) 混合而成] 中，歷時 45 分鐘。於該混合物經攪拌 5 小時之後，在不停攪拌之情況下，將 0.25 公克 $[(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-N(CH_3)-C(O)-(CH_2)_2-C(CN)(CH_3)-N=]_2$ ["(C₂H₅O)₃Si-偶氮-Si(C₂H₅O)₃"] 及 2.75 公克 甲基三甲氧矽烷所形成之混合物加入，歷時 30 分鐘，再將所得混合物繼續攪拌 10 小時。在不停攪拌之情況下，將 1.2 公克 三甲基甲氧矽烷加入 25 公克 所製得之懸浮液內，再將該混合物繼續攪拌 10 小時。添加 50 毫升 甲醇，懸浮液得以破壞。沉澱下來之固體加以過濾，用 30 毫升 甲醇洗滌三次，並將該固體取下溶解於 50 毫升 四氫呋喃中。添加 1.6 公克 六甲基二矽氧烷並攪拌 10 小時之後，用 150 毫升 甲醇使生成物沉澱下來，經過過濾後並在高度真空下予乾燥。製得 1.2 公克 白色粉末，其相對組成為 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_{1.20}[CH_3SiO_{3/2}]_{1.0}[^{10}O_{3/2}Si-偶氮-SiO_{3/2}]_{0.002}$ 單元。藉助於靜態及動態光散射 (溶劑 甲苯；量測數據之濃度範圍：1.0 至 2.5 公克 / 公升；試樣經於 75°C 溫度下調理 48 小時之後實施量測) 測得流體力學微粒半徑 R_h 為 9.8 毫微米及慣性半徑 R_g 為 < 10 毫微米。由此求得 ρ 比為 < 1.0。該等單分散球狀微粒之分子量 M_w 為 0.86×10^6 。偶氮官能矽烷之混入係藉差示掃描量熱法以定性方式及定量方式偵檢出來。該等有機聚矽氧烷微粒易溶於 甲苯、戊烷、環己烷、四氫呋喃、二噁烷及 甲基丙烯酸甲酯。

五、發明說明 (23)

比較例 1

仿照實驗例 1，在不停攪拌之情況下，將 25.0 公克甲基三甲氧矽烷計量加入一初始混合物 [該初始混合物係由 125 公克水，3 公克氯化苳乙氧鎂及 0.3 公克氫氧化鈉水溶液 (10% 濃度) 混合而成] 中，歷時 45 分鐘。該混合物經攪拌 5 小時之後，經添加 50 毫升甲醇，25 公克所製得之懸浮液得以破壞。沉澱下來之固體加以過濾，用 30 毫升甲醇洗滌三次，經驗證該沉澱物不溶於甲苯且無法實施進一步之反應及特性化。

比較例 2

在不停攪拌之情況下，將由 19.5 公克甲基三甲氧矽烷及 5.5 公克三甲基甲氧矽烷所形成之混合物計量加入一初始混合物 [該初始混合物係由 125 公克水，3 公克氯化苳乙氧鎂及 0.3 公克氫氧化鈉水溶液 (10% 濃度) 混合而成] 中，歷時 60 分鐘。該混合物經攪拌 10 小時之後，經添加 50 毫升甲醇，25 公克所製得之懸浮液得以破壞。沉澱下來之固體加以過濾，用 30 毫升甲醇洗滌三次，經驗證該沉澱物不溶於甲苯且無法實施進一步之反應及特性化。

比較例 3

在不停攪拌之情況下，將由 14.0 公克甲基三甲氧矽烷及 11.0 公克三甲基甲氧矽烷所形成之混合物計量加入一初始混合物 [該初始混合物係由 125 公克水，3 公克氯化苳乙氧鎂及 0.3 公克氫氧化鈉水溶液 (10% 濃度) 混合而成] 中，歷時 90 分鐘。該混合物經攪拌 15 小時之後，經添加 50 毫升

五、發明說明(24)

甲醇，25公克所製得之懸浮液得以破壞。所得者係一高黏度油狀物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 經交聯之有機聚矽氧烷微粒)

該等有機聚矽氧烷微粒係經交聯而成之單獨分子，其平均粒徑為5 至200毫微米。至少80%之微粒之粒徑與該平均直徑相差不超過30%。該等微粒在一溶劑中可溶解之量至少為5%重量比。

英文發明摘要 (發明之名稱： Crosslinked organopolysiloxane particles)

The organopolysiloxane particles consist of a single molecule, are crosslinked and have an average diameter of 5 to 200 nm. At least 80% of the particles have a diameter which deviates from the average diameter by not more than 30%. The particles are soluble in a solvent to the extent of at least 5% by weight.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

六、申請專利範圍

1. 一種經交聯之有機聚矽氧烷微粒，該等微粒係由一單獨分子所構成，其平均粒徑為 5 至 200 毫微米，其中至少 80% 之微粒之粒徑與該平均粒徑相差不超過 30%，且該等微粒在一溶劑中可溶解之量至少為 5% 重量比，並係選自下述族群：在 20°C 溫度下之甲苯、四氫呋喃及水，乳化劑為硫酸烷基酯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機聚矽氧烷微粒，其平均分子量為 10^5 至 10^{10} 。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之有機聚矽氧烷微粒，該等有機聚矽氧烷微粒係由下列諸單元所構成：

0.5 至 80.0% 重量比之單元具有化學通式



0 至 99.0% 重量比之單元具有化學通式



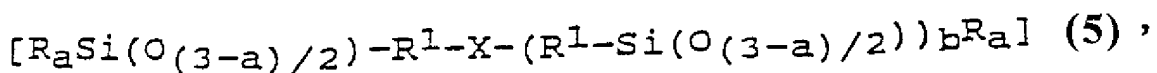
0 至 99.5% 重量比之單元具有化學通式



0 至 80.0% 重量比之單元具有化學通式



0 至 20.0% 重量比之單元具有化學通式



六、申請專利範圍

其中

R 係氫原子或相同或不同單價矽碳-鍵結，可隨意取代之 C_1 至 C_{18} 烴基，

R^1 係相同或不同兩價矽碳-鍵結，可隨意取代之 C_1 至 C_{18} 烴基，該等烴基可能由兩價基(選自由兩端鍵結碳原子之 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CONR^2$ 、 $-NR^2CO-$ 及 $-CO-$ 所組成之族群)予以間斷，

R^2 係一氫原子或一 R 基，

X 係屬於由 $-N=N-$ 、 $-O-O-$ 、 $-S-S-$ 及 $-C(C_6H_5)_2-$ $C(C_6H_5)_2-$ 所組成之族群，

a 係 0、1 或 2 及

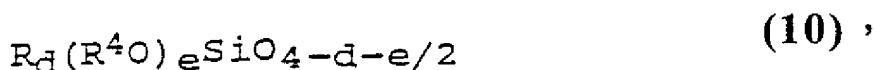
b 係 0 或 1，

但具有化學通式(3)及(4)之單元之和至少為 0.5% 重量比。

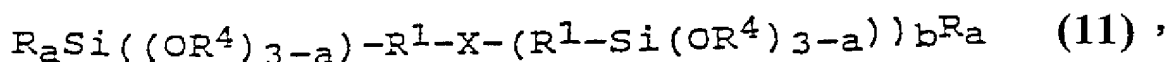
4. 一種用以製備如申請專利範圍第 1、2 或 3 項由一單獨分子構成之有機聚矽氧烷微粒之方法，其中
第一步係將具有化學通式(9)之矽烷



及(假若適當)具有化學通式(10)之有機矽化合物



及(假若適當)具有化學通式(11)單元之有機矽化合物



六、申請專利範圍

其中

 R^4 代表之意義與 R 相同， c 係 0、1、2 或 3， d 及 e 在每個案例中各自獨立互不相干，其值為 0、1、2、3 或 4 及 R 、 X 、 a 及 b 代表之意義與上述者相同，

計量加入一由乳化劑及水攪拌而成之混合物內，製得一有機聚矽氧烷微粒膠體懸浮液及

第二步將一具有化學通式(12)之有機矽化合物



其中

 Y^1 若 $f=1$ ，係一氫原子， $-OR^6$ 、 $-ONR^6_2$ 或 $-OOCR^6$ ，
及若 $f=2$ ，係 $-O-$ 或 $-S-$ ， R^5 係一烴基，及 R^6 代表之意義與 R 者相同及 f 係 1 或 2，

但具有化學通式(12)之有機矽化合物可溶於水或在水中水解可生成一溶於水之化合物，

加入該膠體懸浮液內。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中於第二步之後，於第三反應步驟中，在一非質子性溶劑內，將具有化學通式(13)及／或(14)之有機矽化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

86.12.19 修正
A4
C4

申請日期	85.4.6
案 號	85103994
類 別	C08G 77/04

(以上各欄由本局填註)

457260

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	經交聯之有機聚矽氧烷微粒
	英 文	Crosslinked organopolysiloxane particles
二、發明 人	姓 名	米夏爾·格克博士 本瓦德·道布茲博士 曼弗雷德·施密特教授博士 福蘭克·鮑曼博士
	國 籍	均為德國籍
三、申請人	住、居所	德國布格豪森市愛因斯坦路一號 德國布格豪森市愛因斯坦路四號 德國布格豪森市愛因斯坦路五號 德國布格豪森市愛因斯坦路十四號
	姓 名 (名稱)	德商·瓦克化學公司
三、申請人	國 籍	德 國
	住、居所 (事務所)	德國慕尼黑市漢斯-賽德-廣場四號
	代 表 人 姓 名	艾瑞希·符藍棋博士 卡爾-漢茲·倫拜克博士

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

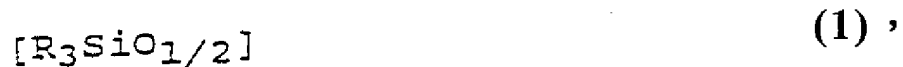
六、申請專利範圍

1. 一種經交聯之有機聚矽氧烷微粒，該等微粒係由一單獨分子所構成，其平均粒徑為 5 至 200 毫微米，其中至少 80% 之微粒之粒徑與該平均粒徑相差不超過 30%，且該等微粒在一溶劑中可溶解之量至少為 5% 重量比，並係選自下述族群：在 20°C 溫度下之甲苯、四氫呋喃及水，乳化劑為硫酸烷基酯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機聚矽氧烷微粒，其平均分子量為 10^5 至 10^{10} 。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之有機聚矽氧烷微粒，該等有機聚矽氧烷微粒係由下列諸單元所構成：

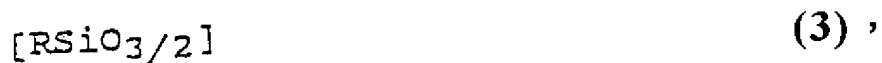
0.5 至 80.0% 重量比之單元具有化學通式



0 至 99.0% 重量比之單元具有化學通式



0 至 99.5% 重量比之單元具有化學通式



0 至 80.0% 重量比之單元具有化學通式



0 至 20.0% 重量比之單元具有化學通式

