

公告本

申請日期	89 年 6 月 19 日
案 號	89112029
類 別	C08L83/06, D06M15/643

A4
C4

538096

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含氮原子之聚矽氧烷，其製備方法以及纖維及織物整理劑組成物
	英 文	Nitrogen atom-containing polysiloxanes, their preparation, and fiber and fabric finishing agent compositions
二、發明人 創作	姓 名	(1) 大村直樹 (2) 磯部憲一
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本
	住、居所	(1) 日本國群馬縣碓冰郡松井田町大字人見一番地 一〇信越化學工業(株)矽電子材料技術研究所內 (2) 日本國群馬縣碓冰郡松井田町大字人見一番地 一〇信越化學工業(株)矽電子材料技術研究所內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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

日本	1999 年 6 月 25 日	11-180093	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	1999 年 6 月 25 日	11-180094	<input checked="" type="checkbox"/> 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明標題

含氮原子之聚矽氧烷，其製備方法以及纖維及織物整理劑組成物

本發明係關於含氮原子之聚矽氧烷，其可從便宜的反應物合成且可作為纖維及織物整理劑組成物之主要成份，使家庭漿洗多種纖維或纖維物質有柔軟性及持久性，其製備方法，及纖維及織物整理劑組成物。

發明背景

多種有機聚矽氧烷例如二甲基聚矽氧烷、含環氧基之聚矽氧烷及含氮原子之聚矽氧烷經廣泛地作為處理劑使用，使多種纖維或纖維物質有柔軟性及光滑性，其中最廣泛使用的是含氮原子之聚矽氧烷，尤其是含胺基烷基之有機聚矽氧烷，其可使多種纖維或纖維物質有滿意的柔軟性，更具體地說，根據含此胺基烷基例如 $-C_3H_6NH_2$ 及 $-C_3H_6NHC_2H_4NH_2$ 之有機聚矽氧烷之纖維處理劑因為其柔軟能力而經廣泛地使用，例如揭示在

J P - B 4 8 - 1 4 8 0、

J P - B 5 4 - 4 3 6 1 4、

J P - B 5 7 - 4 3 6 7 3、

J P - A 6 0 - 1 8 5 8 7 9、

J P - A 6 0 - 1 8 5 8 8 0 及

J P - A 6 4 - 6 1 5 7 6。

通常合成這些含氮原子之聚矽氧烷是經由平衡化鹼性

五、發明說明(2)

二甲基環化物例如 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-八甲基環四矽氧烷、含氮原子之三烷氧基矽烷、含氮原子之環聚矽氧烷等。

在矽酮工業中，用於聚矽氧烷之二甲基矽氧烷來源是二甲基環化物，得自水解二甲基二氯矽烷並蒸餾水解物，且 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷為蒸餾殘留物，因為前者之需求大於後者，根據需要將後者經由裂解轉化成前者，因為與前者比較，後者較便宜。

因為含氮原子之聚矽氧烷例如含胺基烷基之有機聚矽氧烷目前是供一般目的使用，增加對於降低成本之要求，如果 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷可作為起始反應物使用，將可能在便宜的方式下合成含氮原子之聚矽氧烷，目前需求此種合成方法。

至於從 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷作為起始反應物，得到較高分子量聚矽氧烷之方法，已知用烷氧基矽烷去除醇，但是此反應因為反應性低而必須在高溫或觸媒下進行，英國專利 9, 188, 239 號揭示使用與磷酸或羧酸之胺基化合物鹽作為觸媒，日本專利

2, 857, 203 號揭示使用氫氧化鋇或氫氧化鋇作為觸媒，但是磷酸或羧酸之胺基化合物鹽當應用至白色或淡色纖維或纖維物質時產生黃化之問題，另外，因為大部分這些觸媒是液體，很難從產物中將觸媒去除，另一方面，此種觸媒例如氫氧化鋇及氫氧化鋇在纖維處理步驟中也變成外來物質並造成聚矽氧烷裂解，此促成去除觸媒之額外

(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)

步驟，因此需求不需要觸媒之有效反應方法。

在先前技藝含氮原子之聚矽氧烷中，含胺基烷基之有機聚矽氧烷最普遍，其遭遇的問題是長期使用或重複清洗後的柔軟度降低，需求具有長效性之含氮原子之聚矽氧烷。

J P - B 4 6 - 3 6 2 7 揭示 α ， ω -二羥基二甲基聚矽氧烷與含胺基之烷氧基矽烷之濃縮物，但是沒有敘述反應情形，在其中敘述之實例中， α ， ω -二羥基二甲基聚矽氧烷的莫耳數與含胺基之烷氧基矽烷的莫耳數之比例是 0.07 或 0.02，這些比例是在本發明使用的範圍之外，J P - A 6 - 1 8 4 2 5 7 也揭示類似的濃縮物，但是沒有提到製備方法，在這些濃縮物中沒有留下烷氧基，也就是說全部的烷氧基被 α ， ω -二羥基二甲基聚矽氧烷取代，此結構不同於本發明之聚矽氧烷，而且

U S P 3, 3 5 5, 4 2 4 揭示含六氫吡啶基之有機聚矽氧烷，其製備是經由水解縮合烯丙氧基六氫吡啶與二烷氧基矽烷之加成產物，此製備方法不同於本發明之方法，在這些縮合物中沒有留下烷氧基。

而且，用含此胺基烷基例如 $-C_3H_6NH_2$ 及 $-C_3H_6NH-C_2H_4NH_2$ 之有機聚矽氧烷處理纖維遭遇的問題是在熱處理、烘乾或老化期間，胺基經由熱或紫外線輻射而降解，尤其是白色或淡色纖維或纖維物質用此有機聚矽氧烷處理後，在熱處理、烘乾或老化期間，其有顏色變成黃色且柔軟度下降之嚴重問題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

對於防止黃化的問題，提議修改含胺基烷基之有機聚矽氧烷，例如經由使胺基烷基與有機酸酐或氯化物（J P - A 5 7 - 1 0 1 0 4 6）、環氧化合物（J P - A 5 9 - 1 7 9 8 8 4）、高碳脂肪酸（J P - A 1 - 3 0 6 6 8 3）及碳酸鹽（J P - A 2 - 4 7 3 7 1）反應。

與未經修改之含胺基烷基之有機聚矽氧烷比較，發現這些經修改後的有機聚矽氧烷可改良抗黃化效應，但是仍然不足，關於提供纖維或織物之柔軟性及光滑性，經修改者相當不如未經修改者。

發明概述

本發明之目的是提供一種新穎且改良的含氮原子之聚矽氧烷，其可有效地作為纖維處理劑組成物之主要成份，提供纖維或纖維物質之柔軟性及光滑性，同時減少其黃化。

本發明之另一個目的是提供一種新穎且改良的含氮原子之聚矽氧烷，其可有效地作為纖維及織物整理劑組成物之主要成份，提供纖維或纖維物質之柔軟性，其不只在初期有高值，而且清洗後還可保持。

本發明之另一個目的是提供一種方法用於製備含氮原子之聚矽氧烷。

本發明之另一個目的是提供一種纖維及織物整理劑組成物，其中包括含氮原子之聚矽氧烷作為主要成份。

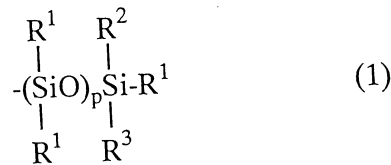
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(5)

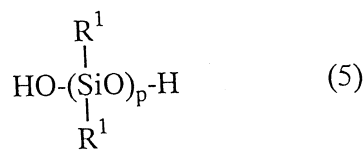
我們發現有部份烷氧基完整保留之有機聚矽氧烷可有效促進鍵結至基質並改進將同漿洗之柔軟性及持久性，在所得的聚合物中，含胺基之矽原子不是以塊狀存在，而是根據 α ， ω -二羥基聚矽氧烷之聚合度而規則地分佈，此特性是與經由鹼平衡之先前技藝製備之聚合物的最大差異，在聚合物中均勻分佈胺基可有效地改進柔軟性及持久性，本發明預期到此發現。

在第一個方面，本發明提供一種含氮原子之聚矽氧烷，其中含至少一種通式(1)代表之聚合物末端。



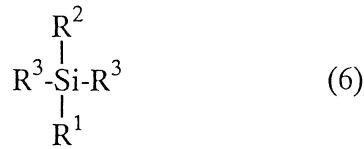
其中 R^1 是不含氮的經取代或未經取代之含 1 至 20 個碳原子之單價有機基， R^2 是含至少一個氮原子之單價有機基， R^3 是 $-\text{OR}^1$ 代表之有機氧基，且 p 是 2 至 2,000 之正整數。

在第二個方面，本發明提供一種上述定義之含氮原子之聚矽氧烷之製備方法，其步驟包括使(A)通式(5)之有機聚矽氧烷



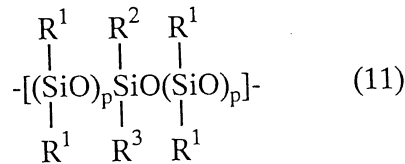
五、發明說明(6)

其中 R^1 及 p 相同於上述之定義，與 (B) 通式 (6) 代表之有機矽烷



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 相同於上述之定義，進行去除醇的反應。

在第三個方面，本發明提供一種含氮原子之聚矽氧烷，其中含至少一個通式 (11) 代表之重複單元



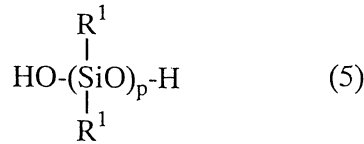
其中 R^1 是不含氮的經取代或未經取代之含 1 至 20 個碳原子之單價有機基， R^2 是彼此獨立地含至少一個氮原子之單價有機基， R^3 是 $-OR^1$ 代表之有機氧基，且 p 是 2 至 2,000 之正整數。

在第四個方面，本發明提供一種上述定義之含氮原子之聚矽氧烷之製備方法，其步驟包括使 (A) 通式 (5) 之有機聚矽氧烷

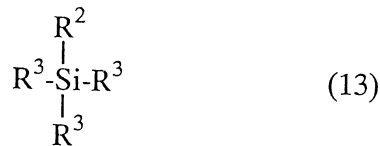
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(7)



其中 R^1 及 p 相同於上述之定義，與 (C) 通式 (13) 代表之有機矽烷



其中 R^2 及 R^3 相同於上述之定義，進行去除醇的反應。

本發明也包括一種纖維及織物整理劑組成物，其中含上述定義之含氮原子之聚矽氧烷作為主要成份。

我們發現當使用含氮原子之聚矽氧烷處理纖維或纖維物質時，其中式 (1) 含氮原子之基經選擇性地加入聚合物終端基，使得與纖維表面有足夠的反應，改進持久性，處理後因為減少沒有吸附在纖維表面之氮原子數目而降低經由熱或 UV 照射之黃化，防止纖維或纖維物質黃化，並使其有極佳的柔軟性。

雖然用鹼性二甲基環化物例如 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-八甲基環四矽氧烷、含氮原子之三烷氧基矽烷、含氮原子之環聚矽氧烷等平衡化而合成含氮原子之聚矽氧烷之先前技藝方法無法將含氮原子之基選擇性地加入聚合物終端，製備本發明化合物可經由使 α, ω -二羥基二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(8)

甲基聚矽氧烷與含氮原子之二烷氧基矽烷反應並從反應系統中將所得的醇去除，因為含氮原子之三烷氧基矽烷之功能是作為觸媒用於去除醇，此反應容易在不需觸媒下進行。

J P - A 9 - 1 3 7 0 6 1 揭示一種將作為起始反應物之 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷經由去除醇的反應製備之含氮原子之聚矽氧烷，此方法之缺點是反應在無觸媒例如磷酸鈉或氫氧化鋇存在下非常緩慢，當使用觸媒時，需要中和或去除觸媒之額外步驟，使整個過程複雜化，此專利中敘述如此製備之聚矽氧烷之平均結構，但是沒有說明其一般結構，不同於本發明，其不是企圖製造將含氮原子之基選擇性地加入聚合物終端之含氮原子之聚矽氧烷。

經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析，我們發現下列事實，當 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷與含氮原子之二烷氧基矽烷反應時，含氮原子之二烷氧基矽烷變成自身觸媒，所以第一個烷氧基可進行快速的醇去除反應而不需觸媒，但是第二個烷氧基進行很少的醇去除反應，而且當使用含氮原子之三烷氧基矽烷時，此含氮原子之烷氧基矽烷同樣變成自身觸媒，所以第一個及第二個烷氧基可進行快速的醇去除反應而不需觸媒，但是第三個烷氧基之反應性與第一個及第二個比較相當不良。

我們因此發現根據上述反應圖式使便宜的 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷與含氮原子之三烷氧基矽烷反應時，具有所要聚合度之新穎的含氮原子之聚矽氧烷可以容易獲得

(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)

而不需要觸媒，在所得的含氮原子之聚矽氧烷中，含氮原子之基不是以塊狀存在，而是在規則間隔下加入聚合物中，且有機氧基含在聚合物側鏈上，基於此原因，與先前技藝含氮原子之聚矽氧烷比較時，本發明之含氮原子之聚矽氧烷穩固地與纖維鍵結，達成家庭漿洗之極佳的柔軟性、長期柔軟性保持、及持久性。

雖然含式(11)單元之含氮原子之聚矽氧烷是經由從 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷開始製備，其係在真空蒸餾二甲基二氯矽烷之水解物之步驟中去除環狀聚矽氧烷後的蒸餾殘留物，因為低分子量成份幾乎經去除，與先前技藝從平衡作用所得的含氮原子之聚矽氧烷比較，此含氮原子之聚矽氧烷之低分子量成份含量降低，此可減少在處理乾衣機管線中經由低分子量矽氧烷造成之積聚問題或污染。

而且，本發明之合成方法可以容易地生產聚合度低於200之矽烷醇封端的含氮原子之聚矽氧烷，雖然用鹼性化合物平衡作用之先前技藝很難生產此種聚矽氧烷。

較佳具體實施例之說明

第一個具體實施例

在第一個具體實施例中，含氮原子之聚矽氧烷含至少一種通式(1)代表之聚合物末端

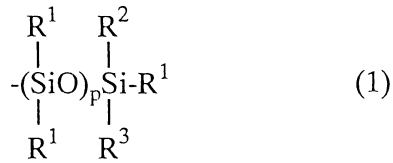
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

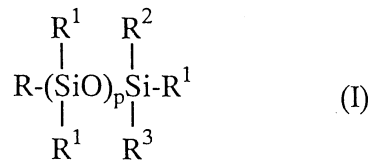
線

五、發明說明(10)



其中 R^1 是不含氮的經取代或未經取代之含 1 至 20 個碳原子之單價有機基， R^2 是含至少一個氮原子之單價有機基， R^3 是 $-\text{OR}^1$ 代表之有機氧基，且 p 是 2 至 2,000 之正整數，含氮原子之聚矽氧烷之其他末端可為羥基或 $\text{OSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 基或甚至是 OSiR^1_3 或 $\text{OSiR}^1_2\text{R}^3$ 基。

聚矽氧烷通常是由通式 (1) 代表



其中 R 是 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSiR}^1_3$ 、 $-\text{OSiR}^1_2\text{R}^3$ 或 $-\text{OSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 。

在本發明之有機聚矽氧烷中， R^1 代表之有機基包括經取代或未經取代之含 1 至 20 個碳原子之單價羥基，且尤其是 1 至 3 個碳原子， R^1 代表之有機基實例包括烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二碳基、十四碳基、十八碳基及二十碳基，烯基例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基及己烯基，芳基例如苯基及甲苯基，芳烷基例如苄基、苯乙基及苯丙基，環烷基例如環戊基及環己基，及前述基經取代者其中部份或全部連接

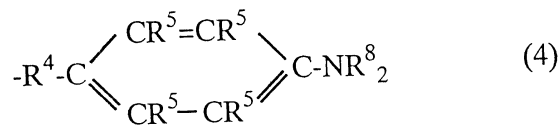
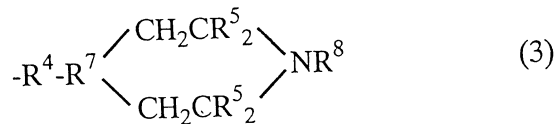
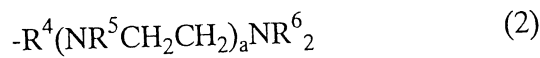
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(11)

至碳原子之氫原子被鹵素原子取代，例如鹵化烷基例如氯甲基及三氯丙基，及鹵化芳基例如氯苯基，其中較宜至少90莫耳%的R¹基為甲基、苯基及三氯丙基。

R²代表含至少一個氮原子之單價有機基，例如下式(2)、(3)及(4)之基。



R⁴代表含1至6個碳原子之二價烴基，例如伸烷基例如亞甲基、二亞甲基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基及六亞甲基，其中較宜為三亞甲基。

R⁵及R⁶彼此獨立地為氫或未經取代或經烴基取代之含1至50個碳原子之單價烴基，其可經由一個氧原子隔開，尤其是未經取代或經烴基取代之烷基，實例為含1至8個碳原子之單價烴基，包括烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及辛基，以及苯基，同時也包括COR代表之基其中R是含1至10個碳原子之烷基及CH₂CH(OH)CH₂O(C₂H₄O)_nR⁹代表之基其中R⁹是氫或例如C₁₋₈烷基之單價烴基，且n是0至

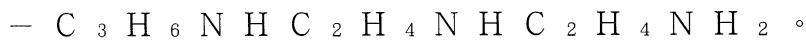
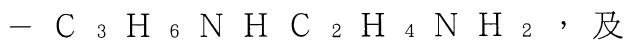
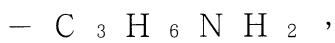
五、發明說明 (12)

10 之正整數， R^5 及 R^6 可相同或不同，且一對 R^6 也可相同或不同，這些基中以氫及甲基較佳。

R^7 是 $-CH=$ 、 $-N=$ 、 $-OCH=$ 或 $-ON=$ ，且 R^8 是氫或甲基。

在式 (2) 中，“a”是 0 至 4 之整數。

式 (2) 代表之有機基 R^2 之代表性實例包括



也包括這些代表性實例之經取代者，其中一或兩個在 NH 或 NH_2 上的氫原子經 COR 取代其中 R 是 C_{1-10} 烷基及其中一或兩個在 NH 或 NH_2 上的氫原子經

$CH_2CH(OH)CH_2O(C_2H_4O)_nR^9$ 取代其中 R^9 是氫或單價烴基（例如 C_{1-8} 烷基）且 n 是 0 至 10 之正整數。

在式 (1) 中， R^3 是 $-OR^1$ 代表之有機氧基，較宜為含 1 至 6 個碳原子之烷氧基， R^3 之代表性實例包括甲氧基、乙氧基及丙氧基，以甲氧基最佳。

字母 p 是滿足 $2 \leq p \leq 2,000$ 之正整數，且較宜 $10 \leq p \leq 300$ 。

通式 (1) 代表之含至少一個聚合物端基之含氮原子之聚矽氧烷之代表性實例如下。

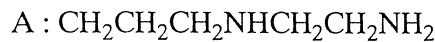
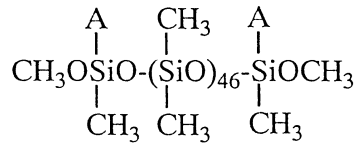
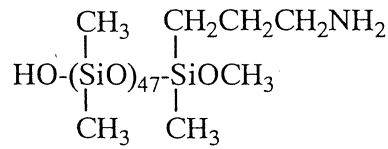
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

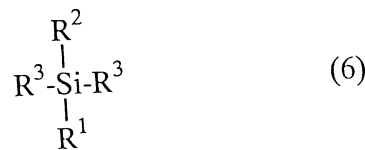
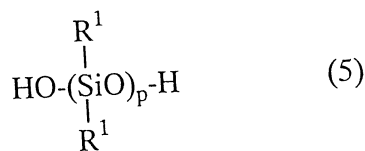
線

五、發明說明 (13)



也包括這些代表性實例之經取代者，其中一或兩個在 N H 或 N H₂ 上的氫原子經 C O R 取代其中 R 是 C₁₋₁₀ 烷基及其中一或兩個在 N H 或 N H₂ 上的氫原子經 C H₂ C H (O H) C H₂ O (C₂ H₄ O)_n R⁹ 取代其中 R⁹ 是氫或單價烴基（例如 C₁₋₈ 烷基）且 n 是 0 至 10 之正整數。

根據本發明，製備第一個具體實施例之含氮原子之聚矽氧烷可經由使 (A) 下列通式 (5) 之兩端經羥基封閉之有機聚矽氧烷與 (B) 下列通式 (6) 之含氮原子之有機矽烷進行去除醇之反應。



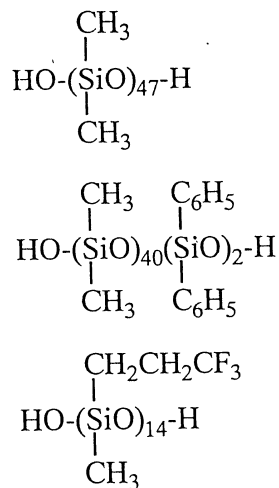
其中 R¹、R²、R³ 及 p 相同於上述之定義。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(14)

在式(5)中，p是上述定義之2至2,000之正整數，如果p小於2，因為不安定的矽烷醇，縮合反應與成份(B)之反應平行進行，導致環狀副產物，式(5)之有機聚矽氧烷其中p大於2,000與式(6)含氮之有機矽烷之反應較差，較宜p是從10至300，R¹相同於上述之定義，且較宜至少90莫耳%之R¹基是甲基、苯基及三氟丙基，式(5)有機聚矽氧烷之代表性實例如下。



在式(6)中，R¹、R²及R³相同於在式(1)之定義，其中R²代表式(2)之基，其中R⁶是H之基較佳因為在與成份(A)之反應中有高催化活性，R¹最宜是甲基，R³最宜是甲氧基因為其可促進醇去除反應，此種有機矽烷之代表性實例如下。

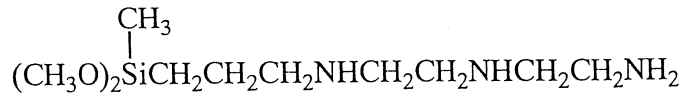
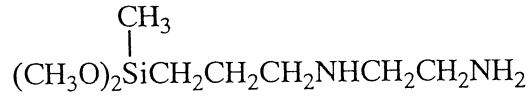
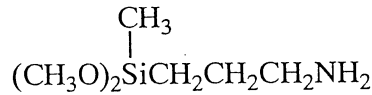
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

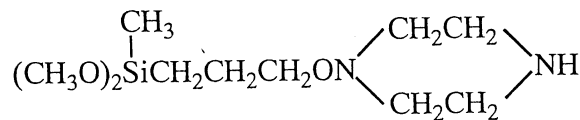
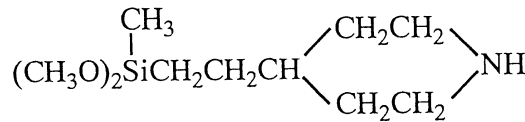
訂

線

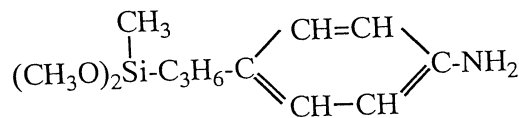
五、發明說明 (15)



其中 R² 代表式 (3) 之基，其中 R⁵ 及 R⁸ 是氫原子之基較佳因為在與成份 (A) 之反應中有高催化活性，R¹ 最宜是甲基，R³ 最宜是甲氧基因為其可促進醇去除反應，此種有機矽烷之代表性實例如下。



其中 R² 代表式 (4) 之基，其中 R⁵ 及 R⁸ 是氫原子之基較佳因為在與成份 (A) 之反應中有高催化活性，R¹ 最宜是甲基，R³ 最宜是甲氧基因為其可促進醇去除反應，此種有機矽烷之代表性實例如下。



其中 R² 在式 (6) 中代表式 (2) 至 (4) 之基，較宜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

R^5 及 R^6 是氫或單價 C_{1-8} 烴基例如烷基或苯基。

成份 (A) 與 (B) 反應之情形通常包括溫度約 50 至 180 °C 且時間約 3 至 20 小時，雖然此情形決定於成份 (A) 中矽烷醇之反應性及有機氧基之反應性，尤其是在成份 (B) 之烷氧基，經由此反應，可以容易獲得式 (1) 代表之含氮原子之聚矽氧烷，因為醇副產物妨礙反應之進行，反應必須在氮氣流並移除所得的醇下進行，雖然可以使用甲苯或二甲苯如果成份 (A) 具有高黏性，通常不需要溶劑，如果反應太慢，可以視需要使用觸媒例如三乙胺或四亞甲基乙二胺。

使用的成份 (A) 與成份 (B) 之莫耳比例較宜是 $0.5 \leq (A) / (B) \leq 1.0$ ，且最宜 $0.6 \leq (A) / (B) \leq 1.0$ ，如果 $(A) / (B)$ 之莫耳比例大於 1.0，會留下過量的含氮原子之聚矽氧烷，如果 $(A) / (B)$ 小於 0.5，會留下二烷氧基矽烷反應物。

當反應在 $(A) / (B) > 0.5$ 進行時，可得到在一端有含氮原子之基且另一端有矽烷醇基之含氮原子之聚矽氧烷作為產物之一部份，此聚矽氧烷有相當豐富的反應性且與纖維形成更穩固的鍵，因此提供家庭漿洗之滿意的柔軟性、長期柔軟性保持、及持久性，但是當需要以聚矽氧烷形式儲存時，該聚矽氧烷在某些儲存情形下進行黏性隨著時間增加，據此，如果需要時，經由使聚矽氧烷與矽烷化劑反應例如三甲基矽烷醇或 N, O - (雙三甲矽烷基) 乙醯胺或二官能基之烷氧基矽烷例如二甲基二甲氧基矽

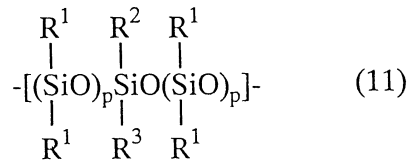
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)



其中 R^1 是不含氮的經取代或未經取代之含 1 至 20 個碳原子之單價有機基， R^2 是彼此獨立地含至少一個氮原子之單價有機基， R^3 是 $-\text{OR}^1$ 代表之有機氧基，且 p 是 2 至 2,000 之正整數。

含至少一個式 (11) 單元之含氮原子之聚矽氧烷可有任何需要的終端基選自例如包括二烷基羥基矽烷基、三烷基矽烷基、烷基二烷氧基矽烷基及二烷基烷氧基，其中從安定性之觀點以二烷基羥基矽烷基、三烷基矽烷基及烷基二烷氧基矽烷基較佳，下列通式 (12) 或 (12') 之基特別較佳。



在式 (12) 或 (12') 代表之聚矽氧烷末端中， R^1 、 R^2 及 R^3 具有用於式 (11) 之定義， R^1 及 R^2 代表之有機基之代表性實例如同先前在第一個具體實施例中

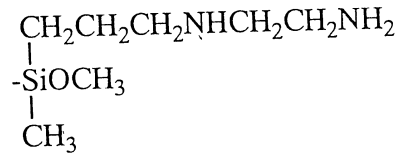
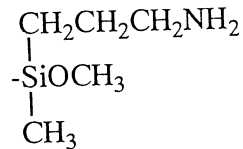
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

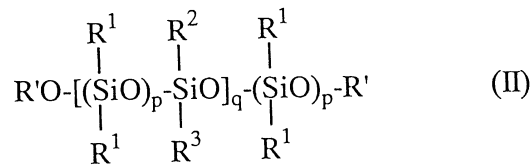
五、發明說明 (19)

之說明， R^2 較宜代表式 (2)、(3) 及 (4) 之單價有機基其中 R^4 至 R^8 及 "a" 如同先前之敘述， R^3 及 p 也如同先前在第一個具體實施例中之說明。

其中 R^2 代表式 (2) 之基，這些基其中 R^6 是 H 較佳因為與成份 (A) 反應時有較高的催化活性， R^3 最宜是甲氧基因為其可促進醇去除反應，此種端雜隻代表性實例如下。



在第二個具體實施例之聚矽氧烷通常是由通式 (I I) 代表。



其中 R' 是 H、 $-\text{SiR}^1_3$ 、 $-\text{SiR}^1_2\text{R}^3$ 、 $-\text{SiR}^1\text{R}^3_2$ 或 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}$ ，兩個 R' 基可相同或不同，且 q 是 1 至 30 之數字，且尤其是等於 1、2 或 3。

含至少一個式 (I I) 單元之含氮原子之聚矽氧烷之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

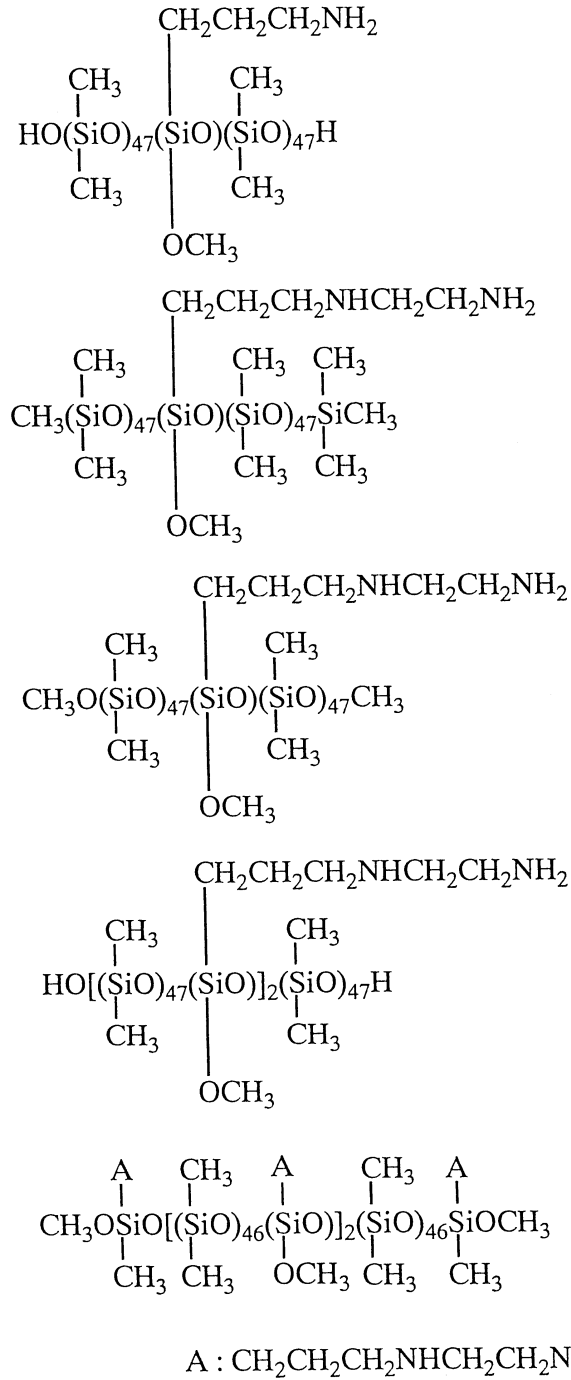
裝

訂

線

五、發明說明(20)

代表性實例如下。



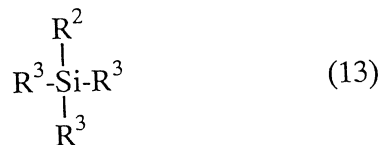
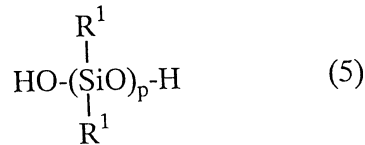
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (21)

也包括這些代表性化合物之經取代者，其中一或兩個在 NH 或 NH_2 上的氫原子被 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{R}^9$ 取代其中 R^9 是氫或單價烴基（例如 C_{1-8} 烷基）且 n 是 0 至 10 之正整數。

根據本發明，製備第二個具體實施例之含氮原子之聚矽氧烷可經由使 (A) 下列通式 (5) 之兩端經羥基封閉之有機聚矽氧烷與 (C) 下列通式 (13) 之含氮原子之有機矽烷進行去除醇之反應。



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 p 相同於上述之定義。

在式 (5) 中， p 是上述定義之 2 至 2,000 之正整數，如果 p 小於 2，因為不安定的矽烷醇，縮合反應與成份 (C) 之反應平行進行，導致環狀副產物，式 (5) 之有機聚矽氧烷其中 p 大於 2,000 與式 (13) 含氮之有機矽烷之反應較差，較宜 p 是從 10 至 500， R^1 相同於上述之定義，且較宜至少 90 莫耳 % 之 R^1 基是甲基、苯基及三氟丙基，式 (5) 有機聚矽氧烷之代表性實例相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

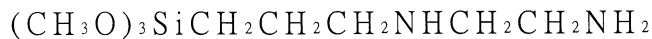
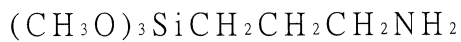
訂

線

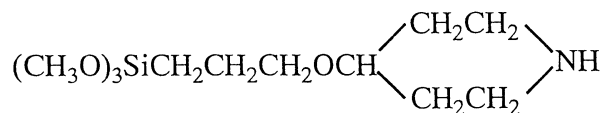
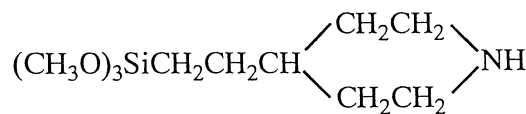
五、發明說明 (22)

同於在第一個具體實施例之說明。

在式 (1 3) 中， R^2 及 R^3 相同於在式 (1) 之定義，其中 R^2 代表式 (2) 之基，其中 R^6 是 H 之基較佳因為在與成份 (A) 之反應中有高催化活性， R^3 最宜是甲氧基因為其可促進醇去除反應，此種有機矽烷之代表性實例如下。



其中 R^2 代表式 (3) 之基，其中 R^5 及 R^8 是氫原子之基較佳因為在與成份 (A) 之反應中有高催化活性， R^3 最宜是甲氧基因為其可促進醇去除反應，此種有機矽烷之代表性實例如下。



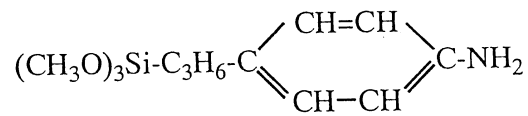
其中 R^2 代表式 (4) 之基，其中 R^5 及 R^8 是氫原子之基較佳因為在與成份 (A) 之反應中有高催化活性， R^3 最宜是甲氧基因為其可促進醇去除反應，此種有機矽烷之代表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (23)

性實例如下。



其中 R^2 在式 (6) 中代表式 (2) 至 (4) 之基，較宜 R^5 及 R^6 是氫或單價 C_{1-8} 烴基例如烷基或苯基。

成份 (A) 與 (C) 反應之情形通常包括溫度約 50 至 180 °C 且時間約 3 至 20 小時，雖然此情形決定於成份 (A) 中矽烷醇之反應性及有機氧基之反應性，尤其是在成份 (C) 之烷氧基，經由此反應，可以容易獲得式 (11) 代表之含氮原子之聚矽氧烷，因為醇副產物妨礙反應之進行，反應必須在氮氣流並移除所得的醇下進行，雖然可以使用甲苯或二甲苯如果成份 (A) 具有高黏性，通常不需要溶劑。

使用的成份 (A) 與成份 (C) 之莫耳比例較宜是 $1.0 \leq (\text{A}) / (\text{C}) \leq 4.0$ ，且最宜 $1.0 \leq (\text{A}) / (\text{C}) \leq 2.0$ ，如果 $(\text{A}) / (\text{C})$ 之莫耳比例大於 4.0，會留下過量的含氮原子之聚矽氧烷，如果 $(\text{A}) / (\text{C})$ 小於 1.0，其中留下的三個烷氧基中的兩個可形成聚矽氧烷，減損老化安定性。

當反應在成份 (A) 及成份 (C) 之間進行時，可得到在任一端含矽烷醇基之含氮原子之聚矽氧烷作為主要產物，此聚矽氧烷有相當豐富的反應性且與纖維形成更穩固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

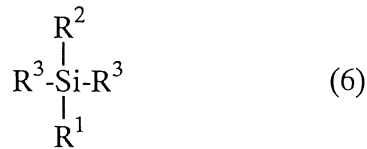
裝

訂

線

五、發明說明(24)

的鍵，因此提供家庭漿洗之滿意的柔軟性、長期柔軟性保持、及持久性，但是當需要以聚矽氧烷形式儲存時，該聚矽氧烷在某些儲存情形下進行黏性隨著時間增加，據此，如果需要時，經由使聚矽氧烷與通式(6)之含氮原子之二有機氧基矽烷反應，將聚矽氧烷之端基轉化成含通式(12)之有機氧基之更安定的端基，尤其是烷氧基：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 相同於上述之定義，且尤其是二烷氧基矽烷，或者是，經由使聚矽氧烷與矽烷化劑反應例如三甲基矽烷醇或 N，O - (雙三甲矽烷基) 乙醯胺或二官能基之烷氧基矽烷例如二甲基二甲氧基矽烷，將聚矽氧烷之端基轉化成非官能基或較低反應性的官能基例如三甲矽烷基或二甲基甲氧基矽烷基，也可在反應結束時將醇或二醇化合物例如甲醇、乙醇、丙醇或乙二醇加入聚矽氧烷以抑制黏性增加。

與有機酸、無機酸或環氧化合物反應而改良聚矽氧烷視需要適用於經由本發明方法獲得之含氮原子之聚矽氧烷，例如，用有機酸、無機酸或環氧化合物改良含氮原子之聚矽氧烷，使一或兩個在 NH 或 NH₂ 上的氫原子被 CO R 或 CH₂CH(OH)CH₂O(C₂H₄O)_nR⁹ 取代其中 R 是 C₁₋₁₀ 烷基，R⁹ 是氫或單價烴基(例如 C₁₋₈ 烷基)且 n 是 0 至 10 之正整數，在此使用的有機酸實例包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(25)

括甲酸、乙酸、乙酸酐及丙酸，以乙酸及乙酸酐較佳，在此使用的無機酸實例包括氫氯酸及磷酸，環氧化合物之實例是下列通式(7)之化合物。

組成物

本發明之纖維及織物整理劑組成物含有第一或第二個具體實施例之含氮原子之聚矽氧烷作為主要成份，組成物之形式可為聚矽氧烷在有機溶劑例如甲苯、二甲苯、正己烷、正庚烷、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯及礦物質松節油中的溶液，或聚矽氧烷藉由非離子、陰離子、陽離子或兩性離子表面活性劑之乳液，在此使用的乳化劑並不重要，非離子表面活性劑實例包括乙氧基化的高碳醇類、乙氧基化的烷基酚類、多氫醇脂肪酸酯類、乙氧基化的多氫醇脂肪酸酯類、乙氧基化的脂肪酸、乙氧基化的脂肪酸醯胺、山梨糖醇、山梨糖醇酐脂肪酸酯類、乙氧基化的山梨糖醇酐脂肪酸酯類、及蔗糖脂肪酸酯類，其HLB之範圍較宜在5至20，且尤其是10至16，陰離子乳化劑實例包括高碳醇硫酸酯鹽、烷基苯基醚硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、高碳醇磷酸酯鹽、乙氧基化的高碳醇硫酸酯鹽、乙氧基化的烷基苯基醚硫酸酯鹽、及乙氧基化的高碳醇磷酸酯鹽，陽離子乳化劑實例包括烷基三甲基氯化銨、烷基胺鹽酸鹽、可可胺醋酸鹽、烷基胺醋酸鹽、及烷基苯二甲基氯化銨，兩性離子表面活性劑實例包括N-醯基醯胺基丙基-N,N-二甲胺基甜菜鹼、及N-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (26)

醯基醯胺基丙基 - N , N ' - 二甲基 - N ' - β - 羥基丙基胺基甜菜鹼，使用的表面活性劑之適當用量是每 100 重量組份之有機聚矽氧烷為約 5 至 50 重量組份且更宜是約 10 至 30 重量組份，在乳化時，水的較佳使用量是使有機聚矽氧烷可存在為 10 至 80 % 且較宜是 20 至 60 % 重量之濃度。

乳化液可經由慣用的熟知技術製備，通常將有機聚矽氧烷及表面活性劑混合並將此混合物用乳化機器例如均混機、均勻機、膠質磨碾機、輸送管混合機、Universal Mixer (商標名稱)、Ultra Mixer (商標名稱)、Planetary Mixer (商標名稱)、Combi-Mix (商標名稱) 或三輥混合機乳化。

在本發明之纖維及織物整理劑組成物中，可以添加適當的添加劑只要其無損於組成物之優點，此種添加劑是矽化合物例如二甲基聚矽氧烷、 α , ω - 二羥基二甲基聚矽氧烷及烷氧基矽烷，以及其他添加劑例如抗皺劑、阻燃劑、抗靜電劑、抗氧化劑、防腐劑、及抗鐵銹色劑。

不同的纖維或纖維物質可用本發明之纖維及織物整理劑組成物處理，經由調整乳液形式之組成物成為所要的濃度，並將組成物經由浸漬、噴灑或滾輪塗覆而施加至纖維或纖維物質，在纖維或織物上的量是根據纖維之種類變化且不重要，通常在纖維或織物上的有機聚矽氧烷的量是 0.01 至 10 重量 %，然後將纖維或纖維物質經由熱空氣吹或在加熱爐中乾燥，乾燥可在約 100 至 150 °C 下進行約 2 至 5 分鐘，雖然乾燥情形是根據纖維之種類變化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (27)

可用本發明之纖維及織物整理劑組成物處理之纖維或纖維物質並不重要，其可廣泛地適用於多種纖維包括天然纖維例如棉、絲、大麻、羊毛、安歌拉及毛海與人造纖維例如聚酯、尼龍、聚丙烯系纖維及聚胺基甲酸乙酯彈性纖維，纖維或纖維物質之狀態及形狀並不重要，不只是粗原料形式例如短纖維、長絲、纖維束及線，以及多種纖維物質例如織物、針織物品、棉絮、及非織造織物都可用本發明之纖維及織物整理劑組成物處理。

實例

以下提供之本發明實例是作為說明且不能藉以限制，黏性是在 25 °C 測量（厘泊）。

²⁹Si - NMR 之結構分析

將 1.5 克樣品及作為緩衝劑之 0.04 克參（2,4-戊二酸鹽）鉻均勻溶解在 1.35 克甲苯及 0.15 克苯-d⁶，填入 10 毫米內徑之樣品管，操作分析器 Lambda 300WB（JEOL），並測定 600 至 3,000 次收集，觀察在 ²⁹Si - NMR 之波峰。

合成實例 1

配備酯應接管、冷凝管及溫度計之 500 毫升玻璃燒瓶中加入 476.5 克（0.030 莫耳）的下列平均結

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

構式 (i) 代表之 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷作為成份 (A) 及 12.4 克 (0.060 莫耳) 的 N- β - (胺基乙基) - γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷作為成份 (B), 在氮氣流下, 使反應在 120 °C 下進行 12 小時, 在酯應接管中, 觀察到得自甲醇去除反應之甲醇蒸餾物, 反應結束後, 所得的產物 (A-1) 經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構鑑定, 結果反應物 N- β - (胺基乙基) - γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷之波峰 (-2.7 ppm) 消失, 表示全部的矽烷都反應, NMR 圖譜列在圖 1, 且歸屬列在表 1。

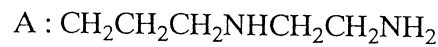
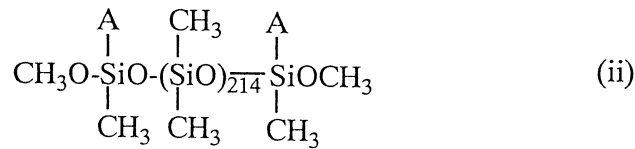


表 1

化學位移 (ppm)	積分比例之矽原子數	歸屬
-12.5	2.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{OSiO}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
-22.5	214.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SiO}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

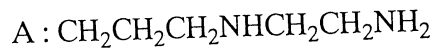
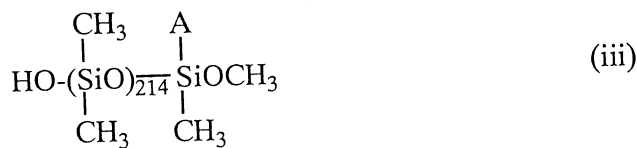
五、發明說明 (29)

從分析結果及反應途徑，產物經鑑定具有下列平均結構式 (ii)，揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 2。



合成實例 2

重複合成實例 1 之步驟，但是 N - β - (胺基乙基) - γ - 胺基丙基甲基二甲氧基矽烷之量改成 6.2 克 (0.030 莫耳)，反應結束後，所得的產物 (A - 2) 經由 $^{29}\text{Si} - \text{NMR}$ 進行結構鑑定，產物經鑑定具有下列平均結構式 (iii)，揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 2。



合成實例 3

重複合成實例 1 之步驟，但是使用 9.8 克 (0.060 莫耳) 的 γ - 胺基丙基甲基二甲氧基矽烷代替 N - β - (胺基乙基) - γ - 胺基丙基甲基二甲氧基矽烷，反應結束後，得到黏性無色透明的油性產物 (A - 3)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

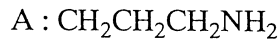
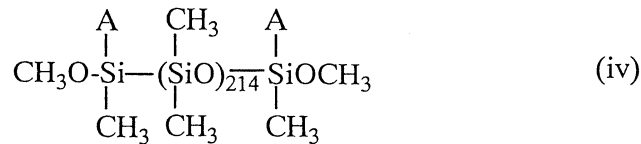
裝

訂

線

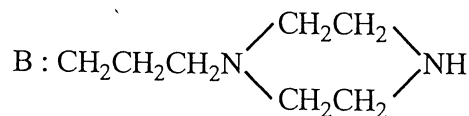
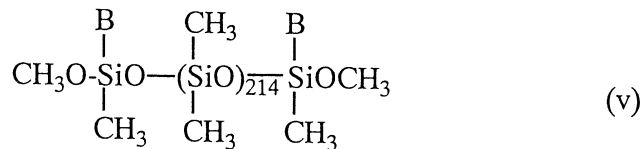
五、發明說明 (30)

，經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構鑑定，產物經鑑定具有下列平均結構式 (iv)，揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 2。



合成實例 4

重複合成實例 1 之步驟，但是使用 9.9 克 (0.060 莫耳) 的 3-六氫吡啶基丙基甲基二甲氧基矽烷代替 N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷，且反應情形為 120 °C 及 12 小時，反應結束後，得到黏性無色透明的油性產物 (A-4)，經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構鑑定，產物經鑑定具有下列平均結構式 (v)，揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 2。



合成實例 5 (比較)

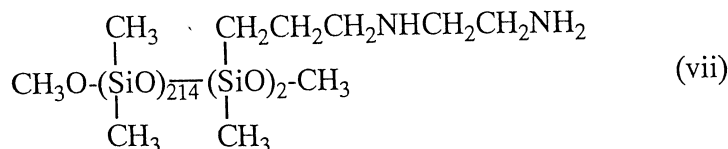
配備迴流冷凝管及溫度計之 2000 毫升玻璃燒瓶中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (31)

加入 1586.8 克 (21.4 莫耳) 的八甲基環四矽氧烷及 16.0 克 (0.10 莫耳) 的 1,3,5,7-四 [N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基]-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷, 在氮氣流下, 使內含物在 120°C 下乾燥 2 小時, 然後將 20.6 克 (0.10 莫耳) 的 N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷及 1.08 克 (0.0020 莫耳) 的下列平均結構式 (vi) 代表之觸媒加入燒瓶內, 使反應在 150°C 下聚合 6 小時, 在聚合反應結束後, 將反應混合物冷卻至 90°C, 將 3.22 克 (0.040 莫耳) 的乙撐氨醇加入反應混合物使反應在 90°C 下中和 2 小時, 在反應結束後, 得到黏性無色透明的油性產物 (A-5), 經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構鑑定, 產物經鑑定具有下列平均結構式 (vii), 揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 2。

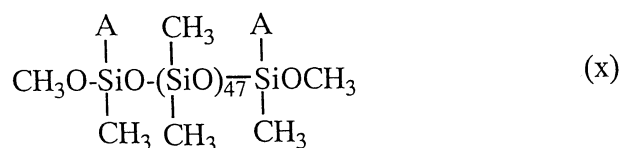
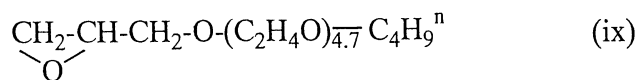


合成實例 6

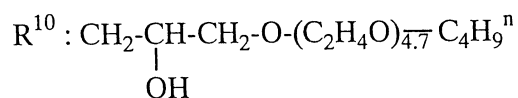
配備酯應接管、冷凝管及溫度計之 1000 毫升玻璃

五、發明說明 (32)

燒瓶中加入 344.8 克 (0.10 莫耳) 的下列平均結構式 (viii) 代表之 α, ω -二羥基二甲基矽氧烷作為成份 (A) 及 41.3 克 (0.20 莫耳) 的 N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基矽烷作為成份 (B)，在氮氣流下，使反應在 120°C 下進行 8 小時，在酯應接管中，觀察到得自甲醇去除反應之甲醇蒸餾物，反應結束後，將反應混合物冷卻至 80°C，在其中加入 30 克異丙醇及 204.4 克 (0.60 莫耳) 的下列平均結構式 (ix) 代表之環氧化合物，使反應在 80°C 下進行 8 小時，在 120°C 之 5 毫米汞柱真空下汽提 2 小時，收集到黏性為 1,018 cp 之無色澄清油 (A-6)，經由 $^1\text{H-NMR}$ 分析此油，發現全部的環氧基都反應，經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構分析，此油經鑑定具有下列平均結構式 (x)，揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 2。



五、發明說明 (33)



合成實例 7 (比較)

配備迴流冷凝管及溫度計之 1 0 0 0 毫升玻璃燒瓶中加入 3 7 0 . 8 克 (5 . 0 莫耳) 的八甲基環四矽氧烷及 1 6 . 0 克 (0 . 2 5 莫耳) 的 1 , 3 , 5 , 7 - 四 [N - β - (胺基乙基) - γ - 胺基丙基] - 1 , 3 , 5 , 7 - 四甲基環四矽氧烷, 在氮氣流下, 使內含物在 1 2 0 °C 下乾燥 2 小時, 然後將 2 0 . 6 克 (0 . 1 0 莫耳) 的 N - β - (胺基乙基) - γ - 胺基丙基甲基二甲氧基矽烷及 0 . 5 4 克 (0 . 0 0 1 0 莫耳) 的下列平均結構式 (v i) 代表之觸媒加入燒瓶內, 使反應在 1 5 0 °C 下聚合 6 小時, 在聚合反應結束後, 將反應混合物冷卻至 9 0 °C, 將 1 . 6 1 克 (0 . 0 2 0 莫耳) 的乙撐氯醇加入反應混合物使反應在 9 0 °C 下中和 2 小時, 在反應結束後, 將反應混合物冷卻至 8 0 °C, 在其中加入 1 2 克異丙醇及 2 0 4 . 2 克 (0 . 6 0 莫耳) 的下列平均結構式 (i x) 代表之環氧化合物, 使反應在 8 0 °C 下進行 8 小時, 在 1 2 0 °C 之 5 毫米汞柱真空下汽提 2 小時, 收集到黏性為 1 , 0 1 8 c p 之無色澄清油 (A - 7), 經由 ¹H - N M R 分析此油, 發現全部的環氧基都反應, 經由 ²⁹S i - N M R 進行結構分析, 此油經鑑定具有下列平均結構式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (34)

(x i) , 揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 2 。

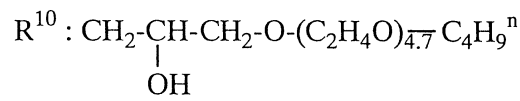
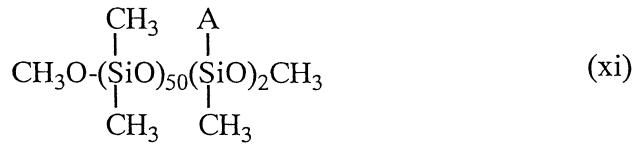


表 2

	SE 1	SE 2	SE 3	SE 4	SE 5	SE 6	SE 7
含氮原子之 聚矽氧烷	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
揮發物含量 @105 °C /3 小 時 (%)	0.5	0.1	0.2	0.3	12.5	1.6	1.4
黏性 (cp)	1200	1180	1150	1180	640	1018	850

實例 1

在 1 5 0 克於合成實例 1 合成之含氮原子之聚矽氧烷 (A - 1) 中加入 9 0 克聚氧乙撐三癸基醚 (環氧乙烷添加量 = 1 0 莫耳 , H L B = 1 3 . 6) , 混合後 , 將 1 5 0 克去離子水添加至混合物 , 經由均勻器將其在高速下攪拌 1 5 分鐘使進行相轉化 , 再將 6 1 0 克去離子水添

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (35)

加至混合物，經由均勻器將其以 2,000 rpm 下攪拌 15 分鐘使進行稀釋，得到乳白色乳液。

在乳液中加入 3.0 克醋酸，隨後充分攪拌並在 80 °C 下熱處理 4 小時，用去離子水再將溶液稀釋成 100 倍體積，提供測試溶液。

將聚酯／棉混合的 (50% / 50%) 闊幅布及棉闊幅布片浸漬在測試溶液中 1 小時，在 100% 之軋點率下經由軋軋點，在 100 °C 下乾燥 2 分鐘，並在 150 °C 下熱處理 2 分鐘，得到經處理之布片，根據下列標準評定聚酯／棉混合的闊幅布之柔軟性及棉闊幅布之家庭漿洗測試與黃化，結果列在表 3。

實例 2

根據實例 1 製備測試溶液，但是使用在合成實例 2 合成之含氮原子之聚矽氧烷 (A-2) 代替聚矽氧烷 (A-1) 且醋酸用量改成 1.35 克，布片經類似處理並測試柔軟性、將停漿洗測試及黃化，結果列在表 3。

實例比較 1

根據實例 1 製備測試溶液，但是使用在合成實例 5 合成之含氮原子之聚矽氧烷 (A-5) 代替聚矽氧烷 (A-1) 且醋酸用量改成 3.4 克，布片經類似處理並測試柔軟性、家庭漿洗測試及黃化，結果列在表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

柔軟性：

三個審查專家用手碰觸經處理之布並評比柔軟性，評比“O”代表良好，“Δ”代表有些無法接受，且“X”代表無法接受。

洗滌－牢固性：

經處理的布在相同情形下洗 10 次之前及之後，檢查防水性，評比“O”代表良好，“Δ”代表有些無法接受，且“X”代表無法接受。

黃化：

藉由差示比色計 Z E 2 0 0 0 (Nippon Denshoku Kogyo K.K.) 測量 b 值而相對評定黃化度，經處理的布評比“O”代表良好只有少量黃化且“Δ”代表不良有明顯的黃化。

表 3

	含氮原子 之聚矽氧 烷	柔軟性			家庭漿 洗測試	黃化
		評審員 A	評審員 B	評審員 C		
實例 1	(A-1)	O	O	O	O	O
實例 2	(A-2)	O	O	Δ	Δ	O
實例比 較 1	(A-5)	Δ	Δ	Δ	X	Δ

五、發明說明 (37)

實例 3

在 3 0 0 克於合成實例 6 合成之含氮原子之聚矽氧烷 (A - 6) 中加入 5 0 克聚氧乙撐三癸基醚 (環氧乙烷添加量 = 1 0 莫耳, H L B = 1 3 . 6) , 混合後, 將 1 0 0 克去離子水添加至混合物, 經由均勻器將其在高速下攪拌 1 5 分鐘使進行相轉化, 再將 5 5 0 克去離子水添加至混合物, 經由均勻器將其在 2 , 0 0 0 r p m 下攪拌 1 5 分鐘使進行稀釋, 得到澄清的微 - 乳液, 用去離子水再將溶液稀釋成 6 8 倍體積, 提供測試溶液。

將 1 4 7 . 8 克去離子水加入 2 . 2 克乳液製備處理溶液, 將聚酯 / 棉混合的 (5 0 % / 5 0 %) 闊幅布片 (用於柔軟性評定) 及經螢光染料處理之棉闊幅布片 (用於黃化評定) 浸漬在測試溶液中 2 分鐘, 在 1 0 0 % 之軋點率下經由軋軋點, 在 1 0 0 ° C 下乾燥 2 分鐘, 並在 1 5 0 ° C 下熱處理 2 分鐘, 得到經處理之布片, 對於黃化評定, 將布片在 2 0 0 ° C 下再熱處理 2 分鐘。

根據上述標準評定經處理的布片之柔軟性及黃化, 也根據上述標準評定家庭漿洗測試, 結果列在表 4 。

實例比較 2

根據實例 6 製備測試溶液, 但是使用在合成實例 7 合成之含氮原子之聚矽氧烷 (A - 7) 代替聚矽氧烷 (A - 6) , 布片經類似處理並測試柔軟性、家庭漿洗測試及黃化, 結果列在表 4 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

家庭漿洗測試：

將經處理之布在相同情形下洗滌一次，三個審查專家檢視布之柔軟性，評比“O”代表良好，“Δ”代表有些無法接受，且“X”代表無法接受。

表 4

	含氮原 子之聚 矽氧烷	柔軟性			家庭漿洗測試			黃化
		評審 員 A	評審 員 B	評審 員 C	評審 員 A	評審 員 B	評審 員 C	
實例 3	(A-6)	O	O	O	O	O	Δ	O
實例 比較 2	(A-7)	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	X	Δ

合成實例 8

配備機械攪拌器葉片、酯應接管、冷凝管及溫度計之 500 毫升玻璃燒瓶中加入 275.9 克 (0.080 莫耳) 的下列平均結構式 (x i i) 代表之 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷作為成份 (A) 及 8.9 克 (0.040 莫耳) 的 N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷作為成份 (C)，在氮氣流下，使反應在 120 °C 下進行 8 小時，在酯應接管中，觀察到得自甲醇去除反應之甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (39)

醇蒸餾物，也觀察到反應溶液之黏性增加，反應結束後，得到黏性無色澄清的油性產物，將產物經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構分析， NMR 圖譜列在圖 2，且歸屬列在表 5。



表 5

化學位移 (p p m)	積分比例之矽原子數	歸屬
- 1 4 . 1	2 . 0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOSiO}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- 2 2 . 4	9 4 . 0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SiO}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- 5 9 . 2	1 . 0	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ -\text{SiO}- \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

從分析結果及反應途徑，產物經鑑定具有下列平均結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

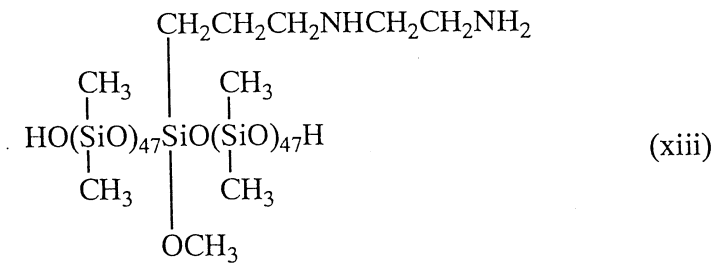
裝

訂

線

五、發明說明 (40)

構式 (x i i i) , 揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 8 。



合成實例 9

配備酯應接管、冷凝管及溫度計之 500 毫升玻璃燒瓶中加入 275.9 克 (0.080 莫耳) 的下列平均結構式 (x i i i) 代表之 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷作為成份 (A) 及 8.9 克 (0.040 莫耳) 的 N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷作為成份 (C), 在氮氣流下, 使反應在 120 °C 下進行 8 小時, 在酯應接管中, 觀察到得自甲醇去除反應之甲醇蒸餾物, 也觀察到反應溶液之黏性增加, 然後將 16.5 克 (0.080 莫耳) 的 γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷添加至反應溶液, 使反應在氮氣流及 120 °C 下進行 10 小時, 反應結束後, 得到黏性無色澄清的油性產物, 將產物經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構分析, 其經鑑定具有下列平均結構式 (x i v) , 揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 8 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

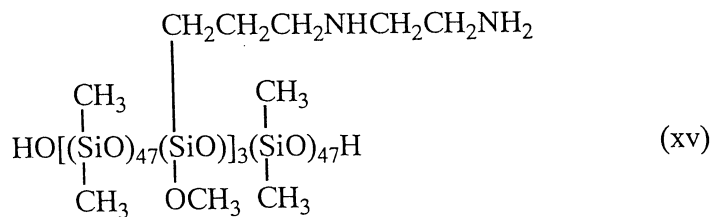
訂 · 線

五、發明說明 (42)

表 6

化學位移 (ppm)	積分比例之矽原子數	歸屬
-15.0	2.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOSiO-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
-22.4	188.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-SiO-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
-59.1	3.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{-SiO-} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

從分析結果及反應途徑，產物經鑑定具有下列平均結構式 (x v)，揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 8。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

五、發明說明(43)

合成實例 11

重複合成實例 10 之步驟，但是使用 11.3 克 (0.063 莫耳) 的 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷代替 N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷且反應在 120 °C 下進行 16 小時，反應結束後，得到黏性無色澄清的油性產物，將產物經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構分析，NMR 圖譜列在圖 4，且歸屬列在表 7。

表 7

化學位移 (ppm)	積分比例之矽原子數	歸屬
-14.3	2.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOSiO-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
-22.5	188.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-SiO-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
-59.2	3.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{-SiO-} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

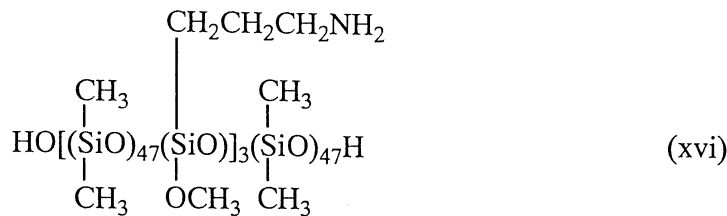
裝

訂

線

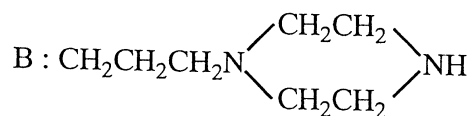
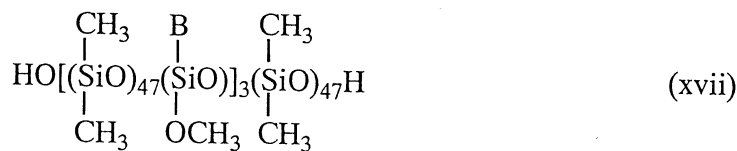
五、發明說明 (44)

從分析結果及反應途徑，產物經鑑定具有下列平均結構式 (xvi)，揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 8。



合成實例 1 2

重複合成實例 8 之步驟，但是使用 9.9 克 (0.040 莫耳) 的 3-六氫吡啶基丙基三甲氧基矽烷代替 N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷且反應在 120 °C 下進行 12 小時，反應結束後，得到黏性無色澄清的油性產物，將產物經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構分析，產物經鑑定具有下列平均結構式 (xvii)，揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 8。



合成實例 1 3 (比較)

重複合成實例 8 之步驟，但是使用 8.3 克 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

0.040 莫耳) 的 N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷代替 N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷，反應結束後，得到黏性無色澄清的油性產物，沒有發生在合成實例 8 之黏性增加，將產物經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構分析，發現每分子之矽原子數是 65，其表示反應不完全，揮發性成份及旋轉黏性之測量列在表 8。

表 8

	SE 8	SE 9	SE 10	SE 11	SE 12	SE 13 (比較)
揮發物含量 @ 105 °C / 3 小 時 (%)	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.6
黏性 (cp)	365	325	893	342	340	133
每分子之矽 原子平均數	95	97	195	95	93	65

合成實例 14

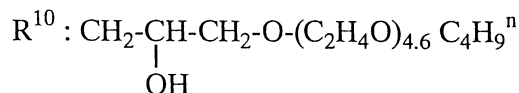
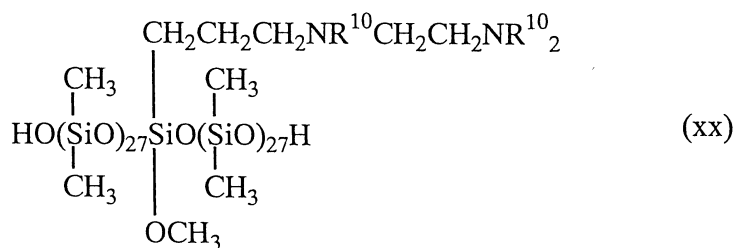
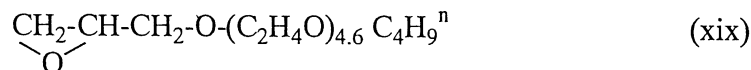
配備機械攪拌器葉片、酯應接管、冷凝管及溫度計之 1000 毫升玻璃燒瓶中加入 401.6 克 (0.20 莫耳) 的下列平均結構式 (x v i i i) 代表之 α, ω -二羥基二甲基聚矽氧烷作為成份 (A) 及 22.2 克 (0.10 莫耳) 的 N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (46)

三甲氧基矽烷作為成份 (C)，在氮氣流下，使反應在 120 °C 下進行 8 小時，在酯應接管中，觀察到得自甲醇去除反應之甲醇蒸餾物，反應結束後，將反應混合物冷卻至 80 °C，在其中加入 40 克異丙醇及 104.4 克 (0.30 莫耳) 的下列平均結構式 (xix) 代表之環氧化合物，使反應在 80 °C 下進行 8 小時，在 120 °C 之 5 毫米汞柱真空下汽提 2 小時，收集到黏性為 310 c p 之無色澄清油，將油經由 ¹H - NMR 分析，發現全部的環氧基都反應，經由 ²⁹Si - NMR 進行結構分析，鑑定此油具有下列平均結構式 (xx)。



合成實例 15 (比較)

配備迴流冷凝管及溫度計之 2000 毫升玻璃燒瓶中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

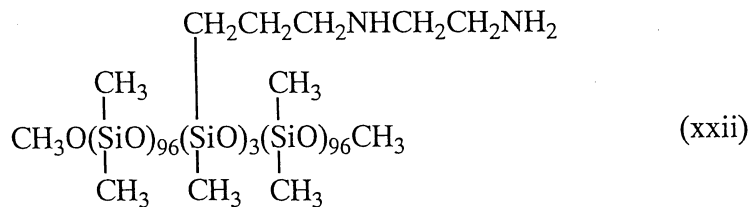
裝

訂

線

五、發明說明 (47)

加入 1423.7 克 (19.2 莫耳) 的八甲基環四矽氧烷及 32.1 克 (0.20 莫耳) 的 1,3,5,7-四 [N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基]-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷, 在氮氣流下, 使內含物在 120°C 下乾燥 2 小時, 然後將 20.6 克 (0.10 莫耳) 的 N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷及 1.08 克 (0.0020 莫耳) 的下列平均結構式 (xxi) 代表之觸媒加入燒瓶內, 使反應在 150°C 下聚合 6 小時, 在聚合反應結束後, 將反應混合物冷卻至 90°C, 將 3.22 克 (0.040 莫耳) 的乙撐氨醇加入反應混合物使反應在 90°C 下中和 2 小時, 在反應結束後, 得到黏性無色透明的油性產物 (A-9), 經由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 進行結構鑑定, 產物經鑑定具有下列平均結構式 (xxii)。



實例 4

在 150 克於合成實例 10 合成之含氮原子之聚矽氧

五、發明說明 (48)

烷 (A - 8) 中加入 90 克聚氧乙撐三癸基醚 (環氧乙烷添加量 = 10 莫耳, HLB = 13.6), 混合後, 將 160 克去離子水添加至混合物, 經由均勻器將其的高速下攪拌 15 分鐘使進行相轉化, 再將 600 克去離子水添加至混合物, 經由均勻器將其於 2,000 rpm 下攪拌 15 分鐘使進行稀釋, 得到乳白色乳液。

在乳液中加入 5.69 克醋酸, 隨後充分攪拌並在 80 °C 下熱處理 4 小時, 得到透明的微乳液, 用去離子水再將乳液稀釋成 100 倍體積, 提供測試溶液。

將聚酯 / 棉混合的 (50% / 50%) 闊幅布及棉闊幅布片浸漬在測試溶液中 1 小時, 在 100% 之軋點率下經由軋軋點, 在 100 °C 下乾燥 2 分鐘, 並在 150 °C 下熱處理 2 分鐘, 得到經處理之布片, 根據下列標準評定聚酯 / 棉混合的闊幅布之柔軟性及棉闊幅布之洗滌 - 牢固性, 結果列在表 9。

實例比較 3

根據實例 4 製備測試溶液, 但是使用在合成實例 15 合成之含氮原子之聚矽氧烷 (A - 9) 代替聚矽氧烷 (A - 8), 布片經類似處理並測試柔軟性及家庭漿洗測試, 結果列在表 9。

柔軟性：

三個審查專家用手碰觸經處理之布並評比柔軟性, 評

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(49)

比“O”代表良好，“Δ”代表有些無法接受，且“X”代表無法接受。

家庭漿洗測試：

將經處理之布在相同情形下洗滌10次，檢視防水性，評比“O”代表良好，“Δ”代表有些無法接受，且“X”代表無法接受。

表 9

	含氮原 子之聚 矽氧烷	柔軟性			家庭漿洗測試	
		評審員 A	評審員 B	評審員 C	洗滌前	洗滌後
實例 4	(A-8)	O	O	O	O	Δ
實例比 較 3	(A-9)	Δ	Δ	X	O	X

日本專利申請案 11 - 180093 號及
11 - 180094 號併於本文供參考。

雖然說明部份較佳具體實施例，經由上述指示可以進行許多修改及變化，因此必須了解本發明可經由特定敘述以外的方式進行而沒有偏離附屬的申請專利之範圍。

附圖概述

圖 1 是得自合成實例 1 之化合物之 NMR 圖譜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(50)

圖 2 是得自合成實例 8 之化合物之 N M R 圖譜。

圖 3 是得自合成實例 1 0 之化合物之 N M R 圖譜。

圖 4 是得自合成實例 1 1 之化合物之 N M R 圖譜。

(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：含氮原子之聚矽氧烷，其製備方法以及纖維及織物整理劑組成物)

本發明係關於提供殘留的烷氧基之新穎的含氮原子之聚矽氧烷，含彼之組成物可有效地用於處理纖維或纖維物質，使家庭漿洗有柔軟性及持久性並防止變黃。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

錄

英文發明摘要(發明之名稱：Nitrogen atom-containing polysiloxanes,) their preparation, and fiber and fabric finishing agent compositions

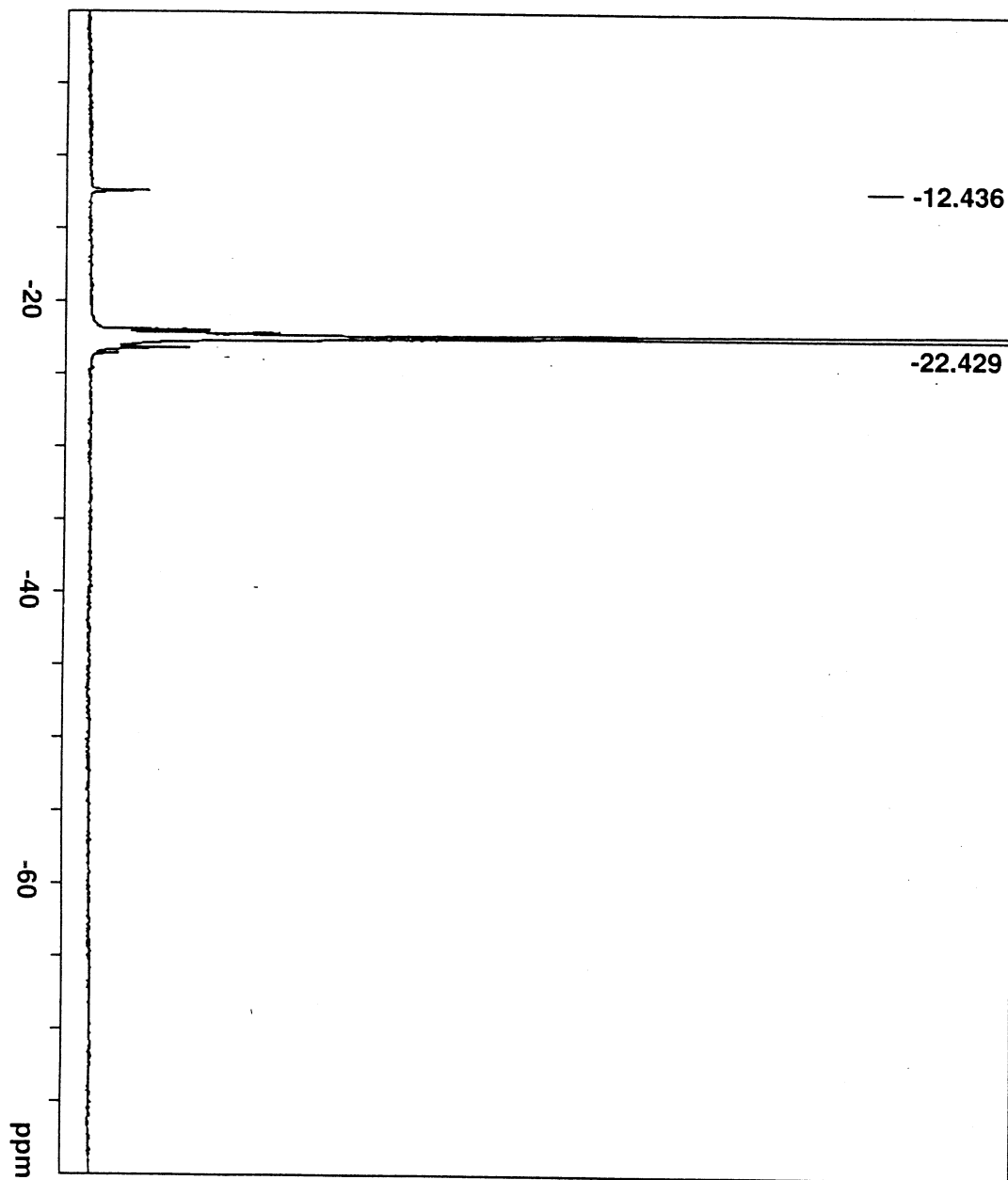
Novel nitrogen atom-containing polysiloxanes having residual alkoxy groups are provided. Compositions comprising the same are effective for treating fibers or fibrous materials for imparting softness and durability of home laundering and preventing yellowing.

538096

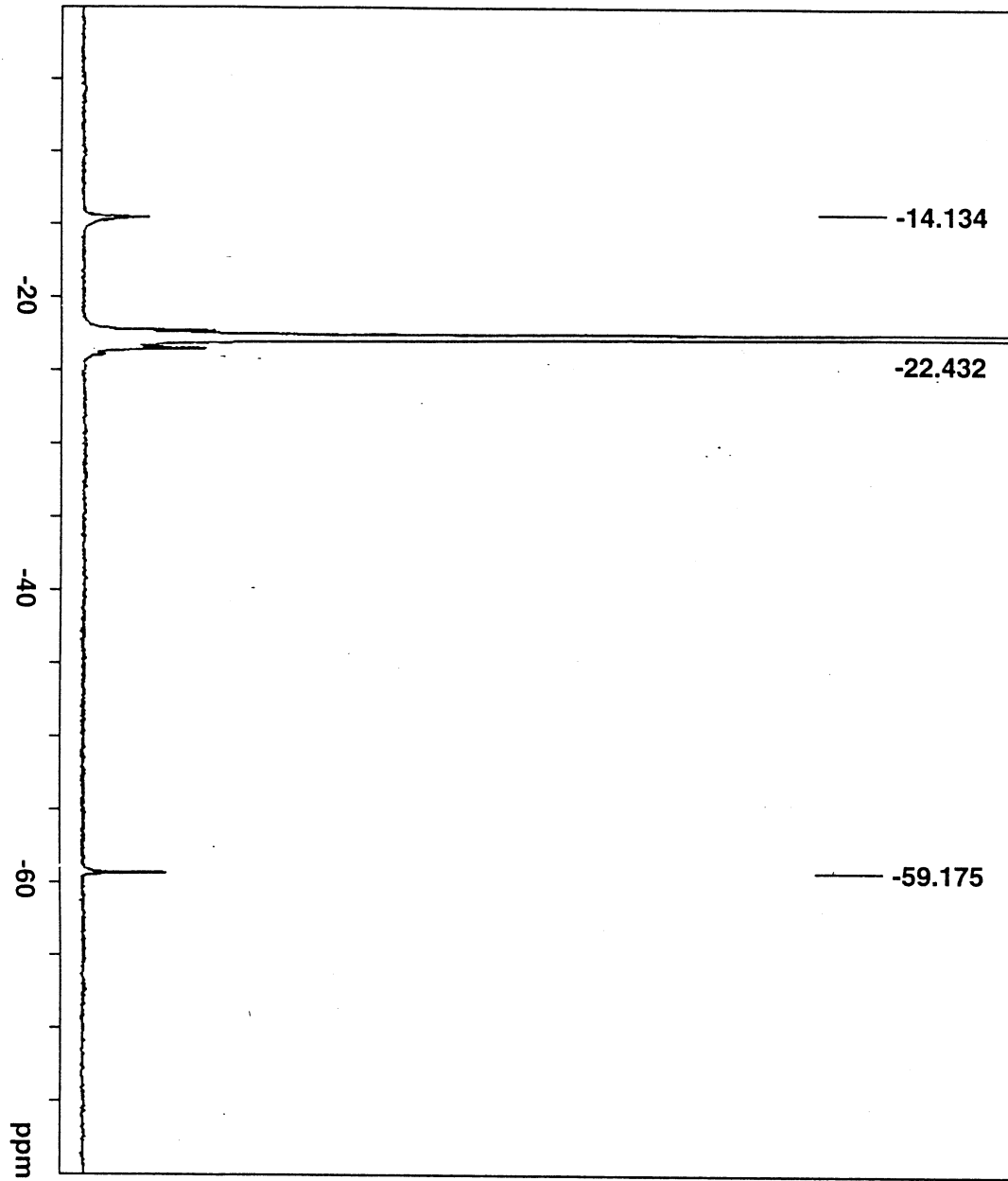
本 告 公

第 1 圖

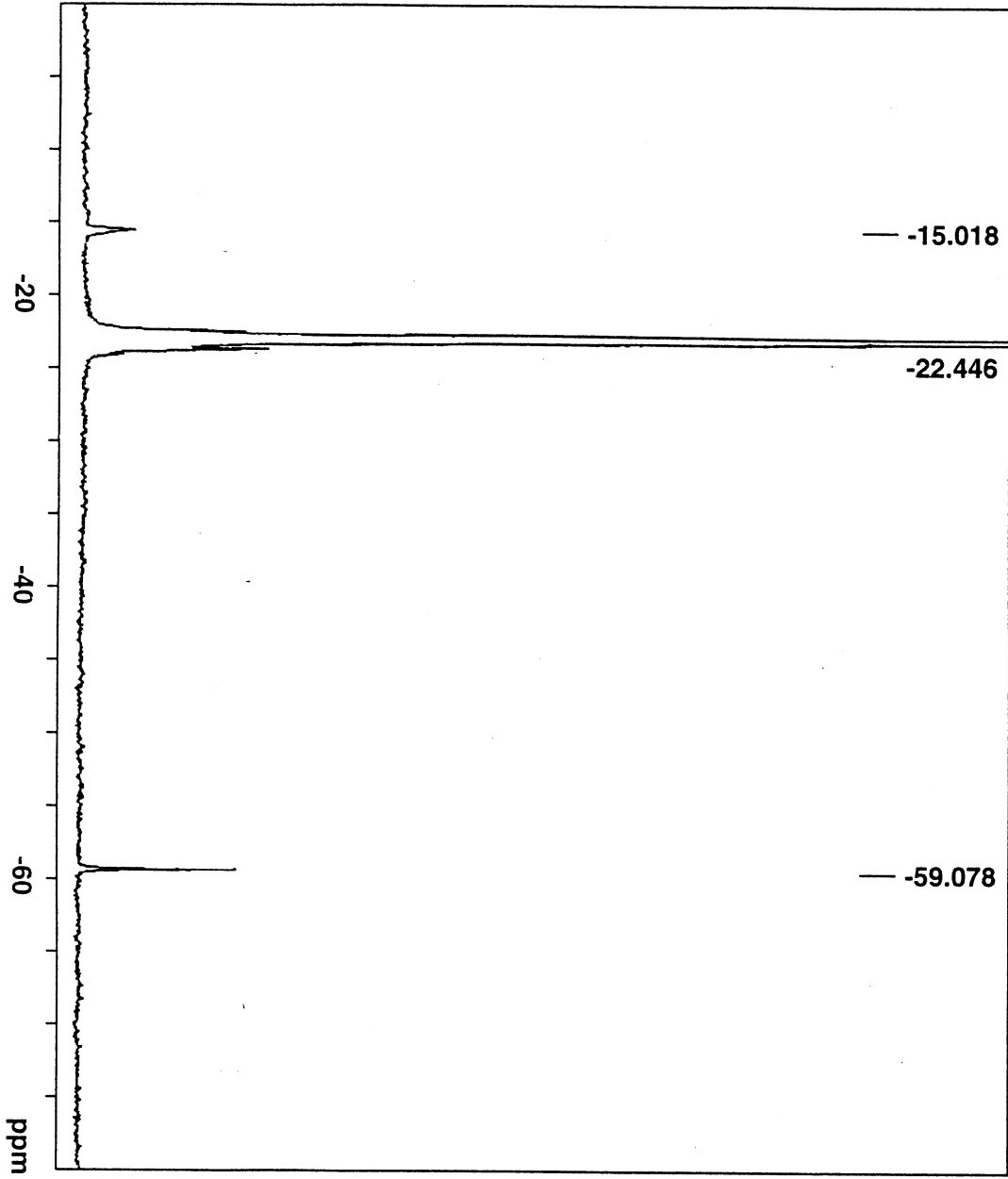
737321



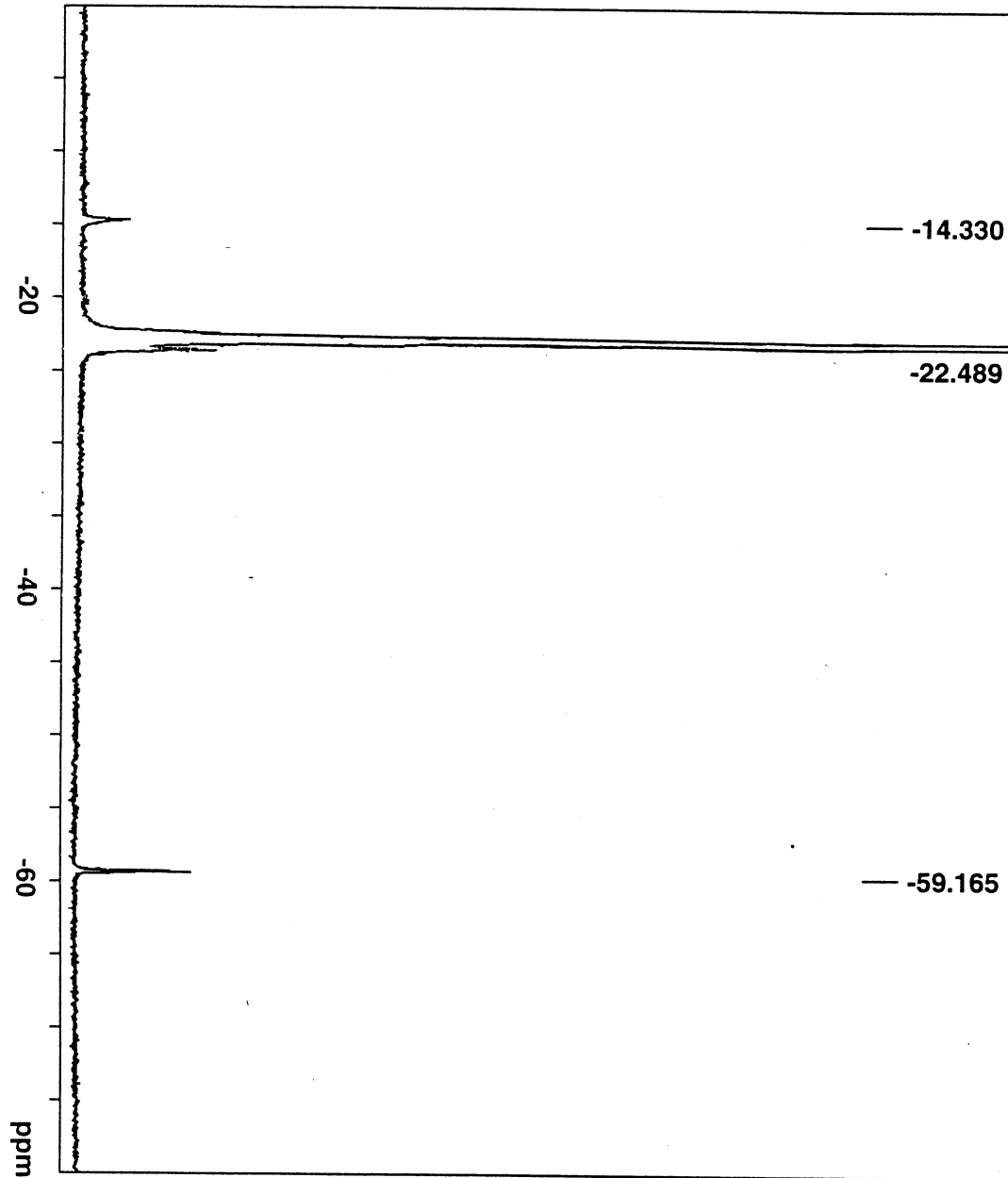
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



六、申請專利範圍

附件 1 (a)

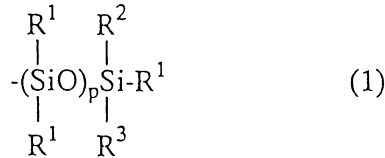
第 89112029 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 9 1 年 1 0 月 11 日修正

1 . 一種含氮原子之聚矽氧烷，其中含至少一個通式

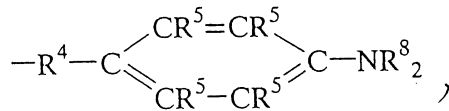
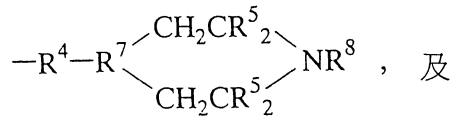
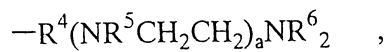
(1) 代表之聚合物末端：



其中

R¹ 是 C₁₋₆ 烷基，

p 是 1 0 與 3 0 0 間之正整數，

R² 是選自R³ 是 -OR¹，R⁴ 是 C₁₋₆ 伸烷基R⁵ 及 R⁶ 是氫，C₁₋₈ 烷基或CH₂CH(OH)CH₂O(C₂H₄O)_nR⁹，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

R⁹ 是氫或 C₁₋₈ 烷基，及 n 是 0 至 10 正整數，

R⁷ 是 $\text{—N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$

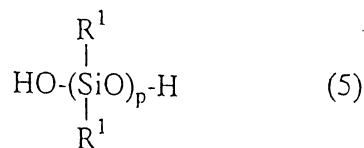
R⁸ 是氫或甲基，

a 是 0 或 1。

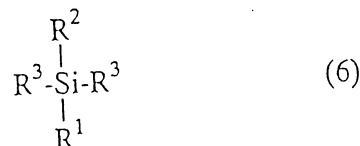
2. 根據申請專利範圍第 1 項之含氮原子之聚矽氧烷，其中 R² 是 —C₃H₆NH₂、
—C₃H₆NHC₂H₄NH₂ 或
—C₃H₆NHC₂H₄NHC₂H₄NH₂。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之含氮原子之聚矽氧烷，其中 R³ 是 —OCH₃。

4. 一種製備根據申請專利範圍第 1 項之含氮原子之聚矽氧烷之方法，其步驟包括使 (A) 通式 (5) 之有機聚矽氧烷



其中 R¹ 及 p 相同於上述之定義，與 (B) 通式 (6) 之有機矽烷



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

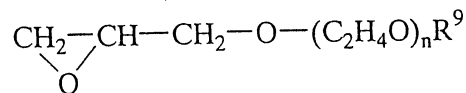
六、申請專利範圍

其中 R¹、R² 及 R³ 相同於上述之定義，

在 50 至 180 °C 之溫度下進行去除醇的反應，歷時 3 至 20 小時，其中成分 (A) 至成分 (B) 之莫耳比以 (A) / (B) 表示為 $0.5 \leq (A) / (B) \leq 1.0$ 。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，還包括用有機酸、無機酸或環氧化合物改良成份 (A) 及 (B) 之間的反應產物之步驟，

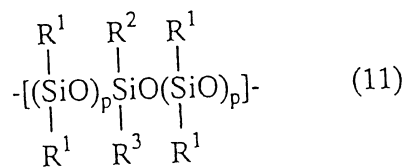
其中有機酸係選自甲酸、乙酸、乙酸酐及丙酸；無機酸係選自鹽酸及磷酸；環氧化合物係如下式所示：



其中 R 為氫或 C₁₋₈ 烷基，n 為 0 至 10 之正整數。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之含氮原子之聚矽氧烷，其係用於製造纖維及織物整理劑組成物。

7. 一種含氮原子之聚矽氧烷，其中含至少一個通式 (11) 代表之單元：



其中

R¹ 是 C₁₋₆ 烷基，

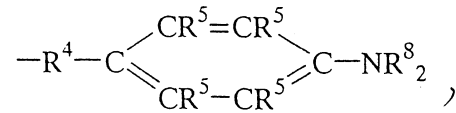
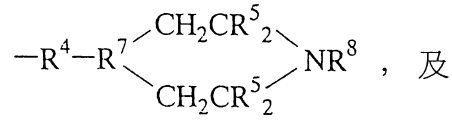
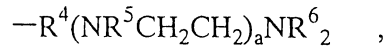
p 是 10 與 300 間之正整數，

R² 是選自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍



R^3 是 $-OR^1$,

R^4 是 C_{1-6} 伸烷基

R^5 及 R^6 是氫, C_{1-8} 烷基或

$CH_2CH(OH)CH_2O(C_2H_4O)_nR^9$, 其中

R^9 是氫或 C_{1-8} 烷基, 及 n 是 0 至 10 之正整數,

R^7 是 $-N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$

R^8 是氫或甲基,

a 是 0 或 1。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之含氮原子之聚矽氧烷, 其中含通式 (12) 代表之末端:



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 相同於上述之定義。

9. 根據申請專利範圍第 7 項之含氮原子之聚矽氧烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

，其中含通式 (12') 代表之末端：



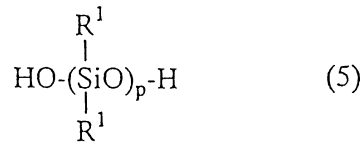
其中 R¹ 相同於上述之定義。

10. 根據申請專利範圍第 7 項之含氮原子之聚矽氧烷，其中 R² 是 -C₃H₆NH₂、

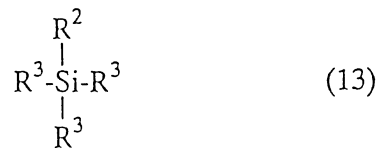
-C₃H₆NHC₂H₄NH₂ 或

-C₃H₆NHC₂H₄NHC₂H₄NH₂。

11. 一種製備根據申請專利範圍第 7 項之含氮原子之聚矽氧烷之方法，其步驟包括使 (A) 通式 (5) 之有機聚矽氧烷



其中 R¹ 及 p 相同於上述之定義，與 (C) 通式 (13) 之有機矽烷



其中 R² 及 R³ 相同於上述之定義，

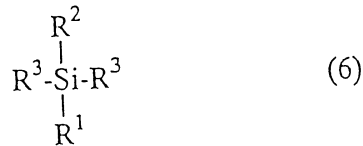
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

在 50 至 180 °C 之溫度下進行去除醇之反應，歷時 3 至 20 小時，其中成分 (A) 對成分 (C) 之莫耳比 (A) / (C) 表示為 $1.0 \leq (A) / (C) \leq 4.0$ 。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，還包括使成份 (A) 及 (C) 之間的反應產物與通式 (6) 之化合物反應之額外步驟：



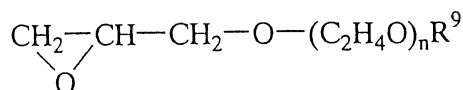
其中 R^1 、 R^2 及 R^3 相同於上述之定義，用於引入至少一個通式 (12) 代表之末端：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 相同於上述之定義。

13. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，還包括用有機酸、無機酸或環氧化合物改良成份 (A) 及 (C) 之間的反應產物之步驟，

其中有機酸係選自甲酸、乙酸、乙酸酐及丙酸；無機酸係選自鹽酸及磷酸；環氧化合物係如下式所示：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

其中 R 為氫或 C₁₋₈ 烷基，n 為 0 至 10 之正整數。

14. 根據申請專利範圍第 7 項之含氮原子之聚矽氧烷，其係用於製造纖維及織物整理劑組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂