

民國 91 年 7 月 19 日呈

91年7月19日

申請日期	89 年 11 月 8 日
案 號	89123587
類 別	D06 L1/02, B01D 15/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	移除聚矽氧烷味道的方法
	英 文	Process for removal of odors from silicones
二、發明 創作人	姓 名	(1) 史蒂芬·唐恩 Dorn, Steven B. (2) 約翰·吉兒高 Kilgour, John Alfred (3) 羅伯特·派瑞 Perry, Robert James
	國 籍	(1) 美國                      (2) 美國                      (3) 美國
	住、居所	(1) 美國紐約州尼斯卡優娜威爾特郡路五十四號 54 Wiltshire Way, Niskayuna, NY 12309, U.S.A. (2) 美國紐約州克理福頓公園皇家橡樹大道十八號 18 Royal Oak Drive, Clifton Park, NY 12065 U.S.A. (3) 美國紐約州尼斯卡優娜敏蘭巷一號 1 Milan Court, Niskayuna, NY 12309, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L.

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

美國 1999年11月10日 09/437,962 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

## 五、發明說明 ( 1)

### 發明之範圍

本發明係指向一種方法，尤其，一種用於移除來自聚矽氧烷乾洗溶劑惡臭成份之方法。

### 發明之背景

目前乾洗技術使用四氯乙烯("PERC")或石油為主的材料當作清潔溶劑。四氯乙烯則碰到毒性及味道的問題。石油為主的產物在清潔衣物方面不如四氯乙烯來得有效。於是揮發性聚矽氧烷係用於乾洗業界當作四氯乙烯的一種替代物。無論如何，有時候會遺留不想要的聚矽氧烷味道，所以需要移除聚矽氧烷的味道。

純化有機聚矽氧烷的方法先前已經記載使用金屬元素(見美國專利 5,245,067)。其他專利揭示聚醚矽氧烷之純化藉著與水性酸接觸而移除生成的惡臭材料(見美國專利 5,118,764)，或與氫及加氫觸媒反應(見美國專利 5,225,509)。已經有人利用縮合觸媒連續處理而純化六甲基二矽氧烷，以水清洗，分離各個相，蒸餾聚矽氧烷，以酸礬土處理接著利用活性碳處理(見美國專利 4,774,346)。也已經有人利用與水蒸氣接觸而純化聚矽氧烷並且餾出不純物(見歐洲專利 543 665)。已經有記載一種除臭的方法其利用活性碳使矽烷醇鍵的官能基固定住(見美國專利 5,238,899)。最後，有記載一種用於純化矽氧油的方法其藉著添加一種乾燥劑及一種吸附劑至聚矽氧烷並且使一種低水蒸氣鈍性氣體通過該系統(見美國專利 4,661,612)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 2 )

在用於乾洗應用之揮發性聚矽氧烷方面有一個需求在於移除不想要味道的方法。

### 發明總結

一方面，本發明指向一種用於移除聚矽氧烷乾洗溶劑惡臭成份之方法，其包含利用吸附劑與聚矽氧烷溶劑接觸以移除惡臭成份，並且隔離聚矽氧烷溶劑。

本發明之方法見效於移除或降低聚矽氧烷溶劑之惡臭成份，舉例來說，丙酸、丙醛、丁酸及丁醛。

### 發明之詳細敘述

較佳地，根據本發明之方法的第一個適當體系包含，使聚矽氧烷乾洗溶劑其可能內含惡臭成份與吸附劑接觸，移除惡臭成份，並且隔離聚矽氧烷溶劑。較佳地，該聚矽氧烷乾洗溶劑係一種揮發性的線性、分支、環狀矽氧烷，或彼之合併。

適合當做吸附劑之化合物係那些能有效地移除聚矽氧烷溶劑之惡臭成份者。適合使用之吸附劑實施例包括，但不限於，矽膠、漂布泥、礬土、矽藻土、矽酸鎂、顆粒狀活性碳、分子篩、粉末狀脫色炭、硫酸鎂、玉米粉、沸石及高嶺土。較佳地，吸附劑係顆粒狀的活性碳、4A 分子篩，或 13X 分子篩。

本發明中適合當做線性或分支、揮發性聚矽氧烷溶劑之化合物係那些含有聚矽氧烷結構其包括 2 至 20 個矽原子者

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

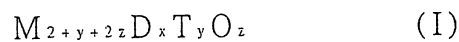
訂

線

## 五、發明說明 ( 3 )

。較佳地，該線性或分支、揮發性的聚矽氧烷係較具揮發性的材料，其具有，舉例來說，在 760 毫米汞注 ("mmHg") 之壓力下低於 300°C 之沸點。

在適當的體系中，該線性或分支、揮發性的聚矽氧烷包含一種或更多具有結構式(I)之化合物：



其中：

M 係  $R^1_3SiO_{1/2}$ ；

D 係  $R^2_2SiO_{2/2}$ ；

T 係  $R^3SiO_{3/2}$ ；

而 Q 則為  $SiO_{4/2}$

$R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  分別為一價羥自由基；並且  $x$  及  $y$  各為整數，其中  $0 \leq x \leq 10$  而且  $0 \leq y \leq 10$  而且  $0 \leq z \leq 10$ 。

適合的一價羥基包括丙烯酸羥自由基、一價丙烯酸羥自由基、一價及芳香族羥自由基。適當的一價羥自由基係一價烷自由基、一價芳羥自由基及一價芳烷自由基。

正如在此所用的，"(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基"該詞意指每個基團含有 1 至 6 個碳之線性或分支烷基，舉例來說，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基，其中以甲基為宜。

正如在此所用的，"芳羥基"該詞意指一種一價不飽和羥環系統其每個基團含有一個或更多芳香環者，其在一個或更

## 五、發明說明 ( 4 )

多芳香環上可能任意被取代，宜為一個或更多(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基並且，在兩個或更多環之例子中，可能係聯合的環，其包括，舉例來說，苯基、2,4,6-三甲基苯基、2-異丙基甲基苯基、1-并環戊二烯基、萘基、蔥基，其中以苯基為宜。

正如在此所用的，"芳烷基"該詞意指烷基的芳烴基衍生物，以(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)烷基為宜，其中芳烴基衍生物之烷基部份可能，任意地，被氧原子所間斷，例如，舉例來說，苯乙基、苯丙基、2-(1-萘基)乙基，以苯丙基、苯氧丙基、二苯氧基丙基為宜。

在一個適當體系中，該一價烴自由基係一價(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烴自由基，最佳的係，甲基。

在一個適當體系中，該線性或分支、揮發性的聚矽氧烷包含六甲基二矽氧烷、八甲基三矽氧烷、十甲基四矽氧烷、十二甲基五矽氧烷、十四甲基六矽氧烷或十六甲基七矽氧烷或甲基三(三甲基矽氧基)矽甲烷其中之一種或更多。在一個更適當的體系中，本發明組成之矽氧烷成份本質上由十甲基四矽氧烷構成。

適合的線性或分支的揮發性聚矽氧烷係利用已知的方法製成，例如，舉例來說，水解及縮合四氯矽甲烷甲基三氯矽甲烷、二甲基二氯矽甲烷、三甲基氯矽甲烷其中之一種或更多種，或者藉由分離已知比例之六甲基二矽氧烷及八甲基環四矽氧烷或此類之物之均勻混合物，並且可從市面上購得。

適合當做本發明環狀矽氧烷成份之化合物係那些環上包含 2 至 20 個矽原子之聚矽氧烷環狀結構。較佳地，該線性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

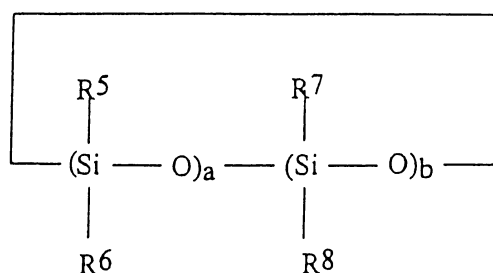
訂

線

## 五、發明說明 ( 5 )

的揮發性聚矽氧烷及環狀矽氧烷係較具揮發性的材料，其含有，舉例來說，在 760 毫米汞注 ("mmHg") 之壓力下低於 300 °C 之沸點。

在適當的體系中，該環狀聚矽氧烷成份包含一種或更多具有結構式 (II) 之化合物：



其中：

$\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  分別為一價羥基；並且

$a$  及  $b$  為各別之整數其中  $0 \leq a \leq 10$  而且  $0 \leq b \leq 10$ ，在  $3 \leq (a + b) \leq 10$  條件之下。

在一個適當體系中，該環狀矽氧烷包含，八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、十二甲基環六矽氧烷、十四甲基環七矽氧烷其中之一種或更多。在一個更適當的體系中，本發明之環狀矽氧烷包含八甲基環四矽氧烷或十甲基環五矽氧烷。在一個極適當的體系中，本發明組成之環狀矽氧烷成份本質上由十甲基環五矽氧烷構成。

適合的環狀矽氧烷係藉由已知的方法製成，例如，舉例來說，二甲基二氯矽甲烷之水解及縮合並且可以由市面上購得。

在本發明之方法的第一個體系中，將近 100 份重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 6 )

(“pbw”)之矽氧烷溶劑與高達大約 100，更佳者高達大約 50，又更佳者高達大約 25 份重量之吸附劑以批次模式接觸在溫度大約 10 至大約 100°C，更佳者大約 20 至大約 60°C 之下持續大約 0.1 至大約 6 小時，更佳者從大約 0.1 至大約 2 小時，又更佳者從大約 0.1 至大約 0.5 小時。

在本發明其中之一個替代適當體系中，矽氧烷溶劑與吸附劑床在連續模式下以一個足以有效吸附不要的惡臭成份之速率接觸，宜為大約 1 份重量矽氧烷溶劑對大約 1 份重量吸附劑(1:1)，至大約 10 份重量矽氧烷溶劑至大約 1 份重量吸附劑(10:1)。

等矽氧烷溶劑接觸吸附劑達適當時間並且惡臭已被移除之後，矽氧烷溶劑可以回到至乾洗設備中。本發明之方法在降低矽氧烷溶劑中惡臭成份含量係有效的。

在本發明之第二個體系中，乾洗流體係藉由本發明之方法來處理。

本發明之方法也包含一種乾洗流程其包含的步驟有：使一種物品與矽氧烷溶劑接觸，並且移除矽氧烷溶劑，然後再處理該矽氧烷溶劑其已經藉著使矽氧烷溶劑與吸附劑接觸清除過的，接著在乾洗流程中再利用處理過的矽氧烷溶劑。

以下的實施例說明了本發明之方法。其係示範性的而且申請專利範圍不得解釋成僅限於實施例。

### 實施例 1

環狀矽氧烷(D<sub>5</sub>)其係用作一種乾洗溶劑並且已經經過回

(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 )

收者係處理以移除味道。將近 100 克用過的矽氧烷溶劑與 25 克不同的吸附劑混合形成泥漿。該泥漿在室溫下混合 6 小時。藉由過濾移除吸附劑而且矽氧烷溶劑則透過嗅覺評定純化方法之效力。結果及使用的吸附劑展示於以下表 1 中。

以下的吸附劑係用於所有實施例中：

吸附劑編號	吸附劑類型
A	矽藻土 (Celite <sup>®</sup> 545)
B	4A 分子篩
C	13X 分子篩
D	矽膠 60-200 目
E	顆粒狀活性碳
F	酸質高嶺土
G	碳酸氫鈉
H	碳酸鈉
I	漂布泥
J	粉末狀脫色炭 (Norit <sup>®</sup> )
K	粉末狀 13X 分子篩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

表 1 - 自環狀矽氧烷移除味道 - 長接觸時間

實驗編號	吸附劑	味道 1	味道 2	味道 3	平均評等
1	無	1	1	1	1
2	A	1	1	2	1.3
3	B	3.5	4.5	4	4
4	C	4.5	4	5	4.5
5	D	3	2	3	2.7
6	E	5	5	5	5
7	F	1	1	2	1.3
8	G	1	1	1	1
9	H	1	1	1	1
10	I	2.5	2	3	2.5

評等尺度如以下：

- 1 = 沒變
- 2 = 小幅度改善
- 3 = 某些味道仍然存在
- 4 = 幾乎沒有味道
- 5 = 沒有味道

表 1 展示 4A 及 13X 分子篩及顆粒狀活性碳有效地移除了矽氧烷溶劑中的味道。

## 實施例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

第二組實驗係藉著減短的接觸時間及相似的線上純化方法進行。使用過的矽氧烷溶劑通過玻璃管(直徑將近 1/2 吋)其內含不同的吸附劑。該純化過的矽氧烷溶劑再以嗅覺評定純化方法之效力。結果及使用之吸附劑展示於以下表 2 中。

表 2 - 自矽氧烷溶劑移除味道 - 短接觸時間

實驗編號	吸附劑	吸附劑用量	矽氧烷用量	接觸時間 (分)	味道
11	E	58 克	200 克	10	5
12	J	12 克 (內含 24 克過濾助劑)	200 克	30	5
13	B	35 克	200 克	10	5

與實施例 1 中之評等尺度相同。

實施例 3

完成實施例 1 中進行之相似實驗，以一種線性矽氧烷溶劑(MD<sub>2</sub>M)取代環狀矽氧烷。MD<sub>2</sub>M 樣品中以 10% 內含惡臭成份之 D<sub>s</sub> 污染之。表 3 展示處理 200 克 D<sub>s</sub> 其利用不同味道(丙醛(0.0145 克)、丙酸(0.0330 克)、丁醛(0.0210 克)丁酸(0.0353 克))污染之結果接著以嗅覺及氣相層析法分析樣品。將近 40 克被味道污染之線性矽氧烷溶劑與 10 克不同吸附劑混合形成泥漿。泥漿在室溫下混合 6 小時。吸附劑藉著過濾移除而且矽氧烷溶劑以嗅覺評定純化方法之效力。結果及使用之吸附劑展示於以下表 3 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 ( 10 )

表 3 - 自線矽氧烷溶劑移除味道

實驗 編號	吸附劑	吸附劑 用量	矽氧烷 用量	接觸時間 (分)	味道
14	E	10 克	40 克	6	3.3
15	J	10 克	40 克	6	4.7
16	B	10 克	40 克	6	2.7
17	C	10 克	40 克	6	4.3
18	D	10 克	40 克	6	3.0
19	“臭的” MD <sub>2</sub> M 溶劑 (控制)	無	40 克	-	1.0

與實施例 1 中之評等尺度相同。

實施例 4

純的 D<sub>5</sub> 被不同成份(如表 4 中所示)所污染。樣品通過吸附劑(10%吸附劑歷經 1 分鐘接觸時間)而進行。樣品藉由氣相層析儀分析測定味道移除之效力。結果展示於表 4 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 五、發明說明 ( 11)

表 4 - 受污染 D<sub>s</sub> 之樣品分析

實驗 編號	吸附劑	丙醛	丙酸	丁醛	丁酸	味道
17	無	73 ppm	165 ppm	105 ppm	176 ppm	1
18	J	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	4
19	C	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm	4
20	E	9 ppm	46 ppm	46 ppm	31 ppm	3

與實施例 1 中之評等尺度相同。

由 GC/MS 數據得到結果並且以 ppm 記錄並且與控制樣品之原始負載比較。如 GC/MS 所見到的粉末狀的脫色炭及粉末狀的 13X 分子篩本質上移除了所有的污染物。相同的結論也得由嗅覺之味道尺度數值 4 測得。顆粒狀的活性碳較沒有效果，在味道尺度獲得 3 並且顯示出經過處理之後還留有某些殘餘的酸及醛。

(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：

移除聚矽氧烷味道的方法)

一種用於移除聚矽氧烷乾洗溶劑惡臭成份之方法，其包含利用吸附劑與使用過的聚矽氧烷溶劑接觸移除味道，並且分離聚矽氧烷溶劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR REMOVAL OF ODORS FROM SILICONES)

A process for removing malodorous elements from silicone dry cleaning solvents, comprising contacting the used silicone solvent with adsorbent to remove the odor, and separating the silicone solvent.



94.2.1

## 六、申請專利範圍

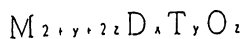
附件 4A： 第 89123587 號專利申請案

修正  
年 月 日  
補充

中文申請專利範圍替換本

民國 94 年 1 月 31 日修正

1. 一種用於移除聚矽氧烷乾洗溶劑中惡臭成份之批次或連續方法，其包含使該聚矽氧烷溶劑與一種吸附劑於大約 10 至大約 100 °C 之溫度下接觸大約 0.1 至大約 6 小時，然後分離該聚矽氧烷溶劑與該吸附劑，其中該吸附劑係選自 4A 分子篩和 13X 分子篩，且於批次法中約 100 份重量之溶劑與約 100 份重量之吸附劑接觸，而於連續法中該聚矽氧烷溶劑與該吸附劑的接觸比為 1 份重量之溶劑對 1 份重量之吸附劑 (1:1) 至 10 份重量之溶劑對 1 份重量之吸附劑 (10:1)，由溶劑移除之惡臭成份為丙酸、丙醛、丁酸或丁醛，且該溶劑係一種線性或分支的揮發性聚矽氧烷，其化學式為：



其中：

M 係  $R^1_3SiO_{1/2}$ ；D 係  $R^2_2SiO_{2/2}$ ；T 係  $R^3SiO_{3/2}$ ；而 Q 則為  $SiO_{4/2}$ 

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

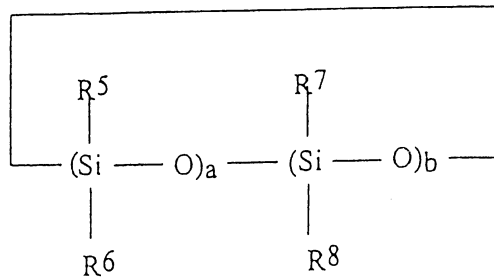
訂

線

## 六、申請專利範圍

$R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  分別為一價烷基，一係芳基與一價芳烷基；並且  $x$ 、 $y$  及  $z$  各為整數，其中  $0 \leq x \leq 10$  而且  $0 \leq y \leq 10$  而且  $0 \leq z \leq 10$ ，或是

一種環狀聚矽氧烷，其化學式為：



其中：

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  分別為一價烷基，一價芳基與一價芳烷基；並且

$a$  及  $b$  各為整數，其中  $0 \leq a \leq 10$ ， $0 \leq b \leq 10$ ，且  $3 \leq (a + b) \leq 10$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該環狀聚矽氧烷本質上由十甲基環五矽氧烷構成。

3. 一種聚矽氧烷溶劑，其係藉由申請專利範圍第 1 項之方法處理。

4. 一種用於申請專利範圍第 1 項之方法中的吸附劑，其中該吸附劑包含選自丙酸、丙醛、丁酸及丁醛之惡臭成份。

5. 一種乾洗方法，其包含：

(1) 藉由下列步驟清洗物件：

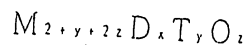
(a) 使該物件與聚矽氧烷溶劑接觸；並且

## 六、申請專利範圍

(b) 移除該聚矽氧烷溶劑；以及

(2) 藉由下列步驟處理該已移除之聚矽氧烷溶劑：

(a) 使該聚矽氧烷溶劑與吸附劑於大約 10 至大約 100°C 之溫度下接觸大約 0.1 至大約 6 小時以移除該惡臭成份，其中該吸附劑係選自 4 A 分子篩和 1 3 X 分子篩，且於批次法中約 1 0 0 份重量之溶劑與約 1 0 0 份重量之吸附劑接觸，而於連續法中該聚矽氧烷溶劑與該吸附劑的接觸比為 1 份重量之溶劑對 1 份重量之吸附劑 (1:1) 至 1 0 份重量之溶劑對 1 份重量吸附劑 (1 0 : 1)，由溶劑移除之惡臭成份為丙酸、丙醛、丁酸或丁醛，且該溶劑係一種線性或分支的揮發性聚矽氧烷，其化學式為：



其中：

M 係  $R^1_3SiO_{1/2}$ ；

D 係  $R^2_2SiO_{2/2}$ ；

T 係  $R^3SiO_{3/2}$ ；

而 Q 則為  $SiO_{4/2}$

$R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  分別為一價烷基，一係芳基與一價芳烷基；並且 x，y 及 z 各為整數，其中  $0 \leq x \leq 10$  而且  $0 \leq y \leq 10$  而且  $0 \leq z \leq 10$ ，或是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

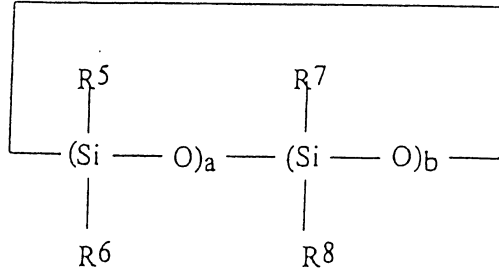
裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

一種環狀聚矽氧烷，其化學式為：



其中：

$\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  分別為一價烷基，一價芳基與一價芳烷基；並且

$a$  及  $b$  各為整數，其中  $0 \leq a \leq 10$ ， $0 \leq b \leq 10$ ，且  $3 \leq (a + b) \leq 10$ ，

(b) 分離該聚矽氧烷溶劑與吸附劑；以及

(3) 回收使用步驟(1)中該處理過的聚矽氧烷溶劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線