

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

100年7月1日修正本

※申請案號：097125600

C08L 83/06 (2006.01)

※申請日期：97 年 07 月 07 日

※IPC 分類：C08K 9/06 (2006.01)

一、發明名稱：

C08L 71/00 (2006.01)

(中) 具有高半透明度之可固化的含矽組成物

C08L 75/04 (2006.01)

(英) Curable silicon-containing compositions possessing high translucency

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 默曼堤效能材料股份有限公司

(英) MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.

代表人：(中) 1. 道格拉斯 瓊斯

(英) 1. JOHNS, DOUGLAS

地址：(中) 美國康乃狄克州威爾頓丹柏立路 187 號

(英) 187 Danbury Road, Wilton, CT 06897, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

● 1. 姓名：(中) 里賓 可瑞亞

(英) CORREIA, REUBEN

國籍：(中) 印度

(英) INDIA

2. 姓名：(中) 亞比拉米 斯里坎特

(英) SRIKANTH, ABIRAMI

國籍：(中) 印度

(英) INDIA

3. 姓名：(中) 映都瑪錫 瑞馬克利雪南

(英) RAMAKRISHNAN, INDUMATHI

國籍：(中) 印度

(英) INDIA

4. 姓名：(中) 夏恩 蘭登

國籍：(英) LONDON, SHAYNE J.
(中) 美國
(英) U.S.A.

5. 姓名：(中) 維克瑞 庫瑪
(英) KUMAR, VIKRAM
國籍：(中) 印度
(英) INDIA

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/07/13 ; 11/827,945 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：具有高半透明度之可固化的含矽組成物
本發明係關於可固化、儲存安定之經官能化的二氧化矽強化的含矽組成物，其可作為一和二份式密封劑和黏著系統。此經固化的組成物提供具有極佳半透明度、物理性質和無底漆黏著性的含矽橡膠。

六、英文發明摘要

發明之名稱：**Curable silicon-containing compositions
possessing high translucency**

The invention relates to curable, storage-stable silicon-containing compositions reinforced with functionalized silica useful as one and two-part sealant and adhesive systems. The cured compositions provide silicon-containing rubber having excellent translucency, physical properties and primerless adhesion.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可固化、儲存安定的含矽組成物，其藉固化提供含矽橡膠。更特定言之，本發明係關於以官能化的二氧化矽強化之可固化的二有機聚矽氧烷為基礎之組成物和 / 或以矽烷化的聚胺基甲酸酯樹脂為基礎之組成物，其具有極佳的儲存安定性、半透明度、物理性質和無底漆黏著性。

【先前技術】

典型的密封劑組成物含有矽烷醇封端的二有機聚矽氧烷或矽烷化的聚胺基甲酸酯（SPUR）作為基礎聚合物、碳酸鈣作為填料、塑化劑用於黏度控制、觸媒、交聯劑和黏著促進劑，其本身不透光。此外，基本上，聚合物未經封端時，發煙二氧化矽不會以任何情況與矽烷醇封端的二有機聚矽氧烷一起使用，此因在發煙二氧化矽上的自由的矽烷醇（ $-\text{SiOH}$ ）基團與矽烷醇封端的聚合物作用，並因此而使得調配物在儲存期間內的黏度提高（結構化）的趨勢之故。此處，結構化的現象限制了任何顯著量的發煙二氧化矽填料於二份式之以矽烷醇封端的二有機聚矽氧烷為基礎之密封劑組成物中之利用性。

因此，對於予眾多底質賦與迅速無底漆結合強度且具有極佳物理性質之安定的半透明矽氧烷組成物有需求。此處所揭示的本發明提供安定半透明之以二有機聚矽氧烷為

基礎的矽氧烷組成物和 / 或以矽烷化的聚胺基甲酸酯樹脂為基礎之組成物，在所欲的高半透明度、迅速無底漆黏著性、強度和彈性特性為重要的效能標準時，其特別適合作為密封劑或黏著劑。

【發明內容】

發明總論

根據本發明，提供一種濕氣可固化的含矽樹脂組成物，其包含：

- a) 至少一種含矽樹脂，選自二有機聚矽氧烷（其中該二有機聚矽氧烷之每一聚合物鏈末端的矽原子經矽烷醇封端）和矽烷化的樹脂；
- b) 至少一種官能化的二氧化矽；
- c) 至少一種觸媒；
- d) 至少一種交聯劑；和，視情況而定地，
- e) 至少一種選自下列的額外組份：烷基封端的二有機聚矽氧烷、填料、UV 安定劑、抗氧化劑、黏著促進劑、固化加速劑、觸變劑、塑化劑、聚合物封端觸媒、濕氣清除劑、顏料、染料、界面活性劑、溶劑和殺生物劑。

本發明係基於發現含有官能化的二氧化矽之可固化的含矽樹脂組成物提供極安定和高半透明度組成物，此組成物在固化後提供含矽橡膠，予眾多底質賦與迅速無底漆結合強度及極佳物理性質。

發明之詳細說明

吾等現揭示可固化的含矽樹脂組成物，其使用藉此處的下文更詳細描述之方法製得之官能化的二氧化矽，提供高半透明度之以聚矽氧烷和矽烷化的聚胺基甲酸酯樹脂為基礎之密封劑調配物。

本發明之濕氣可固化的含矽樹脂組成物可被製得作為此技術中已知的一和二份式密封劑和黏著系統，及提供安定的半透明組成物。在兩份式構成可固化的組成物的情況中，彼此分離的“第一份”和“第二份”具有無限期的儲存安定性，但一旦合併，驅動迅速固化，以提供含矽橡膠。

本發明之含矽橡膠選自二有機聚矽氧烷（其中每一聚合物鏈末端的矽原子經矽烷醇封端）和 / 或矽烷化的樹脂，如，矽烷化的多元醇，其視情況而定地含有至少兩個胺基甲酸酯鏈結。

矽烷化的多元醇係至少一個羥基被矽烷化的多元醇。矽烷化的多元醇含有至少兩個胺基甲酸酯鏈結，即，矽烷化的聚胺基甲酸酯，為已知材料且通常可藉下列（a）或藉（b）得到：（a）異氰酸酯封端的聚胺基甲酸酯（PU）預聚物與適當的矽烷（即，兼具有可水解官能性（特別地，每個矽原子具一至三個烷氧基）和對於異氰酸酯具有反應性之活性氫官能性（即，巰基、一級胺和，有利地，二級胺）者）反應；（b）使羥基封端的 PU 預聚物與適當之異氰酸酯封端的矽烷（如，具有一至三個烷氧基者）反應

異氰酸酯封端的 PU 預聚物係藉由使一或多個多元醇（二醇較有利）與一或多個異氰酸酯（二異氰酸酯較有利）以使得所得的預聚物將被異氰酸酯封端的比例反應而得。二醇與二異氰酸酯反應的情況中，將使用莫耳過量的二異氰酸酯。

可用於製備異氰酸酯封端的 PU 預聚物之多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇（如，羥基封端的聚己內酯）、聚醚酯多元醇（如，自聚醚多元醇與 ε-己內酯之反應得到者）、聚酯醚多元醇（如，自羥基封端的聚己內酯與一或多個環氧烷（如，環氧乙烷和環氧丙烷）之反應得到者）、羥基封端的聚丁二烯..等。

特別適當的多元醇包括聚（氧伸烷基）醚二醇（如，聚醚二醇），特別是聚（氧伸乙基）醚二醇、聚（氧伸丙基）醚二醇和聚（氧伸乙基-氧伸丙基）醚二醇，聚（氧伸烷基）醚三醇、聚（伸丁基）醚二醇、聚縮醛、聚羥基聚丙烯酸酯、聚羥基聚酯醯胺、聚羥基聚硫醚、聚己內酯二醇和三醇..等。本發明的一體系中，製造視情況而定地含有至少兩個胺基甲酸酯鏈結之矽烷化的多元醇中所用的多元醇係當量重介於約 500 和 25,000 之間的聚（氧伸乙基）醚二醇。本發明的另一體系中，製造視情況而定地含有至少兩個胺基甲酸酯鏈結之矽烷化的多元醇中所用的多元醇係當量重介於約 1,000 至 20,000 之間的聚（氧伸丙基）醚二醇。也可以使用不同結構、分子量和 / 或官能性的

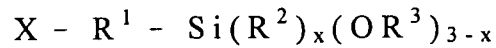
多元醇之混合物。

此聚醚多元醇可以具有至高約 8 的官能性，但以具有 2 至 4 個官能性為佳，具有 2 個官能性（即，二醇）更佳。特別適當的是在雙金屬氰化物（DMC）觸媒、鹼金屬氫氧化物觸媒或鹼金屬烷氧化物觸媒存在時製得的聚醚多元醇。在此觸媒存在時製得的聚醚多元醇將會具有高分子量和低不飽和度，咸信其性質是改良本發明之逆反射性的物件之效能的原因。此聚醚多元醇之數均分子量以約 1,000 至約 25,000 為佳，約 2,000 至約 20,000 更佳，約 4,000 至約 18,000 又更佳。市售之適用以製造異氰酸酯封端的 PU 預聚物之二醇的例子包括 ARCOL R-1819（數均分子量 8,000）、E-2204（數均分子量 4,000）和 ARCOL E-2211（數均分子量 11,000）。

數種聚異氰酸酯（以二異氰酸酯為佳）之任何者，和它們的混合物，可用以提供異氰酸酯封端的 PU 預聚物。一體系中，此聚異氰酸酯係二苯基甲烷二異氰酸酯（“MDI”）、聚伸甲基聚苯基異氰酸酯（“PMDI”）、二異氰酸對苯二酯、萘二異氰酸酯、液態之經碳化二醯亞胺修飾的 MDI 和其衍生物、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯（“TDI”）（特別是 2,6-TDI 異構物），及此技術中良好建立的眾多其他的脂族和芳族聚異氰酸酯和它們的混合物。

用於與前述異氰酸酯封端的 PUR 預聚物反應之矽烷化劑必須含有與異氰酸酯反應之官能性和至少一個易水解

且隨後可交聯的基團，如，烷氧基。特別有用的矽烷化劑係通式如下的矽烷：



其中 X 是對異氰酸酯具反應性之含活性氫的基團，如，-SH 或 -NHR⁴，其中 R⁴ 是 H、至高 8 個碳原子的一價烴基，或 -R⁵-Si(R⁶)_y(OR⁷)_{3-y}，R¹ 和 R⁵ 各者為相同或不同之具有至高 12 個碳原子的二價烴基，其視情況而定地含有一或多個雜原子，每一個 R² 和 R⁶ 是相同或不同之具有至高 8 個碳原子的一價烴基，每一個 R³ 和 R⁷ 是相同或不同之具有高至 6 個碳原子的烷基，而 x 和 y 各者獨立地為 0、1 或 2。

用於此處的特定矽烷包括巰基矽烷類：2-巰乙基三甲氧基矽烷、3-巰丙基三甲氧基矽烷、2-巰丙基三乙氧基矽烷、3-巰丙基三乙氧基矽烷、2-巰乙基三丙氧基矽烷、2-巰乙基三-第二丁氧基矽烷、3-巰丙基-三-第三丁氧基矽烷、3-巰丙基三異丙氧基矽烷、3-巰丙基三辛氧基矽烷、2-巰乙基三-2'-乙基己氧基矽烷、2-巰乙基二甲氧基乙氧基矽烷、3-巰丙基甲氧基乙氧基丙氧基矽烷、3-巰丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰丙基甲氧基二甲基矽烷、3-巰丙基乙氧基二甲基矽烷、3-巰丙基二乙氧基甲基矽烷、3-巰丙基環己氧基二甲基矽烷、4-巰丁基三甲氧基矽烷、3-巰基-3-甲基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基-3-甲基丙基三丙氧基矽烷、3-巰基-3-乙基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰基-2-甲基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基-2-甲基丙基二甲氧基苯基矽烷

、3-巯環己基三甲氧基矽烷、12-巯十二碳烷基三甲氧基矽烷、12-巯十二碳烷基三乙氧基矽烷、18-巯十八碳烷基三甲氧基矽烷、18-巯十八碳烷基甲氧基二甲基矽烷、2-巯基-2-甲基乙基三甲氧基矽烷、2-巯基-2-甲基乙基三辛氧基矽烷、2-巯苯基三甲氧基矽烷、2-巯苯基三乙氧基矽烷、2-巯甲苯基三甲氧基矽烷、2-巯甲苯基三乙氧基矽烷、1-巯甲基甲苯基三甲氧基矽烷、1-巯甲基甲苯基三乙氧基矽烷、2-巯乙基苯基三甲氧基矽烷、2-巯乙基苯基三乙氧基矽烷、2-巯乙基甲苯基三甲氧基矽烷、2-巯乙基甲苯基三乙氧基矽烷、3-巯丙基苯基三甲氧基矽烷、和 3-巯丙基苯基三乙氧基矽烷；及胺醯烷類：3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、4-胺丁基三乙氧基矽烷、N-甲基-3-胺基-2-甲基丙基三甲氧基矽烷、N-乙基-3-胺基-2-甲基丙基三甲氧基矽烷、N-乙基-3-胺基-2-甲基丙基二乙氧基甲基矽烷、N-乙基-3-胺基-2-甲基丙基三乙氧基矽烷、N-乙基-3-胺基-2-甲基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-丁基-3-胺基-2-甲基丙基三甲氧基矽烷、3-(N-甲基-2-胺基-1-甲基-乙氧基)丙基三甲氧基矽烷、N-乙基-4-胺基-3,3-二甲基丁基二甲氧基甲基矽烷、N-乙基-4-胺基-3,3-二甲基丁基三甲氧基矽烷、N-(環己基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、胺丙基三乙氧基矽烷、雙-(3-三甲氧基矽烷基-2-甲基丙基)胺、和 N-(3'-三甲氧基甲矽烷基

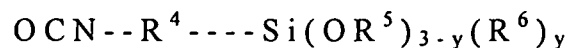
丙基) -3-胺基-2-甲基丙基三甲氧基矽烷。

觸媒常用製備異氰酸酯封端的 PU 預聚物。有利地，由於縮合觸媒也會催化本發明之可固化組成物的 SPU-樹脂組份之固化（水解反應之後交聯），所以使用此觸媒。適當的縮合觸媒包括二羧酸二烷基錫，如，二月桂酸二丁錫和醋酸二丁錫；三級胺；羧酸的亞錫鹽，如，辛酸亞錫和醋酸亞錫..等。本發明的一體系中，使用二月桂酸二丁錫製備 PUR 預聚物。其他可資利用的觸媒包括含鋇和含鉍的錯合物，如，KAT XC6212、K-KAT XC-A209 和 K-KAT 348，其由 King Industries, Inc.供應；鋁鉗合物，如，TYZER®類型，其由 DuPont company 供應；和 KR 類型，其由 Kenrich Petrochemical, Inc.供應；和其他有機金屬觸媒，如，含有例如 Zn、Co、Ni、Fe..等金屬者..等。

烷基化的聚胺基甲酸酯（SPU）樹脂可藉羥基封端的 PU 聚合物與異氰酸根矽烷反應而得。此羥基封端的 PU 預聚物可以與前述製備異氰酸酯封端的 PU 聚合物實質上相同的方式，使用實質上相同的材料（即，多元醇、聚異氰酸酯和視情況而定的觸媒（以縮合觸媒為佳）得到，但主要的差別在於多元醇和聚異氰酸酯的比例將為在所得的預聚物中得到羥基封端者。因此，如，以二醇和二異氰酸酯為例，將使用莫耳過量的前者，藉此而得到羥基封端的 PU 預聚物。

用於羥基封端的 SPU 樹脂之可資利用的矽烷化反應物係含有異氰酸酯鏈末端和易水解的官能性者，如，1 至 3

個烷氧基。適當之矽烷化反應物係通式如下的異氰酸根矽烷：



其中 R^4 是至多 12 個碳原子的伸烷基，視情況而定地含有一或多個雜原子，每一個 R^6 是相同或不同之至多 8 個碳原子的烷基或芳基，每一個 R^5 是相同或不同之至多 6 個碳原子的烷基，而 y 是 0、1 或 2。一體系中， R^4 具有 1 至 4 個碳原子，每一個 R^5 是相同或不同的甲基、乙基、丙基或異丙基，而 y 是 0。

可用於此處與前述羥基封端的 PU 預聚物反應以提供濕氣可固化 SPU 樹脂之特定的異氰酸根矽烷包括異氰酸根丙基三甲氧基矽烷、異氰酸根異丙基三甲氧基矽烷、異氰酸根正丁基三甲氧基矽烷、異氰酸根第三丁基三甲氧基矽烷、異氰酸根丙基三乙氧基矽烷、異氰酸根異丙基三乙氧基矽烷、異氰酸根正丁基三乙氧基矽烷、異氰酸根第三丁基三乙氧基矽烷..等。

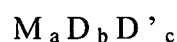
除了如前述者之自 -NCO 或 -OH 封端的聚胺基甲酸酯預聚物製備矽烷化的聚胺基甲酸酯樹脂 (SPUR) 以外，矽烷化的聚胺基甲酸酯樹脂可得自二醇 (-OH 封端者) 與異氰酸根矽烷之直接反應。此製備 SPUR 的方式中，沒有初時形成聚胺基甲酸酯預聚物，簡單地由二醇與矽烷直接反應。

用以製備 SPUR 的適當二醇包括此處已述者。製備 SPUR 之適當的聚異氰酸根矽烷包括，但不限於 3-異氰酸

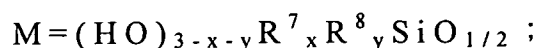
根丙基甲基二甲氧基矽烷、3-異氰酸根丙基三甲氧基矽烷、和3-異氰酸根丙基三乙氧基矽烷。一種適當的異氰酸根矽烷係得自 GE Silicones 之名稱爲 A-Link 35 者。胺基矽烷可選自，例如，4-胺基-3,3-二甲基丁基三甲氧基矽烷、4-胺基-3,3-二甲基丁基二甲氧基甲基矽烷、N-甲基-4-胺基-3,3-二甲基丁基三甲氧基矽烷、胺基異丙氧基乙基三甲氧基矽烷、胺基異丙氧基丙基三甲氧基矽烷、4-胺基-3,3-二甲基丁基三乙氧基矽烷、4-胺基-3,3-二甲基丁基二乙氧基甲基矽烷、N-甲基-4-胺基-3,3-二甲基丁基三乙氧基矽烷、和胺基異丙氧基乙基三乙氧基矽烷。

以總組成物計，矽烷化的樹脂之摻入量由約 5 重量%至約 95 重量%，以約 35 重量%至約 85 重量%爲佳。

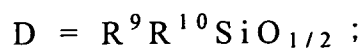
本發明之含矽的二有機聚矽氧烷，其中每個聚合物鏈末端的矽原子經矽烷醇封端，具有通式：



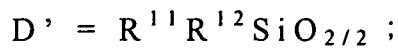
其中下標 $a=2$ ，而 b 等於或大於 1，而下標 c 是 0 或正數；



其中 x 等於 0、1 或 2， y 是 0 或 1，前提爲 $x+y$ 小於或等於 2， R^7 和 R^8 爲獨立之含有 1 至約 60 個碳原子的一價烴基；



R^9 和 R^{10} 爲獨立之含有 1 至約 60 個碳原子的一價烴基；及，



R^{11} 和 R^{12} 為獨立之含有 1 至約 60 個碳原子的一價烴基。

以總組成物計，二有機聚矽氧烷（其中每個聚合物鏈末端的矽原子經矽烷醇封端）之摻入量由約 5 重量%至約 95 重量%，以約 35 重量%至約 85 重量%為佳，約 50 重量%至約 70 重量%最佳。

根據本發明的一體系，二有機聚矽氧烷（其中每個聚合物鏈末端的矽原子經矽烷醇封端）的 25°C 黏度約 1,000 至約 200,000。

本發明之官能化的二氧化矽藉下列程序製備。含水的醇溶液、觸媒與第一份第一有機矽官能化劑混合而形成第一反應混合物。可用以製備含水的醇溶液之醇包括與水互溶的醇，如，甲醇、乙醇、正丙醇和異丙醇。該第一反應混合物與四烷氧基矽烷以經控制的速率混合，以形包含溶膠凝膠的二氧化矽之第二反應混合物；及，之後，該第二反應混合物進一步與第二份該第一有機矽官能化劑和第二有機矽官能化劑的混合物反應，以將溶膠凝膠的二氧化矽加以官能化，而形成該經官能化的二氧化矽。

此第一有機矽官能化劑包含鹵矽烷，一種具有至少一個矽烷醇基和 / 或烷氧基、芳氧基或環烷氧基的有機矽烷；有機矽氮烷、環狀有機矽氧烷、低黏度聚有機矽氧烷（其具有矽烷醇基和 / 或烷氧基、芳烷基或環烷氧基）、或矽氧烷樹脂（其具有矽烷醇基和 / 或烷氧基、芳氧基或環

烷氧基)。烷氧基的例子包括具有 1 至 6 個碳原子者，芳氧基的例子包括具有 6 至 10 個碳原子者，環烷氧基的例子包括具有 6 至 10 個碳原子者。一體系中，第一有機矽官能化劑選自矽烷醇封端的聚二甲基矽氧烷、八苯基環四矽氧烷、八甲基環四矽氧烷 (D₄) 和六甲基二矽氮烷 (HMDZ)。第一有機矽官能化劑的其他例子包括二苯基矽烷二醇、二甲基矽烷二醇、甲基三乙氧基矽烷、和苯基三甲氧基矽烷。低黏度聚有機矽氧烷可含有一或多種類型的有機基團，選自甲基、苯基、乙烯基、和 3,3,3-三氟丙基。在一體系中，適當的低黏度聚有機矽氧烷於 25°C 測得之黏度在約 1 至約 300 厘泊的範圍內，另一體系中由約 5 至約 100 厘泊。鹵矽烷的例子包括鹵三烷基矽烷，如，氯三甲基矽烷；鹵三芳基矽烷，如，氯三苯基矽烷；二氯二甲基矽烷、雙(氯二甲基甲矽烷基)甲烷、三氯甲基矽烷、溴三甲基矽烷..等。

之後，該第一反應混合物與四烷氧基矽烷以經控制的速率反應，以形包含溶膠凝膠的二氧化矽之第二反應混合物。此反應可藉由將四烷氧基矽烷以使得反應溫度維持在約 40°C 至約迴餾溫度的範圍內的速率加至第一反應混合物中。一體系中，反應溫度維持在約 40°C 至 100°C 的範圍內。另一體系中，反應溫度維持在約 50°C 至約 70°C 的範圍內。亦控制四烷氧基矽烷之添加以使得在此步驟期間內，四烷氧基矽烷與第一份第一有機矽官能化劑的相對莫耳比由約 1 : 0.2 至約 1 : 0.6。此外，不欲限於任何理論，咸

信四烷氧基矽烷之此經控制的添加速率有助於藉此而製得的尺寸和表面積生長受控制之溶膠凝膠的二氧化矽。

之後，包含溶膠凝膠的二氧化矽之第二反應混合物進一步與包含該第二份該第一有機矽官能化劑和第二有機矽官能化劑的混合物反應。此步驟中，溶膠凝膠的二氧化矽經官能化，其中第一和第二有機矽官能化劑與溶膠凝膠的二氧化矽上的表面羥基反應。

第二有機矽官能化劑包含鹵矽烷，一種具有至少一個矽烷醇基和 / 或烷氧基、芳氧基或環烷氧基的有機矽烷；有機矽氮烷、環狀有機矽氧烷、低黏度聚有機矽氧烷（其具有矽烷醇基和 / 或烷氧基、芳烷基或環烷氧基）、或矽氧烷樹脂（其具有矽烷醇基和 / 或烷氧基、芳氧基或環烷氧基）。一體系中，第二有機矽官能化劑包含至少一種包含至少一個烯基的有機矽化合物，其定義和例子如前述者。另一體系中，第二有機矽官能化劑包含至少一種包含一個與兩個烯基鍵結之矽原子的有機矽化合物。又另一體系中，具有兩個矽原子（每一者具有一個烯基鍵結至矽原子）的化合物亦可作為第二有機矽官能化劑。包含至少一個烯基的有機矽化合物的適當種類包括鹵乙炔基矽烷、二烷基二乙炔基矽烷、二芳基二乙炔基矽烷、二環烷基二乙炔基矽烷、烷基芳基二乙炔基矽烷、烷氧基矽烷，如，（三烷氧基）乙炔基矽烷；（二烯基）矽氮烷，如，二烯基（四烷基）二矽氮烷，其例子如，二乙炔基（四甲基）二矽氮烷、（四苯基）（二乙炔基）二矽氮烷..等；環狀有機

烯基矽氧烷，如，四甲基四乙炔基環四矽氧烷；低黏度乙炔基封端的聚有機矽氧烷，如，二乙炔基封端的聚二甲基矽氧烷 - 聚二苯基矽氧烷共聚物（其二甲基矽氧烷和二苯基矽氧烷的莫耳比為 84：16 且黏度約 500 厘史，可得自 Aldrich Chemical Company）；或乙炔基封端的矽氧烷樹脂，例如，黏度約 850-1150 厘史之乙炔基封端的聚二甲基矽氧烷（可得自 Aldrich Chemical Company）。環狀矽氧烷的其他例子可見於 2003 年 8 月 26 日發佈的美國專利案第 6,610,108 號。此外，這些種類的化合物中之每一者可以另包含矽烷醇基和 / 或烷氧基、芳烷基或環烷氧基。一特別的體系中，此第二有機矽官能化劑包含二乙炔基（四甲基）二矽氮烷。

製造官能化的二氧化矽之方法進一步包含調整第一份和第二份第一有機矽官能化劑的相對莫耳比。不欲限於理論，咸信第一份有機官能化劑的量控制在與四烷氧基矽烷（之前討論者）的第二步驟反應中形成之溶膠凝膠的二氧化矽之粒子尺寸（簡稱為 PS），而第二份第一有機矽官能化劑的量控制可固化的矽氧烷樹脂（其製備進一步討論於此說明書的下文中）之黏度。一體系中，第一份和第二份第一有機矽官能化劑的相對莫耳比可由約 1：0.5 至約 1：1。當相對於 1 莫耳的第一份，使用高於約 1 莫耳的第二份時，最終固化的矽氧烷樹脂組成物通常具有較不欲的機械性質，如，模數。當相對於 1 莫耳的第一份，使用低於約 0.5 莫耳的第二份時，最終固化的矽氧烷樹脂組成物

中形成凝膠，因此而影響性質，如，透光率和機械強度。

此外，用以製備官能化的二氧化矽之方法進一步包含調整四烷氧基矽烷和第一份第一有機矽官能化劑之相對莫耳比。一體系中，此相對莫耳比由約 1 : 0.2 至約 1 : 0.6。當相對於一莫耳的四烷氧基矽烷，第一份第一有機矽官能化劑的量低於 0.2 莫耳時，所得官能化的二氧化矽粒子具有所不欲的大粒子尺寸，此通常大於 30 奈米，有時大於 50 奈米。當相對於一莫耳的四烷氧基矽烷，第一份第一有機矽官能化劑的量高於 0.6 莫耳時，所得官能化的二氧化矽通常包含崩場的二氧化矽網絡，形成非常少或沒有形成不連續粒子。可以使用 TEM（穿透式電子顯微鏡）研究此二氧化矽粒子的形態。

溶膠凝膠的二氧化矽之官能化作用藉存在於溶膠凝膠的二氧化矽（以前述者形成）中之表面羥基與第二份第一有機矽官能化劑和第二有機矽官能劑之反應而發生。此程序亦被稱為疏水化步驟，藉此，極性矽烷醇羥基轉化成疏水性基團，如，三烷基矽烷氧基。此反應可以有助於防止溶膠凝膠的二氧化矽間的後續縮合反應。此外，欲製備低黏度可固化矽氧烷橡膠組成物（進一步描述於本揭示的下文中），此反應亦有助於儘量減低官能化的二氧化矽粒子和矽氧烷聚合物之間的交互作用，藉此而儘量減低蠕變硬化，並改良這些可固化調配物的儲存壽命。

製備官能化的二氧化矽所用的觸媒類型取決於所用的第一和第二有機矽官能化劑。例如，鹵三烷基矽烷作為第

一有機矽官能化劑，且（二烯基）鹵矽烷或（一烯基）鹵矽烷作為第二有機矽官能化劑時，由於鹵矽烷在水解反應後產生酸性鹵化氫，所以可以使用酸觸媒或中性觸媒。酸觸媒的例子包括含水的無機酸，如，鹽酸。也可以使用包括水或水-醇混合物的中性觸媒。但是，當第一和第二有機矽官能化劑是矽氮烷化合物（如，六甲基二矽氮烷和（二乙烯基）（四甲基）二矽氮烷（縮寫為 DVTMDZ））時，使用鹼觸媒或中性觸媒。可以使用此技術中已知的鹼觸媒。鹼觸媒的例子為氨水。

在醇系介質中形成官能化的二氧化矽粒子之後，所得的產物混合物通常在常溫靜置一段時間後會老化。此老化期間可由最少約 1 小時至約 15 小時。通常，老化期間由約 4 小時至約 6 小時。

之後，老化的產物混合物經溶劑或溶劑混合物處理，並經加熱以移除水。可用的溶劑包括烴、液態二氧化碳和離子性液體。離子性液體的一些例子為咪唑鹽和吡啶鹽，如，氯化 1-己基-3-烷基咪唑鎊、碘化 1-己基-3-烷基咪唑鎊、1-己基-3-烷基咪唑鎊六氟磷酸鹽、1-己基-3-烷基咪唑鎊六氟磷酸鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎊基硫酸辛酯鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎊硫酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎊甲苯磺酸鹽、氯化 1-甲基-3-辛基咪唑鎊，和 1-丁基-4-甲基吡啶鎊四氟硼酸鹽。適當溶劑包括可與水形成共沸物者，及不會與水形成共沸物者。使用不會與水形成共沸物的溶劑時，其通常是沸點較高的溶劑，

使得水可藉分餾而分離。使用烴溶劑時，其可經選擇以共沸物形態移除水。一體系中，可以使用沸點比水和醇為高的烴溶劑，包含含水的醇系反應介質。另一體系中，可以使用沸點較低但可與水和醇形成共沸物的烴溶劑。二甲苯為例示的溶劑，此由於其沸點高於水和脂族醇（如，乙醇）的沸點；及其與水形成共沸物，藉此而有助於所有的水之移除之故。適當的烴溶劑之其他非限制例包括甲苯、環己烷、庚烷、辛烷和異辛烷及異十二烷醇。以矽氧烷為基礎的單體（如， D_3 、 D_4 、 D_5 和 MN （其中 D 是 $(CH_3)_2Si-O_{2/2}$ 而 M 是 $(CH_3)_3Si-O_{1/2}$ ）），及二有機聚矽氧烷和用於密封劑和 / 或黏著劑之典型的塑化劑亦作為溶劑。

移除水之後，得到官能化的二氧化矽在溶劑中之懸浮液，其可能含有微量的水和 / 醇。官能化的二氧化矽在溶劑中之懸浮液具有高透光率，大於約 90% 透射比，其係，藉 UV-可見光譜儀，以官能化的二氧化矽於二甲苯溶液中之 0.1 重量 % 懸浮液，於 350 奈米至 800 奈米的波長範圍內測量。此外，此官能化的二氧化矽之粒子尺寸在約 4 奈米至約 1000 奈米的範圍內，一體系中，平均粒子尺寸由約 50 奈米至約 150 奈米，另一體系中，平均粒子尺寸由約 80 奈米至約 120 奈米。一體系中，以乾重計，官能化的二氧化矽具有濃度介於約 8 至約 2 個可資利用的矽烷醇羥基 / 平方奈米二氧化矽，另一體系中，介於約 7 至約 3 個矽烷醇羥基 / 平方奈米填料。一體系中，此官能化的二氧化矽具有 BET 表面積為約 100 平方米 / 克至約 1000 平

方米 / 克，另一體系中為 200 至 800 平方米 / 克，又另一體系中為 250 至 600 平方米 / 克。

可固化含矽樹脂組成物之製備中，以乾重計，一體系中，相對於 100 重量份含矽樹脂組成物總重，官能化的二氧化矽的量可由約 5 至約 80 重量份，另一體系中為約 10 至約 30 重量份。

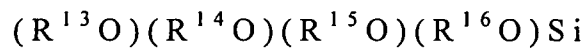
製備本發明之濕氣可固化的含矽樹脂組成物中可使用的觸媒可為已知之可用以有助於含矽的密封劑組成物中之縮合和 / 或交聯反應之任何觸媒。此縮合觸媒可包括金屬和非金屬觸媒。可用於本發明之金屬縮合觸媒的金屬部份的例子包括錫、鈦、鋯、鉛、鐵、鈷、鎘、鎳、鉍和鋅化合物。

有助於本發明中之交聯的錫化合物包括：錫化合物，如，二月桂酸二丁錫、二醋酸二丁錫、二甲氧基二丁錫、辛酸錫、三蠟酸異丁錫 (isobutyltintricerotate)、二丁基氧化錫、雙(酞酸異辛酯)二丁錫、雙(三丙氧基矽烷基)二辛錫、雙(乙醯基丙酮)二丁錫、矽烷化的二丁錫二氧、三辛酸甲氧羰基苯基錫、三蠟酸異丁錫 (isobutyltintricerotate)、二丁酸二甲錫、二新癸酸二甲錫、酒石酸三乙錫、二苯甲酸二丁錫、油酸錫、萘酸錫、三(2-乙基己基己酸)丁基錫、和丁酸錫。一體系中，使用溶解於 $(n-C_3H_9O)_4Si$ 中之錫化合物和 $(C_8H_{17})_2SnO$ 。另一體系中，使用雙 β -二酮有機錫。錫化合物的其他例子可見於 US 5,213,899、US 4,554,338、US 4,956,436 和 US

5,489,479，茲將該案以引用方式納入本文中。又另一體系中，使用鉗合的鈦化合物（如，雙（乙醯基乙酸乙酯）1,3-丙二氧基鈦、雙（乙醯基乙酸乙酯）二-異丙氧鈦）、和鈦酸四烷酯（例如，鈦酸四正丁酯和鈦酸四異丁酯）。

以總組成物計，縮合觸媒的摻入量由約 0.001 重量%至約 5 重量%，約 0.003 重量%至約 2.0 重量%較佳，且約 0.005 重量%至約 0.5 重量%最佳。

本發明之有機矽交聯劑為具有一或多個離去基（即，可輕易水解的基團，例如，烷氧基、乙醯氧基、乙醯胺基、酮肟基、苯醯胺基和胺氧基）的化合物。製備本發明之可固化含矽樹脂組成物中所用的交聯劑可為矽酸烷酯。此矽酸烷酯具有通式：



其中 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 獨立地選自含有 1 至約 60 個碳原子的一價烴基。以總組成物計，此交聯劑的量的範圍由 0.01 重量%至約 20 重量%，以 0.3 重量%至約 5 重量%為佳，且約 0.5 重量%至約 1.5 重量%最佳。

可用於此處的交聯劑包括矽酸四正丙酯（NPS）、原矽酸四乙酯、甲基三甲氧基矽烷和類似之經烷基取代的烷氧基矽烷組成物、甲基三乙醯氧基矽烷、二丁氧基二乙醯氧基矽烷、甲基異丙氧基二乙醯氧基矽烷、甲基肟亞胺基矽烷..等。

視情況而定地，可固化的含矽樹脂組成物可含有一或更多額外的成份，如，已知量之烷基封端的二有機聚矽氧

烷、填料、UV 安定劑、抗氧化劑、黏著促進劑、固化加速劑、觸變劑、塑化劑、聚合物封端觸媒、濕氣清除劑、顏料、染料、界面活性劑、溶劑和殺生物劑。

本發明之可固化的含矽樹脂組成物可藉已知和慣用方式製備，例如，批次或連續法。

前述體系可用以製備可固化的含矽樹脂組成物，其可進一步固化而製成具有高透光率（一體系中，透射比高於 90%）的物件。參考此處所包括的下列實例將更瞭解本揭示。

此處僅說明和描述本發明的某些特徵，嫻於此技術者會聯想到許多修飾和改變。因此，應瞭解所附申請專利範圍意欲涵蓋屬本發明之真實精神內之所有的這些修飾和改變。

【實施方式】

使用下列成份（如下文所述者）製備實例 1、2 和 3。

表 1 和 2 中之比較例 1 中所用之經處理的發煙二氧化矽可購自 Degussa 之 Aerosil R972。

聚合物 1 是以羥基封端的聚二甲基矽氧烷之混合物（可由 Momentive Performance Materials 取得）。

塑化劑是經三甲基矽烷基封端的聚二甲基矽氧烷，其黏度約 100cps（可由 Momentive Performance Materials 取得）。

流變添加劑係經聚仲烷化氧修飾的有機矽共聚物，其

25 °C 黏度為約 100 至約 3000 厘泊（可由 Momentive Performance Materials 取得）。

聚合物 2 是三甲基矽烷基封端的聚二甲基矽氧烷，其黏度約 10,000cps（可由 Momentive Performance Materials 取得）。

填料 1 是經八甲基環四矽氧烷處理的發煙二氧化矽填料，其表面積約 200+/-20 平方米 / 克（Momentive Performance Materials 製造）。

黏著促進劑 1 是胺乙基胺丙基三甲氧基矽烷（可購自 Momentive Performance Materials 之 Silquest A-1120 silane）。

黏著促進劑 2 是 1,3,5-參（三甲氧基甲矽烷基丙基）異氰尿酸酯（得自 Momentive Performance Materials 之 A-Link 597 silane）。

NPS 是矽酸四正丙酯（可由 Degussa 取得）。

縮合反應和 / 或交聯所用的觸媒是雙（異辛基酞酸異辛酯）二丁錫（可由 Momentive Performance Materials 取得）。

實例 1：本發明揭示藉下文所述的溶膠法，使用官能化的二氧化矽，製備以半透明聚矽氧烷和矽烷化的聚胺基甲酸酯（SPUR）為基礎之密封劑調配物。

製備官能化的二氧化矽之程序：在配備機械攪拌器並以維持於 67°C 的油浴加熱的三頸圓底瓶中添加乙醇（250

毫升)、25 重量%氨水溶液(53 毫升)、水(15 毫升)，之後添加 HMDZ(15.6 毫升)。添加 HMDZ 之後，反應槽的內容物混合 8 分鐘。之後使用蠕動幫浦，以 7 毫升/分鐘的速率添加 TEOS。添加 120 毫升的 TEOS 之後，所得的混合物攪拌 30 分鐘。之後，HMDZ(15 毫升)和 1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷(DVTMDZ, 0.3 毫升)之混合物以 4 毫升/分鐘的速率加至反應混合物中。添加之後，所得的混合物於迴餾加熱約 1.5 小時。之後，停止加熱，所得的混合物攪拌一夜並使其冷卻至常溫。有時將此步驟稱為“老化”步驟。之後，混合物以 200 毫升二甲苯處理，此混合物加熱直到收集到約 250 毫升餾出液。蒸餾期間內，移除幾乎所有的乙醇和氨且蒸餾瓶中之內容物的 pH 約 7。反應瓶中的材料含有所欲官能化的二氧化矽於二甲苯中之懸浮液。懸浮液的顏色由乳白色膠態轉變成透明的液體。

將官能化的二氧化矽摻入以二有機聚矽氧烷為基礎的調配物中：於二甲苯中之官能化的二氧化矽(20 克)與 80 克矽烷醇聚合物(3000cps)混合。此混合物置於 Ross Mixer 中並於真空中加熱至 80°C，以移除二甲苯，並使得二氧化矽分散於矽烷醇聚合物中。經官能化的二氧化矽充填的矽烷醇聚合物實例 1 和比較例 1(即，經處理的發煙二氧化矽充填的矽烷醇聚合物)在固化之前的流變數據係藉由在製得它們的同一日，使用 Ares Rheograph 依 ASTM D4440 測定它們的黏度(Pas)而測定，其結果示於

表 1。相較於比較例 1，實例 1 顯示明顯低的稠化效果。

表 1

	黏度(Pas)
對照組(3000cps矽烷醇聚合物)	3
比較例1:20重量%經處理的發煙二氧化矽於矽烷醇(3000cps)中	137
實例1(固化步驟之前):20重量%官能化的二氧化矽於矽烷醇(3000cps)中	39

固化：1 克的矽酸正丙酯加至官能化的二氧化矽於矽烷醇聚合物的 25 克混合物中，之後，添加 50 微升的氧化二丁錫，並在 Hauschild 速率混合機中於 800rpm 混合 1 分鐘。利用真空移除氣泡。之後，經催化的混合物倒入鐵弗龍模具中並維持於常態 24 小時，以提供表 2 所示的透光率數據。此透光率數據係使藉由使用 BYK Gardner Haze-gard Plus instrument 依據 ASTM D412 (固化 24 小時) 測定固化的片之透射比 (%) 而測得。

表 2

	透射比%	標準偏差	濁度%	標準偏差
矽烷醇片(對照組)	95.4	0.05	1.3	0.1
比較例 1:20 重量%經處理的發煙二氧化矽於矽烷醇(3000cps)中	因為高黏度而無法製成片			
實例 1:20 重量%官能化的二氧化矽於矽烷醇(3000cps)中	91.2	0.3	4.7	0.3

實例 2，如表 3 所示者，說明半透明之以官能化的二氧化矽 / 矽烷醇封端的聚合物為基礎的兩份式組成物的第

一份製劑。

表 3

成份(重量%)	實例 2
聚合物 1	65.3
官能化的二氧 化矽	15
塑化劑	19
流變添加劑	0.7

藉由將實例 2 的物品儲存在拋棄式聚乙烯匣 (Semco #250-06, 6 盎司容量) 中, 且使用 WPSTM 試驗法 E-56, 於 73°F 和相對濕度 (RH) 50% 下長時間測定施用速率, 以測定實例 2 的安定性 (黏度提高速率)。在所有的例子中, 施用速率數據係使用 Semco #250-06 匣以相關的活塞及使用具 0.125 英吋孔洞的 250#440 Semco 噴嘴而得到。此樣品以密封劑槍和 90psi 的壓縮空氣或氮擠壓。報導的施用速率值為一分鐘之內擠出的調配物重量。其結果示於表 4。

表 4

時間	實例 2(施用速率,克 / 分鐘)
7 天	486
1 個月	447
2 個月	493
3 個月	379
4 個月	430

明顯的，實例 2 顯示 7 天至 4 個月之特別的施用速率。此外，實例 2 於 4 個月仍可擠壓，使得此調配物得以轉變成實際（安定）的二份式之以半透明官能化的二氧化矽 / 矽烷醇聚合物為基礎的密封劑。

實例 2 作為實例 3 的二份式半透明密封劑組成物的第一份。

表 5

	實例 3 (二份式密封劑)
實例 2(二份式密封劑的第一份)	
二份式密封劑的第二份	
成份(重量%)	
聚合物 2	55.45
填料 1	12
黏著促進劑 1	16
黏著促進劑 2	4
NPS	11.6
觸媒	0.95

實例 3 的第一和第二份以 10 : 1 (第一份 / 第二份) 重量比混合，以提供表 6 所列之完全固化 (7 天) 時的物性。依照表 6 所列的 ASTM 試驗法測試實例 3 的物理性質。依照 ASTM D412 (固化 7 天)，使用 BYK Gardner Haze-gard Plus Instrument，測定密封劑片的透射比 (%) 以測得密封劑的半透明度。

表 6

	實例 3
張力 (psi) , ASTM D412	229
延長率 (%) , ASTM D412	255
100%模數 (psi) , ASTM D412	108
Shore A 硬度 , ASTM D2240	29
透射比 (%)	83

除了物理性質以外，測試實例 3 的無底漆黏著強度和黏著性。此實例 3 的無底漆黏著數據示於表 7，且係使用依照 WPSTM 試驗法 C-1221 的重疊部份剪切黏度 (lap shear adhesion) 而測得。在所有的例子中，此重疊部份剪切黏度數據係使用包含乙烯基 - 玻璃組合的試驗板測得。此板係使用 1 英吋寬的聯接試片，以 1/16 英吋密封劑以乙烯基至玻璃方式重疊 1/2 英吋而製得。此樣品於 50%RH 和 73°F 下固化。

表 7

時間	實例 3			
	乙烯基 1(psi)	黏合失敗(%)	乙烯基 2(psi)	黏合失敗(%)
1 天	77	100	69	100
7 天	111	100	106	100

藉重疊部份剪切黏度測得之無底漆黏性數據係藉下列程序測定：所有底質（玻璃和乙烯基）表面經潔淨之後用以製備重疊部份剪切試驗聯接試片。所有底質使用皂（Ajax® Dish Liquid）和水溶液潔淨。潔淨之後，底質表面

立即以乾淨的 Kimwipe® 擦乾。此試片為 1 英吋 x 3 英吋，其係使用夾具組合品製備，以確保重疊部份剪切試驗的試片之黏合線厚度（1/16 英吋）和重疊（0.50 英吋）的再現性。此試片於標準條件（25°C 和 50% 相對濕度）下固化指定時間。效能測定係使用標準張力試驗機得到。每一個試片經拉伸（十字頭速率為 0.5 英吋 / 分鐘）至失效。重疊部份剪切強度（psi）係根據下列計算：

$$\text{重疊部份剪切強度 (psi)} = \frac{\text{最高載量(磅)}}{\text{黏合面積(平方英吋)}}$$

除了物理性質之外，由前面的表 7 所列的數據，本發明的實例 3 亦證實乙烯基（塑膠）和玻璃之間之極佳的無底漆黏著性。

已參考某些體系地描述本發明，嫻於此技術者將瞭解能夠在不背離本發明之範圍的情況下，作出眾多改變且對等物之要素可經替代。此外，可以在不違背本發明之基本範圍和指示的前提下，施以許多修飾以因應特別的狀況或材料。因此，本發明不欲限於作為實施本發明之最佳模式之此處所揭示的特別體系，反而希望本發明將包括屬所附申請專利範圍內的所有體系。

十、申請專利範圍

1. 一種濕氣可固化的含矽樹脂組成物，其可固化形成半透明的固化組成物，該濕氣可固化的含矽樹脂組成物包含：

a) 至少一種含矽樹脂，而其係選自二有機聚矽氧烷（其中該二有機聚矽氧烷之每一聚合物鏈末端的矽原子經矽烷醇封端）和矽烷化的樹脂；

b) 至少一種斥水性之經官能化之溶膠凝膠的二氧化矽，其係由包含下列步驟之方法形成：

i) 含水的醇溶液和製備官能化的二氧化矽用之觸媒與第一份的該第一有機矽官能化劑混合而形成第一反應混合物；

ii) 該第一反應混合物與四烷氧基矽烷以經控制的速率反應，以形包含溶膠凝膠的二氧化矽之第二反應混合物，其中該四烷氧基矽烷和該第一份的第一有機矽官能化劑的相對莫耳比為約 1：0.2 至約 1：0.6；以及

iii) 該第二反應混合物進一步與第二份的該第一有機矽官能化劑和第二有機矽官能化劑的混合物反應（其中該第一份和該第二份之該第一有機矽官能化劑的相對莫耳比為約 1：0.5 至約 1：1），以將該溶膠凝膠的二氧化矽加以官能化，以形成該經官能化之溶膠凝膠的二氧化矽，

其中該官能化的二氧化矽導致該含矽樹脂與經官能化之溶膠凝膠的二氧化矽之組合的黏度比該含矽樹脂與經處理的發煙二氧化矽之組合的黏度低；

- c) 至少一種利於縮合和 / 或交聯的觸媒；
- d) 至少一種交聯劑；和，任意地，
- e) 至少一種選自下列的額外組份：烷基封端的二有機聚矽氧烷、填料、UV 安定劑、抗氧化劑、黏著促進劑、固化加速劑、觸變劑、塑化劑、聚合物封端觸媒、濕氣清除劑、顏料、染料、界面活性劑、溶劑和殺生物劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該矽烷化的樹脂係矽烷化的聚醚。

3. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該矽烷化的樹脂係矽烷化的聚醚二醇。

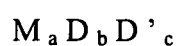
4. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該矽烷化的樹脂係矽烷化的聚胺基甲酸酯。

5. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該矽烷化的樹脂係由聚醚二醇和二異氰酸酯得到之矽烷化的聚胺基甲酸酯。

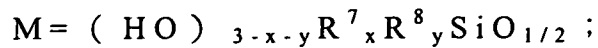
6. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該矽烷化的樹脂係自羥基封端的聚醚聚醇和異氰酸根矽烷之反應得到之矽烷化的聚胺基甲酸酯。

7. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該矽烷化的樹脂係自異氰酸根封端的聚醚聚醇和胺基矽烷之反應得到之矽烷化的聚胺基甲酸酯。

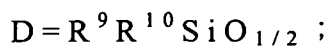
8. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該二有機聚矽氧烷具有通式：



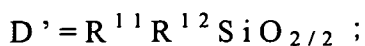
其中下標 $a=2$ ，而 b 等於或大於 1，而下標 c 是 0 或正數；



其中 x 等於 0、1 或 2， y 是 0 或 1，前提為 $x+y$ 小於或等於 2， R^7 和 R^8 為獨立之含有 1 至約 60 個碳原子的一價烴基；



R^9 和 R^{10} 為獨立之含有 1 至約 60 個碳原子的一價烴基；及



R^{11} 和 R^{12} 為獨立之含有 1 至約 60 個碳原子的一價烴基。

9. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該利於縮合和 / 或交聯的觸媒係至少一種選自金屬縮合觸媒和非金屬縮合觸媒之觸媒。

10. 如申請專利範圍第 9 項之含矽樹脂組成物，其中該金屬縮合觸媒係至少一種選自錫、鈦、鋯、鉛、鐵、鈷、鎘、錳、鉍和鋅化合物中之觸媒。

11. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該製備經官能化的二氧化矽之方法進一步包含在步驟 (iii) 之後添加溶劑，藉此形成包含該經官能化的二氧化矽之懸浮液。

12. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該第一有機矽官能化劑包含有機矽氮烷，且該製備官能化

的二氧化矽用之觸媒包含鹼觸媒或中性觸媒。

13. 如申請專利範圍第 12 項之含矽樹脂組成物，其中該有機矽氮烷包含六烷基二矽氮烷。

14. 如申請專利範圍第 12 項之含矽樹脂組成物，其中該製備官能化的二氧化矽用之觸媒包含鹼觸媒。

15. 如申請專利範圍第 13 項之含矽樹脂組成物，其中該六烷基二矽氮烷包含六甲基二矽氮烷。

16. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該第一有機矽官能化劑包含鹵矽烷，且該製備官能化的二氧化矽用之觸媒係酸觸媒或中性觸媒。

17. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該第二有機矽官能化劑包含至少一個烯基。

18. 如申請專利範圍第 17 項之含矽樹脂組成物，其中該第二有機矽官能化劑包含（二烯基）二矽氮烷。

19. 如申請專利範圍第 18 項之含矽樹脂組成物，其中該（二烯基）二矽氮烷包含二烯基（四烷基）二矽氮烷。

20. 如申請專利範圍第 19 項之含矽樹脂組成物，其中該二烯基（四烷基）二矽氮烷包含二乙烯基（四甲基）二矽氮烷。

21. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該第二有機矽官能化劑包含（烯基）鹵矽烷，且該製備官能化的二氧化矽用之觸媒係酸觸媒或中性觸媒。

22. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該二有機聚矽氧烷的存在量為總組成物之約 5 重量%至約

95 重量 % 的範圍內。

23. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該二有機聚矽氧烷的存在量為總組成物之約 35 重量 % 至約 85 重量 % 的範圍內。

24. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該二有機聚矽氧烷的存在量為總組成物之約 50 重量 % 至約 70 重量 % 的範圍內。

25. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該經矽烷化的樹脂的存在量為總組成物之約 5 重量 % 至約 95 重量 % 的範圍內。

26. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該經矽烷化的樹脂的存在量為總組成物之約 35 重量 % 至約 85 重量 % 的範圍內。

27. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中相對於 100 重量份總含矽樹脂組成物，該經官能化的二氧化矽的存在量為約 5 至約 80 重量份的範圍。

28. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中相對於 100 重量份總含矽樹脂組成物，該經官能化的二氧化矽的存在量為約 10 至約 30 重量份的範圍。

29. 一種經固化之如申請專利範圍第 1 項之組成物。

30. 如申請專利範圍第 29 項之經固化的組成物，其中該經固化的組成物之薄片經 ASTM 試驗法 D412 測量得透射比大於 40%。

31. 如申請專利範圍第 29 項之經固化的組成物，其

中該經固化的組成物之薄片經 ASTM 試驗法 D412 測量得透射比大於 60%。

32. 一種密封劑，其包含如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物。

33. 一種黏著劑，其包含如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物。

34. 一種經固化的組成物，其係由如申請專利範圍第 1 項之濕氣可固化的含矽樹脂組成物之固化而得到，而該濕氣可固化的含矽樹脂組成物係由包含混合該經官能化之溶膠凝膠的二氧化矽與至少一種含矽樹脂之方法而製得，其中該含矽樹脂係選自二有機聚矽氧烷（其中該二有機聚矽氧烷的每一聚合物鏈末端的矽原子經矽烷醇封端）和經矽烷化的樹脂。

35. 一種密封劑，其包含如申請專利範圍第 34 項之經固化的組成物，其中該密封劑的板子依照 WPSTM 試驗法 C-1221 於乙烯基-玻璃試驗板上測得之無底漆黏合重疊部份剪切強度（primerless adhesive lap shear strength）為至少約 77 psi 及黏合失敗率（cohesive failure）為 100%。

36. 一種黏著劑，其包含如申請專利範圍第 34 項之經固化的組成物。

37. 如申請專利範圍第 1 項之含矽樹脂組成物，其中該經官能化的二氧化矽之平均粒子尺寸為約 80 奈米至約 120 奈米，且其 BET 表面積為約 100 平方米 / 克至約 1,000 平方米 / 克。