

公 告 本

修正
88年2月4日
補充

申請日期	85. 7. 25.
案 號	85109105
類 別	086777104

A4
C4

436503

(88年2月修正頁)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	經全鹵化聚有機矽氧烷及其製備方法
	英 文	PERHALOGENATED POLYORGANOSILOXANES AND THE PROCESSES FOR THEIR PREPARATION
二、發明 人	姓 名	1. 菲力普 喬斯特 2. 菲力普 卡瑞爾 3. 吉拉德 麥納尼 4. 菲力普 歐立爾
	國 籍	均法國
	住、居所	1. 法國塔魯耶市科多納立路 2. 法國里昂市克瑞奎路38號 3. 法國里昂市佛瑞斯魯米爾大道2號 4. 法國里昂市葛立巴笛路333號
三、申請人	姓 名 (名稱)	法商隆迪亞化學公司
	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國考比沃市保羅杜默路 25 號
	代 表 人 姓 名	丹尼爾·狄洛

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

436503

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

法 國 (地 區) 申 請 專 利 ， 申 請 日 期 ： 1995.7.25. 案 號 ： 95 09269 ， 有 無 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種利用氫矽烷化反應衍生自(全)鹵化烯烴(例如， α 烯烴)之(全)鹵化聚有機矽氧烷(POS)，該反應亦顯示為氫化矽化合物加成至含一或多個烯屬或炔屬未飽和單位上之鹵化反應物。

非限制性地，特佳使用氟作為鹵素。

如此，本發明係關於一種含有至少一個矽原子由至少一個鹵化(例如，氟化)基團Rf取代的鹵化，較佳氟化環系或無環系(聚)有機矽氧烷。

本發明又係關於一種此等化合物之製法。

鹵素特別，氟和碳-氟鍵對有機聚合物系統提供特定性質所扮演的角色為聚合物化學界眾所周知。

特別，已知氟化，更特別，全氟化單位引進聚合物的影響如下：

- 降低表面能，
- 改良熱與化學安定性，及
- 提供疏有機性和疏油性。

此型藉鹵化特別，藉全氟化之官能化作用1970年代以來曾應用於聚矽氧聚合物，特別，環系或無環系聚有機矽氧烷型。

如此，可得由氟化單位接枝的聚矽氧油，其可用於紡織領域作為黏染或污物撥除劑，或可用作潤滑劑，某些黏著劑(高黏著強度之聚矽氧)之特異性抗黏著劑，撥脂劑，或消泡劑。氟化聚矽氧流體亦可以不同增稠劑配方而生成母料或任何其它密封及/或接合材料。

五、發明說明(2)

於交聯形，此等氟化聚矽氧可藉模塑或擠塑成形為多種工程部件。

至於此等氟化聚矽氧之進一步細節可參考Ogden R. Pierce「氟化聚矽氧」，1970，約翰威利父子公司1-15頁。

第一種已知之含全氟化單位之聚矽氧之工業合成法主要包括以通式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}$ ($\text{Rf}=\text{全氟化單位}$) 含全氟化單位之未飽和化合物「氫矽烷化」二鹵氫有機矽烷，例如， MeHSiCl_2 ($\text{Me}=\text{甲基}$)。矽烷加成至此種烯烴獲得全氟化二鹵有機矽烷，其可水解生產官能化聚矽氧，例如，可為環系四元體。可使後者接受重分配反應而得全氟化線性聚有機矽氧烷(POS)。涉及此種合成且使用聚矽氧雜混複合塑料與全氟化烯烴之多種組合的氫矽烷化反應已知可藉特選金屬化合物，特別，某些VIII族金屬，例如，鉑催化。如此，鉑/錫錯合物用作氫矽烷化觸媒，參見美國專利第4,089,882號(新越)。此種合成方法顯然相當複雜故價昂。

鑑於欲簡化製程，提議第二種合成法，其係基於以，例如， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}$ 型 α 氟化烯烴直接氫矽烷化含SiH單位之聚矽氧，此種全氟化單位Rf藉含至少一個氟原子之碳原子直接接至烯烴CH。此處，再度於此種氫矽烷化反應使用多種VIII族金屬觸媒特別，基於鉑之觸媒。然而，發現此等觸媒無法獲得極高產率。特別，習知業界使用之基於鉑的氫矽烷化觸媒(例如，KARSTEDT型)非極有效。此外，觀察到產生實質量之副產物，顯然會損害聚矽氧之全氟化反應。已知之全氟化POS中，Rf基團直接接至聚矽氧鏈的矽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

五、發明說明(3)

。換言之，此例之鍵聯對應於 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m$ ，此處 $m=0$ 。

此鍵聯為美國專利第5,233,071號使用者。其係源自 α 烯烴之氫矽烷化反應。然而，欲克服先前技術使用之氫矽烷化觸媒的缺點，該專利案所述方法涉及鈷系有機金屬錯合物 $[(\text{C}_2\text{O}_2\text{CO}_8, \text{C}_2\text{O}_2\text{CO}_6)(\text{PR}_3)_3]$ ，此處 R =烷基，芳基]。此種方法未臻滿意，原因為所得反應時間約數日且須使用實質量之觸媒(1-2%)，就製程經濟方面而言特別不利。

鈷系錯合物之可察覺的缺點為催化氫矽烷化反應以外的反應。特別，參與環氧環裂開的聚合過程。如此缺特異性令人困擾。此外，其非產業界觸媒。

美國專利第5,348,769號揭示線性或環系聚有機矽氧烷，包括由式 $-\text{R}^3\text{ZRf}$ 之第一全氟化官能單位取代的矽氧單位 D ，及含第二醚-羥基或烷基-羥基型官能單位的其它矽氧單位 D 。第一全氟化官能單位中接合矽至 Rf 的鍵聯或橋聯特別為 $-(\text{CH}_2)_x\text{Z}$ 此處 $x=2, 3, \text{或} 4$ 及 $\text{Z}=\text{NHCO}, \text{NH}\text{SO}_2, \text{O}_2\text{C}, \text{O}_3\text{S}, \text{OCH}_2\text{CH}_3, \text{NHCH}_2\text{CH}_2$ 或 $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$ 。所用觸媒較佳為氟鉑酸。此非最簡技術原因為需預先準備全氟烷化烯烴反應物。如此顯著延長合成時間而增加製程成本。

除前驅物為式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}$ 之全氟烷化 α 烯烴外的鍵聯，先前技術之參考文獻亦敘述其烯烴前驅物屬 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{L})-\text{Rf}$ 型之橋聯， (L) 與 Rf 間之化學鍵為酯鍵。後者係來自羧基與全鹵化醇，較佳全氟化醇反應，而羧基通常為酸酐水解產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

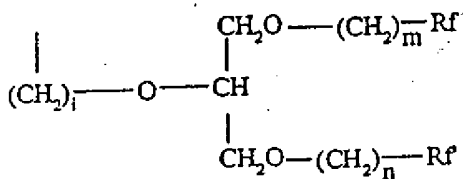
承

五、發明說明(4)

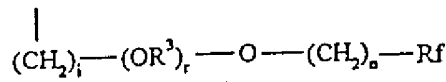
物。

如此，PCT專利申請案WO 94/12561揭示僅於聚矽氧鏈末端之 α 和 ω 位置由氟化單位接枝的POS。此等烷基酯基上 α ， ω -全氟化POS不具降低表面張力或疏油或疏水性之最佳性質。

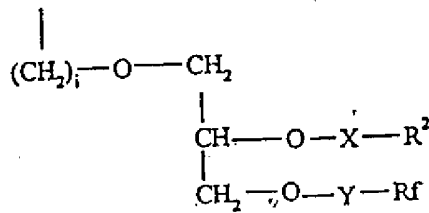
歐洲專利申請案0 640 644描述可用於化妝品配方的全氟化(Rf)聚矽氧衍生物。全氟化聚矽氧衍生物之特徵為含三種不同型全氟化接枝的矽氧單位D，亦即



(1)



(2)



(3)

此處 R^2 ， R^3 =烷基，例如，甲基，

$2 \leq i \leq 16$ ，例如， $i=3$ ； $1 \leq m$ ， $n \leq 6$ ； $0 \leq r \leq 50$ ；

以此種方式接枝的矽氧單位D數為1-200；

X，Y=單鍵，-CO-，或 C_1 - C_6 -伸烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(5)

此等全氟化接枝(1)至(3)之共通特徵為接合全氟化基團Rf至矽的鍵聯內存在有醚鍵。各醚鍵表示於某些條件下受化學攻擊時可能的破裂點。

此乃已知之全氟化POS之一大缺點，原因為某些用途中全氟化基之脆弱及全然無法接受的。

綜觀先前技術顯示不存在有化學性質安定的鹵化，較佳(全)氟化POS，其中氟化旁出外側接枝來自於以SiH單位氫矽烷化全氟化烯烴，且具有烷基及/或烷基酯鍵聯而非醚鍵聯。

此外，先前技術有關可以簡單、經濟且完美的產業方式生產POS之揭示又更少。

此種情況下，本發明之一個目的係克服鹵化，較佳(全)氟化POS之缺點，較佳提供具有bifid接枝各具有一或二平行全氟化鏈之新穎全氟化POS，如此，POS具有結晶特性而特別適於用作除污劑。

本發明之另一個目的係提供一種鹵化，較佳(全)氟化POS之製法，其中至少一種鹵化(或氟化)烯烴與含至少一個SiH單位之POS於有效量觸媒存在下，依氫矽烷化反應機轉反應，該法須使用可得或易製備的起始物料，且須基於簡單易實施的方法，無需複雜設備，故就終全氟化POS之產率和純度可得高性能。

本發明之又另一個目的係提供一種前述類型之全鹵化(全氟化)方法，其特徵為氫矽烷化反應動力學絕佳，SiH單位轉成SiRoRf單位之轉化率高，此處Ro=二價橋聯，而Rf=

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

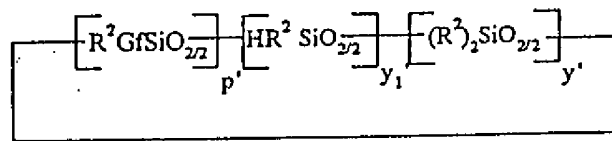
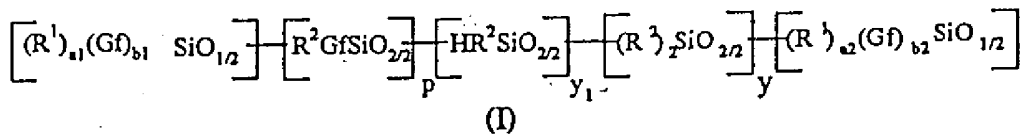
全氟化單位。

本發明之又另一個目的係提供一種全鹵化，較佳(全)氟化含SiH單位POS之製法；其可使用簡單易處理、價廉的傳統氫矽烷化觸媒，例如，鉑型(KARSTEDT)而未犧牲終產物之最佳效率、產率、純度和特異性等必要需求。

本發明之又另一目的係前述方法可簡單經濟地獲得單官能全氟化POS(例如，聚矽氧油)。

此等和其它目的可藉本發明達成，主要係關新穎全鹵化，較佳(全)氟化POS，及藉氫矽烷化含SiH的POS之新穎全鹵化較佳全氟化方法，該方法可得前述新穎POS。

因此，首先，本發明係關於一種(全)鹵化，較佳(全)氟化聚有機矽氧烷(POS)，包括如下通式(I)和(II)物種：



其中：

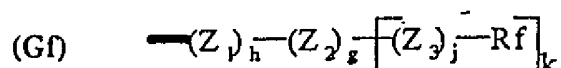
- $a_1 + b_1 = 3$ ， $a_2 + b_2 = 3$ ； $a_1, a_2 = 2$ 或 3 ， $b_1, b_2 = 0$ 或 1 ；
- $1 \leq p \leq 200$ ，較佳 $1 \leq p \leq 90$ ；
- $0 \leq y_1 \leq 10$ ，較佳 $0 \leq y_1 \leq 5$ ；
- $0 \leq y \leq 100$ ，較佳 $0 \leq y \leq 50$ ；

五、發明說明(7)

此處 $5 \leq p + y_1 + y \leq 200$ ，較佳 $10 \leq p + y_1 + y \leq 100$ ，而 $[p / (p + y + y_1 + 2)] \cdot 100 \geq 3$ ，較佳 ≥ 5 ；

- $1 \leq p' \leq 9$ ，較佳 $1 \leq p' \leq 4.5$ ；
- $0 \leq y_1' \leq 1$ ，較佳 $0 \leq y_1' \leq 0.25$ ；
- $0 \leq y' \leq 5$ ，較佳 $0 \leq y' \leq 0.5$ ；
- R^1, R^2 各基團一方面為相同或相異相同指數基團與不同指數基團，它方面，為直鏈或分支 C_1-C_{12} -(環)烷基，較佳 C_1-C_6 -(環)烷基或烴基，較佳芳基，芳烷基或烷芳基，可選擇性取代；及
- Gf：

- 為選擇性鹵化，較佳(全)氟化官能單價基團，於其存在的 p 或 p' 矽氧單位 D 及/或兩個矽氧單位 M 為同型或不同型，
- 平均式如下：



△ 此處 $h=0, 1$ ； $g=0, 1$ ； $j=0, 1$ 而 $k=1$ 或 2 ；

註：全文中粗線—表示的自由價鍵為直接或間接接至 POS 之矽且最近該矽者。

△ 但至少一個 Gf 基團其中 $k \neq 0$ 存在於 POS(I) 或 (II)；

△ Z_1 為式 $\text{---}(C_mH_{2m})\text{---}$ 二價基團，

此處 $m \geq 2$ ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

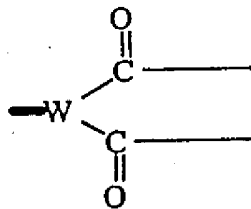
裝訂

五、發明說明(8)

但若 $m=2$ ，則至少若干基團 G_f 為其中 $g \neq 0$ 之基團，選擇性可能至少一個取代 Z_1 碳之氫被直鏈或分支 C_1-C_6 -低碳烷基，較佳甲基置換；

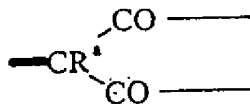
ΔZ_2 為下式之一、二或三價基團之一：

. α .



■ 羰基之自由價鍵之一或二接合至 $-Z_3 R_f$ ，若僅一個自由價鍵接至 $-Z_3 R_f$ ，則另一接至羰基；

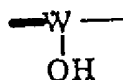
. β .



■ 羰基之自由價鍵之至少一鍵接合至 $-Z_3 R_f$ ，若僅一個自由價鍵接至 $-Z_3 R_f$ ，則另一接至直鏈或分支 C_1-C_6 -烷氧基；及

■ $R^a = H$ ，芳基，或直鏈或分支 C_1-C_6 -低碳烷基，較佳甲基；

. γ .



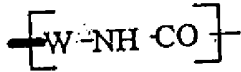
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

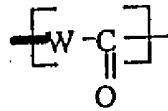
訂

五、發明說明(9)

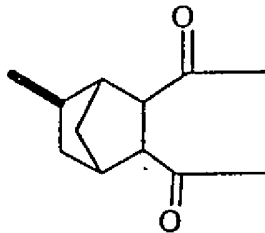
.δ.



.ε.



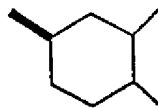
.η.



■ Gf中h=0；

■ 羰基之自由價鍵之一或二接合至 $-Z_3Rf$ ，若僅一個自由價鍵接至 $-Z_3Rf$ ，則另一接至羰基或直鏈或分支 C_1-C_6 -烷氧基；

.θ.



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

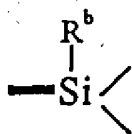
訂

派

五、發明說明(10)

- 非價鍵-之兩個自由價鍵之一或二接合至 $-Z_3Rf$ ，若僅兩個價鍵之一自由價鍵接至 $-Z_3Rf$ ，則另一接至羥基或直鏈或分支 C_1-C_6 -烷氧基；或

.λ.



- 非價鍵-之兩個自由價鍵之一或二接合至 $-Z_3Rf$ ，若僅兩個價鍵之一自由價鍵接至 $-Z_3Rf$ ，則另一接至羥基或直鏈或分支 C_1-C_6 -烷氧基；或

- $R^b=H$ ，芳基，或直鏈或分支 C_1-C_6 -低碳烷基，較佳甲基：

→ W 為環系或無環系烴基團，特別，脂族及/或烯屬及/或炔屬及/或芳族基團，W 亦不含醚鍵聯-O-；

△ Z_3 為式 $-U-C_nH_{2n}$ -二價基團 -

此處 $n \geq 1$ 而 $U=O, S, NH$ 或 $NHSO_2$ ，較佳 O；及

△ Rf 為全鹵化，較佳(全)氟化基團，特佳具下式之一之直鏈或分支全氟烷基基團：

$-C_qF_{2q}-CF_3$ 此處 $q \geq 0$ ；

$-C_qF_{2q}-H$ 此處 $q \geq 1$ ；

$-NR^{rf}SO_2C_qF_{2q}-CF_3$ 此處 $q \geq 0$ 而 $R^{rf}=H$ ，芳基，或直鏈或分支 C_1-C_6 -低碳烷基，較佳甲基；及

$-NR^{rf}SO_2C_qF_{2q}-H$ 此處 $q \geq 1$ ， R^{rf} 定義如上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(11)

申請人經仔細選擇由Rf全氟化之不同接枝物種可生產新穎(全)鹵化，較佳(全)氟化POS，特別，含下列物種：

- 含伸烷基鍵聯-(C_mH_{2m})-此處m>2；
- 含伸烷基鍵聯-(C_mH_{2m})-此處m=2，必連結特定POS之至少一個其它鍵聯；
- 含伸烷基鍵聯-(C_mH_{2m})-(此處m>2)被不含醚-O-的二價或三價烴基團W延長，且有一或多個自由羧端或與全氟化基團Rf鍵結，但若特定接枝上的全部羧端皆自由，則POS包括至少一個其它全氟化接枝；
- 含伸烷基鍵聯-(C_mH_{2m})-(此處m>0)被W延長，接合至包括至少一個二價基團-O-之環狀單位或形成其一部分，此單位含有，例如：

酸酐

及/或環氧化物

及/或環狀醚；

- 含伸烷基鍵聯-(C_mH_{2m})-(此處m>2)被W延長，藉一個自由端為Rf之基團進行ω羥化及/或烷氧化；
- 含伸烷基鍵聯-(C_mH_{2m})-(此處m>0)被屬基團W族的二價或三價基團延長，接合至或構成環狀單位之一部分，該環狀單位之自由價鍵(接合至Si者除外)鍵聯至任何基團Z₃Rf及/或烷基，烷氧基或羥基取代基；
- 含伸烷基鍵聯-(C_mH_{2m})-(此處m>0)被三價矽烷基基團延長，其中之自由價鍵(接合至Si者除外)鍵聯至任何基團Z₃Rf及/或烷基，烷氧基或羥基取代基；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(12)

- 不含二價伸烷基基團，但含基團W直接接至矽之鍵聯。
新穎POS被全氟化基團Rf單官能化可滿足至少一個基團Gf
其中 $k \neq 0$ 存在於POS(I)或(II)之條件。

全部藉Rf全氟化之接枝皆有化學安定優點。

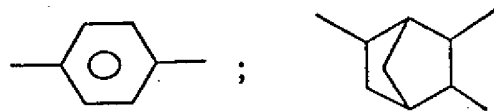
根據本發明之接枝Gf之另一大優點為可借助於產業觸媒，例如，基於鉑如KARSTEDT觸媒獲得。除用量小外，觸媒經濟，故促成根據本發明新穎全鹵化(全氟化)矽化合物成本降低。

成本全面降低，原因為根據本發明之接枝結構提供快速氫矽烷化反應動力學，高產率與SiH單位轉成SiGf單位之高轉化率。

較佳單價基團Rf對應於 $-C_p F_{2p} - CF_3$ ，此處p為3-20，較佳5-12，特佳7-10。實際上也可使用，例如，其中p=7，8和9之Rf混合物。

根據本發明之優秀態樣，全氟化聚有機矽氧烷(I)和(II)包括一或多個接枝Gf，其中：

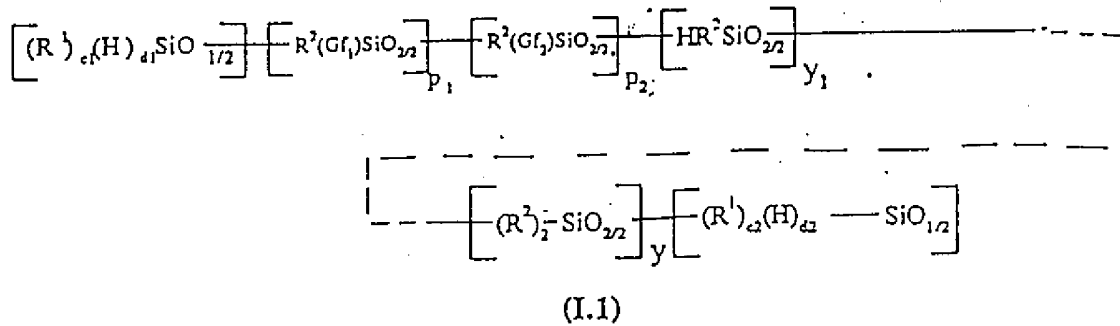
$h=0$ 或 1 而 $g=1$ ， Z_2 屬包括W基類型對應於取代或無取代、飽和或未飽和、單環或多環基團較佳選自下列環：



根據本發明之較佳模式，POS為線性並具下式(I.1)：

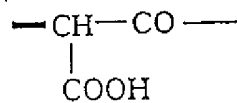
修正
補充

五、發明說明 (13)

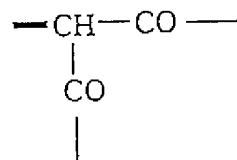


此處

- $R^1, R^2 =$ 甲基, 丙基或丁基;
- $c_1 + d_1 = 3$ 較佳 $c_1 = 2, d_1 = 1$
 $c_2 + d_2 = 3$ 較佳 $c_2 = 2, d_2 = 1$
- $p_1, p_2 \geq 0; p_1 + p_2 \geq 1;$
- $0 \leq y_1 \leq 100$ 較佳 $0 \leq y_1 \leq 50$, 但若 $y_1 = 0$ 則 d_1 及 / 或 $d_2 = 1$;
- $0 \leq y \leq 500$ 較佳 $0 \leq y \leq 100$;
- $Gf_1 = Gf$, 此處 $h = k = 1$ 而 $g = j = 0$;
- $Gf_2 = Gf$, 此處 $h = g = 1, k = 1$ 或 2 而 $Z_2 =$



或



又更佳, 根據本發明之 POS(I) 為下式 (I.1.1) 全氟化線性聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

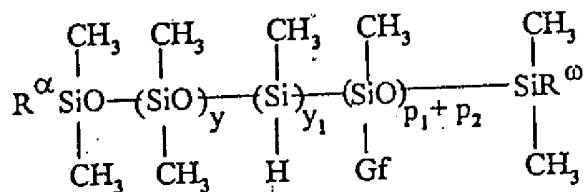
訂

線

五、發明說明 (14)

物：

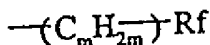
(L1.1.)



此處 y ， y_1 ， p_1 ， p_2 和 $\text{Gf} = \text{Gf}_1$ 或 Gf_2 定義如上，而 R^α 和 R^ω 為相同或相異且為氫或 C_1 - C_6 -烷基。

較佳 Gf 係選自下列基：

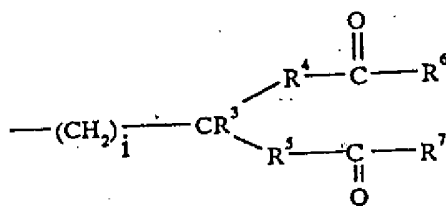
• a.



此處 $m \geq 2$ ， $h=1$ ， $g=0$ ， $j=0$ ， $k=1$ ；

若 $m=2$ 則 $g=1$ 此處 $W = \text{---}(\text{CH}_2)_t$ ， $t \geq 1$ ，及 / 或若至少一個其它基 Gf 與 Gf_1 不同，則 m 較佳 2-10；

• b.



此處：

- $h=1$ ， $g=1$ ， $j=0$ 或 1 ， $k=1$ ， $i=2-10$ ；

- $\text{R}^3 = \text{H}$ 或 C_1 - C_6 -烷基；

- R^4 與 R^5 為相同或相異且對應於 $\text{---}(\text{CH}_2)_u$ ， $u \geq 0$ ；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

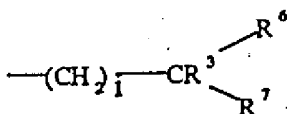
訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(15)

- R⁶與R⁷為相同或相異且為OH或Z₃Rf，此處Z₃Rf=-O-(CH₂)_s，s為0-10，基團R⁶和R⁷中之至少一個對應於Z₃Rf；

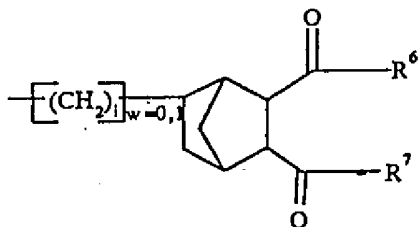
• .c.



此處：

- h=1，m≥0，g=1，j=0或1，k=1，i=2-10；及
- R³，R⁶，R⁷定義如上；

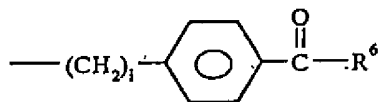
• .d.



此處：

- h=0或1，m≥0，g=1，j=1，k=1，i=2-10；
- R⁶，R⁷定義如上；

• .e.



此處：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

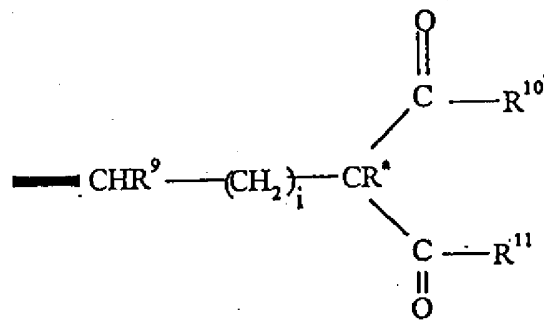
裝訂

五、發明說明(16)

- $h=1$, $m \geq 0$, $g=1$, $j=0$ 或 1 , $k=1$, $i=2-10$; 及
- R^6 定義如上; 及
- f. 其混合物。

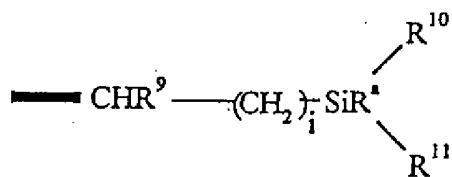
根據本發明，稱"bifid接枝"之小群特殊接枝Gf由於可對其接枝的POS提供顯著特徵故特佳。因此，本發明又係關於定義如上之該型POS，其包括至少一個物種(I)及/或(II)由選自下列之至少一個全鹵化，較佳(全)氟化基團取代：

→ (i)



此處：

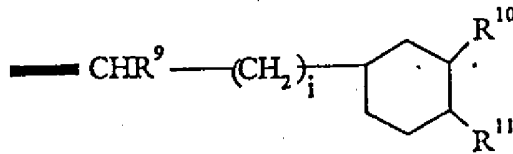
- △ R^a 和 R^9 分別為氫或直鏈或分支 C_1-C_6 -低碳烷基，較佳甲基；
 - △ R^{10} 和 R^{11} 分別為羥基，直鏈或分支 C_1-C_6 -烷氧基或 Z_3Rf ， R^{10} 與 R^{11} 至少一個為 Z_3Rf ；及
 - △ $i=0-10$ ，較佳 $0-3$ ，特佳 1 ；
- (ii)



五、發明說明(17)

此處 R^9 , R^a , R^{10} , R^{11} , i 定義如上；

→ (iii)



此處 R^9 , R^{10} , R^{11} , i 定義如上；選擇性己環可經取代；及

→ 前述基團之混合物。

注意根據本發明特別感興趣的 POS 化合物物種係以含有如上定義之 bifid 接枝 Gf 的全鹵化，較佳(全)氟化 POS 代表。精確言之，此處感興趣的 bifid 接枝 Gf 為各由全鹵化，較佳(全)氟化基團 Z_3Rf 組成的兩葉。此等雙全氟化 bifid 接枝 Gf 為結晶，特別，對其取代的 POS 提供結晶度。可使 POS 得最佳撥水性，如此，極其適合作為去污組成物之活性產物。

雙全氟化 bifid 接枝 Gf 特別可結合單全氟化及/或非全氟化 bifid 接枝 Gf。

此種 POS 包括至少一個由下列取代之物種(I)及/或(II)：

- 至少一種全鹵化，較佳(全)氟化如上定義之(i)，(ii)或(iii)基團 Gf，

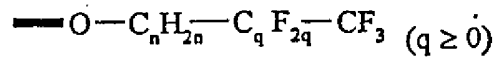
其中基團 R^{10} 和 R^{11} 對應於 Z_3Rf 較佳為：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

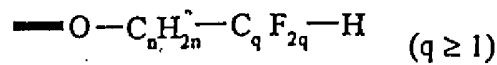
裝

訂

五、發明說明(18)



或



- 選擇性至少一個基團 Gf(i), (ii) 或 (iii), 其中基團 R¹⁰ 和 R¹¹ 之一為 Z₃Rf 而 R¹⁰ 或 R¹¹ 之另一基團異於 Z₃Rf, 且其較佳為 OH、直鏈或分支 C₁-C₆-烷氧基。

合成過程中, 業界人士可控制此物種 POS 之由雙全氟化及/或單全氟化及/或非全氟化 bifid 接枝 Gf 取代度。接枝 POS 之預期用途將決定如何調節取代度。

此物種內實際特別選用含烷基丙二醯基鍵聯(i)之 bifid 接枝 Gf。

所有接枝 Gf 對其附接的 POS 提供新穎與極大技術價值。

基於前述根據本發明之 POS 及其接枝 Gf 之細節、推知本發明特別係關於但非僅限於, 例如, 聚(二甲基, 甲基全氟烷基)矽氧烷或聚(甲基烷基, 甲基全氟烷基)矽氧烷, 此處第一烷基為丙基, 丁基, 戊基, 己基, 等。

平均式 (I.1) 和 (I.1.1) 之線性全氟化 POS 當然有對應的平均式 (II.1) 和 (II.1.1) 之環狀化合物, 但 p'+y₁'+y' 之和小於或等於 10, 較佳 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

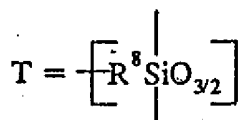
訂

五、發明說明(19)

須注意全部 POS(I)和(II)特別，本發明之(I.1)，(I.1.1)，(II.1)和(II.1.1)含有至少一個帶有至少一個全氟化基團 Rf 之接枝 Gf，及選擇性一或多個含其它基團 Rf(其彼此相同或相異)和前述第一基團 Rf 之 Gf。

包括本發明之 POS 之接枝 Gf 之多種組合：Gf 與 Z_2 特別 Gf_a 至 Gf_e，Gf(i)，Gf(ii) 和 Gf(iii)，以末三接枝為特佳。

根據本發明之選擇性但優異之態樣，POS 每分子含有至少一個矽氧單位



此處 R⁸ 定義如 R¹，R² 和 Gf 及選擇性矽氧單位 Q = [SiO_{4/2}]

至於根據本發明之產物之官能特徵，須強調前述單官能或多官能氟化聚有機矽氧烷具有令人注目的表面張力降低與疏油及/或疏水性。此等性質可藉控制氟化 POS 內存在的接枝或未接枝單位 D 比例調整。相當於如上定義之式(I)和(II)之 p，y，y₁ 及 p'，y'，y₁' 之莫耳比。

須注意 Z₁ 之 m 值 2 或 3 可確保氟化 POS 具良好熱安定性。此種性質於用作潤滑劑時為特佳。

根據本發明之氟化 POS 可呈黏度或大或小的油，但亦可呈樹脂 Q 及/或線性或環狀 POS 鏈經 POS 存在的交聯官能基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

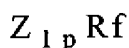
訂

五、發明說明(20)

交聯所得樹脂。

本發明又係關於一種製備環狀或線性鹵化，較佳(全)氟化POS之方法，主要包括反應：

- A → 至少一種聚烷基氫矽氧烷，較佳聚甲基氫矽氧烷油
- B → 至少一種(全)鹵化，較佳(全)氟化烯烴，其為如上定義之 Gf_1 前驅物具有式 Gf_{1p} ：



其中：

- ◁ Z_{1p} 為 Z_1 烯烴前驅物，
- ◁ Rf 定義如上及
- ◁ Z_1 中之 $m > 2$ ，
- C → 於有效量之金屬氫矽烷化觸媒較佳基於鉑存在下反應。

此乃第一種最直接藉氫矽烷化反應植入全氟化接枝 Gf 至POS鏈之方法。所得接枝為伸烷基-全氟烷基。

烯屬較佳乙烯屬前驅物易得或易處理。

製程說明中，終POS存在的基團之前驅基團係於已有的下標後方再接個 p 字。

若 Z_{1p} 之 m 為2，則欲得新穎POS混合物，再度需油A與至少一種其它烯屬前驅物 Z_{1p} 此處 $m > 2$ ，及/或与其它不同 Gf 前驅物反應(容後詳述)。

如此，實施本發明之方法之第二模式中，油A與下述反應：

- B' → 至少一種(全)鹵化，較佳(全)氟化烯烴，其為如上

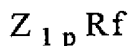
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

定義之 Gf_1 前驅物具有式 Gf_{1p} :



其中：

$\langle Z_{1p}$ 為 Z_1 烯烴前驅物，

$\langle Rf$ 定義如上及

$\langle Z_1$ 中之 $m=2$ ，

- $D \rightarrow$ 至少一種式 $Z_{1p}Z_{2p}$ 烯烴

其中 Z_{1p} 為 Z_1 之烯烴前驅物而 Z_{2p} 為 Z_2 之前驅物，

- $B \rightarrow$ 及/或與如上定義之反應物 B 反應，

- $C \rightarrow$ 於有效量之金屬氫矽烷化觸媒較佳基於鈷及/或鉑存在下反應，

反應產物 $A+B'+D$ 及/或 B 選擇性接觸反應物 E ：

- $E \rightarrow Z_{3p}Rf$ 型此處 Z_{3p} 為如上定義之 Z_3 和 Rf 之前驅物而形成一或多個基團 Gf_2 。

第二模式中，須使用至少一個反應物 B 和 D 俾確保所得產物為新穎。實際上施行本發明之第二模式分數步驟， B' 之氫矽烷化反應係與其它烯烴 B 或 D 分開進行。舉例言之， B' 之氫矽烷化反應係藉鈷系產物催化，而其它氫矽烷化反應係藉鉑催化。

實施本發明之第三模式中，油 A 與下列反應：

- $D' \rightarrow$ 至少一種式 $Z_{1p}Z_{2p}$ 烯烴

其中：

Z_{1p} 為 Z_1 之烯烴前驅物，

而 Z_{2p} 為 Z_2 之前驅物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

- C → 於有效量之金屬氫矽烷化觸媒較佳基於鉑存在下反應，

反應產物 A+D' 選擇性接觸反應物 E'：

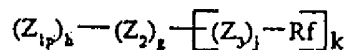
- E' → $Z_{3p}Rf$ 型此處 Z_{3p} 為如上定義之 Z_3 和 Rf 之前驅物而形成一或多個基團 Gf_2 。

實施本發明之第二和第三模式中，接枝 Gf 係由此等接枝定根生長，根固定至 POS 鏈。換言之，組成元體 Z_1 ， Z_2 ， Z_3 和 Rf 毗連。

相反地，實施本發明之第四模式中，製造 Gf 之萬用前驅物亦即， Gf_p ，然後，固定至 POS。

換言之，主要包括反應：

- A → 至少一種聚烷基氫矽氧烷，較佳聚甲基氫矽氧烷油，
- F → 至少一種鹵化，較佳(全)氟化烯烴，其為 Gf 前驅物且具式 (Gf_p)：



其中：

- Z_{1p} 為基團 Z_1 烯屬前驅物(定義如上)及
- Z_2 ， Z_3 ，Rf，h，g，j 和 k 亦定義如上；
- 但：
- * 若 $h=0$ 則 $g=1$ 而 Z_2 變成烯屬前驅物 Z_{2p} ，
- * 若 $k=h=1$ 和 $m=2$ ，則 $g=1$ 及 $Z_2 = Z_{2p}$ ，

- C → 於有效量之金屬氫矽烷化觸媒較佳基於鉑存在下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

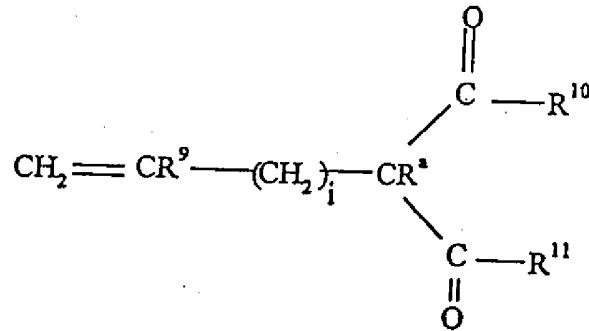
裝

訂

五、發明說明(23)

Gf之前驅物Gf_p具有下式之一：

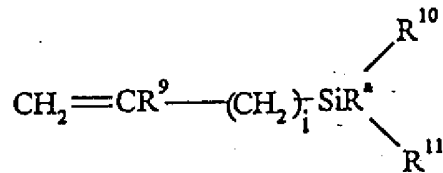
(i)



此處：

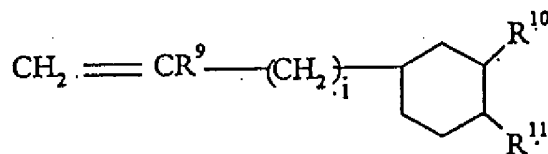
- △ R^a和R⁹分別為氫或直鏈或分支C₁-C₆-低碳烷基，較佳甲基；
- △ R¹⁰和R¹¹分別為羥基，直鏈或分支C₁-C₆-烷氧基或Z₃Rf，R¹⁰與R¹¹至少一個為Z₃Rf；及
- △ i=0-10，較佳0-3，特佳1；

(ii)



此處R⁹，R^a，R¹⁰，R¹¹，i定義如上；

(iii)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明(24)

此處 R^9 , R^{10} , R^{11} , i 定義如上；選擇性己環可經取代。

Gf之烯烴前驅物 Gf_p 含有一或二個全氟化基 R^{10} , R^{11} (R^{10} 及/或 R^{11} 為 Z_3Rf) 且係經由反應下列而得：

→ 至少一種含活性氫之化合物，係由如上定義之氫化基團 Z_3Rf ，亦即， $H-Z_3Rf$ 組成，較佳醇或硫醇，

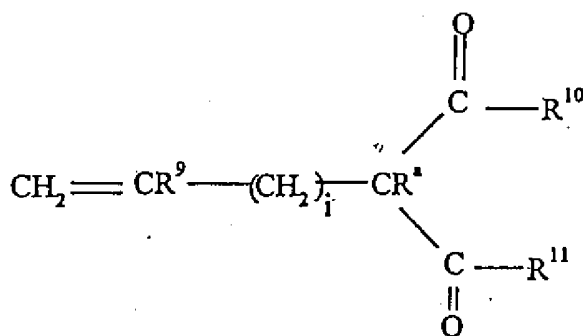
→ 與由式 (i_p), (ii_p) 或 (iii_p) 化合物生成的起始物料 (其中 R^{10} 和 R^{11} 基團之至少一個為直鏈或分支 C_1-C_6 -烷氧基，

根據轉移酯化機轉反應。

須注意前述烯屬前驅物 Gf_p (i_p), (ii_p) 或 (iii_p) 構成新穎反應中間物 (新穎 synthon)。

本發明又係關於一種特別可用於前述製程且具下式之一之反應中間物 (synthon)：

(i)



此處 R^a 和 R^9 分別為氫或直鏈或分支 C_1-C_6 -低碳烷基，較佳甲基；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

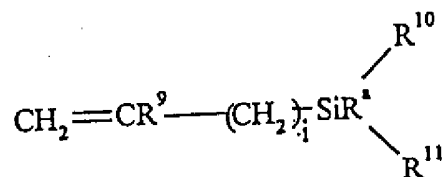
裝

訂

五、發明說明 (25)

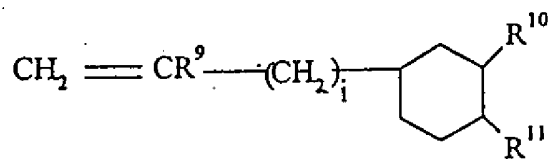
R^{10} 和 R^{11} 中之至少一者對應直鏈或分支 C_1-C_6 -烷氧基，以甲氧基，乙氧基，和丙氧基為佳；及

(ii)



此處 R^9 ， R^a ， R^{10} ， R^{11} ， i 定義如上；

(iii)



此處 R^9 ， R^{10} ， R^{11} ， i 定義如上；選擇性己環可經取代。

使用此型未飽和全氟化前驅化合物 Gf_p 之一大優點為可使用選自基於鎳，鈮或鉑，較佳基於鉑之產業觸媒。例如，可為 KARSTEDT 觸媒，較佳於氫矽烷化反應 (SiH 油) 前，相對於 POS 化合物，小量，例如：10-50 ppm 使用。

根據本發明之方法特別簡單。氫矽烷化反應動力學快速。SiH 之產率和轉化率特高。製程有效經濟。

根據本發明之較佳具體例中，含 $\equiv SiH$ 單位之 POS 徐徐接觸一或多個全鹵化，或非全鹵化烯烴 Gf_p ，觸媒含於反應介質之兩種成分 POS 與 Gf_p 之一或二者。特別適用於全氟化烯屬伸烷基和全氟化烯屬伸烷基-酸酐。

五、發明說明(26)

根據本發明之方法選用的氫矽烷化反應條件為習知，故易由業界人士決定。

實際上因有多種烯屬反應物，故氫矽烷化反應以多階段進行。

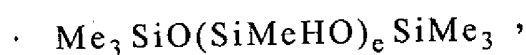
反應介質經攪拌和加熱至50-150°C溫度。反應係於大氣壓進行一般數小時。SiH單位之轉化率大於99%。

若涉及酞型Gf，則包括水解至少若干酞基而產生自由羧端，然後，以 Z_3Rf 反應物酯化至少若干自由羧酸， Z_3P 為 Z_3 前驅物(定義如上)而Rf亦定義如上。

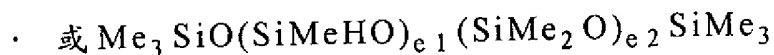
至於前述可由根據本發明之POS攜帶的前鍵聯型Rf官能基，可於Rf全氟化之伸烷基團接枝前、中或後接枝。

以下為值得一提之可用於本發明之方法作為起始物料的POS範例：

* 線性POS例如聚甲基氫矽氧烷，特別下述類型：



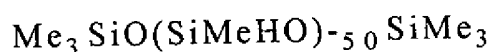
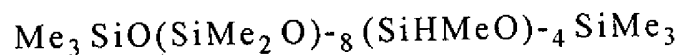
此處 $e=10-100$ ，較佳50；



此處 e_1 為10-100，而 e_2 為0-50；及

* 環狀POS例如四甲基四環矽氧烷D'4。

以下為可使用本發明之方法全鹵化，較佳(全)氟化POS之範例：



根據本發明之POS可為純油或水乳液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(27)

如此，本發明又係關於一種水乳液，其含有：

- 至少一種藉前述方法所得之POS；
- 水；和
- 至少一種界面活性劑。

根據本發明之另一種態樣，係關於：

- 應用全鹵化(全氟化)矽化合物本身或藉前揭全鹵化方法獲得者；
- 潤滑劑，
- 表面張力降低劑
- 去污劑
- 抗黏著劑
- 消泡劑
- 疏油及/或疏水劑及
- 對抗化學攻擊與溶劑之彈性體或薄膜生產原料；及
- 具有前述性質之一之薄膜及/或被膜。

最後，本發明又係關於一種去污組成物，包括：

- 至少一種藉如上定義之方法所得之POS，
- 及/或至少一種如上定義之乳液，
- 所用POS較佳含：
 - * 由如上定義之全鹵化(全氟化)基團雙官能之接枝，
 - * 選擇性由亦如上定義之全鹵化(全氟化)基團單官能化之接枝，及
 - * 選擇性由雙或單鹵化(全氟化)基團以外之基官能化之其它接枝。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

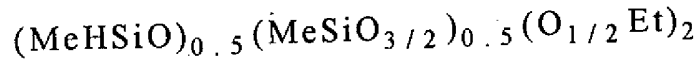
訂

五、發明說明(28)

實例

實例I：以全氟化單位接枝之聚矽氧之合成-以鈷催化

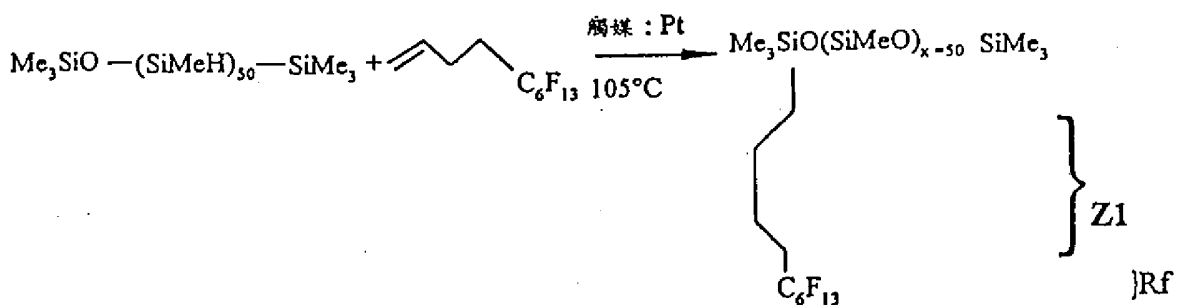
20克(0.058莫耳SiH單位)下式樹脂：



其中莫耳比為D'/T=1，Si-O-Et/Si=2，官能度為288.5毫當量/100克樹脂，33.1克(0.074莫耳，30莫耳%過量)丙烯基-C₈F₁₇和0.2734克(0.0008莫耳，0.5 wt%/樹脂)Co₂CO₈引進於氮下100毫升反應器內。

介質均質。於浴加熱至47°C。觀察到放熱而反應混合物溫度達80°C。反應進行30分鐘。SiH單位轉化率98%。於45°C反應16小時後，SiH單位轉化率為定量。混合物回復室溫，加入150毫升甲醇。未逸出來自觸媒的CO。以甲醇洗五次。官能化樹脂可溶於甲醇。脫去揮發物(90°C，1小時，6毫米汞柱)後，回收16克樹脂。萃取殘餘物可溶於三氯三氟乙烷。脫揮發物之樹脂和殘餘物過濾得黃色液體，脫水揮發物時得20克透明淺黃樹脂。

實例II：含全氟化單位Gf₁之聚矽氧之合成，此處m>2/藉有機金屬鉑錯合物催化。



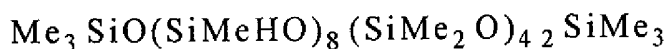
五、發明說明(29)

177.9克 (0.47莫耳，20%莫耳過量/SiH單位) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{F}_{13}$ (4-全氟己基丁-1-烯) 亦即 Gf_1 ，此處 Z_1 中 $m=4$ ，10.5微升 KARSTEDT 觸媒 (11.9 wt%) 和 12 毫克乙酸鈉 (Aldrich, 99.995% 純) 引進反應器。混合物以 370 rpm 攪拌。加熱至 110°C ，25 克含 RHODORSIL[®] H68 (RHONE POULENC) 型 SiH 單位之聚矽氧油對應於 α, ω -(三甲基矽氧) 聚甲基氫矽氧烷油 = $\text{MeSiO}(\text{SiMeHO})_{50}\text{SiMe}_3$ ，含 0.015 當量 SiH/克 H68 且具式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiOMeH})_{50}\text{SiMe}_3$ ，50 者跑 1 時 20 分。進料結束時，SiH 單位轉化率 >99%。反應 3 小時後，Si-H 單位轉化率為 >99.5%。IR 分析顯示 SiH 單位不再存在。反應混合物於氫矽烷化反應過程中恒為均質。於 100°C 於 1 毫米汞柱脫去揮發物回收 168.2 克淺黃色油。揮發物料量 32 克。油之結構由結構分析證實。

實例 III：

使用實例 II 之相同方法，但操作條件略改 (引進 SiH 流體 60 分鐘，反應溫度與時間： 80°C ，6 小時)，使用下列反應物和量：

- 10 毫克乙酸鈉
- 80 克 (0.214 莫耳) 4-全氟己基丁-1-烯 (Gf_1 ， Z_1 中 $m=2$)
- 130 微升 1% (w/w) KARSTEDT 鉑溶液
- 50 克 (0.105 當量 SiH) 結構式



油，

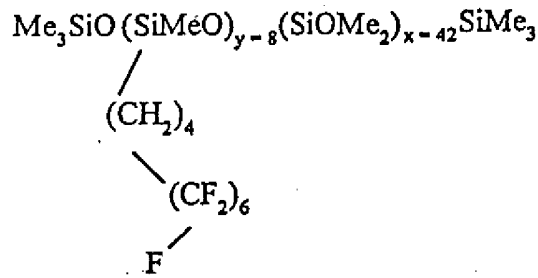
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(30)

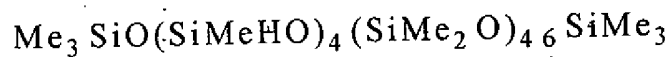
脫去揮發物後獲得82.2克如下結構式之油



實例IV：

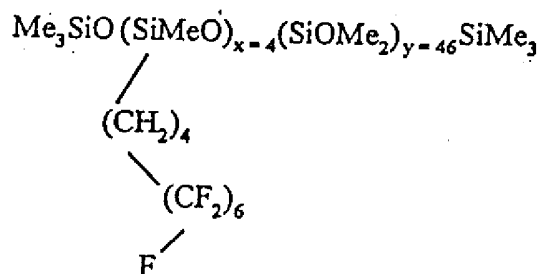
使用實例II之相同方法，但操作條件略改(引進SiH流體15分鐘，反應溫度與時間：95°C，3小時20分)，使用下列反應物和量：

- 16.5克(0.044莫耳)4-全氟己基丁-1-烯(Gf₁，Z₁中m=2)
- 11微升13.6% (w/w) KARSTEDT鉑溶液
- 33.7克(0.04當量SiH)結構式



油，

脫去揮發物後獲得42.3克如下結構式之油



實例V：根據本發明之全氟化POS就表面張力降低方面的

五、發明說明(31)

性質

實例II至IV之油和聚二甲基氫矽氧烷(PDMS)型POS之表面能 γ_L 摘於下表1(c=4, d=6):

表1

油	x	y	γ_L (mN/m)
實例II	50	0	19.6
實例III	8	42	18.2
實例IV	4	46	18.9
PDMS	0	50	21

供比較用，於相同條下測得之聚三氟丙基甲基氫矽氧烷表面能為FL 100(新越)24.2 mN/m而FS 1265(道摩寧)23.7 mN/m。

降低表面能的能力使根據本發明之全氟化POS可用作消泡劑，潤滑劑，脫模劑和抗黏著劑(紙等和混凝土或石)之活性成分。

各種液體有對應編號，全氟化油之等級對應於殘留於墊表面上至少30秒的最高值液體。

* 墊之處理:

油KP 307以不等量由於1,1,2-三氟三氯乙烷之溶液沉積於聚醯胺-6墊上；墊首先置於烘箱內於30°C 14小時，繼以置於80°C 6分鐘和140°C 4分鐘。

* 結果:

表2

五、發明說明(32)

氣/PA 6 量 (ppm)	1號液體時 間 (秒)	2號液體時 間 (秒)	3號液體時 間 (秒)	4號液體時 間 (秒)	5號液體時 間 (秒)
700	>50	>50	1	1	1
1400	>50	>50	39	1	1
2800	>50	>50	>50	36	1
4200	>50	>50	>50	17	2
5600	>50	>50	>50	>50	7
7000	>50	>50	>50	>50	7

所用標準液體之組成如下：

液體1：UNJOL(液體石蠟)

液體2：UNJOL/正十六烷，65/35體積比，21°C

液體3：正十六烷

液體4：正十四烷

液體5：正十二烷

如下，1號油具有對應等級：於700 ppm氣為2，於1400和4200 ppm為3，於2800，5600和7000 ppm為4。

實例VI：

87.6克烯丙基丁二酐(0.626莫耳)引進配備有中心機械攪拌器，溫度計，垂直球形冷凝器和隔膜之四頸500毫升反應器。

介質經攪拌，以氮氣惰性化，加熱至90°C溫度，然後，引進30微升(20 ppm/Si-H油重)含9.5 wt%鉑與二乙烯基四

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

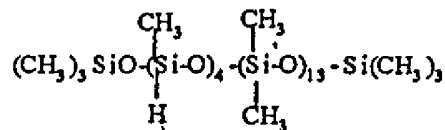
甲基二矽氧烷配合基之鉑錯合物之二乙烯基四甲基二矽氧烷溶液(卡氏KARSTEDT觸媒)。

140克(0.525當量Si-H)聚(二甲基，甲基氫矽氧烷)油以3時45分時間流過，油之特徵如下：

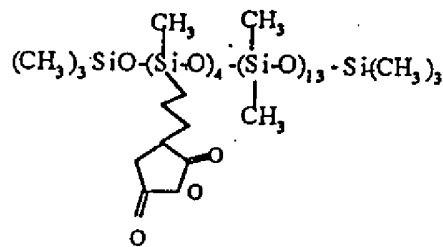
* Mn=1364克

* 0.375當量Si-H/100克油

* 平均結構式



反應開始後7小時，Si-H基轉化率99.3%；然後，進行真空脫去揮發物(0.05毫巴130°C 6小時)去除過量烯丙基丁二酰而得210克如下結構式油



下列引進配備有中心機械攪拌器，溫度計，垂直球形冷凝器和隔膜之四頸250毫升反應器：

- 43.5克先前油亦即，0.1056當量酰基，
- 54.1克1-全氟辛基-2-羥乙烷 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (0.1166莫耳)，
- 36.6克甲苯和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

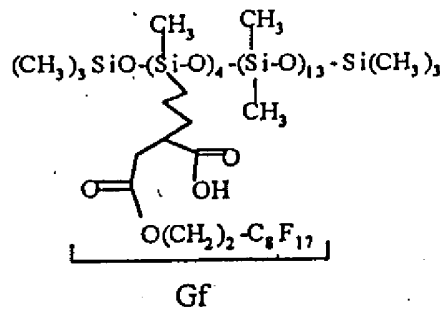
裝

訂

五、發明說明(34)

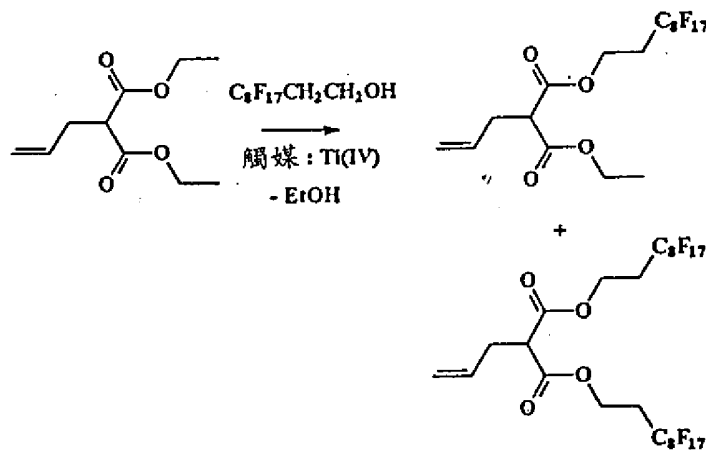
- 0.65克三乙胺。

介質經攪拌，以氮氣惰化，在70°C溫度加熱3小時。然後進行真空脫去揮發物(2毫巴30°C5小時)去除甲苯，三乙胺和過量1-全氟辛基-2-羥乙烷而得83.85克如下結構式油



實例 VII : bifid接枝 Gf之前驅物 Gf_p之單-與雙-全氟烷基單體之合成

反應 :



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

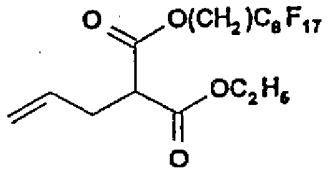
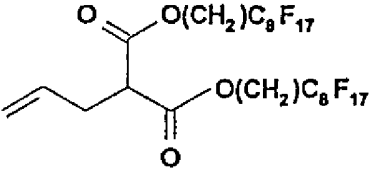
訂

水

五、發明說明(35)

2018克(10.09莫耳)烯丙基丙二酸二乙酯，2340克(5.04莫耳)醇 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ ，3.8克(0.016莫耳)乙氧化鈦和1000克無水甲苯引進於氮下之5升反應器。反應混合物溫度升至 $95^{\circ}C$ ，反應於部分真空(約500毫米汞柱)進行以利乙醇之去除。反應5小時後又加入7.3克(0.032莫耳)乙氧化鈦。任反應進行120小時。氣相層析指示全氟化醇之轉化率100%。加入60克中性氧化鋁(50-200微米)，混合物經過濾。輕質物料於唧筒真空脫去揮發物(5毫米汞柱，3時40分)。

然後，進行真空蒸餾分離單-和雙-全氟烷基單體。

化合物	結果/純度/特性
1) 	716克 >97.5% $95^{\circ}C/0.05$ 毫米汞柱
2) 	760克 >97% 白色固體，熔點 $38^{\circ}C$

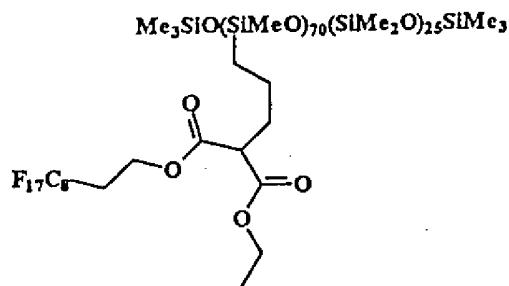
五、發明說明(36)

IR和NMR分析證實兩種單體之結構式。

實例VIII：由單全氟化bifid接枝Gf取代之聚有機矽氧烷之合成

20克無水甲苯，2.15微升卡氏觸媒(11.5%鉑)和42克(61.7毫當量)實例VII含單全氟烷基單位之單體(1)引進氮下之250毫升反應器。反應混合物加熱至91-93°C。然後，流入4.76克(53.6毫當量Si-H單位)結構式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{25}(\text{SiMeHO})_{70}\text{SiMe}_3$ ，之含Si-H單位之聚矽氧油。引進時間45分。Si-H單位轉化率48小時後為99%。聚矽氧油於130°C 2毫巴下脫去揮發物2小時。回收43.6克澄清油。IR和NMR分析證實此種聚矽氧油結構式。

此油分子量49,500，氟%45.7。



實例IX：由單雙氟化bifid接枝Gf取代之聚有機矽氧烷之合成

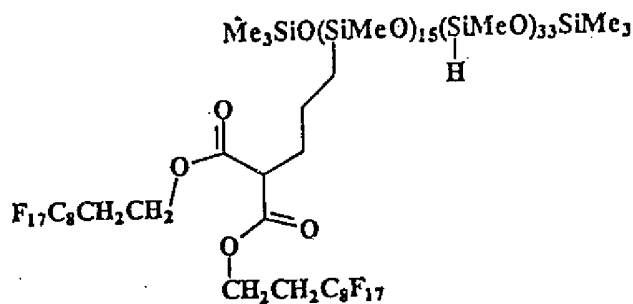
86克無水甲苯，3微升卡氏觸媒(11.5%鉑)引進氮下之250毫升反應器。反應混合物加熱至90°C。然後，以2時30分時間流入435.6克實例VII所述雙全氟化單體(2)和80克(1268毫當量Si-H單位)結構式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMeHO})_{50}\text{SiMe}_3$ ，之含Si-H單位之聚矽氧油之混合物。反應時間於90°C進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明 (37)

行12小時。Si-H單位轉化率為34.4%。混合物於90°C過濾得無色液體，其於110°C 1毫米汞柱下脫去揮發物3小時30分。回收485.4克澄清油，溶點58°C。IR和NMR分析證實此種聚矽氧油結構式。



實例 X：結晶度之測定

實例 VII 單體 (2) (雙全氟化 bifid 接枝 Gf 之前驅物 Gf_p) 藉 X 光測量之結晶度列舉如下。

結果顯示由該單體特殊結晶所得組織。

對該產物進行不差熱分析亦顯示結晶峰。

結構式	結晶度/結晶溫度
	68.9% (於室溫之樣品) 36°C (結晶峰最大值)

實 XI：由實例 VIII 含單全氟化 bifid 接枝 Gf(1) 之 POS 生產水乳液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(38)

XI.1 製備

混合下列成分：

實例 VIII 之 POS :	2.5 克
AD33 :	0.2 克
Imbentin 33 :	0.05 克
Butyl digol :	0.05 克
BRIJ 72 :	0.5 克

緩慢加水及以水混合各成分。又加入 5.6 克水及各成分使用 SILVERSTON 混合機乳化。

獲得白色乳液(無水草出物 37%)

AD33 (SEPPIC) :	含 SO_3 基之乙氧化壬酚
BRIJ 72 (ICI) :	乙氧化硬脂醇(2 EO)
GENAPOL X 080 (HOECHST) :	含 8 EO 之 C_{13} 脂肪醇

XI.2 應用

施行二系列試驗：

- 應用於溶劑

由稀釋至 1% 於三氯三氟乙烷之溶液沉積 700 ppm 氟(浸清 15 克聚醯胺(PA)墊)。

於 80°C 脫水 6 分鐘繼以於 140°C 加熱處理 4 分鐘。

- 應用於乳液

由前述乳液沉積 700 ppm 氟(以槍施用至 15 克聚醯胺(PA))

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(39)

墊)。

於80°C脫水6分鐘繼以於140°C加熱處理4分鐘。

疏水和疏油性係藉表面張力降低(於三滴液體)的液體是否滲透評估。

POS標示之號碼對應於疏油性試驗中30秒後不會滲透的具有最低表面張力之液體編號，而疏水試驗則為3分鐘。

表3

疏水指數	組成：異丙醇/水
0	0/100
1	10/90
2	20/80
3	30/70
4	40/60
5	50/50
6	60/40
7	70/30
8	80/20
9	90/10
10	100/0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(40)

表 4

AATCC 疏油指數	組成
1	Nujol
2	Nujol(65)/正十六烷(35)
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷
6	正癸烷
7	正辛烷
8	正庚烷

組成係以於 20°C 之體積比表示。

XI.3 結果

表 5

	疏油指數	疏水指數
POS VIII(溶劑)	4	1
POS VIII(乳液)	4	2

實例 XII：含單全氟化 bifid 接枝 Gf(1) 之 POS 之物化研究

XII.1 沉積物之濕潤

用作去污劑就物化性質而言可摘述成沉積物對液體之表現(濕潤)及其與液體接觸時隨時間之經過之安定性。

XII.1.1 研究方法

進行下列簡單物化研究：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

五、發明說明(41)

1*藉平板回轉器由0.25%聚合物溶液沉積處理聚合物。亦研究FC 396(全氟化聚丙烯酸酯)(Scotchgard®)參考處理。

研究6族樣品，樣品「就此」或稱初樣品和於140°C烘烤4分鐘之樣品。兩種樣品接受：

「滲濾」試驗：使水滴由1米高度落下10分鐘(初且經洗滌，經烘烤與洗滌)，

或「浸沒」試驗浸於去礦質水30(初與經浸沒，經烘烤與浸沒)。

二試驗目的顯係求得處理之持久性。

2*與參考液體(水和二碘甲烷)接觸角度之測量及隨時間(0-60秒)之變化

雖然易進行但發明人未再求沉積物之表面能或其變化。就疏油與疏水性考量，試驗液體與表面之夾角確實足夠。

對下列產物進行試驗：實例VIII之接枝POS，FC 396和未處理PA 66對照。

XII.1.2結果

表6顯示60秒後所得結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明(42)

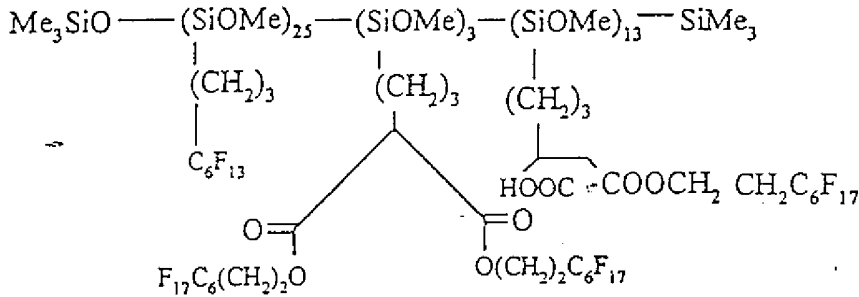
表6：試驗液體於經處理或未經處理表面之角度變化

樣品	對照	POS VIII	FC 396
初			
水	50°	80°	100°
二碘甲烷	30°	90°	50°
經烘烤			
水	50°	100°	110° 或 75°
二碘甲烷	50°	80°	50°
經烘烤與洗滌			
水			103°
二碘甲烷			45°
經烘烤與洗滌			
水		110°	110° 或 80°
二碘甲烷		55°	60°
經烘烤與浸沒			
水			112°
二碘甲烷			50°
經烘烤與浸沒			
水			112°
二碘甲烷			60° 或 90°

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

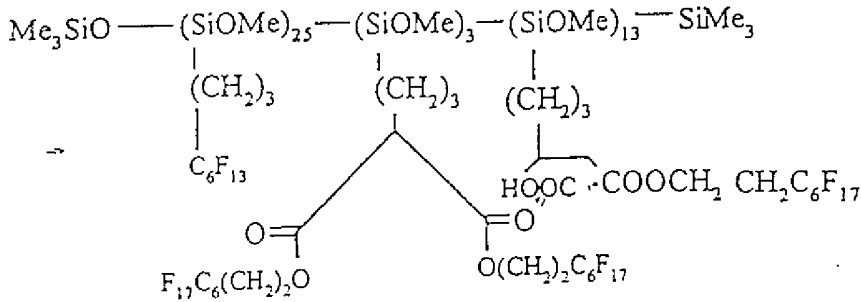
四、中文發明摘要 (發明之名稱:)



本發明又係關於一種此等全氟化 POS 之製法。

用途：消泡劑，表面張力降低劑，去污劑，抗黏著劑，潤滑劑，疏油及/或疏水劑，被膜等。

英文發明摘要 (發明之名稱:)



The invention further relates to a process for the preparation of these perfluorinated POS.

Applications: antifoams, agents for lowering surface tension, dirt repellents, antiadhesives, lubricants, oleophobic and/or hydrophobic agents, coatings *etc.*

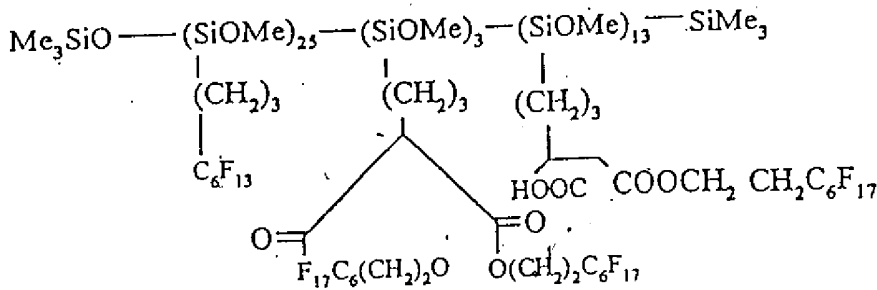
(請先閱讀背面之注意事項再填寫各欄)

裝

訂

線

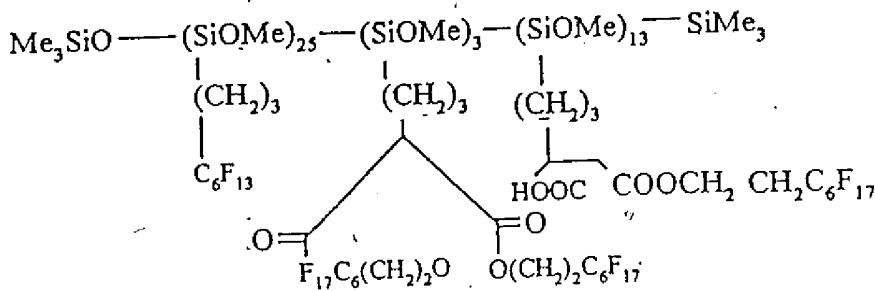
四、中文發明摘要 (發明之名稱：



本發明又係關於一種此等全氟化POS之製法。

用途：消泡劑，表面張力降低劑，去污劑，抗黏著劑，潤滑劑，疏油及/或疏水劑，被膜等。

英文發明摘要 (發明之名稱：



The invention further relates to a process for the preparation of these perfluorinated POS.

Applications: antifoams, agents for lowering surface tension, dirt repellents, antiadhesives, lubricants, oleophobic and/or hydrophobic agents, coatings etc.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

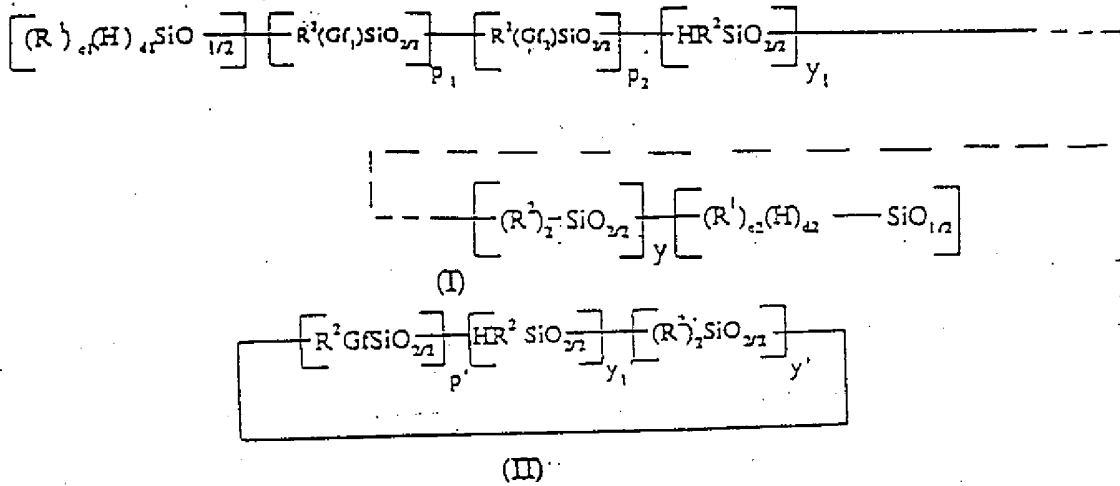
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正
補充
1990年>月12日

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種(全)氟化聚有機矽氧烷(POS)，包括如下通式(I)和(II)物種：



其中：

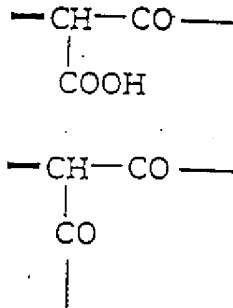
- $R^1, R^2 =$ 甲基，丙基或丁基；
- $c1 + d1 = 3$ ；
 $c2 + d2 = 3$ ；
- $p1, p2 \geq 0$ ； $p1 + p2 \geq 1$ ；
- $0 \leq y1 \leq 100$ ，但若 $y1 = 0$ 則 $d1$ 及 / 或 $d2 = 1$ ；
- $0 \leq y \leq 500$ ；
- $1 \leq p' \leq 9$ ；
- $0 \leq y1' \leq 1$ ；
- $0 \leq y' \leq 5$ ；
- $Gf_1 = Gf$ ，此處 $h = k = 1$ 而 $g = j = 0$ ；
- $Gf_2 = Gf$ ，此處 $h = g = 1$ ， $k = 1$ 或 2 而 $Z_2 =$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

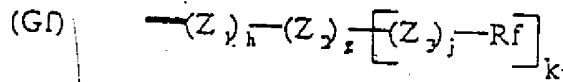
訂

六、申請專利範圍

或



- 為(全)氟化官能單價基團，於其存在的P₁或P₂矽氧單位D及/或兩個矽氧單位M為同型或不同型，
- 平均式如下：



註：全文中粗線 - 表示的自由價鍵為直接或間接接至POS之矽且最近該矽者，

△ 但至少一個Gf₁及Gf₂基團其中k ≠ 0存在於POS(I)或(II)；

△ Z₁為式 $\text{---}(C_mH_{2m})\text{---}$ 二價基團，

此處 m ≥ 2，

但若 m = 2，則至少若干基團Gf₂為其中g ≠ 0之基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

團，

選擇性至少一個取代 Z_1 碳之氫被直鏈或分支 C_1 - C_6 -低碳烷基；

ΔZ_3 為式 $-U-C_nH_{2n}-$ 二價基團，

此處 $n \geq 1$ 而 $U=O, S, NH$ 或 $NHSO_2$ ；及

ΔR_f 為(全)氟化基團。

2. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 $c1=2$ 及 $d1=1$ ；
3. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 $c2=2$ 及 $d2=1$ ；
4. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 $0 \leq y1 \leq 50$ ，若 $y1=0$ ， $d1$ 及/或 $d2=1$ 。
5. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 $1 \leq p' \leq 4.5$ 。
6. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 $0 \leq y'1 \leq 0.25$ 。
7. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 $0 \leq y' \leq 0.5$ 。
8. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 R^1 及 R^2 為 C_1 - C_6 (環)烷基。
9. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 R^1 及 R^2 為芳基，芳烷基或烷芳基。
10. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中至少一個取代 Z_1 之碳之氫被甲基置換。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

11. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 $R^a = CH_3$ 。

12. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 $R^b =$ 甲基。

13. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其中 R_f 為

$-C_qF_{2q}-CF_3$ 此處 $q \geq 0$ ；

$-C_qF_{2q}-H$ 此處 $q \geq 1$ ；

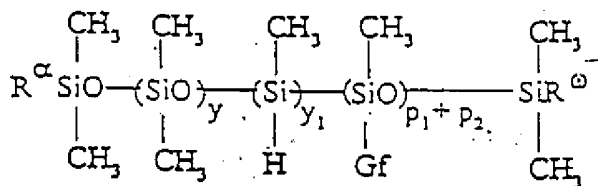
$-NR^{rf}SO_2C_qF_{2q}-CF_3$ 此處 $q \geq 0$ 而 $R^{rf} = H$ ，芳基，或直鏈或分支 C_1-C_6 -低碳烷基，較佳甲基；及

$-NR^{rf}SO_2C_qF_{2q}-H$ 此處 $q \geq 1$ ， R^{rf} 定義如上。

14. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其具有下式

(I.1.1)：

(I.1.1)



此處 y ， y_1 ， p_1 ， p_2 和 $Gf = Gf_1$ 或 Gf_2 定義如申請專利範圍第1項，而 R^α 和 R^ω 為相同或相異且為氫或 C_1-C_6 -烷基。

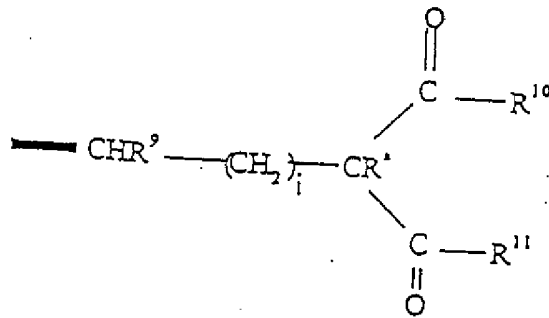
15. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其包括至少一種由選自下列小組之至少一種全氟化基團 Gf 取代之物種 (I) 及 / 或 (II)：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

→ (i)

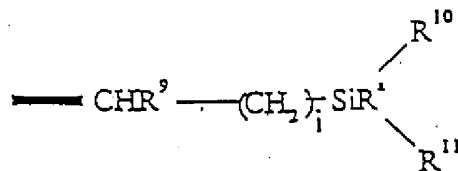


此處：

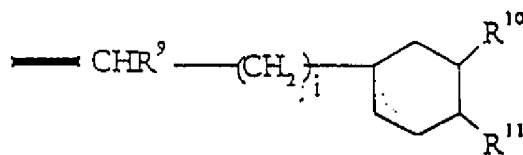
△ R^a和R⁹分別為氫或直鏈或分支C₁-C₆-低碳烷基；△ R¹⁰和R¹¹分別為羥基，直鏈或分支C₁-C₆-烷氧基或Z₃Rf，R¹⁰與R¹¹至少一個為Z₃Rf；及

△ i=0-10；

→ (ii)

此處R⁹，R^a，R¹⁰，R¹¹，i定義如上；

→ (iii)

此處R⁹，R¹⁰，R¹¹，i定義如上；選擇性己環可經取代；及

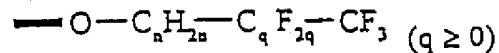
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

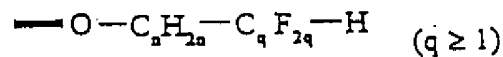
六、申請專利範圍

→ 前述基團之混合物。

16. 根據申請專利範圍第15項之聚有機矽氧烷，其中R^a及R⁹分別為CH₃。
17. 根據申請專利範圍第15項之聚有機矽氧烷，其中i為0至3。
18. 根據申請專利範圍第17項之聚有機矽氧烷，其中i為1。
19. 根據申請專利範圍第15項之聚有機矽氧烷，其包括至少一種由下列基團取代之物種(I)及/或(II)：
- 至少一種根據申請專利範圍第15項所定義之(全)氟化如上定義之(i)，(ii)或(iii)基團Gf，其中基團R¹⁰和R¹¹對應於Z₃Rf為：



或

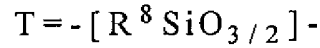


- 選擇性至少一個基團Gf(i)，(ii)或(iii)，其中基團R¹⁰和R¹¹之一為Z₃RF而另一異於Z₃Rf，有利地對應於羥基，直鏈或分支C₁-C₆-烷氧基。
20. 根據申請專利範圍第19項之聚有機矽氧烷，其中R¹⁰或R¹¹相當於OH或直鏈或支鏈C₁-C₆-烷氧基。
21. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷，其亦包括：
- 矽氧單位

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍



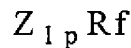
此處不同單位之基團 R^8 為相同或相異，定義如上(特別，申請專利範圍第1和4項) R^1 ， R^2 和 Gf ；及

- 矽氧單位 $Q = [SiO_{4/2}]$ 。

22. 一種製備如申請專利範圍第1至21項中任一項之(全)氟化聚有機矽氧烷之方法，主要包括反應：

- A → 至少一種聚烷基氫矽氧烷

- B → 至少一種(全)氟化烯烴，其為如申請專利範圍第1項定義之 Gf_1 前驅物具有式 Gf_{1p} ：



其中：

◁ Z_{1p} 為 Z_1 烯烴前驅物，

◁ Rf 定義如申請專利範圍第1項上；

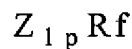
◁ Z_1 中之 $m > 2$ ，

- C → 於有效量之金屬氫矽烷化觸媒基於鉑存在下反應。

23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中A為至少一種聚甲基氫矽氧烷油。

24. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該油A係與下列反應：

- B' → 至少一種(全)氟化烯烴，其為如申請專利範圍第2項定義之 Gf_1 前驅物具有式 Gf_{1p} ：



其中：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

◁ Z_{1p} 為 Z_1 烯烴前驅物，

◁Rf 定義如上；

◁ Z_1 中之 $m=2$ ，

- D → 至少一種式 $Z_{1p}Z_{2p}$ 烯烴

其中 Z_{1p} 為 Z_1 之烯烴前驅物而 Z_{2p} 為 Z_2 之前驅物，

- B → 及/或與如申請專利範圍第23項定義之反應物B反應，

- C → 於有效量之金屬氫矽烷化觸媒基於鈷及/或鉑存在下反應，

反應產物 $A+B'+D$ 及/或B選擇性接觸反應物E：

- E → $Z_{3p}Rf$ 型此處 Z_{3p} 為如上定義之 Z_3 和 Rf 之前驅物而形成一或多個基團 Gf_2 。

25. 根據申請專利範圍第22或24項之方法，其中該油A係與下列反應：

- D' → 至少一種式 $Z_{1p}Z_{2p}$ 烯烴

其中：

Z_{1p} 為 Z_1 之烯烴前驅物，

而 Z_{2p} 為 Z_2 之前驅物，

- C → 於有效量之金屬氫矽烷化觸媒基於鉑存在下反應，

反應產物 $A+D'$ 選擇性接觸反應物E'：

- E' → $Z_{3p}Rf$ 型此處 Z_{3p} 為如上定義之 Z_3 和 Rf 之前驅物而形成一或多個基團 Gf_2 。

26. 一種製備如申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷之方法，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

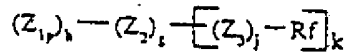
訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

聚有機矽氧烷係為環狀或線性，主要包括反應：

- A → 至少一種聚烷基氫矽氧烷
- F → 至少一種(全)氟化烯烴，其為Gf前驅物且具式 (Gf_p)；



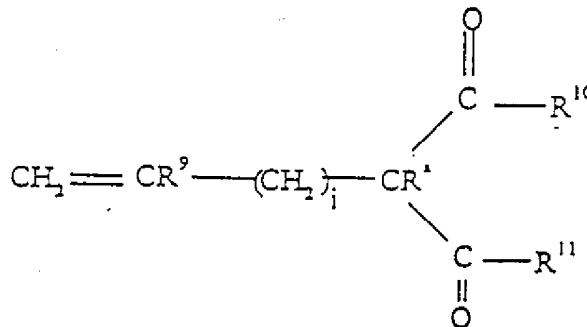
其中：

- Z_{1p} 為基團 Z₁ 烯屬前驅物(定義如申請專利範圍第1項)及
- Z₂，Z₃，Rf，h，g，j和k亦定義如申請專利範圍第1項；
- 但：
 - * 若 h=0 則 g=1 而 Z₂ 變成烯屬前驅物 Z_{2p}，
 - * 若 k=h=1 和 m=2，則 g=1 及 Z₂=Z_{2p}，
- C → 於有效量之金屬氫矽烷化觸媒較佳基於鉑存在下反應。

27. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中A為至少一種聚甲基氫矽氧烷油。

28. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該Gf之前驅物 Gf_p 具有下式之一式：

(i)



六、申請專利範圍

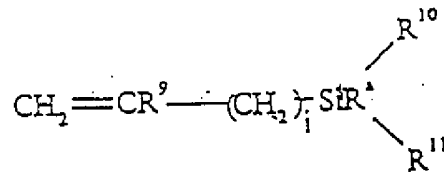
此處：

△ R^a 和 R^9 分別為氫或直鏈或分支 C_1-C_6 -低碳烷基；

△ R^{10} 和 R^{11} 分別為羥基，直鏈或分支 C_1-C_6 -烷氧基或 Z_3Rf ， R^{10} 與 R^{11} 至少一個為 Z_3Rf ；及

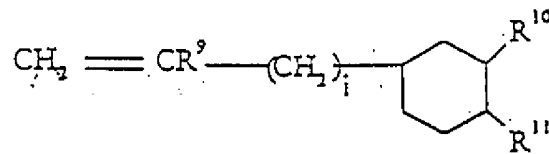
△ $i=0-10$ ；

(ii)



此處 R^9 ， R^a ， R^{10} ， R^{11} ， i 定義如上；

(iii)



此處 R^9 ， R^{10} ， R^{11} ， i 定義如上；選擇性己環可經取代。

29. 根據申請專利範圍第 28 項之聚有機矽氧烷，其中 R^a 及 R^9 分別為 CH_3 。

30. 根據申請專利範圍第 28 項之聚有機矽氧烷，其中 i 為 0 至 3。

31. 根據申請專利範圍第 30 項之聚有機矽氧烷，其中 i 為

六、申請專利範圍

1。

32. 根據申請專利範圍第28項之方法，其中該Gf之前驅物Gf_p含有一或二個全氟化基R¹⁰，R¹¹(R¹⁰及/或R¹¹為Z₃Rf)且係經由反應下列成分而得：

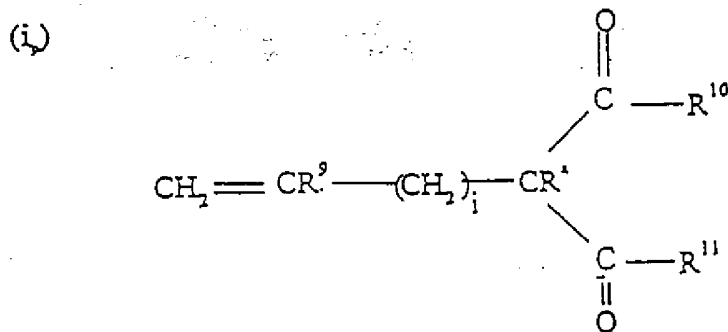
→至少一種含活性氫之化合物，係由如申請專利範圍第1項定義之氫化基團Z₃Rf，亦即，H-Z₃Rf組成，

→與根據申請專利範圍第28項所定義式(i_p)，(ii_p)或(iii_p)化合物生成的起始物料(其中R¹⁰和R¹¹基團之至少一個為直鏈或分支C₁-C₆-烷氧基，

根據轉移酯化機轉反應。

33. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中含活性氫之化合物為醇或硫醇。

34. 一種可用於如申請專利範圍第26項之方法且具下式之一之反應中間物(synthon)：



此處R^a和R⁹分別為氫或直鏈或分支C₁-C₆-低碳烷基；及

R¹⁰和R¹¹中之至少一者對應直鏈或分支C₁-C₆-烷氧

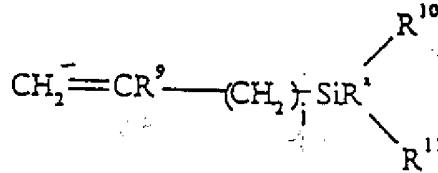
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

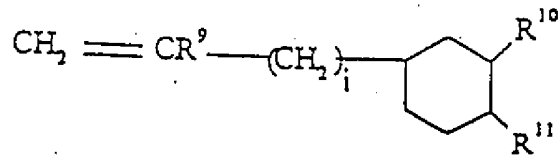
六、申請專利範圍

基；及

(ii)

此處 R^9 ， R^a ， R^{10} ， R^{11} ， i 定義如上；

(iii)



此處 R^9 ， R^{10} ， R^{11} ，及 i 定義如上；選擇性己環可經取代。

35. 根據申請專利範圍第34項之中間物，其中 C_1-C_6 烷氧基為甲氧基、乙氧基或丙氧基。
36. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中：
- 至少若干接枝至油A之 Z_2 之前驅物 Z_{2p} 為酸酐，
 - 水解至少若干酐基而產生自由羧端，及
 - 以 Z_3Rf 類型反應物酯化至少若干自由羧端， Z_{3p} 為 Z_3 前驅物而 Z_3 和 Rf 亦定義如申請專利範圍第1項。
37. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該基團 Z_{2p} 與基團 Z_{3p} 間之反應為酯化反應。
38. 根據申請專利範圍第37項之方法，其中 Z_{2p} 為酸型而 Z_{3p} 為酯型。

六、申請專利範圍

39. 一種水乳液，其含有：

- 至少一種如申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷或經由如申請專利範圍第22項之方法所得之聚有機矽氧烷；
- 水；和
- 至少一種界面活性劑。

40. 根據申請專利範圍第1項之聚有機矽氧烷或經由如申請專利範圍第22項之方法所得之聚有機矽氧烷，其係作為：

- 消泡劑
- 潤滑劑
- 抗黏著劑
- 表面張力降低劑
- 去污劑
- 疏油及/或疏水劑及
- 對抗化學攻擊與溶劑之彈性體或薄膜生產原料。

41. 一種去污組成物，包括：

- 至少一種根據申請專利範圍第1至21項中任一項之POS或經由如申請專利範圍第22-32，36和37項中任一項之方法所得之聚有機矽氧烷，
- 及/或至少一種如申請專利範圍第39項定義之乳液，
- 所用聚有機矽氧烷含有：
 - * 由如申請專利範圍第19項定義之(全氟化)基團雙官能化之接枝，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

- * 選擇性由亦如申請專利範圍第19項定義之(全氟化)基團單官能化之接枝，及
- * 選擇性由雙或單(全氟化)基團以外之基官能化之其它接枝。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

公告本

修正
88年2月4日
補充

申請日期	85. 7. 25.
案 號	85109105
類 別	086777104

A4
C4

436503

(88年2月修正頁)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

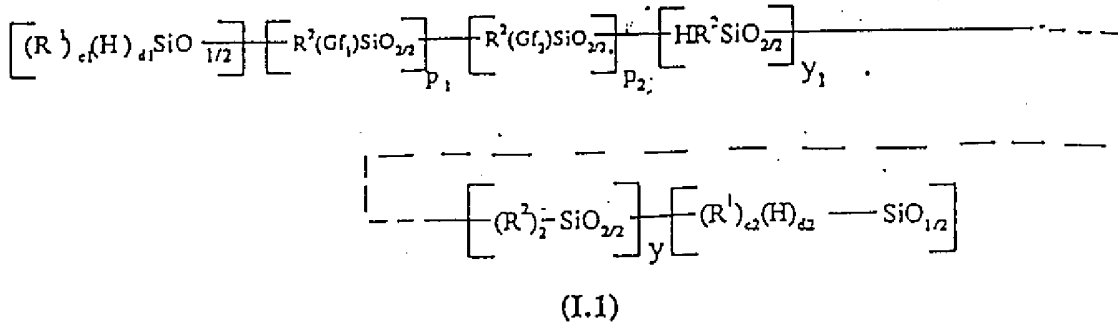
一、發明 名稱	中 文	經全鹵化聚有機矽氧烷及其製備方法
	英 文	PERHALOGENATED POLYORGANOSILOXANES AND THE PROCESSES FOR THEIR PREPARATION
二、發明 人	姓 名	1. 菲力普 喬斯特 2. 菲力普 卡瑞爾 3. 吉拉德 麥納尼 4. 菲力普 歐立爾
	國 籍	均法國
	住、居所	1. 法國塔魯耶市科多納立路 2. 法國里昂市克瑞奎路38號 3. 法國里昂市佛瑞斯魯米爾大道2號 4. 法國里昂市葛立巴笛路333號
三、申請人	姓 名 (名稱)	法商隆迪亞化學公司
	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國考比沃市保羅杜默路 25 號
	代 表 人 姓 名	丹尼爾·狄洛

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

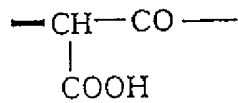
修正
補充

五、發明說明 (13)

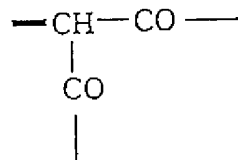


此處

- $R^1, R^2 =$ 甲基, 丙基或丁基;
- $c_1 + d_1 = 3$ 較佳 $c_1 = 2, d_1 = 1$
 $c_2 + d_2 = 3$ 較佳 $c_2 = 2, d_2 = 1$
- $p_1, p_2 \geq 0; p_1 + p_2 \geq 1;$
- $0 \leq y_1 \leq 100$ 較佳 $0 \leq y_1 \leq 50$, 但若 $y_1 = 0$ 則 d_1 及 / 或 $d_2 = 1$;
- $0 \leq y \leq 500$ 較佳 $0 \leq y \leq 100$;
- $Gf_1 = Gf$, 此處 $h = k = 1$ 而 $g = j = 0$;
- $Gf_2 = Gf$, 此處 $h = g = 1, k = 1$ 或 2 而 $Z_2 =$



或



又更佳, 根據本發明之 POS(I) 為下式 (I.1.1) 全氟化線性聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

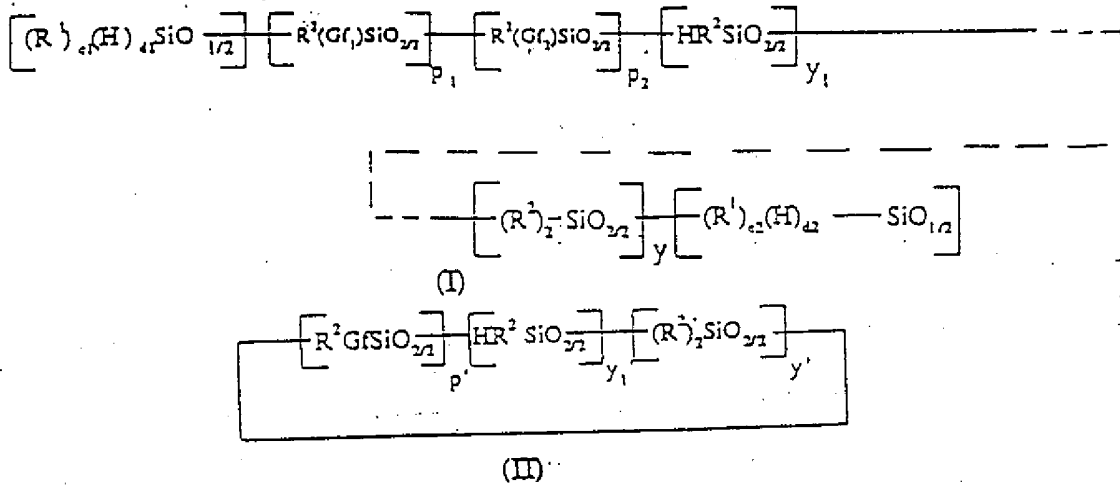
線

修正
補充
10年>月1日

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種(全)氟化聚有機矽氧烷(POS)，包括如下通式(I)和(II)物種：



其中：

- $R^1, R^2 =$ 甲基，丙基或丁基；
- $c1 + d1 = 3$ ；
 $c2 + d2 = 3$ ；
- $p1, p2 \geq 0$ ； $p1 + p2 \geq 1$ ；
- $0 \leq y1 \leq 100$ ，但若 $y1 = 0$ 則 $d1$ 及 / 或 $d2 = 1$ ；
- $0 \leq y \leq 500$ ；
- $1 \leq p' \leq 9$ ；
- $0 \leq y1' \leq 1$ ；
- $0 \leq y' \leq 5$ ；
- $Gf_1 = Gf$ ，此處 $h = k = 1$ 而 $g = j = 0$ ；
- $Gf_2 = Gf$ ，此處 $h = g = 1$ ， $k = 1$ 或 2 而 $Z_2 =$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂