

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C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 1998 年 4 月 1 日 09/053,291 ☒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

五、發明說明(4)

發明細說

連續系統較批次反應系統小，較少成本，含有較少的產物，較易清潔，產生較少的廢棄物(如果是使用反應器系統以產生兩種不同的產物來清潔)，以及較少的原料損失在設備的“阻塞”，所以整個的效率較高。從操作的前景上，連續系統亦較“可控制”，在觀念上反應的範圍或程度基本上是由設計的反应器或設備對經過的時間測定。

不論CSTR或塞式流動反應器單獨時，均不能提供為連續製造適當的矽酮共聚物；然而當組合使用時，本發明的反應器系統在驅使反應完全時是驚奇地有效，而沒有形成相分離的現象，且所得的共聚物提供了預料之外的附加利益。

反應物

本發明可用於在氫矽氧烷(或SiH流體)和烯烴系不飽和的化合物(此後參考為烯烴屬化合物)之間的任何氫矽化反應，典型地為催化的氫矽化反應。氫矽氧烷可為有機氫矽氧烷，含有任何選自包括 $R_3SiO_{1/2}$ ， $R_2HSiO_{1/2}$ ， $R_2SiO_{2/2}$ ， $RHSiO_{2/2}$ ， $SiO_{4/2}$ ， $HSiO_{3/2}$ 和 $RSiO_{3/2}$ 組成之氫矽氧烷單元之組合，假若氫矽氧烷含有足夠的含矽氧烷R基單元，使每個矽原子具有平均1.0至3.0個R基，且含有足夠的含H矽氧烷單元，使每個矽原子具有.01至1.0個鍵結矽的氫原子，且每個矽原子含有R基和鍵結到矽的氫原子之總數為1.5至3.0。

此外，其中 $M=(R)_3SiO_{1/2}$ ， $M'=(R)_2HSiO_{1/2}$ ， $D=(R)_2SiO$ ，

五、發明說明 (5)

$D'=(R)HSiO$ ，且 x 和 y 為整數， SiH 流體的較佳結構為 $MD_xD'_yM$ ，其中 x 和 y 的範圍為 $0 \leq x < 160$ ， $1 \leq y < 40$ ，且 $1 \leq x+y < 200$ ，以及 $MD_xD'_yM'$ 或 $M'D_xD'_yM'$ ，其中的 x 和 y 的範圍為 $0 \leq x \leq 160$ ， $0 \leq y \leq 40$ ，且 $x+y \leq 200$ 。在此處或其它地方所附的聚合物，例如 $MD_xD'_yM$ 須了解其表示統計上聚合物的平均組成，除非另有說明。某些較佳的 SiH 流體為 $MD'M$ 和 $M'DM'$ 的三矽氧烷。

每個 R 基為個別獨立可以相同或不同，且每個均代表一個烴基或烷氧基或聚烯氧基。適當的 R 基為 C_1 至 C_{12} 烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、異戊基、正己基、和癸基）；環脂肪基含有 5 至 12 個碳原子（例如環己基和環辛基）；芳烷基（例如苯乙基）；和芳香基（例如苯基選擇性地由高至 6 個碳原子之 1 至 6 個烷基取代，例如甲苯基和二甲苯基）。同時說明 R 基為 C_1 至 C_{12} 烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、和癸氧基，而聚烯氧基為例如 $CH_3O(CH_2CH_2O)_a(CH_2CH(CH_3)O)_b-$ ，其中足標 a 和 b 可由 0 至約 200 變化，且 $a+b > 0$ 。較佳的 R 基為甲基。

SiH 流體典型地含有氫（藉由和水性的強鹼反應以釋出氫氣可測得）為約 5 毫升/克至約 334 毫升/克。此流體的黏度可由低於 1 cstk（釐史脫克）至大約 300 cstk（25°C）。這些流體結構的範圍從純單體，例如 1,1,2,2,-四甲基二矽氧烷（ $M'M'$ ）至聚合平衡的流體，所具有之結構為 $MD_{150}D'_{10}M$ 。二甲基氫矽氧基終端封鎖的矽氧烷亦可用來製備直鏈的嵌段共聚物，有時可參考為 $(AB)_n$ 結構。 SiH 流體可不同分子

五、發明說明(6)

量和分子結構流體之混合。氫矽氧烷的結構並沒有限制，不同於操作所用的觀點如黏度，和共聚物產物所需的性質。

反應取代基為烯烴系取代的部份。較佳地烯烴系化合物為聚氧基烯反應物，所對應的分子式 $R^1(OC_aH_{2a})_nOR^2$ ，由其可知聚氧基烯部份可為嵌段或隨機的氧基乙烯、氧基丙烯或氧基丁烯單元之共聚物，且其典型為變化鏈長或組成的分子之混合物。在所述的分子式中，對每個單元 a 為2至4， n 為1至200， R^1 表示烯基(較佳為 α -烯烴基)含有3至10個碳原子且最佳為烯丙基或甲基烯丙基；而 R^2 代表單價基，較佳為氫、含1至5個碳原子的烷基、含2至5個碳原子的醯基、4至6個碳原子的2-環氧烷基、或三烷基矽基。此外，如果需要製備 $(AB)_n$ 型的共聚物時， R^2 可為烯基(較佳為 α -烯烴基)含有2至10個碳原子，且最佳為烯丙基或甲基烯丙基。

所用較佳烯烴系不飽和聚醚反應物之結構，一般地範圍可從記名的分子量204道爾頓之聚烯氧化物單烯丙基醚之全環氧乙烷，到8000道爾頓之40%環氧乙烷、60%環氧丙烷，到1500道爾頓的全環氧丙烷或到1500道爾頓的全環氧丁烷。不論聚醚是否終端封鎖(如實例甲基烯丙基醚)或未終端封鎖(如實例單烯丙基醚)均不重要。如果聚醚未終端封鎖，其較佳為含有適當的緩衝劑，例如美國專利第4,847,398號中所揭示之任何一項，其所揭示者併於此供參考。

五、發明說明(7)

其它在此有用的烯烴系不飽和烯烴化合物為烯烴起始的烷(如實例1-辛烯、1-己烯、乙烯、乙烯基環己烯)、烯烴起始的醇、烯烴取代的環氧化物(如實例烯丙基縮水甘油基醚、或乙烯基環己烷單氧化物)、乙烯基取代的烷基胺、適化的烯烴起始之烷、甲基丙烯酸烯丙酯、乙烯基起始的腈(如實例丙烯腈)或乙炔系不飽和的物質(如實例丁炔二醇)。其它特別的實例包括4-甲基-1-戊烯、苯乙烯、或丁子香酚。

多烯烴系化合物可能用於一個共聚物上。如實例乙烯有時亦與烯丙基聚醚一起使用，以改良其作為聚胺基甲酸酯海棉的界面活性劑之相容性；乙烯基環己烷單氧化物作為與烯丙基聚醚形成紡織軟化用之三聚物之輔助反應物；以及丁子香酚和聚醚用於與氫矽氧烷流體產生柴油之泡沫抑制共聚物。

反應物較佳為純化且乾燥。不需要相容化劑或“溶劑”，但可少量添加而不危及此方法的效果。然而在溶劑清除的系統需要加入，或溶劑可留於共聚物產物中。

如前所指，氫矽化反應是在氫矽化催化劑存在下進行，較佳為含有鈍性金屬。因此在氫矽氧烷和烯烴系不飽和反應物之間的氫矽化反應，藉著使用催化量(或有效量)的含鈍性金屬催化劑是較容易進行的。此催化劑為所熟知的，而包括含鉑、鈀和銻的化合物。在1992年紐約州的Pergamon Press出版，B. Marciniak所著氫矽化反應易解手冊的概要中有評論。一般鉑催化劑較佳，而以氯鉑經氫酸

五、發明說明(8)

和鉑的錯合物1,3-二乙基四甲基二矽氧烷特別為佳。

使用有效量催化劑以足夠起始、維持和完成氫矽化反應。催化劑的量，以反應物和溶劑的混合物之總量計，通常為每百萬份中約1至約100份(ppm)之鈍性金屬。催化劑的濃度以2-20 ppm較佳。

氫矽化反應選擇性地可以在添加劑(或“緩衝劑”)的存在下進行，例如美國專利第4,847,398號中所揭示的羧酸鹽類。在此專利中揭示了“緩衝”鹽類的使用，此鹽類具有避免羰基與SiH部份的脫水縮合反應之效用。此鹽較佳為在加入CSTR前預先溶解於聚醚中。鹽或其他所選的緩衝劑之使用濃度，和預期的效果為特別處理的。

氫矽化反應選擇性地可以在立體阻礙的氫化合物存在下進行，其揭示於美國專利第5,191,103號中，或為磷酸鹽類，揭示於美國專利第5,159,096號中。視製造的方法和反應物的特性而定，在氫矽化反應中可以含有一種或多種的這類添加劑。如實例，少量，但有時適量的羧酸鹽類或磷酸鹽類可能已經存在於烯烴系取代的聚氧基烯中，接著以羰基為終端烯丙基起始的聚氧基烯，與烯丙基、甲基烯丙基、甲基或醯基進行終端封鎖，或進行由鹼性催化劑與磷酸的中和反應。在此例中，使用另外的鹽或其它添加劑以達到所需的效用或許非必要。

一個可能的產物為結構如 $M^*D_xD_y^*M^*$ 之矽酮聚合物，其中

M^* 為 $SiO_{1/2}(CH_3)_2R^*$ 或 $O_{1/2}Si(CH_3)_3$ ；

五、發明說明 (14)

藉由過濾或脫除至別處。共聚物流出塞式流動反應器不需要任何進一步的反應即可適當使用。

如果使用第三個CSTR時，首先將其填滿，然後流出至塞式流動反應器，如上所述。第三個CSTR可助於得到相的相容性，其藉由更長時間強烈地機械攪拌，或者如階段性添加用於第二個CSTR時(如下討論)，則任其進一步反應完全。如果反應混合物的樣品流出第二個CSTR時顯示出相分離的證據-如實例兩個不同的發展；或者如以離心法除去氣泡則使樣品保持霧狀，那麼第三個CSTR的需要會變得明顯。

在反應器系統的較佳具體實例中，再循環圈提供在第一個CSTR流出及回到流入口之間，以及從第二個CSTR(若有使用)的流出口回到第一個CSTR的流入口。此種循環流動可以用於開始時，以降低反應器大小的需要，或是將產物送回到系列中較前的CSTR中。因此，紅外線或其它監視器的感應，不論氫鍵結到第二個CSTR出口的矽酮之剩餘的內含物是否超過承受的程度，且果真如此餾出物可以部份或全部循環回到第一個CSTR中，其可避免任何在塞式流動反應器中發生相分離。由第一個CSTR流出回到流入口的循環圈亦可由IR偵測器監控，但是並不是經常用於此方法中。寧可期用於起始階段以確保充填第二個CSTR前充分進行反應。

在最佳的具體實例中，如果階段性添加時(如下所述)是需要第三個CSTR的。

五、發明說明 (15)

本發明中容易完成將第二個烯烴化合物穩定地導入：可將其加入第二個CSTR中。因為此第二個成份並不存於第一個CSTR中，在第一個CSTR中反應必須僅在氫矽氧烷流體和第一個烯烴化合物之間發生。在進入第二個CSTR時，第二個烯烴化合物可以與任何未反應的第一個烯烴化合物一起和氫矽氧烷流體反應。當然除了一個CSTR外並不需要加入任何的烯烴化合物；其可能以不同的比例投入兩個或更多個CSTRs中。如果為階段性添加時，一般較佳為不添加任何額外的反應物於系列CSTRs中的最後一個。因此在第三個CSTR的結構中，因平衡需要將反應物加入第一個和第二個CSTRs中，但不加入第三個CSTR中；氫矽化反應因而可有效地達到所需的均質程度(如上所述)。

同樣地，變為明顯地為第二個不同的氫矽氧烷流體可以使用類似的階段性方法。事實上，反應物的任何組合可以階段性的方式組合，且比起以批次模式完成者，可以得到更多可再生及穩定的矽酮共聚物產物，除非所需的產物可以分開的批次反應，然後在反應完成後將其組合而得到。

本發明的共聚物可用為界面活性劑、消泡劑、農業輔助劑、紡織處理劑、反應性稀釋劑、塗料添加劑、濕潤劑、疏水劑，尤其為熟於此藝者所清楚。

某些共聚物由上述方法在聚胺酯發泡體的製造上有獨特的表現。根據本發明製造的矽酮共聚物，以某些方法可用為已知的矽酮共聚物界面活性劑來製造聚胺酯發泡體。因此形成含有多元醇成份、聚異氰酸酯、一種或多種催化

五、發明說明 (16)

劑、選用的輔助發泡劑、和矽酮共聚物界面活性劑的可發泡混合物。將此組合物反應製造聚胺酯發泡體。

與批次製造的共聚物比較，連續製造的共聚物可提供有彈性的發泡體，其具較多的開巢成份。由連續方法製造的共聚物比較透氣性的潛力(空氣流過發泡體的容易度)上表現出較大的範圍；以此共聚物製造的發泡體保有柔軟和彈性遍及界面活性劑分子量範圍，即已其它如黏度的考量上較為實用。

因此根據本發明以連續方法製造共聚物，組合氫矽氧烷流體與烯烴化合物的方式表現出意想不到的改變，其與在透氣度上觀察到的變化一致。此發現，即共聚物合成的模式影響透氣度，在本發明的連續方法上提供了非常顯著的優點--特別是與批次的模式對照時--可以有目的地改善而得到任何在共聚物結構上所需的變化。此觀點可由進行本發明的方法，使用在此所參考的具體實例如“階段性地”添加反應物來達到。

連續式的製造共聚物提供明顯的新機會，使共聚物側鏈的分布穩定地變化，且因“量身定做”的性質而加強應用上所需的特性。當使用階段性添加時，有第三個CSTR為佳，在混合物進入塞式流動反應器前得到較大程度的完全反應。除了最後一個以外以此方式添加反應物於所有的CSTRs中亦較佳。

實例

雖然本發明的範圍已設定於附加的申請專利範圍中，但

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

下面特別的實例說明本發明特定的觀點，更特別為指出評估同樣的方法。因此須知實例只限於說明而非用來限制本發明。所有的分率和百分比為重量比，除非特別註明。

下列的試驗步驟用來評估實例中得到的產物。

發泡試驗

除非實例中另有所指，否則聚胺酯發泡體為根據1981年華盛頓特區美國化學協會專題論叢系列中第172 A.C.S.號K. N. Edwards所編之“胺基甲酸酯的化學和應用”第130頁中，和1981年11/12月多孔塑膠期刊(J. Cellular Plastics)第333-334頁中所述之一般步驟製備。以實驗室量的等級將聚胺酯發泡體混合和發泡之基本步驟為：

1. 將配方的成份秤重並製好以備於添加到預測好的順序中進入混合容器。
2. 將配方成份(除了聚異氰酸酯外)徹底混合，任其“除泡”於一規定時間；在混合前可將輔助發泡劑除了水外加入(若使用此助劑時)。
3. 將異氰酸酯加入並將組合物再次混合。將混合好的組合物迅速倒入開口的容器中以發泡，例如開口的免洗塑膠桶，然後讓泡沫上升。
4. 在上升完成後，讓泡沫靜置從混合步驟開始3分鐘，然後在115°C的烘箱中十五分鐘後熟成。泡沫巢狀的均勻度(表1 ST)由泡沫結構判斷，“1”的評等具有小的均勻巢狀結構而“14”具有大的非均勻不細緻之巢狀結構。重複評估泡沫並平均等級。由泡沫圓球底部起三英吋得到的泡沫，使

五、發明說明 (18)

用NOPCO儀器在水平方向的1/2英吋(1.27公分)厚處切斷而得到胺基甲酸酯發泡體氣泡(表1, AF)。以英呎³/分鐘計之氣流通過1/2英吋(1.27公分)厚之切斷的泡沫來測量泡沫的孔性。

雲點

雲點為水溶性的測量，且在此為如實例當矽酮聚醚共聚物開始由1%的共聚物/99%水溶液中沈澱時之溫度。越高的雲點水溶性越增加(當溫度上升時)。

雲點的測量如下：在150毫升燒杯中將1克的樣品溶於99毫升的蒸餾水中。將1英吋(2.54公分)的塑膠包覆之攪拌子加入燒杯中，然後將燒杯置於攪拌器/加熱盤組上。將0至100°C的溫度計懸至於溶液中，且以1/2英吋(1.27公分)的氣泡由燒杯底部升起。溫和地攪拌，將燒杯的內含物以每分鐘1至2°C的速率加熱。在水面下部份的溫度計看不見時，將此溫度記錄下。

黏度

黏度是在25°C下使用校正後的Ostwald黏度計測量的，其得到流下的時間約100秒。重複此測量直到流下的時間讀數在0.1秒內。以方程式 $E \times F = \text{黏度 (cstk)}$ 算出，其中E=流下的時間，以秒計；F=校正參數。

實例

實例1-3為比較實例，其中製備的方法是使用批次的氫矽化反應法。下來的實例4-6說明共聚物以連續的氫矽化反應法，其為利用兩個連續攪拌反應器接著使用塞式流動反

五、發明說明 (19)

應器之系列。實例1(批次式)和實例4(連續式)利用相同的原料以相同的化學計量比率。烯烴系取代的聚醚為未終端的且具有羥基的官能基。此原料用於需要較高水溶性和較高雲點的化妝品配方中。

實例2(批次式)和實例5(連續式)利用相同的原料以相同的化學計量比率。這些實例使用甲基封鎖之烯烴系取代的聚醚類。這些產物用於彈性的聚胺酯發泡體配方中，其為良好均一的巢狀結構且為重要的開巢狀結構(由較高流量的氣流測量)。

實例3(批次式)和實例6(連續式)利用相同的原料以相同的化學計量比率。這些實例教導使用烯烴系取代的聚醚類，其為乙醯氧基終端封鎖的。這些產物亦用於彈性的聚胺酯發泡體配方中，且如所注明的具有所需的良好均一之開巢狀結構。

原料及縮寫表

$M=(CH_3)_3SiO_{1/2}$ ， $D=(CH_3)_2SiO$ ， $D'=CH_3(H)SiO$

40HA1500-OMe=甲基封鎖的隨機聚合烯丙基聚醚與40重量%環氧乙烷(EO)/60重量%環氧丙烷(PO)-1500道爾頓數目平均分子量(mw)

40HA4000-OMe=甲基封鎖的隨機聚合烯丙基聚醚與40重量%環氧乙烷(EO)/60重量%環氧丙烷(PO)-4000道爾頓數目平均分子量(mw)

40HA1500-OAc=乙醯氧基封鎖的隨機聚合烯丙基聚醚與40重量%環氧乙烷(EO)/60重量%環氧丙烷(PO)-1500道爾頓數

五、發明說明 (20)

目平均分子量(mw)

40HA4000-OAc=乙醯氧基封鎖的隨機聚合烯丙基聚醚與40重量%環氧乙烷(EO)/60重量%環氧丙烷(PO)-4000道爾頓數目平均分子量(mw)

實例1(比較的)

將4頸的圓底燒瓶裝入攪拌子，Friedrich冷凝管、溫度控制器和噴管，接著將下列原料裝入：133.3克的烯丙氧基丙二醇(APEG)(385 mw)、66.8克的平衡的甲基氫聚矽氧烷流體，其記名的結構為MD₁₅D'₆M、0.09克(500 ppm)的丙酸鈉。將燒瓶的內含物攪拌且加熱至85°C的反應溫度，並以少量氮氣噴灑。在85°C的溫度時停止加熱和噴灑氮氣，並以0.28毫升3.3%的氯鉑經氫酸溶於乙醇(15 ppm Pt)之溶液催化反應。在30分鐘內反應放熱且燒瓶的溫度升到117°C。此一瓶的批次反應產生清澈無雲霧狀的344釐史脫克(cstk)產品並得到水性的雲點50°C。產物中未偵測到殘留的氫化矽。

實例2(比較的)

將4頸的圓底燒瓶裝入攪拌子，Friedrich冷凝管、溫度控制器和噴管，接著將下列原料裝入：72.7克的40HA1500-OMe、75.3克的40HA4000-OMe、52.0克平衡的甲基氫聚矽氧烷流體，其記名的結構為MD₇₀D'₅M。將燒瓶的內含物攪拌且加熱至85°C的反應溫度，並以少量氮氣噴灑。在85°C的溫度時停止加熱和噴灑氮氣，並以0.29毫升3.3%的氯鉑經氫酸溶於乙醇(15 ppm Pt)之溶液催化反應。在35分鐘

五、發明說明 (21)

內反應放熱且燒瓶的溫度升到94°C。此一瓶的批次反應產生清澈無雲霧狀的1821釐史脫克(cstk)產品並得到水性的雲點37°C。產物中未偵測到殘留的氫化矽。

實例3(比較的)

將4頸的圓底燒瓶裝入攪拌子，Friedrich冷凝管、溫度控制器和噴管，接著將下列原料裝入：73.45克的40HA1500-OAc、76.15克的40HA4000-OAc、50.4克平衡的甲基氫聚矽氧烷流體，其記名的結構為MD₇₀D'₅M。將燒瓶的內含物攪拌且加熱至80°C的反應溫度，並以少量氮氣噴灑。在80°C的溫度時停止加熱和噴灑氮氣，並以0.29毫升3.3%的氯鉑經氫酸溶於乙醇(15 ppm Pt)之溶液催化反應。在15分鐘內反應放熱且燒瓶的溫度升到81°C。此一瓶的批次反應產生清澈無雲霧狀的3328釐史脫克(cstk)產品並得到水性的雲點36°C。產物中未偵測到殘留的氫化矽。

實例4

在穩定狀態下操作，以1333.4克/小時的速率將烯丙氧基聚乙二醇(PAEG，385 mw，含500 ppm懸浮的丙酸鈉，同實例1中的一批原料)經由管路2投入第一個連續式的攪拌反應器5中，其裝置示於圖形中，以及667.5克/小時的平衡甲基氫聚矽氧烷流體，其記名的結構為MD₁₅D'₆M(同實例1中所用的一批原料)在管路1上投入。經由管路2投入的烯丙氧基聚乙二醇的溫度維持在約85°C，且經由管路1的有機氫聚矽氧烷流體維持在約28°C。在第一個CSTR 5中攪拌反應，連續將1%溶於乙醇之氯鉑經氫酸溶液以9.9毫升/小

五、發明說明(22)

時的速率催化，其經由管路3提供在第一個CSTR 5中一個15 ppm鉑的恆量濃度。因為連續的氫矽化反應放熱，所以CSTR 5藉著利用在CSTR 5外夾層的加熱或去熱來維持約85-90°C的恆溫。以其進入的相同速率(2010.8克/小時)將反應混合物經由管路6抽出第一個CSTR 5，並以同樣的速率進入第二個CSTR 7中。在第二個CSTR 7中的溫度，藉著利用在CSTR 7外夾層的加熱或去熱來維持約85-90°C的恆溫。反應混合物以85-90°C的溫度，保持均勻的澄清液體，以2010.8克/小時的速率經由管路8離開第二個攪拌的反應器，並進入塞式流動反應器9。塞式流動反應器9的加熱和冷卻外罩可控制，使反應混合物由管路10流出時得以保持85-90°C的溫度。在三個反應器的組合體積中之平均停留時間為4.0小時。反應產物可選擇性地轉移至薄層蒸發器11中，其中產物在減壓下液化。所得的產物在熱交換器14中冷卻至50°C以下，且可選擇性地過濾(未示出)再經由管路13至儲槽15。共聚物產物因而製得，為一澄清無雲霧狀的液體，其所具之黏度為332釐史脫克(cstk)以及水性雲點為57°C。產物中未偵測到殘留的氫化矽。

實例5

在穩定狀態下操作，以2956.8克/小時的速率將49.1重量%的40HA1500-OMe和50.9重量%的40HA4000-OMe之均勻混合物(同實例2中所用的一批原料)經由管路2投入第一個連續式的攪拌反應器(CSTR 1)，其裝置示於圖形中，以及1040.2克/小時的平衡甲基氫聚矽氧烷流體，其記名的結構

五、發明說明(23)

為MD₇₀D'₅M(同實例2中所用的一批原料)在管路1上投入。經由管路2投入的烯丙氧基聚(氧基乙烯)(氧基聚丙烯)的溫度維持在約85°C,且經由管路1的甲基氫聚矽氧烷流體維持在約28°C。在第一個CSTR 5中攪拌反應,連續將1%溶於乙醇之氯鉑經氫酸溶液以33毫升/小時的速率催化,其經由管路3提供在第一個CSTR 5中一個25 ppm鉑的恆量濃度。因為連續的氫矽化反應放熱,所以CSTR 5藉著利用在CSTR 5外夾層的加熱或去熱來維持約85-90°C的恆溫。以其進入的相同速率(4030克/小時)將反應混合物經由管路6抽出第一個CSTR 5,並以同樣的速率進入第二個CSTR 7中。在第二個CSTR 7中的溫度,藉著利用在CSTR 7外夾層的加熱或去熱來維持約85-90°C的恆溫。反應混合物以85-90°C的溫度,保持均勻的澄清液體,以4030克/小時的速率經由管路8離開第二個攪拌的反應器,並進入塞式流動反應器9。塞式流動反應器9的加熱和冷卻外罩可控制,使反應混合物由管路10流出時得以保持85-90°C的溫度。反應混合物之平均停留時間約為2.0小時。反應產物可選擇性地轉移至薄層蒸發器11中,其中產物在減壓下液化。所得的產物在熱交換器14中冷卻至50°C以下,且可選擇性地過濾(未示出)再經由管路13至儲槽15。共聚物產物因而製得,為一澄清無雲霧狀的液體,其所具之黏度為1867釐史脫克(cstk)以及水性雲點為38°C。產物中未偵測到殘留的氫化矽。

實例6

五、發明說明 (24)

在穩定狀態下操作，以2993.3克/小時的速率將由49.1重量%的40HA1500-OAc和50.9重量%的40HA4000-OAc之均勻混合物(同實例3中所用的一批原料)經由管路2投入第一個連續式的攪拌反應器5中，其裝置示於圖形中，以及1008.5克/小時的平衡甲基氫聚矽氧烷流體，其記名的結構為MD₇₀D'₅M(同實例3中所用的一批原料)在管路1上投入。經由管路2投入的烯丙氧基聚(氧基乙烯)(氧基聚丙烯)的溫度維持在約85°C，且經由管路1的甲基氫聚矽氧烷流體維持在約28°C。在第一個CSTR 5中攪拌反應，連續將1%溶於乙醇之氯鉑經氫酸溶液以33毫升/小時的速率催化，其經由管路3提供在第一個CSTR 5中一個25 ppm鉑的恆量濃度。因為連續的氫矽化反應放熱，所以CSTR 5藉著利用在CSTR 5外夾層的加熱或去熱來維持約85-90°C的恆溫。以其進入的相同速率(4034.8克/小時)將反應混合物經由管路6抽出第一個CSTR 5，並以同樣的速率進入第二個CSTR 7中。在第二個CSTR 7中的溫度，藉著利用在CSTR 7外夾層的加熱或去熱來維持約85-90°C的恆溫。反應混合物以85-90°C的溫度，保持均勻的澄清液體，以4034.8克/小時的速率經由管路8離開第二個攪拌的反應器，並進入塞式流動反應器9。塞式流動反應器9的加熱和冷卻外罩可控制，使反應混合物由管路10流出時得以保持85-90°C的溫度。反應混合物之平均停留時間約為2.0小時。反應產物可選擇性地轉移至薄層蒸發器11中，其中產物在減壓下液化。所得的產物在熱交換器14中冷卻至50°C以下，且可選

五、發明說明 (25)

擇性地過濾(未示出)再經由管路13至儲槽15。共聚物產物因而製得，為一澄清無雲霧狀的液體，其所具之黏度為2822釐史脫克(cstk)以及水性雲點為37°C。產物中未偵測到殘留的氮化矽。

這些數據顯示出藉連續方法得到更具水溶性(由雲點)的共聚物，有利於個人保養用品的應用。由連續方法製得的共聚物比標準批次製得的共聚物亦更可製造更具開巢式的發泡體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1

實例 編號	方法 種類	聚 醚	黏度 cstk	雲點 ℃	應 用	泡沫試驗			
						濃度 pphp	上升 公分	AF 呎 ³ /秒	ST
1	批次	APEG 350	344	50	個人保養	-	-	-	-
4	連續	APEG 350	332	57	個人保養	-	-	-	-
2	批次	40HA1500/4000-OMe	1821	37	聚胺酯 發泡	0.5	36.8	7.9	6
					發泡	0.8	39.0	5.9	6
5	連續	40HA1500/4000-OMe	1867	38	聚胺酯 發泡	0.5	34.8	8.2	7
					發泡	0.8	37.8	8.7	6
3	批次	40HA1500/4000-OAc	3328	36	聚胺酯 發泡	0.5	37.6	7.2	7
					發泡	0.8	40.0	6.7	6
6	連續	40HA1500/4000-OAc	2822	37	聚胺酯 發泡	0.5	34.8	8.8	5
					發泡	0.8	37.8	9.3	5

五、發明說明 (26)

88105200

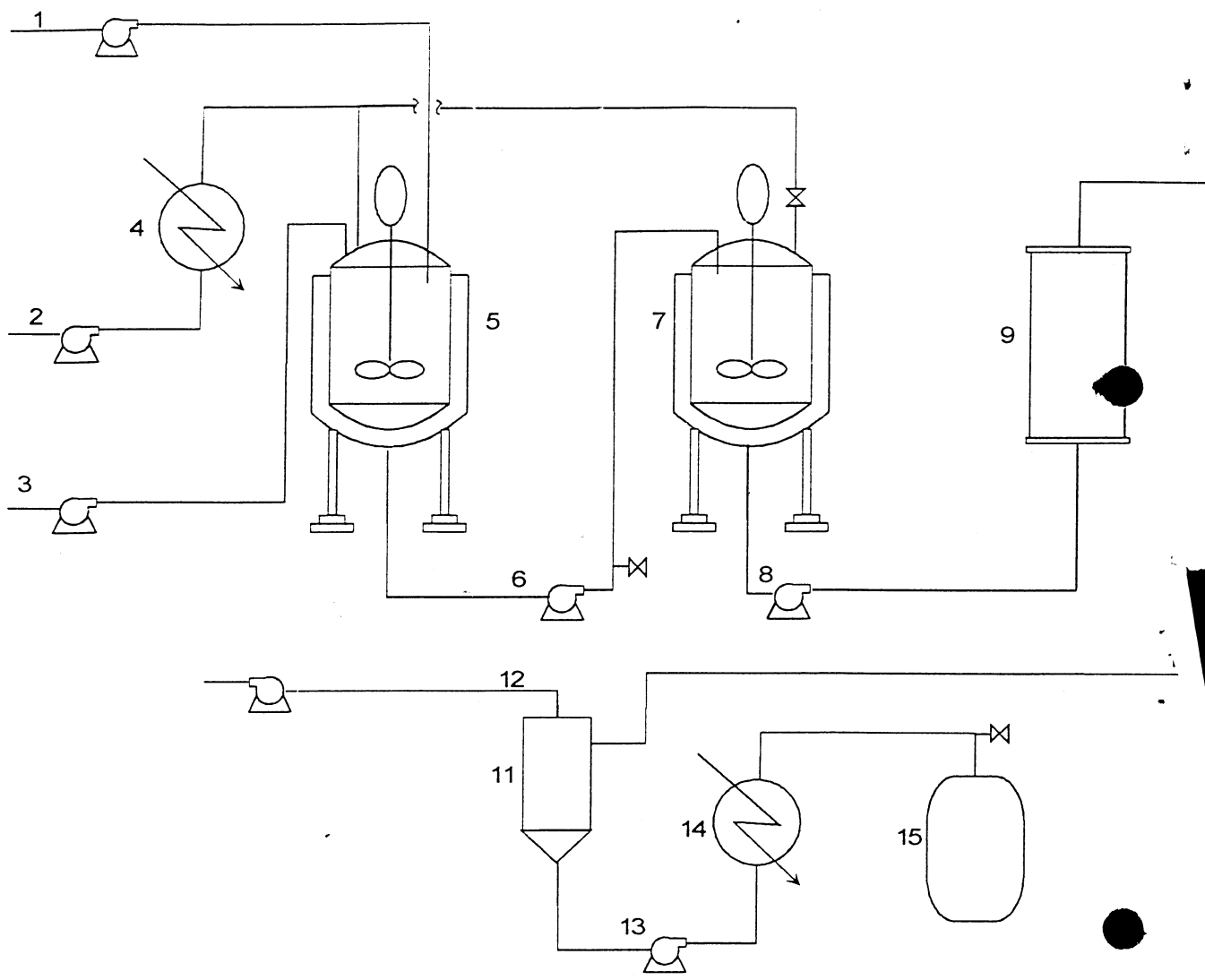
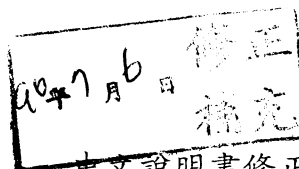


圖 1

公告本



中文說明書修正頁(90年7月)

A4

C4

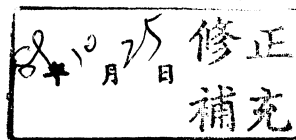
申請日期	88.4.12
案號	88105200
類別	C08G 77/04

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	製造矽氧烷共聚物之連續方法
	英文	CONTINUOUS PROCESS FOR MANUFACTURING SILICONE COPOLYMERS
二、發明 人	姓名	1.保羅 E. 奧斯丁 2.詹姆斯 S. 雷特斯克 3.羅伯特 A. 凱塞 4.威廉 E. 奎尼 5.大衛 D. 法里斯
	國籍	1.-5.均美國
	住、居所	1.美國西維吉尼亞州威廉史東市奇特街90號 2.美國俄亥俄州瑪麗塔市珊卡路140號 3.美國俄亥俄州紐伯特市1路249信箱 4.美國西維吉尼亞州西斯特維拉市南州2路1909號 5.美國俄亥俄州瑪麗塔市5路395號信箱
三、申請人	姓名 (名稱)	美商CK韋可公司
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州克仁維契市亞美利加路1號
	代表 姓名	喬瑟夫·偉特

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係關於一種連續製造矽氧烷共聚物之方法，以及關於由此方法製造之新穎的產物。

發明背景

矽氧烷共聚物在農業的輔助用藥中扮演降低表面張力的試劑，用於聚胺基甲酸酯海綿體為安定劑，塗層應用中為添加劑，以及除泡劑，和乳化劑。需要有效製造矽氧烷共聚物有兩個基本的理由--較低的成本和較少浪費。此外如果此方法或方式所需之設備建立花費較低，則此種方法或方式在本質上會更吸引人。而且對於製備矽酮共聚物的方法仍有一需要，其提供應用上所需的性質，此方法可提供製造者的彈性，由製造方法的選擇決定而產生不同的產物。

化學反應可以用批次的方式進行，以一種連續的方式，或以混合的方式(部份批次或部份連續)。如實例反應物需要製備矽酮共聚物，其可為矽酮流體含有一個或多個氫原子直接鍵結到矽上(此後參考為矽氧烷化氫或SiH流體)；以及烯烴終止的化合物(此後參考為烯烴類化合物)。此兩項成份以適當的量一起混合，且在足夠的攪拌後加入催化劑。激烈的反應連續發生，然後烯烴類被矽氫化而成為化學鍵結於矽酮上。

因為在大部份的例子中氫矽氧烷流體和烯烴屬化合物是不混溶的，經常會使用相容化的試劑以利反應。此試劑通常稱為溶劑，雖然其無需使用足夠的量以同時溶解兩項成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

份。如果氫矽氧烷流體和烯烴屬化合物夠純而僅含少量至微量之其它成份，則“溶劑”的量可以降低，在某些例子中則為零。然而在此情況下，良好攪拌變得更為重要，以使兩(相對)不相容相之間的接觸最大化。

在兩原料間的反應不需要為純批次式。如實例，如果氫矽氧烷流體的反應性非常高，則烯烴屬化合物可以全部投入反應器中，一部份的氫矽氧烷流體投入，反應藉由加入鈍性金屬催化劑溶液而催化，接著在起始反應放熱開始下降後，將剩餘氫矽氧烷流體加入，以此速率保持反應在控制之下。此方法有時稱為半批次，或(不正確地)稱為半連續式。如果氫矽氧烷流體和烯烴屬化合物兩者僅在起始時部份地加入，而所有的成份在反應起始後連續加入，然後繼續加入直到充滿反應器，則此反應稱為(正確地)半連續式。

真正的氫矽氧烷流體和烯烴屬之連續式反應至今並沒有成功地完成。有許多的原因將會詳細舉出。

用於液相系統有兩大類連續式反應器：連續攪拌槽反應器(已知為CSTRs)；以及塞式流動反應器。在CSTRs中其為固有的，並非任何所有的反應物均可完全消耗掉。然而矽酮共聚物含有未反應氫矽氧烷流體並不適合用於製造許多商業化產品。因此CSTRs本身用於製造矽酮共聚物並不好。

上述離開CSTR反應器之流體存在未反應氫矽氧烷之情況，或可藉著使用塞式流動反應器而避免，然而，因未進

(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)

8/10/15

行連續混合，不混溶的氫矽氧烷流體和烯烴屬化合物^{於初}混合之後，會非常快速~~而~~進行相分離，因此使反應進行地越來越慢。事實上沒有繼續攪拌，則反應會迅速停止，而無法進行，即使重新攪拌，其效果相信由於催化劑逐漸、不可逆地去活性而引起。因此，此二標準連續式反應器系統沒有一個可單獨有效地用於製造矽酮共聚物。

發明摘述

表現出改良性質的矽酮共聚物可以連續式製造，藉由使用至少一種CSTR接著再用至少一種塞式流動反應器之系列。已發現矽酮共聚物在此連續式中製造可以具有某些明顯不同於在批次中所製造類似共聚物之物質。

因此教導一種用於製造矽酮共聚物的方法，其具有步驟為，

(a)將氫矽氧烷、能夠與該氫矽氧烷反應之烯烴系經取代的化合物、和用於該反應之催化劑連續飼入至少一個CSTR系列中，然後連續由該系列中最後的CSTR中移出粗製的產物流體，其含有矽酮共聚物和未經反應的氫矽氧烷以及烯烴屬化合物，但該氫矽氧烷和烯烴屬化合物須在該系列的CSTRs中反應至足夠的程度，以^使該粗製的產物流體足夠均勻，而在步驟(b)中不會進行相分離，及

(b)連續將該粗製產物流體飼入至少一個塞式流動反應器中，及由此反應器取出產物。

圖形簡述

圖1為用於製造矽酮共聚物之製造系統的例證。

五、發明說明 (9)

D 同上；

D* 為 $\text{SiO}_{2/2}(\text{CH}_3)\text{R}^*$ ；

R* 為衍生自如上所討論之烯烴化合物，藉由加入 Si-H 鍵穿過烯烴系化合物的烯烴部位，其中每個 R* 可為相同或不同；且

x 和 y 為如上所述。

此外如果產生 $[\text{AB}]_n$ 型共聚物，則其會具有結構 $[-\text{B}-[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n-]_m$ ，其中 B 為取代基 (除了衍生自二烯烴基或類似二官能基的起始物質)，n 為 1 至 500 且 m 為 2 至 500。而且在上述結構的變化中，如實例使用含有 $\text{SiO}_{4/2}$ ， $\text{SiHO}_{3/2}$ ，或 $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{3/2}$ 之環狀矽氧烷或支鏈的矽氧烷基均可以製造。

設備

本發明的進行是使用至少一個，且較佳為兩個 CSTRs 連接的系列。這些可為任何傳統設計對進行所需反應有效者。每一個均連接到反應物的入口，產物流出口，和攪拌器。系列中最後攪拌槽的出口連接到塞式流動反應器的入口，此反應器亦可為任何傳統設計對進行所需反應有效者。塞式流動反應器一詞包括與其功能相當者，其可為一系列 CSTRs，然而以塞式流動反應器較佳。見 Hill 所著之 化工動力入門及反應器設計 中，第 279-299 頁 (1977 年)，將其併於此供參考。

許多 CSTRs 多少視特別反應物的特質和所需通過量的速率而定。對某些例子而言，已發現一個 CSTR 已足夠，如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

實例三矽氧烷流體。對大部份的反應，形成所需的矽酮共聚物是以一種需要兩個CSTRs的速率進行的。在其它的反應中需要三個或甚至四個(以及較少見時更多個)CSTRs。所需CSTRs的數量一般相關於反應物批次反應之“清澈點”，如下所述。在任何例子中，第一個CSTR的出口直接流入第二個CSTR的入口，如果有第三個的話，則第二個CSTR的出口直接流入第三個CSTR的入口等等。

CSTR和塞式流動反應器的設計為技藝中所熟知，而概括為如實例，在1977年紐約州John Wiley & Sons所出版之“化工動力概論和反應器設計”中之第245-304頁。

參考附圖，氫矽氧烷流體流入管路1，烯烴化合物流入管路2且催化劑流入管路3。其較佳為在熱交換器4中預先加熱烯烴化合物。第一個CSTR 5，其有產物退回流體6流入選擇性存在的第二個CSTR 7中。第二個CSTR 8流出的流體流入塞式流動式反應器9，而其又流入10到產物分離器11。輕的產物為退回的12，而重的產物13在熱交換器14中冷卻。最後共聚物產物可在儲槽15中收集。

操作

在穩定狀態下將反應物連續投入系列中至少第一個CSTR中。將催化劑亦連續或間歇地投入。如以下所更完整敘述者，將一個或兩個反應物和/或另外的催化劑亦投入第二和/或連續的CSTRs中。較佳地，烯烴化合物投入製程中之總量，以氫矽氧烷投入之總量計，係超過化學計量，此原因在於，矽酮共聚物產物較佳係不含超過微量的

五、發明說明 (

11

未經反應氫矽氧烷(即如上所述低於0.1毫升/克氫含量),
且較佳為完全不含未經反應的氫矽氧烷。

流出第一個CSTR的流體流入第二個CSTR(若有使用時),其中含有反應產物,或部份反應產物(即分子中仍含有些SiH的成份)、未反應的氫矽氧烷和烯烴、以及些許催化劑,然後在第二個CSTR中繼續反應。如果在CSTR系列中殘留的時間延長時,當反應混合物進入塞式流動反應器時催化劑亦不再有效。發生此情形所需的時間視許多變數而定,例如烯烴化合物的特性和純度,且因而為每個獨立的反應系統之特質。然而,一般而言,較佳係將於任一特定CSTR中反應之試劑,限於不低於50%重量,及不高於90%重量。反應剩餘部份將在塞式流動式反應器中完成。額外選用的催化劑可以在第一個CSTR後加入,即加入第二個中,或加入選用的第三或更後的CSTR中,以完成更高层次的反應。

在較佳的具體實例中,反應在CSTRs中的系列中進行到流體(稱為“粗產物流體”)流出最後的CSTR後為均勻相的程度。當其在塞式流動的反應器中,以流線的流動條件下繼續反應,如果不發生相分離的話,則視此粗產物流體相當均質。已相當驚訝地發現此種程度的均質可以在系列的CSTRs中達到,雖然氫矽氧烷和反應性的烯烴化合物反應物具有不相容的特性,且雖然即使是在兩個或更多個CSTRs系列中的最後一個中,可能殘留未經反應的矽烷化氫和烯烴化合物。而且更驚訝地發現,當粗產物流體離開

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

最後的 CSTR 時即使看起來混濁，其卻仍維持均質性通過塞式流動的反應器，而沒有產生相分離。

粗產物達到均質之點時，所對應之氫矽氧烷變為矽酮共聚物之轉化率通常為約 60-75%，雖然有時更低些。此點有時稱為“清澈點”。

CSTRs 在系列中所需的數量一般係關於在相同反應物下進行批次反應之清澈點，如本發明所用之連續法。如果清澈點產生時低於 50% 反應，則系列中單一個 CSTR 可能足夠。然而一般各式共聚物的製造，系列中至少兩個 CSTRs 要達到如上所需的均勻程度時較佳。在這些例子中，清澈點產生大於 90% 反應時，可能需要第三個 CSTR。如果如下所述分階段添加時，第三個反應器通常不需要。藉由將第一個 CSTR 的流速降低，可以省去第三個反應器；但是因為相分離會在清澈點之前發生，所以較佳為使用第二個 CSTR。

要幫助確保產物流體均通過清澈點，較佳為將反應在 CSTRs 系列中進行時，是在使流體流出到系列中最後的反應槽時仍可見其為均勻狀。如所指，流體中仍含有未反應的物質，因此在最後的 CSTR 中繼續反應，即使其已均質。

因為催化劑去活性反應在反應終了時會快速產生，且因在理想化 CSTR 中，某些未反應成份經常會存在於流出的混合物中，所以較佳為在系統的塞式流動部位中使反應完全。因此粗產物流體不需要在 CSTR 系列中，使反應徹底

五、發明說明 (13)

完全而形成矽酮共聚物。

塞式流動反應器應具有之流速會使其為流線式地流動於其中。反應器的空間時間(τ)，以及反應器的大小，係視催化劑使用的濃度而定。溫度應與最後的CSTR相同或更高些。

因此本發明的具體實例中，聚醚烯烴、或兩者以及氫矽氧烷流體計量後投入第一個CSTR中，將內含物體的溫度升到45°C和135°C之間，且維持在此溫度。當第一個CSTR達半滿至全滿時，停止流入氫矽氧烷流體、聚醚和烯烴化合物，然後將催化劑迅速加入，開始時對整個內含物足量達到所需鈍性金屬或其它活性催化物質的濃度，後來的足量只維持此濃度。在催化劑加入後，在第一個CSTR中觀察到放熱。在溫度達到所設的點後，催化劑、氫矽氧烷流體、和烯烴化合物又開始流入反應器，且在相同或慢一些的時間又開始流出第一個CSTR，流入選擇性第二相同或類似大小的CSTR。第二個CSTR維持在有效的反應溫度，通常是與第一個相同或更高，但較佳係高於第一個CSTR溫度25°C之內。一旦第二個CSTR充滿後，其又以相同的方式選擇性地流過第三個和選擇性接著的CSTR(s)，或較佳為直接到上升的塞式流動反應器，其體積等於或大於先前的CSTR，且維持在相同的溫度範圍，其通常與第二個CSTR相同或較熱些。一旦塞式流動反應器充滿後，選擇性地開始流向傳統的脫除單元以除去微量的揮發物，降低氣味和可燃性，或產物可被收集即進一步加工，如實例若需要時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

90.7.6

四、中文發明摘要(發明之名稱：製造矽氧烷共聚物之連續方法)

本發明係關於一種製造矽氧烷共聚物之連續方法，其為使用一系列至少含有一個攪拌槽之反應器，該系列之最後一個反應器有粗製的產物流出，進入至少含有一個活塞式流動的反應器，其中此粗製產物流出夠均勻，使得此流出之產物在活塞式流動的反應器中經過進一步反應，而不會產生相分層的情形。

英文發明摘要(發明之名稱：CONTINUOUS PROCESS FOR
MANUFACTURING SILICONE COPOLYMERS)

Disclosed is a continuous process for producing silicone copolymers using a series of at least one stirred-tank reactor, the last of which reactor in said series has crude product stream feeding into at least one plug flow reactor, wherein this crude product stream is sufficiently homogeneous such that this stream which undergoes further reaction in the plug flow reactor does not undergo phase separation.

六、申請專利範圍

1. 一種製造矽氧烷共聚物之連續方法，其包括：

(a)連續將氫矽氧烷、一種或多種能與該氫矽氧烷反應之烯烴系化合物、以及用於該反應之催化劑投料於一含有至少一個連續攪拌槽反應器(CSTR)之系列中的第一個，然後連續由該系列中最後的CSTR中取出粗製的產物流體，其含有矽酮共聚物和未反應的氫矽氧烷以及烯烴系化合物；及

(b)連續將該粗製產物流體投料於至少一個塞式流動反應器中，其中產物流體由此連續取出，

其中至少有兩個CSTRs，及其中該氫矽氧烷含有矽氧烷單元選自包括 $R_3SiO_{1/2}$ ， $R_2HSiO_{1/2}$ ， $R_2SiO_{2/2}$ ， $RHSiO_{2/2}$ ， $RSiO_{3/2}$ ， $HSiO_{3/2}$ ，和 $SiO_{4/2}$ 所組成之任意組合，假若氫矽氧烷含有足夠的含矽氧烷R基單元，提供每個矽原子有1.0至3.0個R基，且含有足夠的含H矽氧烷單元，使每個矽原子具有0.01至1.0個鍵結矽的氫原子，以及每個R基個別獨立為相同或不同，且每個均代表 C_1 至 C_{12} 的烷基、含5至12個碳原子的環脂基、或可選擇性以1至6個可含高至6個碳原子的烷基所取代之苯基。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中更包括將一種或多種的氫矽氧烷、烯烴系化合物、和催化劑投料於該系列中的第二個CSTR中。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中將氫矽氧烷投料於該第二個CSTR中，與將氫矽氧烷投料於該第一個CSTR中不同。

六、申請專利範圍

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該烯烴系化合物為烯烴系取代的嵌段或隨機聚合的聚氧基烯，其對應之分子式為 $R^1(OCH_2CH_2)_v(OCH_2CHR^3)_w-OR^2$ ，其中 R^1 代表含3至10個碳原子的烯基；每個 R^3 個別獨立為甲基或乙基； R^2 代表單價的有機基；而足標 v 為0至200的值，且足標 w 為0至200的值，假設 $(v+w)$ 的總和大於0。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中至少一個CSTR由出口到入口為循環流動。