

# 公告本

申請日期	8.10.8
案號	812110
類別	C08G 77/08, C08G 77/06

A4  
C4

499451

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	新環三矽氧烷，新矽氧烷聚合物及其製法
	英文	New Cyclotrisiloxanes, New Siloxane Polymers and Their Preparation
二、發明 創作人	姓名	1. 基里卡利威寶拉瑟爾里 (Jyri Kalevi Paulasaari) 2. 威廉 P. 偉伯 (William P. Weber)
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國加利福尼亞州 90007 落山磯 第三十西街 1146 號 2. 美國加利福尼亞州 90019 落山磯 鄉村俱樂部路 3341 號
三、申請人	姓名 (名稱)	南加州大學 University of Southern California
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國加利福尼亞州 90089 落山磯 大學公園
	代表人 姓名	丹尼斯 F. 道佛堤 (Dennis F. Fougherty)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝  
訂  
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

1999年10月12日 09/416,265

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 )

### 詳細說明

本發明係關於新穎環三矽氧烷，新穎超分支或線性矽氧烷聚合物及其製備法。

### 發明背景

本文中用以舉例說明本發明背景的使用之公告案和其他材料，特別是提供關於應用之附加細節的實例併入本文以供參考。

有機矽樹枝晶及超分支聚合物係眾所周知。樹枝狀聚合物芯子通常係自四烯丙基或乙烯基矽烷予以製備，然後將它經由氫化矽烷基化反應而衍生(1,2)。另一方面，超分支之聚矽矽烷一般係經由氫化矽烷基化反應而自乙烯基三(二甲基矽氧基)矽烷製成。典型，8-10莫耳%起始材料在副反應(3)中環化。參閱圖解1。

超分支或樹枝狀聚矽氧烷有甚少實例，例如聚合物其鏈僅由一 $\text{SiRR}'\text{-O}$ -鍵所組成。可能，最重要文獻是由Uchida等(4)所述之製造具有大約15,000克/莫耳之分子量的極規則第三代樹枝狀聚矽氧烷之多步驟途徑。參閱圖解2。

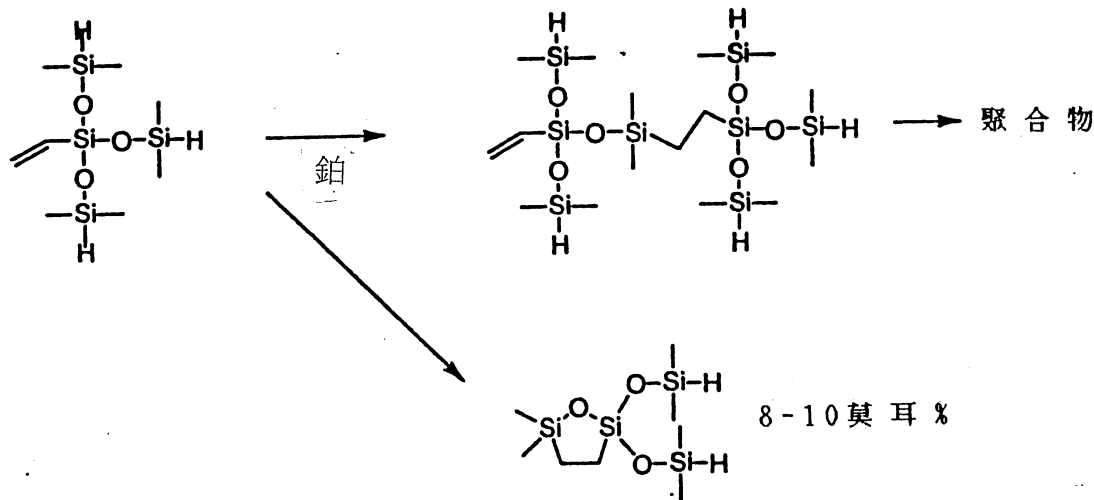
Rebrov(5)使用不同途徑，他使 $\text{MeSiCl}_3$ 與三當量的 $\text{NaOSiMe(OEt)}_2$ 起反應。然後經由與亞硫醯氯起反應，而採乙氧基基團定量轉變為氯。使用 $\text{NaOSiMe(OEt)}_2$ 處理所產生之產物，接著轉化 $\text{Si-OEt}$ 為 $\text{Si-Cl}$ 基團重複產生第四代聚合物具有>75%產量。參閱圖解3。

Morikowa(6)利用容易可分裂之 $\text{Si-Ph}$ 鍵在其合成中，

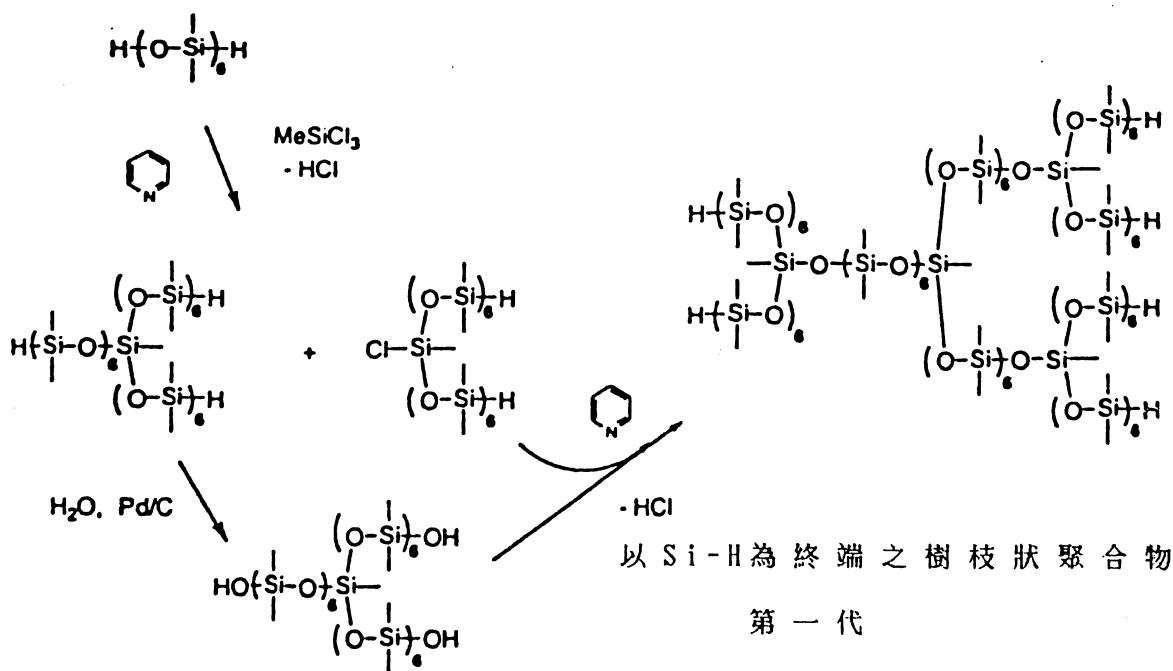
五、發明說明 ( 2 )

芯子為具有三個 Si-苯基基團之化合物而製備，經由 Br<sub>2</sub> 之處理轉變成為 Si-Br。與 HNMe<sub>2</sub> 起反應產生 Si-N 功能度，它順次可與帶有 Si-苯基基團之矽烷醇起反應。重複此循環兩次而產生第三代樹枝狀聚合物 (32% 產量)，其具有大約 4,800 克 / 莫耳之分子量。參閱圖解 4。

圖解 1



圖解 2



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

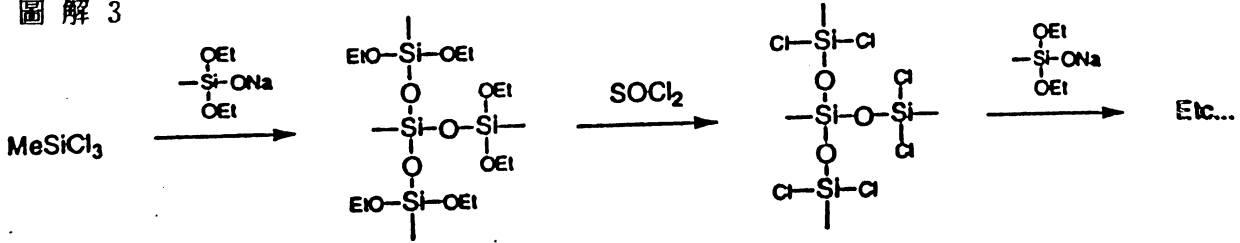
裝

訂

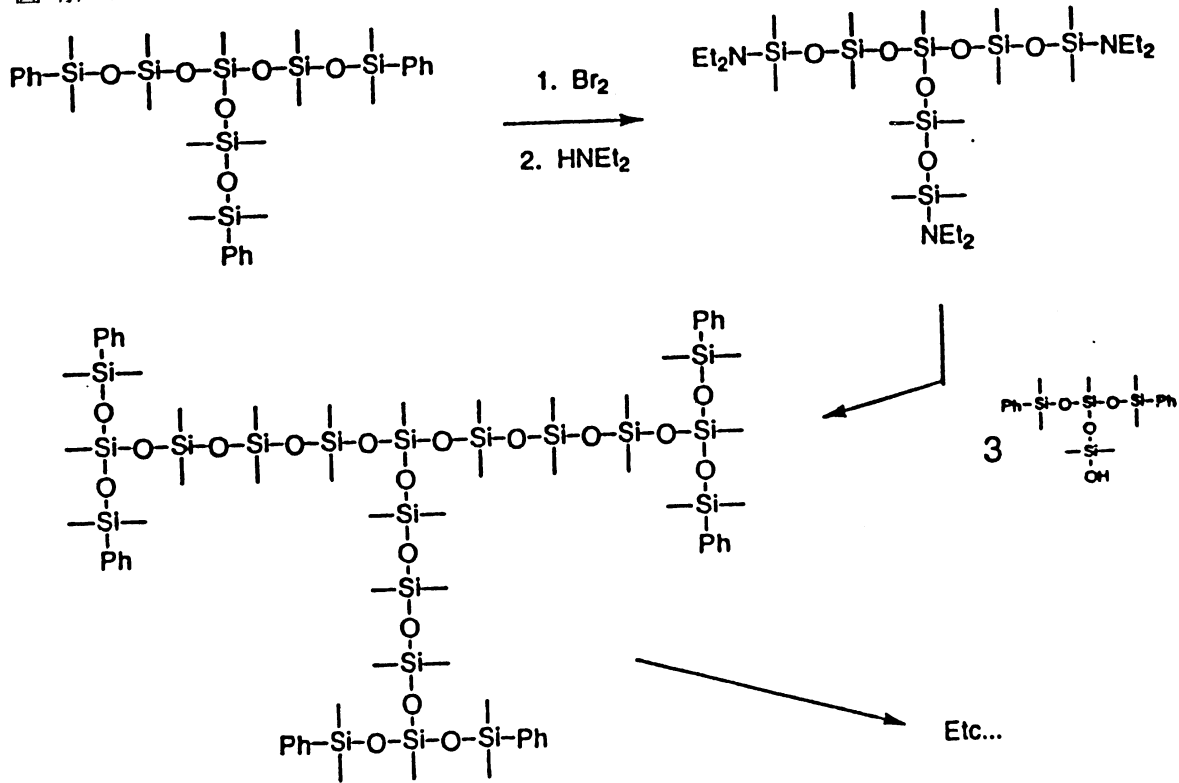
線

五、發明說明( )

圖解 3



圖解 4



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

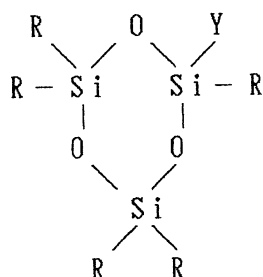
## 五、發明說明(4)

本發明的目的及概述

本發明之目的在提供便利方法，用以經由陰離子聚合具有功能基 Si-OH 之環三矽氧烷而製備超分支之矽氧烷聚合物，及經由陽離子或陰離子聚合具乙烯基為終端之功能基之環三矽氧烷而製備線性矽氧烷聚合物。本發明之另外目的是提供使用於製備前述聚合物之新穎環三矽氧烷。

因此，根據一個觀點，本發明係關於下式(I)之新穎環三矽氧烷：

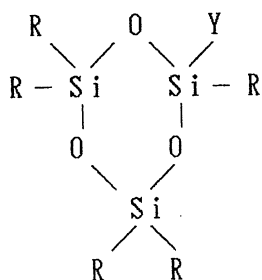
五、發明說明 ( 5 )



(I)

其中 Y 是  $\text{OSi}(\text{R})_2\text{H}$ ,  $\text{OSi}(\text{R})_2\text{OH}$  或  $\text{O}-\text{Si}(\text{R})_2-\text{OSi}(\text{R})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , 而 R 取代基可能相同或不同, 任何 R 取代基係選自下列所構成之族群: 苯基, 具有 1 至 6 個碳原子之未經取代或經取代之烷基, 其中, 視需要之取代基是苯基或一或數個氟原子, 但烷基鏈的  $\alpha$  或  $\beta$  位置不能以氟取代。

根據另外觀點, 本發明係關於用以製備超分支之矽氧烷聚合物之方法, 其中式 (II) 之化合物:



(II)

其中 Y 是  $\text{OH}$  或  $\text{OSi}(\text{R})_2\text{OH}$ , 而 R 取代基可能相同或不同, 任何 R 取代基係選自下列所構成之族群: 苯基, 具有 1 至 6 個碳原子之未經取代或經取代之烷基, 其中, 視需要之取代基是苯基或一或數個氟原子, 但烷基鏈的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

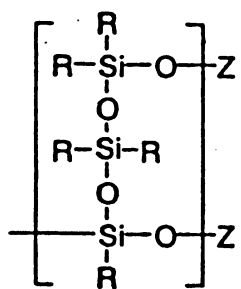
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

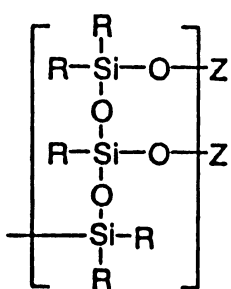
五、發明說明 ( 6 )

α 或 β 位置不能以氟取代，

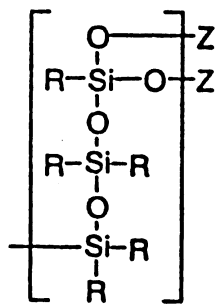
經以整體或在適當溶劑中例如 THF 中之陰離子聚合而產生超分支之聚合物，其具有式 (IIIa1, IIIa2, IIIa3) 或 (IIIb1, IIIb2, IIIb3)：



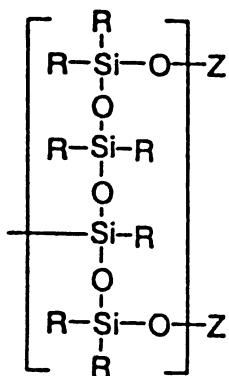
IIIa1



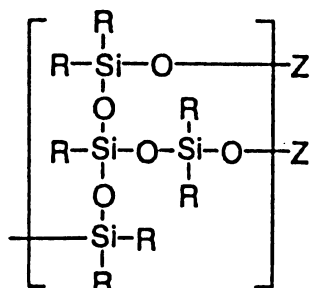
IIIa2



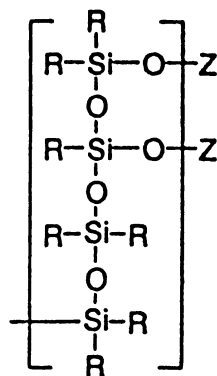
IIIa3



IIIb1



IIIb2



IIIb3

其中各取代基 R 如上文中所界定，且 IIIa1-a3 中每一個 Z 是基團 IIIa1-a3 之一，而 IIIb1-b3 中每一個 Z 是基團 IIIb1-b3 之一或 Z 是一個封端基團。該封端基團（其可能相同或不同）可為經中和所獲得之氫，或自鹵化矽烷或鹵化矽氧烷（例如氯矽烷或氯矽氧烷）所衍生之一個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

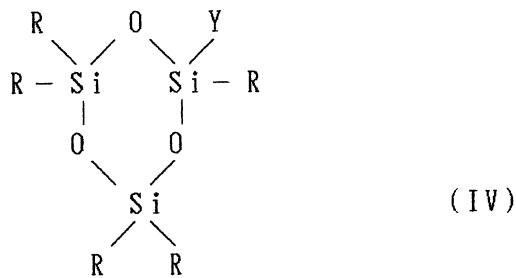


五、發明說明 ( )

7

自由基，其中鹵化矽烷或鹵化矽氧烷可具有功能基團或非功能基團。可述及功能或非功能基團的實例是氫，乙烯基，如上文中所界定之取代基 R，胺基-烷氧基或聚氧化烯。聚合物之封端亦可經由使用不同化合物之混合物而進行。經由適當選擇封端基團，可將聚合物之表面以所需要之方式改質。

根據另外之觀點，本發明係關於用以製備線性矽氧烷聚合物之方法，其中使式 (IV) 之化合物：



其中 Y 是  $\text{O}-\text{Si}(\text{R})_2-\text{OSi}(\text{R})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，而各 R 取代基可相同或不同，任何 R 取代基係選自下列所構成之族群：苯基，具有 1 至 6 個碳原子之未經取代或經取代之烷基，其中，視需要之取代基是苯基或一或數個氟原子，但烷基鏈的  $\alpha$  或  $\beta$  位置不能以氟取代，

經陽離子或陰離子聚合而產生線性聚合物，它具有式 (V)：

(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 )

鹼為磷腈鹼  $P_4 - t-Bu [1-第三-丁基-4,4,4-三個(二甲胺基)-2,2-雙[三個(二甲胺基)-正膦基胺基]-2\lambda^5, 4\lambda^5-鏈狀雙(磷腈)]$ 。

線性矽氧烷聚合物之製備，可經由利用酸如三氟甲烷磺酸所引發之陽離子聚合，或經由利用鹼，如二苯基矽烷醇酸二鋰或四甲基矽氧烷二醇酸二鋰所引發之陰離子聚合而進行。

本發明在實驗段中以下列非限制性實例更為詳細敘述。  
實驗：

### 光譜分析

$^1H$ ,  $^{13}C$  和  $^{29}Si$  NMR 光譜係以 FT 模式操作之 Bruker AMX-500MHz 分光計上獲得。 $^1H$  NMR 光譜於 5% w/v 氫仿-d 溶液中進行。使用丙酮-d<sub>6</sub> 中之 40% w/v 溶液而獲得  $^{29}Si$  和  $^{13}C$  NMR 光譜。 $^{13}C$  NMR 光譜係以寬帶質子去耦合而獲得。使用具有 60 秒延遲之反向開去耦合脈動順序而獲得  $^{29}Si$  NMR 光譜。使用四甲基矽烷 (TMS) 作為  $^1H$ ,  $^{13}C$  和  $^{29}Si$  NMR 等光譜之內部標準。

將 NaCl 片板上之淨膜的 IR 光譜記錄在 Perkin Elmer 光譜 2000 FT-IR 分光計上。聚合物的分子量分佈之 GPC 分析在配有折射率偵檢器之 Waters 系統上實施。使用填充以  $< 5\mu$  二乙烯基苯交聯之串連聚苯乙烯 HR4 與 HR2 的兩個 7.8mm × 300mm Styragel 圓柱分析。洗提溶劑為 0.3 毫升 / 分之流速的甲苯。停留時間對照已知之單分散聚苯乙烯標準而校正。聚合物之 TGA 係在 Shimadzu TGA-50 儀

## 五、發明說明 (10)

器上量計。溫度程式是每分鐘  $4^{\circ}\text{C}$  自  $25$  至  $850^{\circ}\text{C}$ 。

聚合物的  $T_g$  係由 Perkin-Elmer DSC-7 上之 DSC 量計。分析溫度程式於  $-150^{\circ}\text{C}$  時開始。溫度以每分鐘  $10^{\circ}\text{C}$  之速率而增加。光散射 CPS/MALLS 以 Wyatt Dawn-DSP MALLS 偵檢器實施，將它嵌在 GPC 柱與 R410 RI 偵檢器之間。數據使用 Wyatt Astra 系統分析。使用 THF 作為洗提液。

所有反應在氫之大氣下在經火焰乾燥之玻璃器中實施。

### 實例 1

製備 1-二甲基矽氧基-1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷

#### a) 1,1-二氫-1,3,3-三甲基二矽氧烷

將 1,3-二氫化四甲基二矽氧烷 (57 克, 0.42 莫耳) 和甲基三氯矽烷 (96 克, 0.64 莫耳) 置入配置有經 Teflon 蓋覆之磁性攪拌棒和用橡膠隔膜所密封之 200 毫升 rb 燒瓶中，將觸媒溶液 ( $500\ \mu\text{L}$ ) 在室溫 (RT) 下注射入燒瓶中。無反應發生。將乾 HCl 氣體緩慢吹泡入該溶液中。過量壓力經由注射器針除去，此針係經附著至經填充以 Drierite 之乾燥試管上。放熱反應發生。於 10 分鐘內將燒瓶中內含物溫度提升至大約  $35^{\circ}\text{C}$ 。繼續添加氣態 HCl 氣體 2 小時，將反應混合物通過經填充以不銹鋼鞍之 50 厘米真空夾套柱而蒸餾。收集 33.6 克 (42% 產量) 之餾份，沸點  $116^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR } \delta$  : 0.32 (d, 6H,  $J=3\text{Hz}$ ), 0.84 (s, 3H), 4.77 (七重線, 1H,  $J=3\text{Hz}$ );  $^{13}\text{C NMR } \delta$  : -0.17, 5.97;  $^{29}\text{Si NMR } \delta$  : -17.10 (1Si), 0.94 (1Si)。IR  $\nu$  : 2966, 2151, 1414, 1258, 1088, 904, 797  $\text{cm}^{-1}$ 。

## 五、發明說明 ( 11 )

### b) 四甲基二矽氧烷 -1,3-二醇

該化合物經由二甲基二氯矽烷 (5) 的受控制之水解予以製備。

### c) 1-二甲基矽氧基 -1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷

在 RT 下於 1 小時內，將 30 毫升  $\text{Et}_2\text{O}$  中之 1,1-二氯 -1,3,3-三甲基二矽氧烷 (25.0 克, 0.13 莫耳) 及 30 毫升  $\text{Et}_2\text{O}$  中之四甲基二矽氧烷 -1,3-二醇 (22.0 克, 0.13 莫耳) 逐滴加至  $\text{Et}_3\text{N}$  (28.0 克, 0.28 莫耳) 和 170 毫升  $\text{Et}_2\text{O}$  的溶液中。在攪拌 2 小時後，將反應混合物過濾並以水，稀  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液和飽和  $\text{NaHCO}_3$  洗滌，於無水  $\text{MgSO}_4$  上乾燥，過濾並將揮發物經由在減壓下蒸發除去。通過 10 厘米真空夾套柱進行分餾產生一種餾份，26.9 克 (72% 產量)，沸點： $81^\circ\text{C}$  (40 毫米 Hg 柱)。 $^1\text{H NMR } \delta$  : 0.09 (s, 3H), 0.12 (s, 6H), 0.14 (s, 6H), 0.20 (d, 6H,  $J=3\text{Hz}$ ), 4.75 (sept., 1H,  $J=3\text{Hz}$ )。 $^{13}\text{C NMR } \delta$  : -3.11, 0.52, 0.72, 0.82。 $^{29}\text{Si NMR } \delta$  : -56.20 (1Si), -8.50 (2Si), -5.72 (1Si)。  
IR  $\nu$  : 2966, 2907, 2133, 1406, 1260, 1089, 1020, 907, 862, 810, 770, 624  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 實例 2

#### 1-(羥基二甲基矽氧基)-1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷

均相溶液由實例 1 中所獲得之 1-二甲基矽氧基 -1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷 (20.0 克, 70 毫莫耳), 250 毫升之二噁烷和 30 毫升之蒸餾水予以形成。在 RT 下，將鈀觸媒 (10% Pd/C, 0.5 克) 分成三等分添加至溶液中，

## 五、發明說明 ( <sup>12</sup> )

並容許該系統反應 12 小時。當添加少量的另外觸媒時，不再有 H<sub>2</sub> 放出。過濾及經由蒸發而移出揮發物後，分餾產生餾份，19.6 克 (66 毫莫耳，93% 產量)，沸點 52°C (0.1 mm Hg)。<sup>1</sup>H NMR δ : 0.10 (6H), 0.11 (3H), 0.12 (6H), 0.15 (6H), 5.15 (1H)。<sup>13</sup>C NMR δ : -2.81, 0.34, 0.78, 0.85。 <sup>29</sup>Si NMR δ : -57.63 (1Si), -12.45 (1Si), -8.32 (2Si)。IR ν : 3339 (br), 2966, 2907, 1411, 1262, 1092, 1023, 880, 867, 809, 764, 624 cm<sup>-1</sup>。

### 實例 3

1-二甲基矽氧基-1-苯基-3,3,5,5-四甲基環三矽氧烷

製備係根據實例 1 中所述之步驟，由 1-苯基-1,1-二氯-3,3-二甲基二矽氧烷 (22.0 克，88 毫莫耳)，四甲基二矽氧烷-1,3-二醇 (14.56 克，88 毫莫耳) 和 210 毫升，二乙醚中之 Et<sub>3</sub>N (18.6 克，184 毫莫耳) 進行。13.02 克 (產量：43%)，沸點：86°C (1 mm Hg)。<sup>1</sup>H NMR δ : 0.17 (s, 6H), 0.24 (s, 6H), 0.26 (d, 6H, J=2.5 Hz), 4.82 (sept. 1H, J=2.5 Hz), 7.42 (m, 3H), 7.65 (m, 2H)。<sup>13</sup>C NMR δ : 0.80, 0.98, 1.23, 128.42, 130.86, 133.73, 134.30。 <sup>19</sup>F NMR δ : <sup>29</sup>Si NMR δ : -70.00 (1Si), -7.27 (2Si), -3.90 (1Si)。IR ν : 2964, 2133, 1431, 1261, 1133, 1084, 1021, 998, 902, 851, 808, 771, 699, 641 cm<sup>-1</sup>。

### 實例 4

1-(羥基二甲基矽氧基)-1-苯基-3,3,5,5-四甲基環三矽氧烷

## 五、發明說明 ( <sup>13</sup> )

製備係根據實例 2 中所述之步驟，由實例 2 之 1-二甲基矽氧基-1-苯基-3,3,5,5-四甲基環三矽氧烷 (8.34 克, 24 毫莫耳)，蒸餾水 (10 毫升)，經由 0.4 克 10% Pd/C 催化進行，產生 6.18 克 (產量 71%)，沸點：94°C (0.2 mm Hg)。  
<sup>1</sup>H NMR δ : 0.13 (s, 6H), 0.16 (s, 6H), 0.23 (s, 6H), 5.37 (s, 1H), 7.41 (m, 3H), 7.67 (m, 2H)。  
<sup>13</sup>C NMR δ : 0.62, 0.90, 1.10, 128.31, 130.72, 134.38。  
<sup>29</sup>Si NMR δ : -71.73 (1Si), -11.97 (1Si), -7.35 (2Si)。  
 IR ν : 3392, 2964, 1595, 1431, 1262, 1133, 1189, 1020, 998, 879, 852, 808, 745, 717, 699, 641, 593 cm<sup>-1</sup>。

### 實例 5

3'-乙烯基-1,1,3,3'-四甲基二矽氧基-1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷

在 RT 下於 20 分鐘期間，將 10 毫升 Et<sub>2</sub>O 中之乙烯基二甲基氯矽烷 (4.0 克, 33 毫莫耳) 逐滴加至實例 2 中所製備之 1-二甲基經基矽氧基-1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷 (4.85 克, 16 毫莫耳)，60 毫升 Et<sub>2</sub>O 和 Et<sub>3</sub>N (4.0 克, 40 毫莫耳) 的溶液中。5 小時後，將反應過濾。濾液用水，稀釋之 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液與飽和 NaHCO<sub>3</sub> 洗滌而移除氯化三乙銨，於無水之 MgSO<sub>4</sub> 上乾燥並過濾。經由在 50°C (0.15 mm Hg) 下分餾獲得最後產物 4.91 克 (0.13 莫耳，產量：79%)。  
<sup>1</sup>H NMR δ : 0.09 (s, 6H), 0.11 (s, 3H), 0.13 (s, 6H), 0.15 (d, 6H, J=0.5 Hz), 0.17 (s, 6H), 5.76 (dd, 1H, J=21 和 4 Hz), 5.93 (dd, 1H, J=15 和 4 Hz), 6.14 (dd, 1H, J=21 和 15 Hz)。  
<sup>13</sup>C NMR δ : -15-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( <sup>14</sup> )

-2.73, 0.36, 0.77, 0.93, 1.07, 132.08, 139.69。 <sup>29</sup> Si  
NMR  $\delta$  : -58.11 (1Si), -20.30 (1Si), -8.40 (2Si), -3.53  
(1Si)。 IR  $\nu$  : 3052, 2965, 2906, 1596, 1408, 1261, 1068,  
1021, 862, 839, 808, 763, 710, 625  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 實例 6

經由陽離子聚合而製備線性矽氧烷聚合物

將 250  $\mu$  L 之 1,1,2-三氯三氟乙烷中來自實例 5 之 3'-乙  
烯基 -1', 1', 3', 3'-四甲基二矽氧基 -1, 3, 3, 5, 5-五甲基  
環三矽氧烷 (1.0 克, 2.6 毫莫耳) 冷卻至 -78 $^{\circ}$ C, 並將 5  $\mu$  L, 三  
氟甲烷磺酸注入溶液中。當該系統變成太黏滯而不容許  
攪拌時, 添加另外之 1,1,2-三氯三氟乙烷 (3  $\times$  250  $\mu$  L)  
。在 0.5 小時後, 將該反應經由添加 20 毫克, 0.12 毫莫  
耳, 六甲基二矽胺烷而驟冷。將聚合物自 Et<sub>2</sub>O/MeOH 混  
合物中沉澱三次並在真空下乾燥 12 小時以此種方式獲得  
0.48 克 (48% 產量) 之聚合物。M<sub>n</sub> / M<sub>w</sub> = 89,900 / 28,300。  
<sup>1</sup> H NMR  $\delta$  : 0.08-0.18 (m, 27H), 5.75 (dd, 1H, J=20.5 和  
4Hz), 5.92 (dd, 1H, J=15 和 4Hz), 6.13 (dd, 1H, J=20.5 和  
15Hz)。 <sup>13</sup> C NMR  $\delta$  : -2.04, -2.02, -0.39, 1.11, 1.15, 1.18  
, 1.20, 1.23, 1.28, 131.96, 139.57。 <sup>29</sup> Si NMR  $\delta$  : -67.17,  
-67.11, -21.93, -21.92, -21.84, -21.76, -21.75, -21.68  
, -21.04, -3.95, -3.94。 IR  $\nu$  : 3053, 2964, 2906, 1596,  
1408, 1261, 1094, 1030, 956, 839, 799, 756, 707, 518  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 實例 7

經由陰離子聚合而製備線性矽氧烷聚合物



## 五、發明說明 ( 15 )

### a) 引發劑

二苯基矽烷醇酸二鋰經使用 THF 中正丁基鋰處理二苯基矽烷二醇予以製備。使用苯乙烯作為指示劑 (8)。

### b) 陰離子聚合

在 RT 下將引發劑 (22  $\mu$  L, 10  $\mu$  莫耳) 注入 250  $\mu$  L, THF 中來自實例 5 之 3'-乙烯基-1',1',3',3'-四甲基二矽氧基-1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷的溶液 (1.0 克, 2.6 毫莫耳) 中。聚合反應進行 24 小時, 之後使用乙烯基二甲基氯矽烷 (2.10 克, 0.8 毫莫耳) 驟冷。將聚合物使用 Et<sub>2</sub>O/MeOH 沉澱三次, 並在真空中乾燥 10 小時, 產生 0.92 克 (92%) 之產物。M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 29,100/12,400。TGA: 在 425°C 下開始分解, 530°C 下, 留下 90% 之材料, 655°C 下, 失去一半的總重量, 在 850°C 下只留下 45% 殘渣。

### 實例 8

經由使用超鹼之陰離子聚合而製備線性矽氧烷聚合物  
在 RT 下將超鹼 (磷睛鹼 P<sub>4</sub>-t-Bu (正-己烷中, 1M) (2  $\mu$  L, 2  $\mu$  莫耳) 注入 250  $\mu$  L THF 中之 3'-乙烯基-1',1',3',3'-四甲基二矽氧基-1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷 (1.0 克, 2.6 毫莫耳) 的溶液中。在 0.5 小時後, 將反應用二甲基乙烯基氯矽烷 (0.1 克, 0.8 毫莫耳) 驟冷。揮發物經由真空而移除。反應產物是低黏滯之液體, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 8700/2100。

### 實例 9

經由陰離子聚合而製備超分支之聚合物

## 五、發明說明 ( <sup>16</sup> )

將單體 (1-二甲基羥基矽氧基-1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷) (2.0克, 6.7毫莫耳) 和 THF, 1.0毫升冷卻至  $-9^{\circ}\text{C}$ , 並注入鹼 ( $\text{P}_4\text{-t-Bu}$ ) ( $8\mu\text{L}$ ,  $8\mu$  莫耳)。4小時後, 添加1毫升 THF,  $\text{Et}_3\text{N}$  (2毫升, 7.3毫莫耳) 及1毫升, 乙烯基二甲基氯矽烷並繼續攪拌12小時。採聚合物萃取入六甲基二矽氧烷中, 以含水之  $\text{NaCl}$  洗滌並於 THF/MeOH 中沉澱三次。產量: 2.47克 (96%),  $M_w/M_n = 15400/5900$ 。  
 $^1\text{H NMR } \delta$ : 0.05-0.20 (m, 27H), 5.74 (dd, 0.65H,  $J=20.5$  及  $4.5\text{Hz}$ ), 5.76 (dd, 0.35H,  $J=20.5$  及  $4.5\text{Hz}$ ), 5.91 (dd, 0.65H,  $J=14$  及  $4.5\text{Hz}$ ), 5.92 (dd, 0.35H,  $J=14$  及  $4.5\text{Hz}$ ), 6.13 (dd, 0.65H,  $J=20.5$  及  $14.5\text{Hz}$ ), 6.13 (dd, 0.35H,  $J=20.5$  及  $14.5\text{Hz}$ )。  
 $^{13}\text{C NMR } \delta$ : -2.79, -2.11, 0.25, 0.36, 0.75-1.23 (m), 131.84, 131.97, 139.27, 139.49。  
 $^{29}\text{Si NMR } \delta$ : -67.27, 067.20, -67.14, -67.06, -66.20, -66.14, -66.06, -22.05, -21.97, -21.89, -21.82, -21.80, -21.76, -21.74, -21.11, -8.55, -4.00, -3.66, -3.64。  
 IR  $\nu$ : 3053, 2964, 2906, 1596, 1408, 1261, 1093, 1028, 956, 839, 799, 756, 707, 519  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 實例 10

自 1-羥基-1,3,3,5,5-五甲基環三矽氧烷 (以苯基二甲基矽氧基為終端) 製備超分支之聚合物

將 THF (0.3毫升) 和磷腈鹼  $\text{P}_4\text{-t-Bu}$  溶液 ( $10\mu\text{L}$ , 由 Fluka 化學公司供應) 置入配置有以 Teflon 覆蓋之磁性攪拌棒及使用橡膠隔膜所密封之試管中, 冷卻至  $-15^{\circ}\text{C}$  並

## 五、發明說明 ( <sup>17</sup> )

於 30 分鐘期間緩慢添加五甲基-環三矽氧烷-1-醇 (1.70 克, 7.57 毫莫耳)。容許該系統在  $-15^{\circ}\text{C}$  下反應 5 小時, 之後在 RT 下 4 天, 再添加  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.5 毫升, 10.8 毫莫耳), 苯基二甲基矽氧烷 (1.5 毫升, 9.07 毫莫耳) 及 3 毫升之 THF 將聚合物封端, 24 小時後, 將溶液過濾, 拋棄銨鹽。將揮發物在真空下蒸發並將聚合物自  $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$  中沉澱三次。產量: 1.72 克 (63.3%)。  $M_w/M_n = 32,020/11,320$  (GPC),  $M_w/M_n = 62,980/13,240$  (光散射)。  $T_g = -98^{\circ}\text{C}$ ,  $T_m = -56^{\circ}\text{C}$ 。  $^1\text{H NMR } \delta$ : 0.13 (m, 15.8H), 0.37 (m, 5.2H), 7.29 (s, 2.6H), 7.56 (s, 0.9H), 7.59 (s, 0.8H)。  $^{13}\text{C NMR } \delta$ : 2.01 (m), 0.80 (m), 1.20 (m), 127.97, 129.57, 129.60, 133.21, 133.27, 133.29, 139.41, 139.44, 139.64, 139.68。  $^{29}\text{Si NMR } \delta$ : -67.78, -67.34, -67.25, -66.29, -65.86, -65.79, -21.73, -21.58, -21.53, -21.37, -21.34, -20.53, -8.29, -8.15, -2.25, -2.12, -1.76, -1.62。 IR  $\nu$ : 3091, 3072, 3053, 3025, 3012, 2963, 2905, 1592, 1488, 1429, 1412, 1261, 1120, 1090, 1027, 999, 857, 831, 800, 755, 726, 699, 668  $\text{cm}^{-1}$ 。 TGA: 在  $437^{\circ}\text{C}$  下留下 95%。在  $576^{\circ}\text{C}$  下留下 50%。在  $600^{\circ}\text{C}$  下, 25% 殘渣留下。

應了解: 可採本發明的方法併合入各種具體實施例的形式中, 僅其少數揭示於本文中。該領域之專家顯然可見: 有其他具體實施例存在只要不脫離本發明之要旨。因此, 所敘述之具體實施例係舉例說明而不應解釋為限

## 五、發明說明 ( <sup>18</sup> )

制性。

參考文獻資料

1. Rebrov, E. A; Vasilenko, N. G; Muzafarov, A. M. 等 ;  
Polym. Preprints, (1998) 39(1), 479, 481, 581。
2. Kazakova, V; Myakushev, V; Strelkova, T; Muzafarov,  
A; . Preprints, (1998) 39(1), 483。
3. Herzig, C; Deubzèr, B; Polym Preprints, (1998) 39(1)  
, 477。
4. Uchida, H; Kabe, Y; Yoshino, K; Kawamata, A; Tsumuraya,  
T; Masamune, S; 美國化學協會期刊 (1990) 112, 7077。
5. Rebrov, E. A; Muzafarov, A. M; Papkov, V. S; Zhdanov, A.  
A; Dokl. Akad. Nauk. SSSR, (1989). 309(2), 367。
6. Morikawa, A; Kakimoto, M; Imai, Y; 巨分子 (1991) 24(12)  
, 3469。
7. Harris, G. I., 化學協會期刊 (1963), 5978。
8. Battjes, K. Kuo, C-M.; Miller, R. L.; Saam, J. C., 巨分子  
(1995) 28, 790。
9. Masatoshi, A.; Sato, S. 日本專利案 JP 61, 167, 694 [86  
, 167, 694], (1986), CA 106:P 102 803 p, (1987)。

四、中文發明摘要(發明之名稱:新環三矽氧烷,新矽氧烷聚合物及其製法)

本發明係關於經由陰離子聚合具有功能基 Si-OH 之環三矽氧烷,而製備超分支之矽氧烷聚合物,及經由陽離子或陰離子聚合具有以乙烯基為終端功能基之環三矽氧烷,而製備線性矽氧烷聚合物之方法。此外,本發明係關於使用於製備前述聚合物之新穎環三矽氧烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

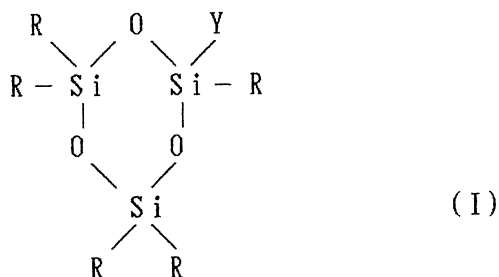
線

英文發明摘要(發明之名稱:New Cyclotrisiloxanes, New Siloxane Polymer and Their Preparation)

This invention relates to methods for the preparation of hyperbranched siloxane polymers by anionic polymerization of a cyclotrisiloxane having the functional group Si-OH, and for the preparation of linear siloxane polymers by cationic or anionic polymerization of a cyclotrisiloxane having a vinylterminated functional group. Furthermore, this invention concerns novel cyclotrisiloxanes useful for the preparation of the aforementioned polymers.

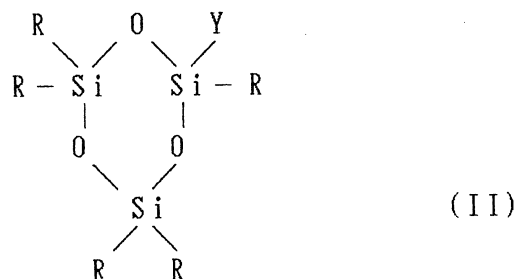
## 六、申請專利範圍

1. 一種具有式 (I) 之環三矽氧烷：



其中 Y 是  $\text{OSi}(\text{R})_2\text{H}$ ,  $\text{OSi}(\text{R})_2\text{OH}$  或  $\text{O}-\text{Si}(\text{R})_2-$   
 $\text{OSi}(\text{R})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , R 取代基為相同或不同, 任何 R  
 取代基係選自下列所構成之族群: 苯基, 具有 1 至 6  
 個碳原子之未經取代或經取代之烷基, 其中, 視需要  
 之取代基是苯基或一或數個氟原子, 但烷基鏈的  $\alpha$  或  
 $\beta$  位置不能以氟取代。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物, 其中式 (I) 中每一  
 個 R 取代基係相同, 且為 1 至 4 個碳原子之烷基。
3. 如申請專利範圍第 2 項之化合物, 其中每一個的 R 取  
 代基是甲基。
4. 一種用於製備超分支之矽氧烷聚合物之方法, 其中式  
 (II) 之化合物:



其中 Y 是  $\text{OH}$  或  $\text{OSi}(\text{R})_2\text{OH}$ , R 取代基為相同或不同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

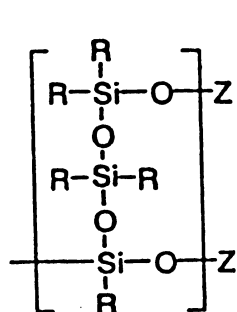
訂

線

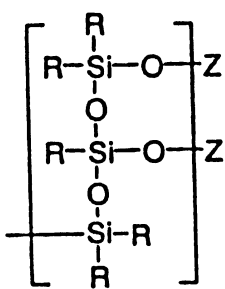
六、申請專利範圍

，任何 R 取代基係選自下列所構成之基團：苯基，具有 1 至 6 個碳原子之未經取代或經取代之烷基，其中視需要之取代基是苯基或一或數個氟原子，但烷基鏈的  $\alpha$  或  $\beta$  位置不能以氟取代，

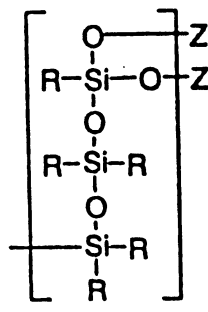
經以整體或在適當溶劑中之陰離子聚合而產生超分支之聚合物，其具有式 (IIIa1, IIIa2, IIIa3) 或 (IIIb1, IIIb2, IIIb3)：



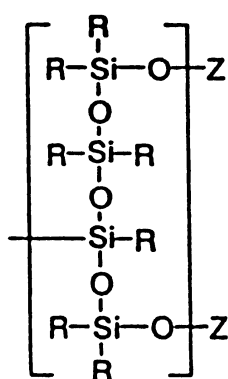
IIIa1



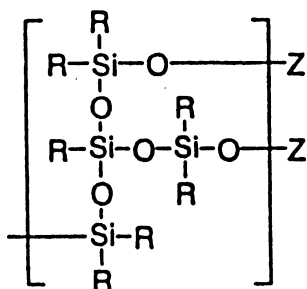
IIIa2



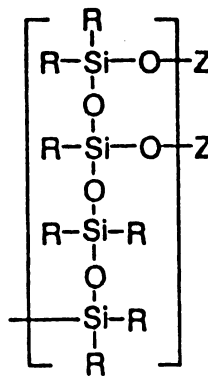
IIIa3



IIIb1



IIIb2



IIIb3

其中各取代基 R 如上文中所界定，且 IIIa1-a3 中每

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

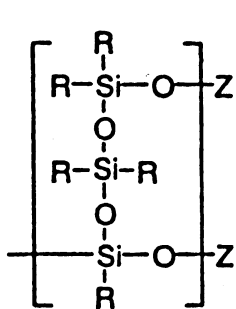
訂

線

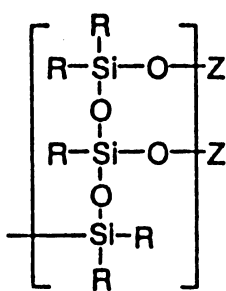
六、申請專利範圍

一個 Z 是基團 IIIa1-a3 之一，而 IIIb1-b3 中每一個 Z 是基團 IIIb1-b3 之一，或 Z 是一個相同或不同封端基團，且它是氫或自鹵化矽烷或鹵化矽氧烷所衍生之一個自由基，其中該鹵化矽烷或鹵化矽氧烷可帶有功能或非功能之基團。

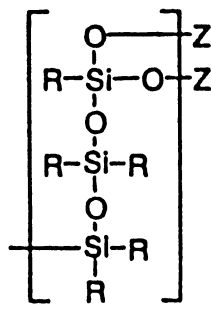
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中使化合物 (II) 經含有鋰之鹼處理。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中含鋰之鹼是烷基鋰如正丁基鋰或三苯基甲基鋰或二異丙基醯胺鋰。
7. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中使化合物 (II) 經一種超鹼處理。
8. 一種具有式 (IIIa1, IIIa2, IIIa3) 或 (IIIb1, IIIb2, IIIb3) 的超分支之矽氧烷所衍生之聚合物：



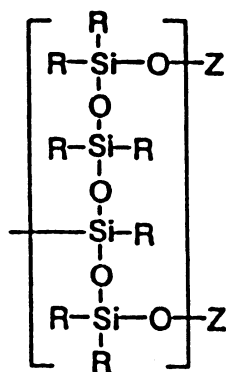
IIIa1



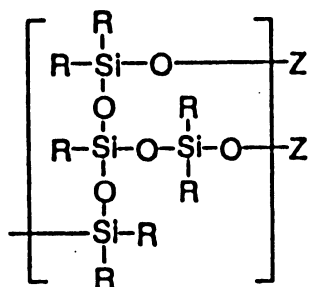
IIIa2



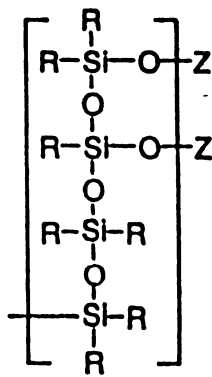
IIIa3



IIIb1



IIIb2



IIIb3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

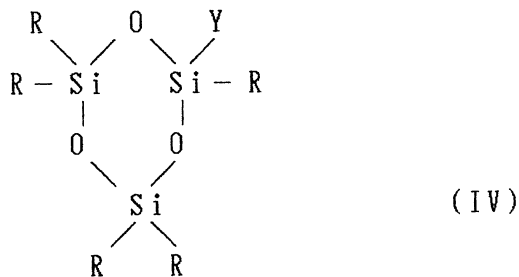
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



六、申請專利範圍

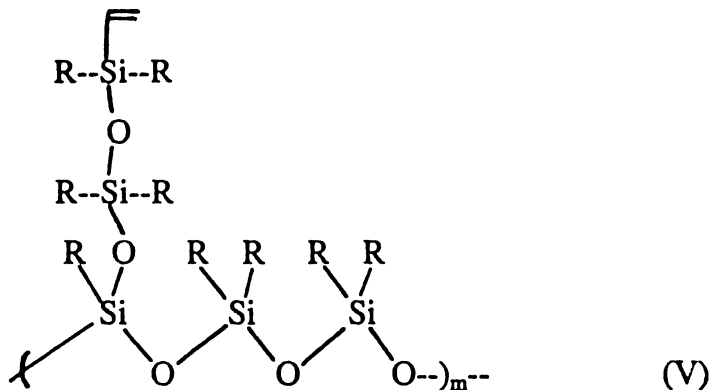
其中各取代基 R 與 Z 均如申請專利範圍第 4 項中所界定。

9. 一種用於製備線性矽氧烷聚合物之方法，其中式 (IV) 之化合物：



其中 Y 是  $\text{O}-\text{Si}(\text{R})_2-\text{OSi}(\text{R})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，R 取代基為相同或不同，任何 R 取代基係選自下列所構成之族群：苯基，具有 1 至 6 個碳原子之未經取代或經取代之烷基，其中，視需要之取代基是苯基或一或數個氟原子，但烷基鏈的  $\alpha$  或  $\beta$  位置不能以氟取代，

經陽離子或陰離子聚合而產生線性聚合物，且具有式 (V)：



其中各取代基 R 係與化合物 (IV) 中者相同，且 m 是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

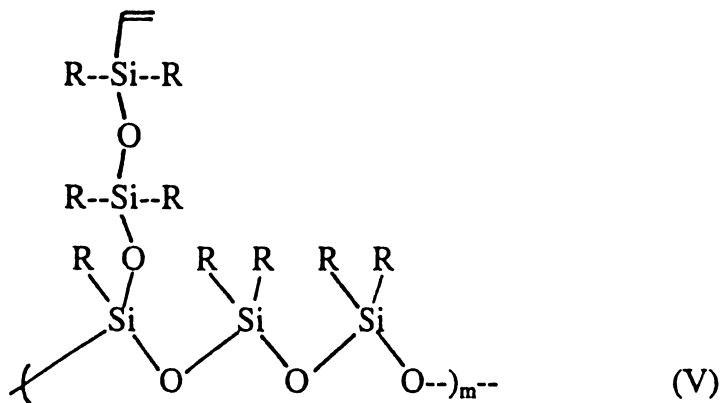
六、申請專利範圍

3 至 9000。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中聚合作用是經由三氟甲烷磺酸所引發之陽離子聚合。

11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中聚合作用是經由二苯基矽烷醇酸二鋰所引發之陰離子聚合。

12. 一種具有式 (V) 之線性矽氧烷聚合物：



其中各取代基 R 係與化合物 (IV) 中者相同，且 m 是 3 至 9000。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線