

公告本

申請日期	85. 10. 24.
案 號	85113081
類 別	C02G 27/04

A4
C4

322499

322499

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	預形成經矽改質之有機聚合物的交聯乳液
	英 文	CROSSLINKED EMULSIONS OF PREFORMED SILICON MODIFIED ORGANIC POLYMERS
二、發明 創作人	姓 名	1. 艾瑞克 裘德 潔佛瑞 2. 亞瑟 詹姆斯 戴斯萊比斯 3. 安德魯 湯瑪斯 法蘭茲 沃夫
	國 籍	1. 2. 均美國 3. 德國
	住、居所	1. 美國密西根州密蘭市西坎貝爾區122號 2. 美國密西根州密蘭市梅菲德巷312號 3. 美國密西根州密蘭市威德伍街1301號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商道康寧公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密蘭市
	代 表 人 姓 名	諾曼·愛德華·雷威斯

裝

訂

線

322499

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期：1995.11.2. 案號：552162 ， ☐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)

本發明係關於交聯預形成經矽改質之有機聚合物之含水分散液，其在乾燥時會產生彈性體。

JP-A 59-6219 揭示一種製造聚醚或聚酯聚合物乳液之方法，該聚合物在末端位置上含有反應性矽基。此反應性矽基為氫化矽、矽烷醇或烷氧矽烷基。此方法包括形成一種乳液，其方式是將一種具有平均分子量在 500 與 15,000 間之經矽改質之聚醚或聚酯聚合物，一種陰離子性、陽離子性、非離子性或兩性界面活性劑，及水，以足夠剪切力混合，並歷經足夠時間，以形成乳液。聚醚或聚酯聚合物對界面活性劑之比例，係為 100 : 1-30。本發明是不同的，因其陳述一種具有經交聯粒子之乳液，然而 JP-A 59-6219 則陳述一種未經交聯之乳液。

本發明係關於交聯經矽改質有機聚合物之含水分散液。此分散液係經由將一種預形成但未經交聯之聚合物分散在水中，並藉助於界面活性劑而形成。然後，藉數種方法之一使已分散之聚合物交聯，該方法係提供交聯聚合物之安定分散液。在使分散液乾燥時，即形成一種有用彈性材料。此預形成之聚合物能夠經由縮合反應進行交聯，並具有黏度大於 5000 厘泊，但低於 500,000 厘泊，以每 100 重量份數預成形聚合物計，其包含若需要時使用之 0.1 至 50 重量份數之交聯劑；及依觸媒與矽熟化系統之本性而定，若需要時使用之 0.0001 至 10 重量份數之觸媒；0.5 至 10 重量份數之界面活性劑或界面活性劑混合物；及 0.5 至 1000 重量份數之水。亦可視需要添加黏著促進劑、顏料、補強或非補強填料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(2)

、可相容聚矽氧或有機樹脂、安定劑、冷凍 / 解凍添加劑、增稠劑、UV 安定劑及抗氧化劑至分散液中。預成形聚合物之黏度，可經由與其他較低分子量聚合物混合而作調整，其可為矽氧烷聚合物、經矽改質之有機聚合物或未經矽原子改質之有機聚合物，或經由與較低分子量增塑劑及 / 或有機溶劑混合而作調整。此分散液係經由下列方式之一，使聚合物相乳化而製成：(a) 將界面活性劑與至少一部份水，在 10°C 至 80°C 溫度範圍下預混合，直到界面活性劑完全被溶解為止，然後在激烈混合下，於 10°C 至 80°C 溫度範圍下，將聚合物相慢慢添加至界面活性劑水溶液中，直到獲得均勻乳液為止；(b) 在 10°C 至 80°C 溫度範圍下，使界面活性劑混入聚合物相中，直到均勻混合物造成為止，然後在激烈攪拌下，於 10°C 至 80°C 溫度範圍下，添加至少一部份水，直到獲得均勻乳液為止；或(c) 在激烈攪拌下，於 10°C 至 80°C 溫度範圍下，將界面活性劑之水溶液添加至聚合物相中，直到獲得均勻乳液為止。

於乳化之前，聚合物相可含有一種或所有其他組合物成份，惟水除外。因此，聚合物相可含有交聯劑、觸媒、填料、顏料及其類似物。重要且應指出的是，所有選用方法均可在所有水並非一次添加之方式下實施。水可以兩個或多個步驟添加。

本發明之較佳選用方法(b)，係僅在最初添加少量水(0.5-20 重量份數，以 100 重量份數聚合物為基準)，因此最初係形成濃稠相，或在固含量高於 90% 下之凝膠相。

五、發明說明(3)

本發明之較佳選用方法(c)，係僅添加少量界面活性劑總量之水溶液(0.5-20重量份數水與0.5至10重量份數界面活性劑，以100重量份數聚合物為基準)，以致最初係形成濃稠相，或在固含量高於90%下之凝膠相。此濃稠相或凝膠相係提供較高剪切作用，對特定混合方法及特定混合時間而言，其會造成較低平均粒子大小。亦可能期望首先僅乳化一定量之聚合物相，例如總量之60-80%，然後在持續混合/剪切下，添加其餘聚合物量至乳液中("聚合物稀釋方法")。於本發明之最佳實務中，係將聚合物相以下述方式乳化，將最低限度100重量份數聚合物、0.5至10重量份數界面活性劑及不超過10重量份數水，在足夠剪切力下混合，並歷經一段足夠時間，以獲得均勻高固體"油在水中型"乳液，形成一個特徵性凝膠相，其具有至少90%聚合物固含量，及具有粒子大小在0.1與5微米之間，較佳係在0.2與2微米之間。若需要時使用之交聯劑，與若需要時使用之觸媒，及選用之其他成份，可直接添加至該高固體凝膠相中，或在以其他水稀釋此凝膠至所要之固含量後添加。或者，可在乳化步驟之前，將交聯劑或觸媒或兩者，以及一種或所有其他選用成份添加至混合物中。為實施本發明，並不需要使聚合物相與界面活性劑/水相之黏度配合。此交聯聚合物分散液可藉由移除水而轉變成彈性體。

本發明係描述此項技藝中之數種重要進展。首先，藉由預形成聚合物之乳化與交聯作用，以製造交聯而經矽改質之有機聚合物之含水分散液之方法，係為新穎的。在較佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(4)

選用方法中，高固體濃稠相或凝膠相之形成，係提供較高剪切作用及較小之平均粒子大小。其次，製造此分散液之方法係經進一步改良，以致其不需要使聚合物相與水/界面活性劑相之黏度互相配合。在本發明之較佳方法中，聚合物相係以少量界面活性劑水溶液乳化，而在乳化後造成高固體濃稠相或凝膠相。於高固體乳液相中，乳液粒子係曝露於較高剪切力下，與此方法在較低固含量下時相較，其允許所要之粒子大小分佈得以在較短時間內達成。最後，本發明係陳述添加一定型式之填料，以改變所形成彈性體之物理特徵。本發明之進一步優點在於，於高固含量(高於75%)下，此組合物並不需要增稠劑或其他流變學改質劑，即可達成優越處理特性，譬如所要之壓出速率及分散液"物體"(於分散液以工具加工期間，所感覺到之濕物料之抵抗性)。本發明之另一項優點，係為此方法之多變性，其允許在高固體油在水中型乳液之製造中，使聚合物、水、界面活性劑及視需要選用之交聯劑與觸媒，混合成為凝膠相中間物，然後立即緊接著或在儲存後進一步處理，添加其他成份及稀釋此分散液至所要之固含量。最後，本發明可以極多種聚合物及矽熟化化學物質實施，其允許製造具有經改良貯架壽命、相容性及低毒性之產物。

本發明為一種包含預形成聚合物之交聯聚合物分散液，其能夠經由縮合或加成反應進行交聯，並具有黏度大於5巴斯卡·秒，但低於500巴斯卡·秒；若需要則使用0.1至50重量份數交聯劑；及若需要則依觸媒與矽熟化系統之本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

良

五、發明說明(5)

性而定，使用0.0001至10重量份數觸媒；0.5至10重量份數界面活性劑或界面活性劑混合物；及0.5至1000重量份數水，以每100重量份數聚合物計。亦可視需要添加黏著促進劑、顏料、補強或非補強填料、可相容聚矽氧或有機樹脂、安定劑、冷凍／解凍添加劑、增稠劑、UV安定劑及／或抗氧化劑，至分散液中。聚合物之黏度可經由與其他較低分子量聚合物混合而經調整，其可為矽氧烷聚合物、經矽改質之有機聚合物或未經矽原子改質之有機聚合物；或經由與較低分子量增塑劑及／或有機溶劑混合而經調整。此分散液係經由下列方式之一，使聚合物相乳化而製成：

(a)將界面活性劑與至少一部份水，在10°C至80°C溫度範圍下預混合，直到界面活性劑完全被溶解為止，然後在激烈混合下，於10°C至80°C溫度範圍下，將聚合物相慢慢添加至界面活性劑水溶液中，直到獲得均勻乳液為止；(b)在10°C至80°C溫度範圍下，使界面活性劑混入聚合物相中，直到均勻混合物造成為止，然後在激烈攪拌下，於10°C至80°C溫度範圍下，添加至少一部份水，直到獲得均勻乳液為止；或(c)在激烈攪拌下，於10°C至80°C溫度範圍下，將界面活性劑之水溶液添加至聚合物相中，直到獲得均勻乳液為止。於乳化之前，聚合物相可含有一種或所有其他組合物成份，惟水除外。因此，聚合物相可含有交聯劑、觸媒、填料、顏料及其類似物。重要且應指出的是，所有選用方法均可在所有水並非一次添加之方式下實施。水可以兩個或多個步驟添加。本發明之較佳選用方法(b)，係僅在最

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(6)

初添加少量水(0.5-20重量份數，以100重量份數聚合物為基準)，因此最初係形成濃稠相，或在固含量高於90%下之凝膠相。本發明之較佳選用方法(c)，係僅添加少量界面活性劑總量之水溶液(0.5-20重量份數水與0.5至10重量份數界面活性劑，以100重量份數聚合物為基準)，以致最初係形成濃稠相，或在固含量高於90%下之凝膠相。此濃稠相或凝膠相係提供較高剪切作用，對特定混合方法及特定混合時間而言，其會造成較低平均粒子大小。亦可能期望首先僅乳化一定量之聚合物相，例如總量之60-80%，然後在持續混合/剪切下，添加其餘聚合物量至乳液中("聚合物稀釋方法")。於本發明之最佳實務中，係將聚合物相以下述方式乳化，將最低限度100重量份數聚合物、0.5至10重量份數界面活性劑及不超過10重量份數水，在足夠剪切力下混合，並歷經一段足夠時間，以獲得高固體"油在水中型"乳液，形成一個特徵性凝膠相，其具有至少90%聚合物固含量，及具有粒子大小在0.1與5微米之間，較佳係在0.2與2微米之間。若需要時使用之交聯劑，與若需要時使用之觸媒，及選用之其他成份，可直接添加至該高固體凝膠相中，或在以其他水稀釋此凝膠至所要之固含量後添加。或者，可在乳化步驟之前，將交聯劑或觸媒或兩者，以及一種或所有其他選用成份添加至混合物中。為實施本發明，並不需要使聚合物相與界面活性劑/水相之黏度配合。此交聯聚合物分散液可藉由移除水而轉變成彈性體。

本發明之聚合物係選自包括經矽改質之有機聚合物，經

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

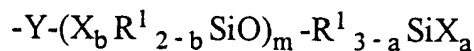
東

五、發明說明(7)

矽改質之有機聚合物之混合物，經矽改質之有機聚合物與規則有機聚合物之摻合物，經矽改質之有機聚合物與矽氧烷聚合物之摻合物，上述聚合物之混合物，及上述聚合物與有機增塑劑或溶劑之混合物。本發明聚合物之特徵為具有黏度大於5000厘泊，但低於500,000厘泊。

此等經矽改質之有機聚合物，其特徵為具有一個有機聚合物鏈，於其上已連接至少一個反應性矽烷基或矽氧烷基。該反應性矽烷基或矽氧烷基可在聚合物鏈之末端及/或懸垂位置上連接。若需要，則反應性矽烷基或矽氧烷基可同時存在於聚合物鏈之末端及懸垂位置上。若想要形成一種具有高強度與伸長率之彈性經熟化產物，則較佳可在聚合物鏈末端具有反應性基團。經矽改質之有機聚合物，含有至少一個反應性矽基。但是，為獲得足夠可熟化性，一般期望此聚合物含有平均至少1.1，更佳為1.5至4個反應性矽基。若包含在一個聚合物分子中之反應性矽基之數目係低於1，則含有經矽改質之有機聚合物之組合物，不會熟化成彈性體。

在聚合物相之有機聚合物上所包含之反應性矽基，並沒有特別限制，但典型實例係為以下式(I)表示之基團：



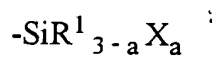
其中R為具有1至20個碳原子之相同或不同之烷基、烯基、芳基或芳烷基，或以 $R^2_3 SiO-$ 表示之三有機矽烷氧基，其中 R^2 個別表示具有1至20個碳原子之單價烴基，X為相同或不同氫、羥基或可縮合或可水解基團，Y為二價基團，

五、發明說明(8)

其係對有機聚合物及對取代基之矽原子形成水解上安定之鍵結；a為0至3之整數，b為0至2之相同或不同整數，a與b係滿足 $(a+b) \geq 1$ 之關係，m為0至19之整數。

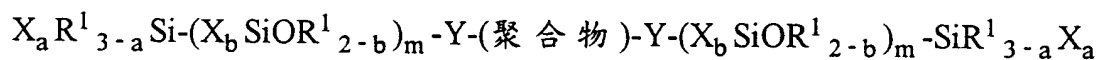
存在於反應性矽基中之矽原子數目，可為1或2或更多個，而在其他矽原子係經由矽氧烷鍵結結合至反應性矽基之情況中，可存在20個矽原子。

由於容易利用性，故以下式(II)表示之反應性矽基係為較佳的：



其中 R^1 、X及a均如同上文定義。

經矽改質之有機聚合物可經由各種方法製備。此等方法之一項實例，係包括使一種含有某些官能基(稱為Y'基團)之有機聚合物，與一種具有能夠與該Y'基團反應之官能基(稱為Y''基團)及反應性矽基之化合物反應，於是在有機聚合物中引進反應性矽基。此種方法之另一項實例是其中官能基Y''係連接至反應性矽基。在Y'與Y''反應時，會形成一種新基團Y，其係使反應性矽基連接至有機聚合物。於末端位置上具有反應性矽基之經矽改質之有機聚合物，可因此以下式(III)表示：



其中 R^1 、X、a、b及m均如上文定義，Y可為經由Y'與Y''反應所形成之任何基團，其限制是Y在室溫下為水解上安定的；且(聚合物)係表示具有基本上彈性體主鏈之有機聚合物或共聚物。連結基團Y係選自包括次烷基、醚、酯、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(9)

碳酸酯、胺基甲酸酯、尿素及硫基胺基甲酸酯基團之種類。Si-Y-之實例，係為Si-R⁴、Si-R⁴-O-、Si-R⁴-C(O)O-、Si-R⁴-O-C(O)-、Si-R⁴-O-C(O)-R⁵-C(O)-O-、Si-R⁴-O-C(O)-O-、Si-R⁴-NH-C(O)-O-、Si-R⁴-O-C(O)-NH-R⁵-NH-C(O)-及Si-R⁴-NH-C(O)-R⁵-NH-C(O)-O-、Si-R⁴-S-C(O)-NH-，其中R⁴表示具有1至8個碳原子之次烷基或經取代之次烷基；具有7至19個碳原子之次芳烷基或經取代之次芳烷基，次烷氧基次烷基，次芳基氧基次烷基及飽和次環烷基；R⁵係選自與R⁴相同之基團，且另外可包括次芳基。(聚合物)表示有機聚合物或共聚物。此種聚合物之實例為聚醚、聚酯、醚-酯嵌段共聚物、聚胺基甲酸酯、聚硫化物、聚硫醚、聚硫酯、聚丁二烯、氫化聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯酸酯-丁二烯共聚物、乙烯-丁二烯共聚物、乙烯基吡啶丁二烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚異戊二烯、苯乙烯-異戊二烯共聚物、聚異丁烯、異丁烯-異戊二烯共聚物、聚氯丁二烯、苯乙烯-氯丁二烯共聚物、丙烯腈-氯丁二烯共聚物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、矽氧烷-醚嵌段共聚物、矽氧烷-烯烴嵌段共聚物、氟烯烴-醚共聚物及/或聚(全氟基醚)。於此等聚合物中，聚醚、聚酯、醚-酯嵌段共聚物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、矽氧烷嵌段共聚物及氟烯烴-醚共聚物係為較佳的。(聚合物)較佳係具有數目平均分子量為1,000至50,000，更佳為5,000至30,000。

X可為氫、羥基或任何可縮合或可水解基團。"可水解基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (10)

團"一詞係意謂任何連接至矽而在室溫下會被水水解之基團。可水解基團X係包括氫，鹵原子譬如F、Cl、Br或I；式-OY基團，當Y為任何烴或鹵化烴時，譬如甲基、乙基、異丙基、十八基、烯丙基、己烯基、環己基、苯基、苄基、 β -苄乙基，則為任何烴醚基團，譬如2-甲氧基乙基、2-乙氧基異丙基、2-丁氧基異丁基、對-甲氧苯基或 $-(CH_2CH_2O)_2CH_3$ ；或任何N,N-胺基，譬如二甲胺基、二乙胺基、乙基甲胺基、二苯胺基或二環己胺基。X亦可為任何胺基，譬如 NH_2 、二甲胺基、二乙胺基、甲基苯基胺基或二環己基胺基；任何胺氧基 $-O-NR_2$ ；具有式 $-ON=CM_2$ 或 $-ON=CM'$ 之任何酮肟基，其中M為任何單價烴或鹵化烴基，譬如上文關於Y所示者，且M'為任何二價烴基，其兩個價鍵係連接至碳，譬如次己基、次戊基或次辛基；具有式 $-N(M)CONM''_2$ 之脲基，其中M為上文所定義之烴基，譬如上文關於Y所示者，且M''為H或任何M基團；具有式 $-OOCMM''$ 之羧基，其中M與M''係如上文定義，或如上文關於Y所示之鹵化烴基，或具有式 $-NMC=O(M'')$ 之羧醯胺基，其中M與M''係如上文定義。X亦可為具有式 $-OSO_2(OM)$ 之硫酸鹽基團或硫酸酯基團，其中M係為上文所定義關於Y所示之烴基或鹵化烴基；氰基；異氰酸酯基團；及具有式 $-OPO(OM)_2$ 之磷酸鹽基團或磷酸酯基團，其中M係定義於上文。

R係個別選自包括脂族、烷基、胺基烷基、多胺基烷基、環氧基烷基、烯基、有機與芳族芳基。最佳係為甲基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

入

五、發明說明 (11)

乙基、辛基、乙烯基、烯丙基及苯基。

本發明之最佳基團，係為羥基或烷氧基。烷氧基之說明例係為甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、異丁氧基、戊氧基、己氧基、2-乙基己氧基等；烷氧基團，譬如甲氧基甲氧基、乙氧基甲氧基及其類似基團；以及烷氧基芳氧基，譬如乙氧基苯氧基及其類似基團。最佳烷氧基為甲氧基或乙氧基。

經矽改質之聚合物典型上係經由下述方法之一製備：

(1) 一種方法，其包括使具有不飽和基團之有機聚合物，與帶有可縮合或可水解基團之氫矽烷或氫矽氧烷化合物，例如 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ ，於作為觸媒之第 VIII 族過渡金屬化合物存在下反應(氫矽烷基化)；

(2) 一種方法，其包括在自由基引發劑存在下，於具有不飽和基團之有機聚合物，與帶有巰基及反應性矽基之化合物間之加成反應，後者例如 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

(3) 一種方法，其包括在自由基引發劑存在下，於帶有巰基之有機聚合物，與帶有不飽和基團及反應性矽基之化合物間之加成反應，後者例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 或 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CO})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ ；

(4) 一種方法，其包括使具有異氰酸酯基團之有機聚合物，與具有活性氫及反應性矽基，例如 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (胺基)、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (脲基) 或 $\text{HS}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (巰基) 之化合物反應；

(5) 一種方法，其包括使具有羥基之有機聚合物，與具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明 (12)

異氰酸酯基團及反應性矽基之化合物反應，後者例如 $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

(6) 一種方法，其包括使具有活性氫(例如羥基或胺基)之有機聚合物，與具有環氧基及反應性矽基之化合物反應，後者例如 $\text{CH}_2(\text{O})\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

(7) 一種方法，其包括使具有環氧基之有機聚合物，與具有活性氫(例如羥基或胺基)及反應性矽基，例如 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (胺基)、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (脲基)或 $\text{HS}(\text{CH}_2\text{O})_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (巰基)之化合物反應；

(8) 一種方法，其包括使具有活性氫(例如羥基)之有機聚合物，與二醯氯或酐反應，然後使所形成之中間物，與具有活性氫(例如胺基、巰基或羥基)及反應性矽基，例如 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (胺基)、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (脲基)或 $\text{HS}(\text{CH}_2\text{O})_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (巰基)之化合物反應；

(9) 一種方法，其包括使具有羧酸酯、羧酸氯化物或羧酸酐基團之有機聚合物，與具有活性氫原子(例如胺基、巰基或羥基)及反應性矽基，例如 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (胺基)、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (脲基)或 $\text{HS}(\text{CH}_2\text{O})_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (巰基)之化合物反應；

(10) 一種方法，其包括使具有羥基之有機聚合物與金屬鈉反應，以使用鈉置換羥基之氫，然後使中間物與氯烷基矽烷反應(Williamson反應)；

(11) 一種方法，其包括使具有羥基之有機聚合物與具有羧烷基及反應性矽基之化合物反應；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

又

五、發明說明 (13)

(12) 一種方法，其包括使(a) 乙烯系不飽和單體，於(b) 具有反應性矽基之乙烯系不飽和單體存在下，進行加成聚合；

(13) 一種方法，其包括使(a) 乙烯系不飽和單體，於(b) 具有反應性矽基之乙烯系不飽和單體、(c) 具有反應性矽基之聚合引發劑及(d) 具有反應性矽基之鏈轉移劑存在下，進行加成聚合；與選用方法(8)相反，此選用方法會造成具有末端反應性矽基之有機聚合物；

(14) 一種方法，其包括使(a) 乙烯系不飽和單體，於(b) 具有反應性矽基之乙烯系不飽和單體、(c) 具有兩個獨立乙烯系不飽和鍵結之單體、(d) 具有反應性矽基之聚合引發劑及(e) 具有反應性矽基之鏈轉移劑存在下，進行加成聚合；

具有不飽和基團之有機聚合物與氫矽烷之氫矽烷化反應，係描述於例如 GB-A 1,058,385；US-A 3,408,321, 3,441,534, 3,448,072, 3,471,440, 3,592,795, 5,227,434, 5,298,572；BE-A 0,869,940, 0,873,232, 0,895,327；JP-A 54,006,096, 54,123,196, 55,129,405, 57,158,226, 59,131,625, 61,159,419, 01,022,904, 01,170,604, 03,167,254, 03,203,955, 05,125,175；DE-A 3,011,020；EP-A 0,252,372, 0,496,109 及世界專利編號 9,010,037 中。

於具有不飽和基團之有機聚合物與帶有巰基及反應性矽基之化合物間之加成反應，係描述於例如 JP-A 55,137,129, 63,112,605, 03,195,768 及 04,363,319 中。

於帶有巰基之有機聚合物與帶有烯基及反應性矽基之化合物間之加成反應，係描述於例如 US-A 4,652,610 與 JP-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

A 61,238,848 中。

具有異氰酸酯基之有機聚合物，與具有活性氫及反應性矽基之反應，係描述於例如 US-A 3,627,722, 3,632,557, 4,067,844, 4,222,925, 4,374,237 ; BE-A 0,833,615 ; DE-A 2,551,275, 3,426,987, 3,629,237, 3,907,991, 4,029,505, JP-A 59,024,771 ; EP-A 0,210,444, 0,300,304 ; WO 94/14820，以及"矽烷基化胺基甲酸酯聚合物及其在黏著劑與密封劑中之應用"，由 OSi 特用品公司 (Tarrytown, NY) 之 Ta-Min Feng，於 1994 年春天舉行之短期黏著劑與密封劑會議中發表。

具有活性氫(譬如在羥基、巰基、胺基及 / 或鹽胺基)之有機聚合物，與具有異氰酸酯基及反應性矽基之化合物之反應，係描述於例如 US-A 4,345,053, 4,625,012 ; EP-A 0,354,472 及 WO 93/05089 中。

具有活性氫(例如羥基或胺基)之有機聚合物，與具有環氧基及反應性矽基之化合物之反應，係描述於例如 JP-A 63,083,131, 63,125,566, 63,230,721, 03,168,245 及 EP-A 0,341,322 中。

具有環氧基之有機聚合物與具有活性氫(例如羥基或胺基)及反應性矽基之化合物之反應，係描述於例如 JP-A 62,181,321 與 04,363,315 中。

具有活性氫(例如羥基)之有機聚合物，與二羧酸氯化物或酐之反應，接著是所形成之中間物與具有活性氫(例如胺基、巰基或羥基)及反應性矽基之化合物之反應，係描述於例如 US-A 3,678,010 中。

具有羧酸酯、羧酸氯化物或羧酸酐基團之有機聚合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

與具有活性氫原子(例如胺基、巰基或羥基)及反應性矽基之化合物之反應，係描述於例如 JP-A 04,359,018 中。

使乙烯系不飽和單體，於具有反應性矽基之乙烯系不飽和單體存在下，視需要於鏈轉移劑存在下之加成聚合反應，係描述於例如 GB-A 1,096,898, 1,183,585 ; JP-A 59,078,220, 59,078,221, 59,078,222, 01,165,609 ; EP-A 0,122,457, 0,159,715 及 0,159,716 中。

使用於本發明中之經矽改質之有機聚合物，並不限於藉上述方法所獲得者。藉任何其他方法所獲得之經矽改質之聚合物，亦可採用。

當經矽改質之聚合物每分子具有平均超過兩個可縮合或可水解基團時，其不必有為使交聯聚合物形成之交聯劑存在。於不同聚合物分子上之可縮合或可水解基團，可互相反應以形成所需要之交聯鍵。

本發明之組合物亦可含有式 (IV) 矽氧烷聚合物，與經矽改質之有機聚合物或次烷基官能性有機聚合物混合：

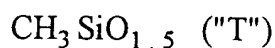
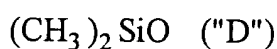
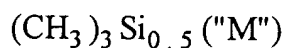


其中 n 為 0, 1, 2 或 3，且 u 為 500 至 5000 之整數，及 X 為氫、羥基或任何可縮合或可水解基團，及 Z¹ 與 Z² 為 Si，或 Z¹ 為 Si-(CH₂)_m-SiR¹₂ 且 Z² 為 SiR¹₂-(CH₂)_m-Si，其中 m 為 1 至 10 之整數，R 係個別選自包括脂族烷基、胺烷基、多胺基烷基、環氧基烷基、烯基有機或芳族芳基，及 R¹ 係個別選自包括 X、脂族烷基、烯基及芳族苯基。最佳 R¹ 基團為甲基、乙基、辛基、三氟丙基、乙烯基及苯基。

五、發明說明 (16)

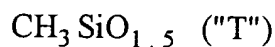
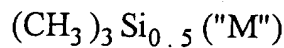
矽氧烷聚合物本身可為不同分子種類之混合物，例如長鏈線性分子與短鏈線性或分枝狀分子。矽氧烷寡聚物、聚合物或樹脂，亦可充作經矽改質之有機聚合物之交聯劑。此種可代替較為習用交聯劑之矽氧烷，係藉由低分子量有機矽化合物說明，譬如聚甲基氫矽氧烷，低分子量共聚物，其中含有甲基氫矽烷氧基與二甲基矽烷氧基， $-(OSi(OEt)_2)-$ ，(乙基聚矽酸酯)， $(OSiMeC_2H_4Si(OMe)_3)_4$ 及 $(OSiMeON=CR'_2)_4$ ，其中 Me 為甲基且 Et 為乙基。

因此，本發明之矽氧烷聚合物，更有利地亦包括式 (I) 矽氧烷聚合物之混合物，舉例如下，但不限於 a,w- 羥基矽烷氧基封端之矽氧烷與 a,w- 雙(三有機矽烷氧基)封端之矽氧烷之混合物，a,w- 羥基矽烷氧基封端之矽氧烷與 a- 羥基, w- 三有機-矽烷氧基封端之矽氧烷之混合物，a,w- 二烷氧基矽烷氧基封端之矽氧烷與 a,w- 三有機矽烷氧基封端之矽氧烷之混合物，a,w- 二烷氧基矽烷氧基封端之矽氧烷與 a,w- 羥基矽烷氧基封端之矽氧烷之混合物，a,w- 羥基矽烷氧基封端之矽氧烷與 a,w- 三有機矽烷氧基封端之聚(二有機)(氫有機)矽氧烷共聚物之混合物。本發明之矽氧烷聚合物，亦可包括如上述式 (I) 之矽氧烷聚合物與液態分枝狀甲基聚矽氧烷聚合物 ("MDT 流體") 之混合物，後者包括下列諸式重複單位之組合：



五、發明說明 (17)

並含有 0.1 至 8% 羥基。此流體可藉其相應氯基-或烷氧基矽烷之共水解作用製備，如在 US-A 3,382,205 ; 3,661,817 ; 3,714,089 ; 4,356,116 ; 4,468,760 ; 5,175,057 ; 及 BE-A 0,877,267 中所述者。所添加 MDT 流體之比例不應超過 50 重量份數，較佳為 1 至 20 重量份數，以每 100 重量份數之式 (I) 聚合物計，以達成所形成聚合物之經改良物理性質與黏著性。此矽氧烷聚合物亦可包括式 (I) 矽氧烷聚合物與液體或固體分枝狀甲基矽氧烷聚合物樹脂之混合物，該樹脂包含下列諸式重複單位之組合：



並含有 0.1 至 8% 羥基，此流體可藉由其相應氯基-或烷氧基矽烷之共水解作用製備，如在 US-A 2,676,182 ; 2,441,320 ; 4,707,531 ; 5,070,175 ; EP 0,529,547 ; 0,535,687 ; DE-A 4,124,588 ; JP-A 05,098,012 ; WO 93/23455 中所述者。可將 MDTQ 流體 / 樹脂以不超過 50 重量份數，較佳為 1 至 10 重量份數之比例添加，以每 100 重量份數之式 (I) 聚合物計，以改良所形成聚合物之物理性質與黏著性。亦可將 MDTQ 流體 / 樹脂與 MDT 流體及式 (I) 聚合物混合。最後，矽氧烷聚合物可包括式 (I) 矽氧烷聚合物與可相容有機溶劑之混合物，以形成有機聚合物 / 溶劑混合物。此等有機溶劑係舉例如下，但不限於有機磷酸酯，譬如磷酸三油基酯、磷酸三辛基酯或磷

五、發明說明 (18)

酸四乙二醇單月桂基醚，如在 US-A 4,147,855 與 DE-A 2,802,170 中所揭示者；烷類，譬如己烷、庚烷；及高碳石蠟，芳族溶劑，譬如甲苯及 / 或苯。此聚合物溶劑混合物亦可與 MDT 流體及 / 或 MDTQ 流體一起添加至式 I 聚合物中。任何上述聚合物混合物或聚合物 / 溶劑混合物，可經由在乳化作用之前混合諸成份，或經由將其個別乳化，然後將乳液混合而製成。

此聚合物亦可為經矽改質之有機聚合物與一種可相容、液態、官能性或非官能性有機聚合物之混合物，後者之實例為，但不限於，聚丙烯酸酯、聚烷基苯、聚烯，譬如聚異丁烯或環氧基官能性聚異丁烯及 / 或聚醚二醇。

此聚合物亦可為經矽改質之有機聚合物及一種可相容有機增塑劑或溶劑之混合物，後者之實例為，但不限於，苯二甲酸二辛酯，有機磷酸酯，譬如磷酸三油基酯、磷酸三辛基酯或磷酸四乙二醇單月桂基醚，如在 US-A 4,147,855 與 DE-A 2,802,170 中所揭示者；烷類，譬如己烷、庚烷；及高碳石蠟，芳族溶劑，譬如甲苯及 / 或苯。

任何上述聚合物混合物或聚合物 / 溶劑混合物，可經由在乳化作用之前混合諸成份，或經由將其個別乳化，然後將乳液混合而製成。

本發明之界面活性劑係選自非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、兩性界面活性劑及其混合物。"界面活性劑"一詞係意欲描述選自此等種類之界面活性劑，或上文所指種類之界面活性劑之混合物。

五、發明說明 (19)

界面活性劑於組合物中之存在量為0.5至10重量份數，較佳為5至10重量份數，以100重量份數之聚合物為基準。以100重量份數聚合物為基準，低於3重量份數量之界面活性劑，亦可用以達成所要之結果。

最佳為此項技藝中已知可用於有機或矽氧烷聚合物乳化作用之非離子性界面活性劑。有用非離子性界面活性劑可舉例如下，但不限於，聚氧次烷基烷基醚、聚氧次烷基花楸聚糖酯、聚氧次烷基酯、聚氧次烷基烷基苯基醚、乙氧基化醯胺及其他。市購可得且可使用於本發明之非離子性界面活性劑，可進一步舉例如下，但不限於，由 Union Carbide 公司 (Danbury CT) 製造之 TERGITOL TMN-6, TERGITOL 15S40, TERGITOL 15S3, TERGITOL 15S5 及 TERGITOL 15S7，由 ICI 化學公司 (Wilmington, DE) 製造之 BRIJ 30 與 BRIJ 35，及由 ROHM & HAAS (Philadelphia, PA) 製造之 TRITON X405，由 STEPAN 公司 (Northfield, IL) 製造之 MAKON 10，及由 AKZO 化學公司 (Chicago, IL) 製造之 ETHOMID O/17。

於此項技藝中已知可用於有機或矽氧烷聚合物乳化作用之陽離子性與陰離子性界面活性劑，亦可作為本發明之界面活性劑使用。適當陽離子性界面活性劑包括但不限於脂族脂肪胺及其衍生物，譬如十二基胺醋酸鹽、十八基胺醋酸鹽，及獸脂脂肪酸胺類之醋酸鹽；具有脂肪鏈之芳族胺類之同系物，譬如十二基苯胺；衍生自脂族二胺之脂肪醯胺，譬如十一基咪唑啉；衍生自雙取代胺類之脂肪醯胺，譬如油基胺基二乙胺；乙二胺之衍生物；四級銨化合物，

五、發明說明 (20)

譬如氯化獸脂三甲基銨、氯化二(十八基)二甲基銨、氯化二(十二基)二甲基銨及氯化二(十六基)二甲基銨；胺基醇之鹽胺衍生物，譬如 β -羥乙基硬脂鹽胺；長鏈脂肪酸之胺鹽；衍生自雙取代二胺之脂肪鹽胺之四級銨鹼，譬如油基苜胺基-乙烯二乙胺鹽酸鹽；苯并咪唑啉之四級銨鹼，譬如甲基十七基苯并咪唑啉氫溴酸鹽；吡錠之鹼性化合物及其衍生物，譬如氯化鯨蠟基吡錠；銦化合物，譬如甲基硫酸十八基銦；甜菜鹼之四級銨化合物，譬如二乙胺基醋酸與十八基氯甲基醚之甜菜鹼化合物；乙二胺之胺基甲酸酯，譬如硬脂酸與二乙三胺之縮合產物；聚乙二胺；及聚丙醇聚乙醇胺。

市購可得且可使用於本發明之陽離子性界面活性劑，包括但不限於 ARQUAD T27W, ARQUAD 16-29, ARQUAD C-33, ARQUAD T50, ETHOQUAD T/13 醋酸鹽，全部均由 AKZO 化學公司 (Chicago, IL) 製造。

適當陰離子性界面活性劑包括但不限於，磺酸及其鹽衍生物。可使用於本發明之陰離子性界面活性劑，可舉例如下，但不限於，鹼金屬磺酸基蓖麻油酸鹽；脂肪酸之磺酸化甘油酯，譬如椰子油酸之磺酸化單甘油酯；磺酸化單價醇酯之鹽，譬如油基羥乙磺酸鈉；胺基磺酸之鹽胺，譬如油基甲基牛磺酸化物之鈉鹽；脂肪酸腈類之磺酸化產物，譬如棕櫚腈磺酸鹽；磺酸化芳族烴，譬如 α -萘單磺酸鈉；萘磺酸與甲醛之縮合產物；八氫萘磺酸鈉；具有8或更多個碳原子烷基之鹼金屬烷基硫酸鹽，醚硫酸鹽，具有1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (21)

或多個烷基且為8或更多個碳原子之烷芳基磺酸鹽。

市購可得且可使用於本發明之陰離子性界面活性劑，包括但不限於 POLYSTEP A4, A7, A11, A15, A15-30K, A16, A16-22, A18, A13, A17, B1, B3, B5, B11, B12, B19, B20, B22, B23, B24, B25, B27, B29, C-OP3S ; ALPHA-STEP ML40, MC48 ; STEPANOL MG ; 全部均由 STEPAN 公司 (Northfield, IL) 製造 ; 由 HOECHST CELANESE (Chatham, NJ) 製造之 HOSTAPUR SAS ; 由 W. R. GRACE 公司 (Lexington, MA) 製造之 HAMPOSYL C30 與 L30 。

適當兩性界面活性劑包括但不限於甘胺酸鹽、甜菜鹼、磺酸基甜菜鹼及烷基胺基丙酸鹽。其可舉例如下，椰子兩性甘胺酸鹽、椰子-兩性羧基-甘胺酸鹽、椰子醯胺丙基甜菜鹼、月桂基甜菜鹼、椰子醯胺丙基羧基-磺酸基甜菜鹼、月桂基磺酸基甜菜鹼及椰子兩性二丙酸鹽。

市購可得且可使用於本發明之兩性界面活性劑，包括但不限於REWOTERIC AM TEG, REWOTERIC AM DLM-35, REWOTERIC AM B14 LS, REWOTERIC AM CAS, REWOTERIC AM LP，由 SHEREX 化學公司 (WITCO 部門) (Dublin, OH) 製造。

除了添加界面活性劑至聚合物或聚合物混合物中以外，此分散液亦包括預定量之水。水在組合物中之存在量為聚合物重量之0.5至1000份，且較佳存在量為聚合物重量之6至200份。

本發明之較佳方法，係首先形成聚合物、界面活性劑及水之混合物，然後使其乳化，其方式是以足夠剪切力混合並歷經一段足夠時間，以形成高固體濃稠相或凝膠相。若

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

需要時，可將交聯劑或觸媒之一，或若需要時，可將兩者，在乳化之前或之後添加至混合物中。其他選用成份，譬如黏著促進劑、顏料、填料、抗氧化劑、UV安定劑，均可在乳化之前或之後添加。若交聯劑、觸媒及 / 或選用成份係在乳化步驟後添加，則可將其在以水稀釋高固體相至所要固含量之前或之後添加。高固體相將具有聚合物固含量為至少 90%，較佳係在 90% 至 96% 之範圍內。此高固體相可含有多達 96-98% 聚合物。

預期在工業製造中，任何型式之混合設備均可用以進行此乳化步驟，譬如批次混合器，行星式混合器，連續摻配器，譬如單一或多螺桿壓出機，動態或靜態混合器，膠體磨機，勻漿器及音波混合器，或此等設備之組合，譬如音波混合器與靜態混合器，批次混合器與動態混合器，或動態與靜態混合器。

於乳化後，可將凝膠相以水稀釋，以達成所要之固含量。一般而言，可添加 5 至 200 重量份數範圍內之量，以達成固含量在 90% 至 30% 之範圍內。添加水係為達成所要產物稠度，或為幫助添加組合物之其他成份，譬如填料及 / 或顏料。

可添加黏著促進劑，作為本發明所述組合物之選用成份。其可在乳化步驟之前或之後添加。若於乳化步驟後添加，則其可在以水稀釋高固體相至所要固含量之前或之後添加。適當黏著促進劑係舉例如下，但不限於具有式 $R_n SiX_{4-n}$ 之矽烷，其中 n 為 0, 1 或 2，且 X 為氫、乙烯基、羥基，或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (23)

與上文所使用者相同定義之可縮合或可水解基團，及R係個別選自包括脂族烷基、胺烷基、多胺基烷基、環氧基烷基、烯基有機或芳族芳基，如上文所定義者。

本發明之交聯劑與觸媒，係依用以使組合物熟化之矽熟化系統之類型而定。此等熟化機制係為熟諳此藝者所習知，且係一般性地討論於下文。當然，意欲涵蓋在內的是，根據本發明之方法，交聯劑或觸媒可個別地在乳化作用之前或之後添加，或在乳化作用之前或之後一起添加。

一種矽熟化系統係涉及縮合反應，例如在矽烷醇(Si-OH)與氫化矽(Si-H)基團之間；在矽烷醇(Si-OH)與可水解或可縮合矽烷基之間，後者譬如Si-OC(O)CH₃、Si-NR₂、Si-ON=CR₂；在氫化矽與可水解或可縮合基團之間；在兩個相同或不同物種之可水解或可縮合基團之間；在可水解或可縮合基團與多羥物種之間，後者譬如多胺、多元醇及其類似物。此熟化系統之一項實例，為帶有矽烷醇基團之有機聚合物，與帶有可水解基團而直接連接至矽原子之交聯用化合物間之反應。此熟化系統之另一項實例，為在帶有可水解或可縮合基團而直接連接至矽原子之有機聚合物，與帶有矽烷醇基團之交聯用化合物間之反應。此熟化系統之另一個實例，為在帶有可水解或可縮合基團而直接連接至矽原子之有機聚合物，與帶有活性氫原子之有機或矽氧烷聚合物間之反應，該活性氫原子譬如在羥基、脲基、巰基或胺基中。此熟化系統之另一項實例，為在兩種聚合物間之反應，兩者可均為有機性，或一種可為有機性，而另一種可為矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(24)

氧烷聚合物，其帶有可水解或可縮合基團而直接連接至矽原子。此熟化系統之其他實例，為帶有矽烷醇基團之有機聚合物與帶有氫化矽基團之交聯用化合物間之反應。下述縮合熟化化學物質，咸認可用於本發明之實施上：

(a) 聚合物帶有直接連接至矽原子之羥基；且交聯用化合物為矽烷，矽氧烷寡聚物或聚合物，矽氧烷樹脂，或經矽改質之有機寡聚物、聚合物或樹脂，帶有直接連接至矽原子之可水解或可縮合基團；

(b) 聚合物帶有直接連接至矽原子之可水解或可縮合基團；且交聯用化合物為矽氧烷寡聚物或聚合物，矽氧烷樹脂，矽石，矽酸鹽，煙基矽酸鹽，或經矽改質之有機寡聚物、聚合物或樹脂，帶有矽烷醇基團；

(c) 聚合物帶有直接連接至矽原子之可水解或可縮合基團；且交聯用化合物為矽烷，矽氧烷寡聚物或聚合物，矽氧烷樹脂，或經矽改質之有機寡聚物、聚合物或樹脂，帶有直接連接至矽原子之可水解或可縮合基團；於聚合物與交聯用化合物上之可水解基團係為相同或不同；且若交聯用化合物為聚合物，則此聚合物與交聯用化合物係為相同或不同之聚合物；

(d) 聚合物帶有直接連接至矽原子之羥基；且交聯用化合物為矽烷，矽氧烷寡聚物或聚合物，矽氧烷樹脂，或經矽改質之有機寡聚物、聚合物或樹脂，帶有氫化矽基團，及視需要帶有直接連接至矽原子之其他可水解或可縮合基團；

五、發明說明 (25)

(e) 聚合物帶有直接連接至矽原子之可水解或可縮合基團；且交聯用化合物為矽烷，矽氧烷寡聚物或聚合物，矽氧烷樹脂，或經矽改質之有機寡聚物、聚合物或樹脂，帶有氫化矽基團，及視需要帶有直接連接至矽原子之其他可水解或可縮合基團；

(f) 聚合物帶有氫化矽基團，及視需要帶有直接連接至矽原子之其他可水解或可縮合基團，且交聯用化合物為矽烷，矽氧烷寡聚物或聚合物，矽氧烷樹脂或經矽改質之有機寡聚物、聚合物或樹脂，帶有可水解或可縮合基團；

(g) 聚合物帶有氫化矽基團，及視需要帶有直接連接至矽原子之其他可水解或可縮合基團；且交聯用化合物為矽氧烷寡聚物或聚合物，矽氧烷樹脂，矽石，矽酸鹽，煙基矽酸鹽，或經矽改質之有機寡聚物、聚合物或樹脂，帶有矽烷醇基團；

(h) 有機聚合物帶有直接連接至矽原子之可水解或可縮合基團，且交聯用化合物為有機單體、寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有活性氫原子，譬如在羥基、胺基、巰基或胺基中；經矽改質之有機單體、寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有直接連接至碳原子或經由 -Si-C- 或 -Si-Y- 鍵結連接之活性氫基團；矽烷或矽氧烷寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有直接連接至矽原子或經由 -C-Si 或 -Y-Si 鍵結連接之活性氫原子。

於上述矽縮合反應方案中之聚合物，係選自包括經矽改質之有機聚合物，經矽改質有機聚合物之混合物，經矽改

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (26)

質之有機聚合物與規則有機聚合物之混合物，經矽改質之有機聚合物與矽氧烷聚合物之混合物，及上述聚合物與有機增塑劑或溶劑之混合物。縮合可熟化經矽改質之聚合物與其他聚合物之混合物，係描述於JP-A 55,115,446 (聚醚 / 矽氧烷)、57,115,456 (聚醚 / 矽氧烷)、57,145,147 (聚醚 / 矽氧烷共聚物 / 矽氧烷)、58,057,457 (聚醚 / 聚硫化物)、61,023,643 (聚醚 / 矽氧烷)、63,061,076 (丙烯酸 / 聚醚)及DE-A 3,009,936 (聚醚 / 矽氧烷)中。

於聚合物與交聯劑上之反應性基團之數目，係決定是否會獲得經熟化彈性體。若在聚合物上之反應性基團與在交聯劑上之反應性基團之總和為至少5，則彈性體網狀組織係藉縮合熟化形成。例如，若聚合物具有兩個羥基矽烷基，且交聯劑具有三個可縮合基團直接連接至矽原子，則獲得彈性體。彈性體亦經由使一種帶有共四個可水解基團而連接至兩個矽原子之聚合物，與另一種帶有兩個矽烷醇基團之聚合物反應而得。但是，經由使帶有兩個矽烷醇基團之聚合物，與帶有兩個可水解基團而直接連接至矽原子之交聯劑反應，未獲得彈性體。

大部份縮合熟化之化學作用，均需要一種觸媒，以達成聚合物與交聯用化合物間之反應。適當矽烷醇縮合觸媒係為此項技藝中所習知。優先採用於縮合反應(a)至(g)中之適當觸媒，其實例為：(有機)金屬化合物，胺基化合物，羧酸，胺基化合物與羧酸或其他酸之鹽，經由過量多胺與多元酸反應所獲得之低分子量聚醯胺樹脂，於環氧基化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

製

五、發明說明(27)

與過量多胺間之反應產物，或上述縮合觸媒之混合物。(有機)金屬化合物之特殊實例為羧酸之鹽，金屬鉛、鋅、鋁、鈦、鎳、鐵、鎘、錫、鋇、鈣或錳之醇鎔與鹵化物，如在 US-A 3,355,406, 3,706,695, 4,100,124, 4,288,356, 4,587,288 及 4,608,412 中所述者。(有機)金屬化合物之其他特殊實例，係為鈦酸酯類與螯合物，譬如鈦酸四丁酯、鈦酸四丙酯、四乙醯基丙酮酸鈦或雙(乙醯醋酸乙酯)二丁氧基鈦；鋁螯合物，譬如四乙醯基丙酮酸鋁；有機鋁化合物，譬如參乙醯基丙酮酸鋁、參乙基乙醯丙酮酸鋁或乙基乙醯丙酮酸二異丙氧基鋁。胺基化合物之特殊實例為丁胺、辛胺、二丁基胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二乙三胺、三乙四胺、三乙二胺、油基胺、環己胺、苄胺、二乙胺基丙胺、苯二甲基二胺、胍、二苯胍、2,4,6-參(二甲胺基甲基)酚、嗎福啉、N-甲基嗎福啉、2-乙基-4-甲基咪唑、1,8-二氮雙環并(5,4,,0)十一烯-7，胺基矽烷，譬如g-胺基丙基三甲氧基矽烷或N-(b-胺基乙基)-g-胺基丙基甲基二-甲氧基矽烷。羧酸之特殊實例為甲酸及/或醋酸。

特佳(有機)金屬觸媒為具有1至18個碳原子之羧酸之(有機)錫化合物，及(有機)錫鹵化物，特別是有機錫辛酸鹽、環己烷甲酸鹽、己酸鹽、月桂酸鹽、醋酸鹽、溴化物及氯化物。此種(有機)錫化合物之特殊實例為辛酸錫(II)、二月桂酸二丁基錫、三醋酸辛基錫、二辛酸二辛基錫、二醋酸二辛基錫、二醋酸二癸基錫、二醋酸二丁基錫、二溴化二丁基錫、二月桂酸二辛基錫及醋酸三辛基錫。較佳化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (28)

物為辛酸錫(II)與二羧酸二有機錫，特別是二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫、二醋酸二丁基錫及二醋酸二辛基錫。此觸媒亦可為錫鹽，特別是二羧酸錫，與烷氧基矽烷或多矽酸乙酯之反應產物，如在 US-A 3,862,919, 4,102,860, 4,137,249, 4,152,343 中所述者。但是，其他錫觸媒亦可使用，譬如選自以下種類之成員，包括錫氧烷、羥基錫氧烷及單烷氧基鹽基錫烷。更特別是二鹽基錫氧烷、鹽基羥基錫氧烷、單甲氧基鹽基錫烷、二鹵基錫氧烷或鹵基羥基錫氧烷，已發現是有效的。若使用矽石作為組合物中之補強填料，則二價錫化合物是最佳縮合觸媒，如在 US-A 4,954,565 中所述者。(有機)錫化合物之二價亞錫形式，不會在羥基矽烷基官能性有機聚合物與矽石間造成如同當使用(有機)錫化合物之四價錫形式作為觸媒時所造成之反應。較佳亞錫觸媒為辛酸亞錫(雙(2-乙基己酸)亞錫)。利用如前述之助觸媒，例如胺基化合物或羧酸類，譬如醋酸，與四價錫化合物，例如二醋酸二丁基錫，允許顯著降低(有機)錫觸媒含量。

當使用該縮合觸媒時，其添加量較佳為 0.01 至 20 重量份數，更佳為 0.1 至 50 重量份數，以每 100 重量份數經矽改質之有機聚合物計。

某些縮合熟化系統之交聯劑或熟化副產物，可充作其他縮合熟化系統之觸媒或助觸媒。此種共催化作用之實例，係為矽氮烷交聯劑與肟基矽烷交聯劑之混合物，或一種帶有胺基與肟基官能基之矽烷交聯劑，如在 US-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (29)

A 3,742,004, 3,758,441 及 4,191,817 中所述者。兩系統均能夠在無其他觸媒存在下，使羥基矽烷氧基官能性有機聚合物交聯。另一個實例為同時帶有胺基與烷氧基官能基之矽烷，譬如在 US-A 4,458,055 中所揭示之 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2$ 之情況。此種共催化作用之另一項實例，係為在烷氧基矽烷與羥基矽烷氧基官能性有機聚合物之間，或在兩種烷氧基矽烷氧基官能性有機聚合物間之縮合反應，藉由乙醯氧基矽烷交聯劑，於一級錫縮合觸媒存在下進行催化，如在 US-A 3,293,204 與 4,515,932 中；以及在"於矽烷醇與烷氧基矽烷之縮合中之雙官能性催化作用"，Hsien-Kun Chu, Robert P. Cross 與 David I. Crossan, 有機金屬化學期刊, 425 (1992), 第 9-17 頁中所述者。因此，合併各種縮合熟化化學物質，可能是有利的。

某些縮合熟化化學物質，並不需要外部觸媒。在此等熟化化學物質中，交聯用化合物及 / 或脫離基本身，會催化此縮合反應。自催化脫離基之實例，為乙醯氧基 $(-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$ 、肟基 $(-\text{O}-\text{N}=\text{CR}_2)$ 、胺氧基 $(-\text{ONR}_2)$ 、胺 $(-\text{NR}_2)$ 。兩個矽烷醇基團間之縮合反應，藉羧酸類、羥基胺類、肟類及胺類之催化作用，已由 Hsien-Kun Chu, Robert P. Cross 與 David I. Crossan 描述於有機金屬化學期刊, 425 (1992), 第 9-17 頁中。自催化脫離基在催化縮合反應上是有效的，而不管其是否連接至矽烷、矽氧烷或經矽改質之有機聚合物。例如，於兩端被羥基矽烷基封端之經矽改質有機聚合物，當與乙烯基三乙醯氧基矽烷交聯劑混合，及曝露至濕氣下，而於外部觸媒不存

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (30)

在時，會熟化成彈性體。另一項實例是，於兩端被雙(環己胺基)甲基矽烷基封端之經矽改質有機聚合物，當曝露至濕氣時，將會熟化成彈性體。

適合用以催化縮合反應(d)至(h)之其他化合物，係為VIII族過渡金屬(貴金屬)化合物。此貴金屬觸媒係選自任何此項技藝所習知者，譬如在US-A 3,923,705中所述者。較佳鉑化合物觸媒，為一種組合物，其基本上包括氫氣鉑酸與含有末端脂族不飽和性之有機矽化合物之反應產物，譬如在US-A 3,419,593中所述者。當使用該貴金屬觸媒時，其添加量較佳為0.000001至0.5重量份數，更佳為0.00001至0.002重量份數，以每100重量份數經矽改質之有機聚合物計。

適當縮合熟化化學物質之實例如下：

(a1)例如，在一種可用於本發明之縮合熟化系統中，有機聚合物具有羥基，可縮合或可水解基團，經連接至矽原子，且交聯劑具有矽-氫鍵結。經矽改質之有機聚合物與交聯劑，係於縮合觸媒存在下反應，如在US-A 4,310,678, 4,782,112, 4,962,153及 4,978,710；JP-A 58,057,457與58,057,458；及EP-A 0,255,440中所揭示與描述者。氫化矽交聯劑可選自可水解氫化矽，聚合物或寡聚合化合物，其含有氫及視需要選用之可水解或可縮合基團，經直接結合至矽原子，譬如聚有機氫矽氧烷，烷基氫環矽氧烷，及包含 SiO_2 及/或 $\text{SiO}_{3/2}$ 單位並帶有矽結合之氫基團之液態共聚物，譬如在US-A 4,310,678中所陳述者，或有機寡聚物、聚合物或樹脂，其含有Si-H基團及選用之其他可水解或可縮合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (31)

矽烷基，經由 Si-Y 鍵結直接結合至碳原子。此交聯劑亦可為矽倍半氧烷，其含有氫，及視需要亦含有直接結合至矽原子之烷氧基，例如在 US-A 5,047,492 中所述者。可水解氫化矽每分子應具有至少一個，但不大於三個氫原子，經結合至矽。其每分子可具有一或兩個可水解原子或基團，譬如烷氧基，經結合至矽，譬如甲基二乙氧基矽烷。交聯劑之實例為三甲基矽烷基末端嵌段之聚甲基氫矽氧烷與甲基氫環矽氧烷。SiH 官能性交聯劑係以足量添加，以對聚合物中之每一個 Si-X 基團（例如羥基矽烷基或烷氧基矽烷基）提供至少一個氫原子。較佳係提供過量 SiH 官能性交聯劑，以致使所有 Si-X 基團均能夠反應。適當縮合熟化觸媒係舉例如下，但不限於貴金屬錯合物、有機酸金屬鹽、胺基化合物及其鹽，以及縮合觸媒之混合物。在一典型製備法中，貴金屬觸媒於組合物中之存在量為 0.000001 至 0.5 重量份數，較佳為 0.00001 至 0.02 重量份數，且更佳為 0.00001 至 0.002 重量份數，有機酸金屬鹽、鈦酸酯或胺基化合物於組合物中之存在量為 0.01 至 10 重量份數，且較佳為 0.05 至 5 重量份數，SiH 官能性交聯劑之存在量為 0.1 至 50 重量份數，以每 100 重量份數 Si-X 封端之有機聚合物計。

(a2) 以下述作為 (a1) 熟化系統之一種替代方式，可將具有至少兩個矽-氫鍵結之有機聚合物，於縮合觸媒存在下，與具有平均超過兩個 (2.0) 羥基或超過兩個 (2.0) 可縮合或可水解基團而經直接連接至矽原子之交聯劑反應。在一典型製備法中，觸媒係以如前述之相同量存在於組合物中，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

表

五、發明說明 (32)

交聯劑，依所使用之交聯劑類型而定，其量為0.1至50重量份數，以每100重量份數之矽-氫封端聚合物計。

(b1)在可用於本發明之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個經由Si-C或Si-Y鍵結連接至聚合物之羥基矽烷基，且交聯劑具有平均超過兩個(2.0)可水解OR'基團經結合至矽原子，其中R'可為單價烷基、經取代之烷基、烷基醚、芳基、經取代之芳基或芳基醚基團。經矽改質之有機聚合物與交聯劑，係於縮合觸媒存在下反應，如在JP-A 55,082,123與55,115,446中揭示與描述者。於此熟化系統中採用之縮合觸媒，較佳係為(有機)金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。交聯劑可為式 R_xSiX_{4-x} 之矽烷，其中x為0或1，R可為氫，具有低於7個碳原子之單價烴基或經取代之烴基，譬如烷基或烯基，鹵化烴，芳基，官能基化之烴基，X為OR'，其中R'可為單價烷基、經取代之烷基、烷基醚、芳基、經取代之芳基或芳基醚基團。適當矽烷包括原矽酸乙酯、原矽酸正丙酯、疏丙基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、氯丙基三甲氧基矽烷、戊基三乙氧基矽烷、g-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、三氯丙基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙基參(乙氧基乙氧基)矽烷及甲基參苯氧基矽烷。交聯劑亦可為含有直接結合至矽原子之OR'基團之矽倍半氧烷，例如在US-A 5,047,492中所述者。交聯劑亦可為含有OR'基團之線性或環狀矽氧烷寡聚物，或帶有SiOR'基團而經由Si-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (33)

C 或 Si-Y 鍵結結合至聚合物之有機寡聚物、聚合物或樹脂。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解與縮合產物(二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中，縮合觸媒於組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.05 至 5 份，且交聯劑之存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數之經矽改質有機聚合物為基準。

(b2) 在 (b1) 熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解 OR' 基團，及選用之其他不為 OR' 而經結合至矽原子之可水解或可縮合基團。然後，使聚合物在如上述之縮合觸媒存在下，與具有經結合至矽原子之羥基之交聯劑反應，如在 JP-A 55,060,557, 58,057,458, 63,063,750 及 02,196,842，以及 EP-A 0,396,,914 中所揭示與描述者。若有機聚合物僅帶有兩個可水解 OR' 基團且無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個 (2.0) 羥基。若有機聚合物帶有超過兩個可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個羥基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子。在一典型製備法中，觸媒於組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.01 至 5 份，且交聯劑，依其本性而定，其存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(b3) 以下述作為 (b1) 熟化系統之另一種替代方式，具有至少兩個可水解 OR' 基團，及選用之其他不為 OR' 之可水解或可縮合基團而經結合至不同矽原子之有機聚合物，可在如上述之縮合觸媒存在下交聯。此反應係揭示與描述於 JP-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (34)

A 54,006,097, 54,036,397, 58,017,154, 58,042,619, 75,150,955, 03,210,367 及 05,132,616 ; US-A 3,971,751 及 EP-A 0,353,551 與 0,354,014 中。若聚合物僅具有兩個可水解 OR' 基團，而無其他可水解基團連接至不同矽原子，則需要有平均具有超過兩個 (2.0) 可水解基團而經結合至矽原子之交聯劑存在。若聚合物具有超過兩個可水解 OR' 基團，或兩個 OR' 及其他可水解基團經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，觸媒在組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.01 至 5 份，而附加交聯劑，若需要則其存在量為 0.1 至 20 份，較佳量為 0.1 至 50 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(c1) 在可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個經基矽烷基，經由 Si-C 或 Si-Y 鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個 (2.0) 可水解醯氧基，經結合至矽原子。使經矽改質之有機聚合物與交聯劑反應，視需要於縮合觸媒存在下進行，該縮合觸媒係選自包括 (有機) 金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。此反應係揭示且描述於 JP-A 55,082,123 與 55,115,446 中。交聯劑可為具有式 $R_x Si(OOCR')_{4-x}$ 之醯氧基矽烷，其中 x 為 0 或 1，R 可為氫，具有低於 7 個碳原子之單價烴基或經取代之烴基，譬如烷基或烯基，鹵化烴，芳基，經官能基化之烴基，及 R' 可為氫，或具有低於 7 個碳原子之單價烴基。適當醯氧基矽烷交聯劑之實例，包括甲基三乙醯氧基矽烷、乙基三乙醯氧基矽烷、苯基三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (35)

乙醯氧基矽烷、乙基三乙醯氧基矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷及甲基參(苯甲醯氧基)矽烷。較佳醯氧基矽烷係為乙烯基三乙醯氧基矽烷。醯氧基矽烷亦可與矽氧烷預反應，後者譬如 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{HSiO})_x((\text{CH}_3\text{COO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{O})_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ，如在 DE-A 2,316,184 中所揭示者。交聯劑亦可為含有醯氧基矽烷氧基之線性或環狀矽氧烷寡聚物。交聯劑亦可為矽倍半氧烷，其含有直接結合至矽原子之醯氧基，有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有醯氧基矽烷基，及視需要帶有其他可水解或可縮合基團，經由 Si-C 或 Si-Y 鍵結結合至碳原子。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解及縮合產物(二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為 0 至 10 份，較佳量為 0 至 5 份，且交聯劑之存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(c2) 在 (c1) 熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解醯氧基，及視需要具有其他不為醯氧基而經結合至矽原子之可水解或可縮合基團。然後，視需要在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之羥基之交聯劑反應，如在 JP-A 58,057,458 與 02,196,842 中所揭示與描述者。若有機聚合物僅帶有兩個可水解醯氧基而無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個 (2.0) 羥基。若有機聚合物帶有超過兩個可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個羥基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (36)

中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(c3)以下述作為(c1)熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個可水解醯氧基，及視需要具有不為醯氧基而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可視需要在如上述之縮合觸媒存在下進行交聯。此反應係揭示與描述於JP-A 54,006,097, 54,036,397, 57,115,456及75,150,955，以及US-A 3,441,534, 3,448,072, 3,971,751中。若聚合物僅具有兩個可水解醯氧基而無其他可水解基團連接至不同矽原子，則需要有交聯劑存在，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團，經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個可水解醯氧基，或兩個醯氧基與其他可水解基團經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，而附加交聯劑，若需要時，其存在量為0.1至20份，較佳量為0.1至50份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(d1)在可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個羥矽烷基，經由Si-C或Si-Y鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個(2.0)可水解肟基，經結合至矽原子。使經矽改質之有機聚合物與交聯劑，視需要於縮合觸媒存在下反應，該縮合觸媒係選自包括(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (37)

有機)金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。此熟化系統係詳細描述於US-A 4,618,642 與 4,954,565, 及 JP-A 55,082,123 與 55,115,446。交聯劑可為具有式 $R_x Si(O-N=C(R'R''))_{4-x}$ 之肟基矽烷, 其中 x 為 0 或 1, 且 R 可為氫, 具有低於 7 個碳原子之單價烴基或經取代之烴基, 譬如烷基或烯基, 鹵化烴, 芳基, 經官能基化之烴基, 及 R' 與 R'' 係個別選自包括氫或具有低於 7 個碳原子之單價烴基。適當肟基矽烷交聯劑之實例, 包括甲基參(甲基乙基酮肟基)矽烷、甲基參(二甲基酮肟基)矽烷、甲基參(二乙基酮肟基)矽烷、乙烯基參(甲基乙基酮肟基)矽烷、乙烯基參(甲基異丁基酮肟基)矽烷、四(甲基異丁基酮肟基)矽烷。交聯劑亦可為具有式 $R^4_a(R^3 SiO)_b Si(ONCR^1 R^2)_{4-(a+b)}$ 之肟基矽烷, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係獨立選自包括 1-8 個碳之烷基或氟烷基, 5-6 個碳之環烷(烯)基, 2-8 個碳之烯基或芳基, 及 a 為 0 或 1, 且 b 為 1 或 2, 如在 DE-A 3,903,337 中所揭示者。交聯劑亦可為線性或環狀矽氧烷寡聚物, 其含有肟基矽烷氧基, 矽倍半氧烷, 其含有肟基及視需要含有其他可水解或可縮合基團經直接結合至矽原子, 有機寡聚物、聚合物或樹脂, 其帶有肟基矽烷基及視需要帶有其他可水解或可縮合矽烷基, 經由 Si-C 或 Si-Y 鍵結結合至碳原子。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解及縮合產物(二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中, 選用觸媒在組合物中之存在量為 0 至 10 份, 較佳量為 0 至 5 份, 且交聯劑之存在量為 0.1 至 50 份, 較佳量為 1 至 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (38)

份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(d2) 在(d1)熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解肟基，及視需要具有其他不為肟基而經結合至矽原子之可水解或可縮合基團。然後，視需要在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之羥基之交聯劑反應，如在JP-A 58,057,458與02,196,842中所揭示與描述者。若有機聚合物僅帶有兩個可水解肟基且無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個(2.0)羥基。若有機聚合物帶有超過兩個可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個羥基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(d3) 以下述作為(d1)熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個可水解肟基，及視需要具有不為肟基而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可視需要在如上述之縮合觸媒存在下進行交聯。此反應係揭示及描述於JP-A 54,006,097, 54,036,397, 57,115,456及75,150,955，以及US-A 3,971,751中。若聚合物僅具有兩個可水解肟基，並無其他可水解基團連接至不同矽原子，則需要有交聯劑存在，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團，經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個可水解肟基，或兩個肟基及其他

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (39)

可水解基團經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且附加交聯劑，若需要時其存在量為0.1至20份，較佳量為0.1至50份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(e1)在可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個經矽烷基，經由Si-C或Si-Y鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個(2.0)可水解胺基經結合至矽原子。使經矽改質之有機聚合物與交聯劑，視需要於縮合觸媒存在下反應，該縮合觸媒係選自包括(有機)金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。此反應係揭示與描述於JP-A 55,082,123與55,115,446中。交聯劑可為具有式 $(R_n Si(NR'_2)_{4-n})$ 之胺基矽烷，如在US-A 3,032,528, 3,338,868, 3,464,951及3,408,325中所述者，其中R為氫，具有低於7個碳原子之單價烴基或經取代之烴基，經官能基化之烴基，具有式 $-N=CR'_2$ 或 $-NR'COR'$ 或 $-NR'_2$ 或 $-NR''$ 之氮化合物，其中R'為氫、單價烴或經取代烴基，R''為環烷基，且n為0或1。較佳交聯劑為甲基參(環己胺)矽烷。交聯劑亦可為線性或環狀矽氧烷寡聚物，其含有胺基矽烷氧基，矽倍半氧烷，其含有胺基及視需要含有其他可水解或可縮合基團，經直接結合至矽原子，有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有胺基矽烷基及視需要帶有其他可水解或可縮合矽烷基，經由Si-C或Si-Y鍵結結合至碳原子。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解及縮合產物(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (40)

二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑之存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(e2)在(e1)熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解胺基，及視需要具有不為胺基而經結合至矽原子之其他可水解或可縮合基團。然後，視需要在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之羥基之交聯劑反應，如在JP-A 58,057,458與02,196,842中所揭示與描述者。若有機聚合物僅帶有兩個可水解胺基，而無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個(2.0)羥基。若有機聚合物帶有超過兩個可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個羥基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(e3)以下述作為(e1)熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個可水解胺基，及視需要具有不為胺基而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可視需要在如上述之縮合觸媒存在下進行交聯。此反應係揭示及描述於JP-A 54,006,097, 54,036,397, 57,115,456及75,150,955，以及US-A 3,971,751中。若聚合物僅具有兩個可水解胺基，而無其他可水解基團連接至不同矽原子，則需要有交聯劑存在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (41)

，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團，經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個可水解胺基，或兩個胺基及其他可水解基團經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且附加交聯劑，若需要時其存在量為0.1至20份，較佳量為0.1至50份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(f1)在可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個經矽烷基，經由Si-C或Si-Y鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個(2.0)可水解胺氧基，經結合至矽原子。視需要於縮合觸媒存在下，使經矽改質之有機聚合物與交聯劑反應，該縮合觸媒係選自包括(有機)金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。此反應係揭示及描述於JP-A 55,082,123與55,115,446中。交聯劑可為具有式 $R_n Si(ONR'R'')_{4-n}$ 之胺氧基矽烷，式 $(R_3 SiO(SiR_2 O)_a (SiRXO)_b SiR_3)$ 之線性胺氧基矽氧烷，環狀胺氧基矽氧烷(含有 $(R_2 SiO)$ 與 $(RXSiO)$ 單位之環狀矽氧烷之混合物)，如在US-A 3,441,583, 3,484,471, 3,528,941, 3,817,909, 3,839,386及4,075,154；JP-A 6,019,728與DE-A 2,640,328中所述者，其中X為ONR'R''，R係個別選自包括氫，具有低於7個碳原子之單價烴基或經取代之烴基，經官能基化之烴基，式 $-N=CR'_2$ 或 $-NR'COR'$ 或 $-NR'_2$ 或 $-NR''$ 之氮化合物，其中R'與R''係為氫，或具有低於7個碳原子之單價烴基，R''為環烷基，n為0或1，a為0或正整數，及b

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

良

五、發明說明 (42)

為大於2之整數。交聯劑亦可為矽倍半氧烷，其含有胺氧基，及視需要含有其他可水解或可縮合基團經直接結合至矽原子，有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有胺氧基矽烷基，及視需要帶有其他可水解或可縮合矽烷基，經由Si-C或Si-Y鍵結結合至碳原子。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解及縮合產物(二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑之存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(f2)在(f1)熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解胺氧基，及視需要具有不為胺氧基而經結合至矽原子之其他可水解或可縮合基團。然後，視需要在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之羥基之交聯劑反應，如在JP-A 58,057,458與02,196,842中所揭示與描述者。若有機聚合物僅帶有兩個可水解胺氧基而無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個(2.0)羥基。若有機聚合物帶有超過兩個可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個羥基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (43)

(f3) 以下述作為(f1)熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個可水解胺氧基，及視需要具有不為胺氧基而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可視需要在如上述之縮合觸媒存在下進行交聯，此反應係揭示及描述於 JP-A 54,006,097, 54,036,397, 57,115,456 及 75,150,955，以及 US-A 3,971,751 中。若聚合物僅具有兩個可水解胺氧基而無其他可水解基團連接至不同矽原子，則需要有交聯劑存在，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團，經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個可水解胺氧基，或兩個胺氧基及其他可水解基團經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為 0 至 10 份，較佳量為 0 至 5 份，且附加交聯劑，若需要時其存在量為 0.1 至 20 份，較佳量為 0.1 至 50 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(g1) 在可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個經矽烷基，經由 Si-C 或 Si-Y 鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個(2.0)可水解醯胺基，經結合至矽原子。視需要於縮合觸媒存在下，使經矽改質之有機聚合物與交聯劑反應，該縮合觸媒係選自包括(有機)金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。此反應係揭示及描述於 JP-A 55,082,123 與 55,115,446 中。交聯劑可為醯胺基矽烷交聯劑 $(R_n Si(OR')_m (NR''-(CO)-R'')_{4-(n+m)})$ ，其中 R 與 R'' 係個別選自包括氫，具有低於 7 個碳原子之單價烴基或經取代之烴基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (44)

經官能基化之烴基，式 $-N=CR'_2$ 或 $-NR'COR'$ 或 $-NR'_2$ 或 $-NR''$ 之氮化合物， R' 為氫或具有低於7個碳原子之單價烴基，及 R'' 為具有低於7個碳原子之單價脂族或芳族烴基或經取代之烴基，經官能基化之烴基，其中 n 為0或1，且 m 為0、1或2，如在 US-A 33,378,520 與 4,985,476 中所述者。較佳交聯劑之實例為甲基參(乙醯胺基)矽烷與甲基乙氧基雙(N-甲基苯甲醯胺基)矽烷。交聯劑亦可為含有醯胺基矽烷氧基之線性或環狀矽氧烷寡聚物。交聯劑亦可為矽倍半氧烷，其含有醯胺基，及視需要含有其他可水解或可縮合基團，經直接結合至矽原子。有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有醯胺基矽烷基，及視需要帶有其他可水解或可縮合基團，經由 Si-C 或 Si-Y 鍵結結合至碳原子。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解及縮合產物(二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑之存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(g2) 在 (g1) 熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解醯胺基，及視需要具有不為醯胺基而經結合至矽原子之其他可水解或可縮合基團。然後，視需要在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之烴基之交聯劑反應，如在 JP-A 58,057,458 與 02,196,842 中所揭示及描述者。若有機聚合物僅帶有兩個可水解醯胺基而無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個(2.0)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (45)

羥基。若有機聚合物帶有超過兩個可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個羥基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(g3)以下述作為(g1)熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個可水解鹽胺基，及視需要具有不為鹽胺基而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可視需要在如上述之縮合觸媒存在下進行交聯，此反應係揭示及描述於JP-A 54,006,097, 54,036,397, 57,115,456及75,150,955；以及US-A 3,971,751中。若聚合物僅具有兩個可水解鹽胺基而無其他可水解基團連接至不同矽原子，則需要有交聯劑存在，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個可水解鹽胺基，或兩個鹽胺基及其他可水解基團，經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，及附加交聯劑，若需要時其存在量為0.1至20份，較佳量為0.1至50份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(h1)在可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個羥矽烷基，經由Si-C或Si-Y鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個(2.0)可水解脲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (46)

，經結合至矽原子。經矽改質之有機聚合物與交聯劑，係視需要於縮合觸媒存在下反應，該縮合觸媒係選自包括(有機)金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。交聯劑可為脲基有機矽烷($R_n Si(NR'-(CO)-NR''_2)_{4-n}$)，其中R、R'及R''係個別選自包括氫，具有低於7個碳原子之單價烴基或經取代之烴基，經官能基化之烴基，且n為0或1，例如在US-A 3,506,701中所描述者。交聯劑亦可為線性或環狀矽氧烷寡聚物，其含有脲基矽烷氧基，矽倍半氧烷，其含有脲基及視需要含有其他可水解或可縮合基團，經直接結合至矽原子，有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有脲基矽烷基及視需要具有其他可水解或可縮合矽烷基，經由Si-Y鍵結直接結合至碳原子。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解及縮合產物(二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑之存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(h2) 在(h1)熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解脲基，及視需要具有不為脲基而經結合至矽原子之其他可水解或可縮合基團。然後，視需要在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之烴基之交聯劑反應。若有機聚合物僅帶有兩個可水解脲基而無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個(2.0)烴基。若有機聚合物帶有超過兩個可水解基團，則交聯劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(47)

必須具有平均至少兩個羥基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(h3)以下述作為(h1)熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個可水解脲基，及視需要具有不為脲基而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可視需要在如上述之縮合觸媒存在下進行交聯。若聚合物僅具有兩個可水解脲基而無其他可水解基團經連接至不同矽原子，則需要有交聯劑存在，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團，經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個可水解脲基，或兩個脲基及其他可水解基團，經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且附加交聯劑，若需要時其存在量為0.1至20份，較佳量為0.1至50份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(i1)在可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個羥矽烷基，經由Si-C或Si-Y鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個(2.0)可水解亞胺酸基，經結合至矽原子。經矽改質之有機聚合物與交聯劑，係視需要於縮合觸媒存在下反應，該縮合觸媒係選自包括

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (48)

(有機)金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。交聯劑可為亞胺酸基有機矽烷($R_n Si((N=C(R')(OR''))_{4-n})$)，其中R、R'及R''係個別選自包括氫，具有低於7個碳原子之單價烴基或經取代之烴基，經官能基化之烴基，且n為0或1，例如在US-A 3,622,529中所描述者。交聯劑亦可為含有亞胺酸基矽烷氧基之線性或環狀矽氧烷寡聚物，矽倍半氧烷，其含有亞胺酸基，及視需要含有其他可水解或可縮合基團，經直接結合至矽原子，有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有亞胺酸基矽烷基，及視需要帶有可水解或可縮合矽烷基，經由Si-C或Si-Y鍵結結合至碳原子。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解及縮合產物(二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑之存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(i2)在(i1)熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解亞胺酸基，及視需要具有不為亞胺酸基而經結合至矽原子之其他可水解或可縮合基團。然後，視需要在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之烴基之交聯劑反應。若有機聚合物僅帶有兩個可水解亞胺酸基而無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個(2.0)烴基。若有機聚合物帶有超過兩個可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個烴基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子。在一典型製備法中，選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (49)

用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為0.1至50份，較佳量為1至10份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(i3) 以下述作為(i1)熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個可水解亞胺酸基，及視需要具有不為亞胺酸基而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可視需要在如上述之縮合觸媒存在下進行交聯。若聚合物僅具有兩個可水解亞胺酸基，而無其他可水解基團經連接至不同矽原子，則需要有交聯劑存在，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團，經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個可水解亞胺酸基，或兩個亞胺酸基及其他可水解基團經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，選用觸媒在組合物中之存在量為0至10份，較佳量為0至5份，且附加交聯劑，若需要時其存在量為0.1至20份，較佳量為0.1至50份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(j1) 在可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個羥矽烷基，經由Si-C或Si-Y鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個(2.0)可水解烯氧基，經結合至矽原子。經矽改質之有機聚合物與交聯劑，係於縮合觸媒存在下反應，該縮合觸媒係選自包括(有機)金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。烯氧基熟化系統係詳細描述於US-A 5,145,901

五、發明說明 (50)

中。交聯劑可為烯氧基(烯醇)有機矽烷 $R_n SiX^1_m X^2_{4-(n+m)}$ ，其中 X^1 為一種不為烯氧基之可水解或可縮合基團，且 X^2 為烯氧基 ($-O-CR'=CR'_2$)，其中 n 為 0 或 1， m 為 0 或 1，且 R 與 R' 係個別選自包括氫，具有低於 7 個碳原子之單價烴基或經取代之烴基，及經官能基化之烴基。較佳烯氧基矽烷交聯劑為乙烯基三異丙烯氧基矽烷。交聯劑亦可為線性或環狀烯氧基矽氧烷，矽倍半氧烷，其含有烯氧基及視需要含有其他可水解或可縮合基團，經直接結合至矽原子，有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有烯氧基矽烷基，及視需要帶有其他可水解或可縮合矽烷基，經由 Si-C 或 Si-Y 鍵結結合至碳原子。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解及縮合產物(二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中，觸媒在組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.1 至 5 份，且交聯劑之存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(j2) 在 (j1) 熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解烯氧基，及視需要具有不為烯氧基而經結合至矽原子之其他可水解或可縮合基團。然後，在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之羥基之交聯劑反應，如在 JP-A 58,057,458 中所揭示與描述者。若有機聚合物僅帶有兩個可水解烯氧基而無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個 (2.0) 羥基。若有機聚合物帶有超過兩個可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個羥基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

()

五、發明說明 (51)

。在一典型製備法中，觸媒在組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.1 至 5 份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(j3) 以下述作為 (j1) 熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個可水解烯氧基，及視需要具有不為烯氧基而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可在如上述之縮合觸媒存在下進行交聯。此反應係揭示及描述於 JP-A 58,057,457 與 DE-A 3,011,020 中。若聚合物僅具有兩個可水解烯氧基而無其他可水解基團連接至不同矽原子，則需要有交聯劑存在，其平均具有超過兩個 (2.0) 可水解基團，經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個可水解烯氧基，或兩個烯氧基及其他可水解基團，經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，觸媒於組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.1 至 5 份，且附加交聯劑，若需要時其存在量為 0.1 至 20 份，較佳量為 0.1 至 50 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(k1) 在可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個羥矽烷基，經由 Si-C 或 Si-Y 鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個 (2.0) 可水解異氰酸基，經結合至矽原子。經矽改質之有機聚合物與交聯劑，係於縮合觸媒存在下反應，該縮合觸媒係選自包括 (有機) 金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

縮合觸媒之混合物。交聯劑可為具有式 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 、 $\text{RSi}(\text{NCO})_3$ 、 $(\text{RO})\text{Si}(\text{NCO})_3$ 之異氰酸基有機矽烷，如在 JP-A 57,168,946 與 DE-A 2,653,498 中所述者，其中 R 為氫，具有低於 7 個碳原子之單價烴基或經取代之烴基，經官能基化之烴基，具有式 $-\text{N}=\text{CR}'_2$ 或 $-\text{NR}'\text{COR}'$ 或 $-\text{NR}'_2$ 或 $-\text{NR}''$ 之氟化合物，及 R' 為氫，具有低於 7 個碳原子之單價烴基，及 R'' 為環烷基。交聯劑亦可為線性或環狀矽氧烷寡聚物，其含有異氰酸基矽烷氧基，矽倍半氧烷，其含有異氰酸基及視需要含有其他可水解或可縮合基團，經直接結合至矽原子，有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有異氰酸基矽烷基及視需要具有其他可水解或可縮合矽烷基，經由 Si-C 或 Si-Y-C 鍵結結合至碳原子。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份水解及縮合產物 (二聚體、三聚體、四聚體)。在一典型製備法中，縮合觸媒於組合物中之存在量為 0.01 至 5 份，較佳量為 0.01 至 2 份，交聯劑之存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數有機或經矽改質之有機聚合物為基準。

(k2) 在 (k1) 熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個可水解異氰酸基，及視需要具有不為異氰酸基而經結合至矽原子之其他可水解或可縮合基團。然後，在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之烴基之交聯劑反應。在一典型製備法中，觸媒在組合物中之存在量為 0.01 至 5 份，較佳量為 0.01 至 2 份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數有機或經矽改質之有機聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (53)

合物為基準。

(k3) 以下述作為(k1)熟化系統之另一種替代方式，經矽改質之聚合物，其帶有異氰酸基，及視需要帶有可水解或可縮合基團，經直接結合至矽原子，係於縮合觸媒存在下反應，及若聚合物僅帶有一個異氰酸基而無其他可水解基團，則亦在交聯劑存在下反應，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團，經結合至矽原子。在一典型製備法中，觸媒在組合物中之存在量為0.01至5份，較佳量為0.01至2份，且附加交聯劑，若需要時其存在量為0.1至20份，較佳量為0.1至50份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(l) 可用於本發明實施上之另一種縮合熟化系統，係使用一種帶有平均超過兩個(2.0)反應性矽烷醇基之交聯劑，以在縮合觸媒存在下，達成帶有羥基或其他可水解基團而經直接連接至矽原子之經矽改質聚合物之熟化。交聯劑係選自包括矽石、矽酸鹽、烴基矽酸鹽、矽烷醇化物、矽烷醇官能性聚矽氧樹脂，及矽烷醇官能性有機寡聚物、聚合物或樹脂，其中矽烷醇基團係經由Si-Y鍵結結合至碳原子。可用於本發明之烴基矽酸鹽與矽烷醇化物，可個別地以式 $\text{RSi}(\text{O}^-\text{M}^+)_n(\text{OH})_{3-n}$ 及 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OM})_m(\text{OH})_{2-m}$ 表示，其中R為具有低於7個碳原子之單價烴基，經取代之烴基，或經官能基化之烴基，及M係選自包括鹼金屬陽離子、銨基及鎘基，且n為具有0.1至3數值之整數或分數，及m為具有0.1至2數值之整數或分數。交聯劑亦可為上述交聯劑之部份縮合產物

五、發明說明 (54)

(二聚體、三聚體、四聚體)。羥基矽烷氧基末端阻斷之矽氧烷，與具有式 $\text{RSi}(\text{O}^-\text{M}^+)_m(\text{OH})_{3-m}$ 之煙基矽酸鹽，於乳液中之交聯作用，係描述於例如 US-A 4,816,506 中。典型上係將交聯劑添加至經矽改質之有機聚合物之乳液中。可將其直接添加至高固體濃稠相或凝膠相中，或可在進一步以水稀釋後將其添加至乳液中。此類型之交聯反應係為此項技藝中所習知，且係描述於 US-A 4,221,688, 4,244,849, 4,273,813, 5,004,771, 3,355,406 中。在一典型製備法中，縮合觸媒於組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.01 至 5 份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 30 份，各為重量比，以 100 重量份數矽氧烷聚合物為基準。

於本發明中使用之縮合熟化，並不限於上述。預期可使用於矽氧烷聚合物領域中之任何縮合熟化，均可與經矽改質之有機聚合物一起使用。

下述不會產生揮發性副產物("繫留脫離基")之熟化系統種類，可使用於本發明之實施上。

(n1) 在一種可用於本發明實施上之熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個羥基矽烷基，經由 Si-C 或 Si-Y 鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個 (2.0) 矽環烷基。經矽改質之有機聚合物與交聯劑，係在親核性觸媒存在下反應，該觸媒譬如胺、羥胺、胍、N-烷基化之胍、尿素或 N-烷基化脲。較佳觸媒為二烷基羥胺。最佳觸媒為二乙基羥胺。此矽環烷熟化系統係詳細描述於 US-A 4,965,367, 4,985,568, 5,001,187, 5,049,688, 5,110,967 及 EP-A 0,423,684 與 0,423,685

五、發明說明 (55)

中。交聯劑可為帶有矽環烷基 $-(Si(CH_2)_n)-$ 之化合物，較佳交聯劑為帶有矽環丁烷基團之化合物。矽環烷基可經由 $Si-C$ 、 $Si-Y$ 、 $Si-(O-Si)_n-C$ 或 $Si-(O-Si)_n-Y-C$ 鍵結連接至交聯劑，其中 n 為正整數。交聯劑亦可為線性或環狀矽氧烷，其含有矽環烷基，矽倍半氧烷，其含有矽環烷基，有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有矽環烷基，經由 $Si-C$ 、 $Si-Y$ 、 $Si-(O-Si)_n-C$ 或 $Si-(O-Si)_n-Y-C$ 鍵結結合至碳原子。在一典型製備法中，觸媒在組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.1 至 5 份，且交聯劑之存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(n2) 在 (n1) 熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個矽環烷基，經由 $Si-C$ 、 $Si-Y$ 、 $Si-(O-Si)_n-C$ 、 $Si-(O-Si)_n-Y-C$ 鍵結連接至聚合物。然後，在如上述之親核性觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之羥基之交聯劑反應。若有機聚合物僅帶有兩個矽環烷基而無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個 (2.0) 羥基。若有機聚合物總共帶有超過兩個矽環烷或其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個羥基。此等可水解基團可連接至相同或不同矽原子。在一典型製備法中，觸媒於組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.1 至 5 份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明 (56)

(n3) 以下述作為(n1)熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個矽環烷基，經由Si-C、Si-Y、Si-(O-Si)_n-C或Si-(O-Si)_n-Y-C鍵結連接至聚合物，及視需要具有不為矽環烷而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可在如上述之親核性觸媒存在下進行交聯。若聚合物僅具有兩個矽環烷基而無其他可水解基團，則需要有交聯劑存在，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團，經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個矽環烷基，或兩個矽環烷基及其他可水解基團經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，觸媒於組合物中之存在量為0.01至10份，較佳量為0.1至5份，且附加交聯劑，若需要時其存在量為0.1至20份，較佳量為0.1至50份，各為重量比，以100重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(o1) 在可用於本發明實施上之另一種熟化系統中，有機聚合物具有至少兩個羥矽烷基，經由Si-Y鍵結連接至聚合物，且交聯劑具有平均超過兩個(2.0)氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基團。經矽改質之有機聚合物與交聯劑，係於縮合觸媒存在下反應，該縮合觸媒係選自包括(有機)金屬化合物、胺基化合物、羧酸、胺基化合物之鹽或縮合觸媒之混合物。氮-矽環烷、環矽內醯胺及環矽脲熟化系統，係詳細描述於US-A 5,136,064, 5,238,988, 5,239,099及5,254,645，以及WO 94/14820中。交聯劑可為一種帶有氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基團，經由Si-C、Si-Y、Si-(O-Si)_n-C或Si-(O-Si)_n-Y-C、N-C或N-Y-C鍵結連接至交聯劑之化合物，其中n為正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (57)

整數。較佳交聯劑為一種帶有氮-矽環戊烷基團之化合物。交聯劑亦可為線性或環狀矽氧烷，矽倍半氧烷，有機寡聚物、聚合物或樹脂，其帶有經由 Si-C、Si-Y、Si-(O-Si)_n-C、Si-(O-Si)_n-Y-C、N-C 或 N-Y-C 鍵結連接之氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基。在一典型製備法中，觸媒於組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.1 至 5 份，且交聯劑之存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(o2) 在 (o1) 熟化系統之一種替代方式中，有機聚合物具有至少兩個氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基，經由矽或氮原子 (經由 Si-C、Si-Y、Si-(O-Si)_n-C、Si-(O-Si)_n-Y-C、N-C 或 N-Y-C 鍵結) 連接至聚合物。然後，在如上述之縮合觸媒存在下，使聚合物與具有經結合至矽原子之羥基之交聯劑反應。若有機聚合物僅帶有兩個氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基，而無其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均超過兩個 (2.0) 羥基。若有機聚合物總計帶有超過兩個氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基團，或其他可水解基團，則交聯劑必須具有平均至少兩個羥基。在一典型製備法中，觸媒於組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.1 至 5 份，且交聯劑依其本性而定，其存在量為 0.1 至 50 份，較佳量為 1 至 10 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

(o3) 以下述作為 (o1) 熟化系統之另一種替代方式，有機聚合物具有至少兩個氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (58)

經由矽或氮原子(經由 Si-C 、 Si-Y 、 $\text{Si-(O-Si)}_n\text{-C}$ 、 $\text{Si-(O-Si)}_n\text{-Y-C}$ 、 N-C 或 N-Y-C 鍵結)結合至聚合物，及視需要具有不為氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲而經結合至不同矽原子之其他可水解或可縮合基團，其可在如上述之縮合觸媒存在下交聯。若聚合物僅具有兩個氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基，且無其他可水解基團連接至不同矽原子，則需要有交聯劑存在，其平均具有超過兩個(2.0)可水解基團，經結合至矽原子。若聚合物具有超過兩個氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基，或兩個氮-矽環烷、環矽內醯胺或環矽脲基，及其他可水解基團經連接至不同矽原子，則不需要有交聯劑存在。在一典型製備法中，觸媒於組合物中之存在量為 0.01 至 10 份，較佳量為 0.1 至 5 份，且附加交聯劑，若需要時其存在量為 0.1 至 20 份，較佳量為 0.1 至 50 份，各為重量比，以 100 重量份數經矽改質之有機聚合物為基準。

於本發明中使用之非揮發性熟化，並不限於上述。預期可使用於矽氧烷聚合物領域上之任何非揮發性熟化，均可與經矽改質之有機聚合物一起使用。

下述雜項有機熟化系統種類，均可使用於本發明之實施上。預期上文所討論用以使可熟化矽官能基連接至有機聚合物之任何反應，亦可用以形成經交聯之經矽改質有機聚合物。此種反應之實例為：

(p) 在烯基與巰基間之加成反應；發生此反應，以致使其其中一個官能基連接至聚合物，其他官能基則連接至交聯劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (59)

，且只有其中一個官能基或兩個官能基，係經由 Si-C 或 Si-Y-C 鍵結連接；

(q) 在異氰酸酯基與具有活性氫原子之化合物間之反應，該活性氫原子譬如在胺基、醯胺基、脲基及 / 或巰基中；發生此反應以致使其中一個官能基係連接至聚合物，另一個官能基係連接至交聯劑，且只有其中一個官能基或兩個官能基係經由 Si-C 或 Si-Y-C 鍵結連接；

(r) 在活性氫原子，譬如在羥基、胺基、醯胺基、脲基及 / 或巰基中，與具有環氧基之化合物間之反應；發生此反應，以致使其中一個官能基係連接至聚合物，另一個官能基係連接至交聯劑，且只有其中一個官能基或兩個官能基係經由 Si-C 或 Si-Y-C 鍵結連接；

(s) 在羧酸酯、羧酸氯化物或羧酸酐基團，與帶有活性氫原子之化合物間之反應；發生此反應，以致使其中一個官能基係連接至聚合物，另一個官能基係連接至交聯劑，且只有其中一個官能基或兩個官能基係經由 Si-C 或 Si-Y-C 鍵結連接；

此種熟化化學物質之實例，係揭示於例如 DE-A 2,941,725 (巰基官能性聚合物、異氰酸酯官能性交聯劑)、WO 93/08227 (甲醇官能性聚合物、異氰酸酯官能性交聯劑)、DE-A 4,211,256 (胺基官能性聚合物、羧酐官能性交聯劑)、DE-A 4,344,083 (胺基官能性聚合物、環氧基官能性交聯劑；胺基官能性聚合物、異氰酸酯官能性交聯劑) 中。

於本發明中使用之有機熟化，並不限於上述。預期可使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(60)

用於矽氧烷聚合物領域中之任何有機熟化化學物質，均可與經矽改質之有機聚合物一起使用。

可視需要將填料添加至本發明之組合物中。依考量中之填料類型及填料添加之意欲目的而定，可將填料添加至聚合物、界面活性劑及水之最初混合物中，此混合物視需要亦含有交聯劑與觸媒，及選用之調配成份；其可在最初乳化步驟後，添加至高固體濃稠相或凝膠相中；或可在以水稀釋後，將其添加至最後乳膠分散液中。可將填料以純(乾燥)方式添加，或在水中，在矽氧烷聚合物中，在經矽改質之有機聚合物中，在有機聚合物中，在聚合物之混合物中，在聚合物與溶劑之混合物中，在溶劑中或在任何其他適當媒質中，作成分散液(漿液)添加。添加填料可用以使已熟化之彈性體補強或增量(降低價格)，或用以使濕乳膠分散液或已熟化之彈性體達成特殊性能特性，舉例言之，但不限於，此種性質譬如處理特性、導電性、耐火性、自熄性特徵、輻射遮蔽，或改變其表面外觀或特徵。任何不會與乳膠乳液或乳膠分散液反應之填料，均適合。

經添加以提供增量或補強目的之填料，典型上具有平均粒子大小低於10微米，較佳係低於2微米，且係以10至200重量份數，較佳為40至120重量份數添加，以每100重量份數聚合物計。此種填料之實例為氧化鋁、水合氫氧化鋁、矽藻土、氫氧化鎂、經研磨石英、雲母、碳酸鈣、黏土、硫酸鋇、氧化鋅、氧化鐵及滑石粉。若必要，可將可溶於經矽改質之有機聚合物中之液態烷氧基矽烷，與填料一起

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (61)

添加，以使填料與聚合物相容。

亦可添加各種顏料，譬如碳黑或二氧化鈦，作為填料。由於此等填料僅意欲影響已熟化乳膠彈性體之顏色，故其典型上係以 0.1 至 20 重量份數，較佳為 0.5 至 10 重量份數添加，以每 100 重量份數聚合物計。已發現二氧化鈦特別可作為紫外光屏蔽劑使用。

應注意的是，特定填料之選擇與添加至組合物中，可改良所形成彈性體之物理性質，特別是抗張性質、伸長性質、硬度及熱安定性。可使用沉澱或煙霧狀矽石作為補強填料。以 Sn(IV) 化合物以外之觸媒所熟化之本發明乳膠分散液，是特別有用的，因其可以膠質矽石補強，而不會負面地影響濕乳膠分散液之貯架壽命及 / 或已熟化彈性體之耐用性。雖然可使用一般之煙霧狀與沉澱矽石，但膠質矽石在已熟化乳膠彈性體補強上更為有效。煙霧狀或沉澱膠質矽石之水性分散液，係為市購可得。煙霧狀矽石在水中之安定分散液，係在 pH 值從 5 改變至 11 下有效。煙霧狀矽石在分散液中之量，係從 10 至 30 重量 % 改變。此種煙霧狀矽石分散液，可以商標 Cab-O-Sphere (R) 得自 CABOT 公司。據言此分散液可以氫及氫氧化鉀安定化。上述煙霧狀矽石之分散液，係不同於膠質矽石之含水鈉、銨或鋁離子所安定化之溶膠，譬如在 US-A 4,221,688 中所描述者。膠質矽石溶膠可市購得自 NALCO 化學公司 (Naperville, Il.)。煙霧狀矽石分散液及膠質矽石溶膠於乳膠分散液補強上之用途，係描述於 US-A 5,162,429 與 5,321,075 中。

五、發明說明 (62)

非含矽填料較佳係使用於本發明以 Sn(IV) 化合物作為觸媒所熟化之乳膠分散液中，因其不會負面地影響濕乳膠分散液之貯架壽命，及 / 或已熟化彈性體之耐用性。沉澱而經表面處理之碳酸鈣，可作為半補強填料使用，經研磨之碳酸鈣，無論是經處理或未經處理，均可作為增量填料使用。

可用以修飾經熟化乳膠彈性體之表面外觀，及 / 或用以改良濕乳膠分散液之操作性能之填料，係包括具有 0.1 至 100 毫米長度之纖維。此纖維可選自包括天然纖維、再生纖維及合成纖維。天然纖維包括紙漿、棉花、亞麻、絲及羊毛。再生纖維為譬如嫫縈。合成纖維包括尼龍與聚酯。

可用以達成經熟化乳膠彈性體之火焰阻滯性或耐火性之填料，包括氫氧化鋁(三水合物)、不可燃纖維、陶瓷或玻璃纖維或微球體及蛭石，如在 US-A 4,719,251 中所述者。

可用以達成經熟化乳膠彈性體導電性之填料，包括碳黑、金屬塗覆之陶瓷球體或纖維、金屬塗覆之玻璃球體或纖維、未經塗覆或金屬塗覆之石墨纖維或球體，如在 US-A 4,545,914 與 4,547,312 中所揭示者。

本發明之乳膠分散液，亦可使用矽倍半氧烷補強，例如具有單位式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 之甲基矽倍半氧烷，其係製成乳液。製造此等具有膠質尺寸粒子大小之矽倍半氧烷之方法，可參閱 US-A 3,433,780。矽倍半氧烷可以膠質懸浮液之形式採用，其係被添加至聚合物乳液(製自聚合物、界面活性劑及水)或經交聯之乳膠(製自聚合物、界面活性劑、水及若需

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (63)

要時使用之交聯劑與觸媒)中。可採用矽倍半氧烷之共聚物與摻合物，以及其個別之矽倍半氧烷，且式 $\text{RSiO}_{3/2}$ 係意欲包括所有此種物質。

對於其中觸媒仍然具有活性且會負面地影響濕分散液貯架壽命及 / 或已熟化彈性體耐用性之某些縮合熟化化學物質與組合物而言，一般可能期望添加化合物至本發明組合物中，以在熟化已充分發展後，使觸媒失活(中毒)。於此方法中，需要在觸媒可被淬滅之前，使其有典型上為數天之充分"醞釀時間"。以烷基硫醇、8-噻啉醇、硫基乙醇酸及硫基乙醇酸之鹽，使 Sn(IV) 觸媒失活，已揭示在 US-A 4,609,486 中。

對於其中觸媒仍然具有活性且會負面地影響濕分散液貯架壽命之某些縮合熟化化學物質與組合物而言，一般可能期望添加化合物至本發明組合物中，以充作貯架壽命安定劑。已發現胺化合物，譬如二乙胺、羥胺或 2-胺基-2-甲基-1-丙醇，會改良含有 Sn(IV) 觸媒與矽石之濕乳膠分散液之貯架壽命(諸性質之安定性)。較佳貯架壽命安定劑，係為 2-胺基-2-甲基-1-丙醇，如在 US-A 4,427,811 與 4,608,412 中所揭示者。

本發明之乳膠分散液可含有其他成份，以進一步修改乳膠分散液或得自此乳膠分散液之經熟化彈性體產物之性質。例如，可將增稠劑、消泡劑、分散劑或冷凍 / 解凍安定劑，添加至分散液中。

本發明之乳膠分散液，可作為密封劑、黏著劑、油灰、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (64)

模製材料、塗料或發泡體施用。水自分散液中蒸發，通常係藉由未受照顧之曝露於環境大氣下進行。此蒸發可另外藉助於乾燥空氣或其他氣體之流動，無論是在環境溫度或在提高溫度下，藉紅外線加熱、微波或不同方式之組合進行。當使用加速方式以蒸發水相時，應小心不要使迅速離開之水蒸氣在經熟化之產物中產生不期望之不連續性。

提出下述實例以進一步說明本發明之組合物，但不得被解釋為限制本發明，本發明係記述在隨文所附之申請專利範圍中。於下述實例中，若未另外指明，則前述濕分散液係於分散液製成一天後，被鑄造成薄膜，並在測試之前，使薄膜乾燥七天。硬度計結果係藉ASTM C661 "彈性體類型密封劑藉硬度計測得之針入硬度"中所述之方法獲得。張力與伸長率結果，係藉由ASTM D412 "硫化橡膠與熱塑性橡膠及熱塑性彈性體-張力"中所述之方法，使用具有L尺寸等於0.5英吋之啞鈴型試樣獲得。份數均為重量比，除非另有述及。

實例 1

將 100 份由 Union Carbide 公司 (Danbury, CT) 所提供之 Silmod® 20A (線性雙(3-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基)-聚氧丙烯聚合物，具有平均分子量 7,500，與 5% 苯二甲酸二辛酯增塑劑混合，混合物之黏度在 25°C 下為 13,000 厘泊)，2 份 Tergitol® TMN-6 非離子性界面活性劑(乙氧基化之三甲基壬醇，由 Union Carbide 化學品 & 塑膠公司 (Danbury, CT) 所提供)，及 3 份去離子水，在實驗室混合器(渦形迴轉混合器，由 Whip Mix

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (65)

公司 (Louisville, KY) 所提供) 中，於真空下混合 15 秒以形成水在油中型乳液。將 5 份另外之去離子水添加至此乳液中，並將混合物在真空下再攪拌 15 秒，以產生油在水中型乳液。藉由在兩次等量添加中添加 12 份去離子水，並在添加之間攪拌 15 秒，使此乳液降至大約 80% 固體。藉由連續添加下列三種成份，並於添加之間攪拌 15 秒，使乳液交聯：0.8 份 IBTMS (異丁基三甲氧基矽烷)；1 份交聯劑 A，其係藉由冷摻合 74.6 份短鏈 -a-w 二羥基末端阻斷之聚二甲基矽氧烷流體，具有聚合度 (DP) 為 7 至 9，且在 25°C 下之黏度為 0.04 Pas，與 15.2 份 N-(2-胺乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷及 10.2 份甲基三甲氧基矽烷而獲得；0.2 份 DBTDA (二醋酸二丁基錫)。將此經交聯乳液之試樣，鑄膜在玻璃板上，乾燥成透明、無黏著性彈性體，其具有對玻璃之優越黏著性。

實例 2

將 100 份由 Union Carbide 公司 (Danbury, CT) 所提供之 Silmod® 300 (分枝狀雙 (3-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基)-聚氧丙烯聚合物，具有平均分子量 8,500，與 5% 苯二甲酸二辛酯增塑劑混合，混合物之黏度在 25°C 下為 23,000 厘泊)，2 份 Tergitol® TMN-6，及 3 份去離子水，在實驗室混合器 (渦形迴轉混合器) 中，於真空下混合 15 秒以形成水在油中型乳液。將 5 份另外之去離子水添加至此乳液中，並將混合物在真空下再攪拌 15 秒。藉由在兩次等量添加中添加 12 份去離子水，並在添加之間攪拌 15 秒，使此乳液降至大約 80% 固體。藉由連續添加下列三種成份，並於添加之間攪拌 15 秒，使乳液

五、發明說明 (66)

交聯：0.8份IBTMS(異丁基三甲氧基矽烷)；1份交聯劑A及0.2份DBTDA(二醋酸二丁基錫)。將此經交聯乳液之試樣，鑄膜在玻璃板上，乾燥成透明、無黏著性彈性體，其具有對玻璃之優越黏著性。

實例 3

將100份Silmod® 20A、0.8份IBTMS(異丁基三甲氧基矽烷)、1.0份交聯劑及0.06份DBTDA(二醋酸二丁基錫)，在實驗室混合器(渦形迴轉混合器)中，於真空下混合15秒，然後添加2.0份Tergitol® TMN-6，及2份0.071莫耳濃度之醋酸在去離子水中之溶液。將此混合物在真空下攪拌15秒，以形成水在油中型乳液。將此水在油中型乳液，進一步以水稀釋至80%聚合物固含量，其方式是添加18份0.071莫耳濃度之醋酸在去離子水中之溶液。將此水在油中型乳液轉化成油在水中型乳液，其方式是使其通過微流體化床裝置(Microfluidics公司, Newton, MA)。於5000 psi壓力下通過一次，足以達成乳液之逆轉。將此經交聯乳液之試樣，鑄膜在玻璃板上，乾燥成透明、無黏著性彈性體，其具有對玻璃之優越黏著性。

實例 4

以下述方式製備聚矽氧分散液：將5000份a,w羥基末端阻斷之聚二甲基矽氧烷("PDMS")，其具有在25°C下之黏度為50 Pas，及平均分子量為110,000；3份DBTDA(二醋酸二丁基錫)；58份十八醇；及50份交聯劑A，添加至10升Turello混合器(Turello, 義大利)中，並在真空下於1200 rpm下混合30分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (67)

鐘。應小心的是，於混合期間，使混合物溫度超過 59°C ，以使十八醇溶解，並達成均勻混合物。然後，在添加100份Tergitol[®] TMN-6與100份0.071莫耳濃度之醋酸在去離子水中之溶液之前，使混合物冷卻一小時至溫度 30°C 。然後，使混合物在1600 rpm及真空下攪拌2分鐘，以形成高固體、油在水中型乳液(特徵性透明凝膠相)。於此油在水中型乳液中，慢慢添加1000份0.07莫耳濃度之醋酸在去離子中之溶液，同時將此乳液在1200 rpm下攪拌。於添加步驟已完成後，在添加37.5份IBTMS(異丁基三甲氧基矽烷)之前，將此油在水中型乳液於1200 rpm下，再攪拌5分鐘。於1200 rpm下再持續攪拌5分鐘。然後，將具有聚合物固含量為80%之經交聯聚矽氧乳膠，轉移至容器中，並使其靜置7天。

然後，將按上述製成之經交聯聚矽氧乳膠分散液，與按實例3中所述製成之聚矽氧改質之聚醚乳膠分散液混合。將此兩種分散液在實驗室混合器(渦形迴轉混合器)中，使用下列摻合比例(聚醚對聚矽氧分散液之重量份數之比例)摻合：75：25、50：50及25：75。

將此等經交聯之油在水中型分散液摻合物之試樣，鑄膜在玻璃板上，乾燥成混濁、無黏著性彈性體，其具有對玻璃之優越黏著性。

實例 5

將70份S-303[®](分枝狀雙(3-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基)聚氧丙烯，具有平均分子量為8,500，且在 25°C 下之黏度為27,000厘泊，由Kaneka美國公司(New York, NY)所提供)、30份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (68)

S-203® (線性雙(3-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基)聚氧丙烯，平均分子量 7,500 且在 25°C 下之黏度為 17,000 厘泊，由 Kaneka 美國公司所提供)、1 份 IBTMS (異丁基三甲氧基矽烷) 及 0.2 份 DBTDA (二醋酸二丁基錫)，在實驗室混合器 (Hauschild 混合器) [德國] 中混合 10 秒。然後，添加 3 份矽聚醚界面活性劑 (Dow Corning 5212- 七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙醇之氫矽烷基化產物) 與 3 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒，以形成水在油中型乳液。然後添加 10 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒，以形成油在水中型乳液。添加另外 7 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中再一次攪拌 10 秒。將經交聯之油在水中型乳液之試樣，鑄膜在玻璃板上，乾燥成透明無黏著性彈性體，其具有對玻璃之優越黏著性。

將此經交聯乳液之第二份試樣，鑄膜在聚乙烯上，並使其在 23°F $\pm$ 2° 及 50% $\pm$ 5% 相對濕度下乾燥 30 天。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此透明無黏著性彈性體之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等結果如下：

張力	140 PSI
伸長率	405%
200% 模數	89 PSI
硬度	16

實例 6

將 70 份 S-303®、30 份 S-203® 及 11.1 份 Desmodur N-3300 (聚合之脂族異氰酸酯，由 Miles 公司 (Pittsburgh, PA) 所提供)，在實

五、發明說明 (69)

驗室混合器(Hauschild混合器)中混合10秒。然後，將1.1份IBTMS(異丁基三甲氧基矽烷)與0.22份DBTDA(二醋酸二丁基錫)添加至混合物中。然後，將混合物在Hauschild混合器中再攪拌10秒。接著添加3.33份矽聚醚界面活性劑(七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙醇之氫矽烷化產物)與5.55份去離子水，並將混合物在Hauschild混合器中攪拌10秒，以形成油在水中型乳液。此經交聯之油在水中型乳液之試樣，當在製備後立即鑄膜在玻璃板上時，經乾燥成彈性發泡體，其對玻璃具有優越黏著性。

將此經交聯乳液之第二份試樣，鑄膜在聚乙烯上，並使其在 $23^{\circ}\text{F} \pm 2^{\circ}$ 及 $50\% \pm 5\%$ 相對濕度下乾燥30天。使用Shore A硬度計與Instron試驗機，測試此無黏著性彈性發泡體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及200%模數。此等結果如下：

張力	135 PSI
伸長率	227%
200% 模數	127 PSI
硬度	20

實例 7

100份線性a,w-甲基二甲氧基矽烷基末端阻斷之聚異丁烯，其具有平均分子量為9,442、多分散性為1.331及平均二甲氧基甲基矽烷基官能基度為1.65，此聚合物係根據US-A 5,290,873藉烯丙基封端之聚異丁烯之氫矽烷化製成，將其與11.1份Actipol E-6(於一端具有環氧化官能基性之聚丁烯，其具有在 38°C 下之黏度為65 cSt，由Amoco化學公司

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (70)

(Chicago, IL) 所提供)，在 Hauschild 混合器中混合 10 秒。添加另外 11.1 份 Actipol E-6，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。於此混合物中添加 4.4 份矽聚醚界面活性劑 (Dow Corning 5212- 七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙基醇之氫矽烷化產物)，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。於此混合物中添加 0.27 份 DBTDA (二醋酸二丁基錫)，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。然後，添加 7.78 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒，以形成油在水中型乳液。於此油在水中型乳液中，添加 14.4 份水，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。此經交聯之油在水中型乳液之試樣，當在 1 天後經鑄膜至玻璃板上時，經乾燥成彈性體，其具有對玻璃之優越黏著性。

將此經交聯乳液之第二份試樣，鑄膜在聚乙烯上，並使其在 $23^{\circ}\text{F} \pm 2^{\circ}$ 及 $50\% \pm 5\%$ 相對濕度下乾燥 30 天。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性發泡體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等結果如下：

張力	187 PSI
伸長率	468%
200% 模數	106 PSI
硬度	25

實例 8

將 63 份 Kaneka S-303[®]、27 份 S-203[®] 及 10 份線性 a,w- 甲基二甲氧基矽烷基末端阻斷之聚異丁烯，在 Hauschild 混合器中

五、發明說明 (71)

混合 10 秒，該聚異丁烯具有平均分子量 9,442，多分散性 1.331 及平均二甲氧基甲基矽烷基官能基度 1.65，此聚合物係根據 US-A 5,290,873 藉癸二烯末端阻斷之聚異丁烯聚合物之氫矽烷化作用製成。添加 0.2 份 DBTDA (二醋酸二丁基錫)，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。於此混合物中，添加 3 份 Tergitol® TMN-6 與 6 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒，以形成油在水中型乳液。在此油在水中型乳液中，另外添加 11 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。此經交聯之油在水中型乳液之試樣，當於 1 天後經鑄膜在玻璃板上時，經乾燥成彈性體，其對玻璃具有優越黏著性。

將此經交聯乳液之第二份試樣，鑄膜在聚乙烯上，並使其在 23°F $\pm$ 5°C 及 50% $\pm$ 5% 相對濕度下乾燥 30 天。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性發泡體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等結果如下：

張力	143 PSI
伸長率	519%
200% 模數	71 PSI
硬度	17

實例 9

將 70 份 S-303®、27 份 S-203®、3.0 份矽聚醚界面活性劑 (七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙醇之氫矽烷化產物) 及 6.0 份去離子水，在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒，以形成油在水中型乳液。於此乳液中，添加 14 份去離子水，並將乳液在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (72)

Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。然後，添加 1 份 IBTMS (異丁基三甲氧基矽烷)，並將乳液在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。然後，添加 1 份鋅酸錫，並將乳液在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。將此經交聯之油在水中型乳液試樣，於製備後立即鑄膜在玻璃板上，經乾燥成彈性體，其對玻璃具有優越黏著性。

將此經交聯乳液之第二份試樣，鑄膜在聚乙烯上，並使其在 $23^{\circ}\text{F} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $50\% \pm 5\%$ 相對濕度下乾燥 30 天。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性發泡體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等結果如下：

張力	128 PSI
伸長率	490%
200% 模數	69 PSI
硬度	20

實例 10

將 70 份 S-303[®]、30 份 S-803[®]、0.2 份 DBTDA (二醋酸二丁基錫) 及 1.0 份 IBTMS (異丁基三甲氧基矽烷) 在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒。然後，添加 3.0 份矽聚醚界面活性劑 (七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙醇之氫矽烷化產物) 與 4.0 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒，以形成水在油中型乳液。於此乳液中添加 6.0 份去離子水，並將乳液在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒，以形成油在水中型乳液。於此油在水中型乳液中，添加 20 份 Rhoplex 2438 (一種丙烯酸乳膠乳化聚合物，具有玻璃轉移溫度 $T_g = 20^{\circ}\text{C}$ ，由

五、發明說明 (73)

Rohm & Haas (Philadelphia, PA) 所提供，為在水中之 50.5% 固體分散液)，並將乳液在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒。此經交聯之油在水中型乳液之試樣，當在製備後立即鑄膜在玻璃板上時，經乾燥成彈性發泡體，其對玻璃具有優越黏著性。

將此經交聯乳液之第二份試樣，鑄膜在聚乙烯上，並使其在 23°F $\pm$ 2°C 及 50% $\pm$ 5% 相對濕度下乾燥 30 天。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等結果如下：

張力	179 PSI
伸長率	832%
200% 模數	62 PSI
硬度	15

實例 11

將 70 份 S-303®、30 份 S-203® 及 2.0 份甲基三乙醯氧基矽烷與乙基三乙醯氧基矽烷之 1 對 1 混合物，在 Hauschild 混合器中混合 10 秒。然後，添加 3.0 份矽聚醚界面活性劑(七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙醇之氫矽烷化產物)與 6 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒，以形成水在油中型乳液。然後，將另外 14 份去離子水添加至該水在油中型乳液中，並將乳液在 Hauschild 混合器中再攪拌 12 秒。然後，將 1 份 Texin DOS 75 (二異辛基磺酸基琥珀酸鈉，由 Henkel 公司 (Ambler, PA) 提供) 添加至該水在油中型乳液中，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 10 秒，以形成油在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(74)

水中型乳液。此經交聯之油在水中型乳液之試樣，當在製備後立即鑄膜在玻璃板上時，經乾燥成透明、無黏著性彈性體，其具有對玻璃之優越黏著性。

將此經交聯乳液之第二份試樣，鑄膜在聚乙烯上，並使其在 $23^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $50\%\pm 5\%$ 相對濕度下乾燥30天。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及200%模數。此等結果如下：

張力	91 PSI
伸長率	539%
200% 模數	46 PSI
硬度	10

實例 12

將70份 S-303[®]、30份 S-203[®]及4.0份甲基三肟基矽烷，在 Hauschild 混合器中混合10秒。然後，添加3份矽聚醚界面活性劑(七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙醇之氫矽烷化產物)與6份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌10秒，以形成油在水中型乳液。然後，添加另外14份去離子水至該水在油中型乳液中，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌10秒。此經交聯之油在水中型乳液之試樣，當在製備後立即鑄膜在玻璃板上時，經乾燥成彈性發泡體，其具有對玻璃之優越黏著性。

將此經交聯乳液之第二份試樣，鑄膜在聚乙烯上，並使其在 $23^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $50\%\pm 5\%$ 相對濕度下乾燥30天。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性體平板

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (75)

之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等結果如下：

張力	143 PSI
伸長率	495%
200% 模數	73 PSI
硬度	19

實例 13

乳液 A：(經交聯之二甲氧基矽烷基末端阻斷之聚醚)

將 45.087 份 S-303[®]、19.324 份 S-203[®]、0.644 份 IBTMS 及 0.129 份 DBTDA，在 Hauschild 混合器中混合 12 秒。然後，添加 1.932 份矽聚醚界面活性劑(七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙醇之氫矽烷化產物)與 3.8656 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 12 秒，以形成油在水中型乳液。然後，添加另外 2.577 份去離子水至該油在水中型乳液中，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 12 秒。最後，添加另一次 6.442 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 12 秒。然後，將經交聯之經矽改質之聚醚乳膠轉移至容器中，並使其靜置 7 天。

乳液 B：經交聯之聚矽氧乳膠

將 651.47 份 a,w 經基末端阻斷之聚二甲基矽氧烷("PDMS")，其在 25°C 下具有黏度 50 Pa·s，且平均分子量為 110,000；13.01 份具有式 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{ON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{O})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 之胺氧基官能性矽氧烷交聯劑，13.04 份 MTM(甲基三甲氧基矽烷)，6.40 份交聯劑 A 及 0.49 份冰醋酸，添加至 300 升 Turello 混合器中，並在 800 rpm 及真空下混合 2 分鐘。

五、發明說明 (76)

然後，添加 19.14 份 Terigtol TMN-10 非離子性界面活性劑(乙氧基化之三甲基壬醛，由 Union Carbide 化學 & 塑膠公司 (Danbury, CT) 提供)，與 15.32 份去離子水。然後，將混合物在 1200 rpm 及真空下攪拌 10 分鐘，以形成高固體、油在水中型乳液(特徵性透明凝膠相)。於此油在水中型乳液中，慢慢添加 87.10 份去離子水，及 12.99 份三甲基矽烷氧基末端阻斷之聚二甲基矽氧烷，其具有黏度為 350 厘史，同時在 800 rpm 下攪拌此乳液。然後，將經交聯之聚矽氧乳膠轉移至容器中，並使其靜置 7 天。

聚醚與聚矽氧乳膠之碳酸鈣充填之摻合物

將 6.25 份去離子水與 0.20 份 Terigtol® TMN-10 非離子性界面活性劑，在 Hauschild 混合器中混合 10 秒。於此界面活性劑水溶液中，添加 25.00 份 Omyacarb 3 (碳酸鈣(3 微米經研磨之碳酸鈣，由 Omya 公司 (Proctor Utah) 所提供)，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒。在所形成之碳酸鈣含水懸浮液中，以兩個各別步驟，添加 14.97 份乳液 A 及 14.88 份乳液 B，於每次添加後，接著將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒。將此碳酸鈣充填、經交聯之油在水中型乳液試樣，鑄膜在聚乙烯薄膜上，經乾燥成白色、無黏著性彈性體。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等結果如下：

五、發明說明 (77)

張力	186 PSI
伸長率	799%
200% 模數	118 PSI
硬度	35

實例 14

碳酸鈣充填之聚矽氧改質之聚醚乳膠

將 6.25 份去離子水與 0.20 份 Terigol® TMN-10 非離子性界面活性劑，在 Hauschild 混合器中混合 10 秒。添加 25.00 份 Omyacarb 3 (碳酸鈣)，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒。在所形成之碳酸鈣含水懸浮液中，添加 29.94 份實例 13 之乳液 A，接著將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒。將此碳酸鈣充填、經交聯之油在水中型乳液試樣，鑄膜在聚乙烯薄膜上，經乾燥成白色、無黏著性彈性體。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等結果如下：

張力	140 PSI
伸長率	842%
200% 模數	75 PSI
硬度	20

實例 15

經矽改質之聚醚乳膠與丙烯酸乳膠之碳酸鈣充填之摻合物

將 6.00 份去離子水與 0.20 份 Terigol® TMN-10 非離子性界面活性劑，在 Hauschild 混合器中混合 10 秒。添加 25.00 份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (78)

Omycarb 3 (碳酸鈣)，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒。在所形成之碳酸鈣含水懸浮液中添加 4.95 份 Rhoplex® 2438，接著將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒。將此碳酸鈣充填、經交聯之油在水中型乳液之試樣，鑄膜在聚乙烯薄膜上，經乾燥成白色彈性體，於 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 及 $50\% \pm 5\%$ 濕度下 24 小時後，顯示有些殘留表面黏性，此係由於丙烯酸系聚合物之低 T_g 所致。於 30 天乾燥時間後，使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等結果如下：

張力	122 PSI
伸長率	837%
200% 模數	82 PSI
硬度	28

實例 16

氧化鋁三水合物充填之聚矽氧改質之聚醚乳膠

將 6.25 份去離子水與 0.20 份 Terigol® TMN-10 非離子性界面活性劑，在 Hauschild 混合器中混合 10 秒。添加 25.00 份 Spacerite S-3 (1 微米三水合鋁，由 Alcoa 工業化學品部門 (Bauxite, Ar) 所提供)，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒。在所形成之氧化鋁三水合物之含水懸浮液中，添加 26.94 份實例 13 之乳液 A，接著將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 10 秒。將此碳酸鈣充填之經交聯油在水中型乳液之試樣，鑄膜在聚乙烯薄膜上，經乾燥成白色無黏著性彈性體。使用 Shore A 硬度計與 Instron 試驗機，測試此無黏著性彈性體平板之硬度、斷裂張力、極限伸長率及 200% 模數。此等

五、發明說明 (79)

結果如下：

張力	133 PSI
伸長率	502%
200% 模數	109 PSI
硬度	27

實例 17

比較實例：二甲氧基矽烷基末端阻斷之聚醚乳液

將 45.087 份 S-303[®] 與 19.324 份 S-203[®]，在 Hauschild 混合器中混合 12 秒。然後，添加 1.932 份矽聚醚界面活性劑(七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙醇之氫矽烷化產物)與 3.865 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中攪拌 12 秒，以形成油在水中型乳液。然後，將另外 2.577 份去離子水添加至該油在水中型乳液中，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 12 秒。最後，添加另一次 6.442 份去離子水，並將混合物在 Hauschild 混合器中再攪拌 12 秒。將經矽改質之聚醚乳液之試樣，鑄膜在聚乙烯薄膜上，其不會乾燥成彈性體。

實例 18

將 50 份如在實例 7 中所述之線性 a,w- 甲基二甲氧基矽烷基末端阻斷之聚異丁烯，與 2.0 份具有式 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{ON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{O})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 之胺氧基官能性矽氧烷交聯劑混合，並將 2.0 份 MTM(甲基三甲氧基矽烷)、1.0 份交聯劑 A 及 0.49 份冰醋酸，使用不銹鋼刮勺一起攪拌。於此混合物中添加 3.0 份矽聚醚界面活性劑(七甲基三矽氧烷與乙氧基化烯丙基醇之氫矽烷化產物)與 5.0 份去離子水，並將混合物在實驗室混合器中，於真空下攪拌 30 秒，以形成油

五、發明說明 (80)

在水中型乳液。將5份另外之去離子水添加至此乳液中，並將混合物於真空下再攪拌15秒。藉由在兩次等量添加中，添加10份去離子水，並於添加之間攪拌15秒，使此乳液降至約80%固體。將此經交聯之聚矽氧有機乳液，鑄膜在玻璃及聚乙烯上。發現乾燥成黏性彈性體，且對玻璃具有內聚黏著性。於30天乾燥時間後，使用Shore A硬度計與Instron試驗機，測試此稍微黏性之彈性體之硬度、斷裂張力、極限伸長率及200%模數。此等結果如下：

張力	63 PSI
伸長率	1207%
200% 模數	22 PSI
硬度	3

(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：預形成經矽改質之有機聚合物的交聯乳液)

一種包含預形成聚合物之交聯聚合物分散液，該預形成聚合物係選自包括經矽改質之有機聚合物，經矽改質之有機聚合物之混合物，經矽改質之有機聚合物與規則有機聚合物之混合物，經矽改質之有機聚合物與矽氧烷聚合物之混合物，帶有烯基之有機聚合物與矽氧烷聚合物之混合物，帶有烯基之有機聚合物與經矽改質之有機聚合物之混合物，上述聚合物之混合物，及上述聚合物與有機增塑劑或溶劑之混合物。

英文發明摘要(發明之名稱：CROSSLINKED EMULSIONS OF PREFORMED SILICON MODIFIED ORGANIC POLYMERS)

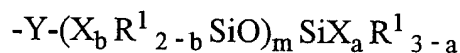
A crosslinked polymer dispersion comprising a preformed polymer, selected from the group consisting of silicon modified organic polymers, mixtures of silicon modified organic polymers, mixtures of silicon modified organic polymer(s) with regular organic polymers, mixtures of silicon modified organic polymer(s) with siloxane polymers, mixtures of organic polymers bearing alkenyl groups with siloxane polymers, mixtures of organic polymers bearing alkenyl groups with silicon modified organic polymers, mixtures of the above polymers and mixtures of the above polymer(s) with organic plasticizers or solvents.

六、申請專利範圍

1. 一種形成交聯經矽改質有機聚合物之含水分散液之方法，其包括形成一種預混合物，此預混合物包含：

- a) 100 重量份數經矽改質之有機聚合物，
- b) 0.5 至 10 重量份數界面活性劑，及
- c) 0.5 至 1000 重量份數水；

攪拌此預混合物，以形成乳液；及幫助該經矽改質之有機聚合物在乳液中交聯；其中，經矽改質之有機聚合物為有機聚合物，其具有黏度為 5 至 500 Pa·s，玻璃轉移溫度低於 20°C，及 1 至 5 個以下式表示之取代基：



其中 R¹ 為具有 1 至 6 個碳原子之相同或不同之烷基，或以式 R²₃SiO- 表示之三有機基矽烷氧基，其中 R² 個別為具有 1 至 6 個碳原子之單價烴基，X 為相同或不同烴基或具式 -OZ 之可水解基團，式中 Z 為具有 1 至 6 個碳原子之烴基；Y 為以式 -(CH₂)_g- 表示之二價基團，式中 g 為 1 至 6；a 為 0 至 3 之整數，b 為 0 至 2 之整數，其附帶條件是，在取代基之至少一個矽氧烷單位中，若 a 為 0，則 b 為 1 或 2，及 m 為 0 至 4 之整數，其附帶條件是，若 m 為 0，則 a 為 1、2 或 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂