

公告本**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)

※申請案號：97107511

68618/28, (2006.01)

18/62, (2006.01)

※申請日期：97年03月04日

※IPC分類：

18/71, (2006.01)

18/10, (2006.01)

一、發明名稱：

69J175/00, (2006.01)

(中) 濕氣可固化的矽烷基化聚合物樹脂組成物

69K3/10 (2006.01)

(英) Moisture-curable silylated polymer resin composition

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一八七號

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

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 蜜斯堤 黃

(英) HUANG, MISTY

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 傑里斯 尼斯華

(英) NESHEIWAT, JERIES I.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

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 ; 2007/03/07 ; 11/715,000 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：濕氣可固化的矽烷基化聚合物樹脂組成物

本發明提供一種濕氣可固化的組成物，其含有矽烷基化聚胺基甲酸酯預聚物及矽烷丙烯酸酯聚合物。該組成物於室溫下可流動，且固化時形成使用於汽車及工業應用之黏著劑、塗料及密封劑的高模數樹脂。

六、英文發明摘要

發明之名稱：**MOISTURE-CURABLE SILYLATED POLYMER
RESIN COMPOSITION**

The present invention provides a moisture-curable composition containing silylated polyurethane prepolymer and silane acrylate polymer. The composition is flowable at room temperatures, and upon curing forms high modulus resins for use in adhesives, coatings and sealants for automotive and industrial applications.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：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】

本發明大體上有關使用於黏著劑及密封劑之矽烷基化聚合物樹脂的濕氣可固化組成物。本發明尤其有關含有矽烷基化聚胺基甲酸酯或聚醚預聚物及矽烷基化丙烯酸酯聚合物樹脂的組成物，此組成物於室溫下為液體且固化時提供高模數產物。

【先前技術】

先前技術高模數聚胺基甲酸酯樹脂一般具有高黏度且於室溫下為蠟狀固體。因為此等性質，此等高模數樹脂不適用於非熱熔性黏著劑。

聚胺基甲酸酯及丙烯酸系共聚物組成物係技術界已知。例如，Kanegafuchi，JP 07011223 揭示用於製備底塗層之聚胺基甲酸酯及丙烯酸系共聚物。Kanegafuchi 揭示藉使甲基丙烯醯氧矽烷共聚而製備之矽烷-丙烯酸系共聚物。

經矽烷修飾丙烯酸系聚合物亦為技術界已知。例如，Essex，美國專利編號 4,491,650，揭示使用於底漆中之經矽烷修飾丙烯酸系聚合物。此等聚合物因為相當脆而不適用為黏著劑。

美國專利公開申請案編號 2006/0173121 揭示一種含有矽烷基化聚環氧烷聚合物、甲基丙烯醯氧矽烷與丙烯酸烷基酯單體之共聚物及離子性界面活性劑之可固化組成物

。然而，此等共聚物之玻璃轉移溫度須低於 0°C 以得到可撓性。

因為所使用之聚合物的半結晶性或強內部相互作用，故大部分單組份高模數具矽烷末端聚合物樹脂或樹脂摻合物於室溫下係為蠟狀或高黏稠性。

工業界仍需要一種使用於非熱熔性黏著劑的可固化具矽烷末端樹脂，其於室溫可流動且固化成高模數產物。如本文所更充分描述，本發明提供該等組成物。

【發明內容】

本發明提供一種濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物，其包含：

a) 非丙烯酸系聚合物，此聚合物含有至少一個可水解矽烷基，此基係經由醚 ($-\text{O}-$) 鍵合基或羰基鍵合基鍵結於聚合物鏈，其中該羰基係鍵結於選自氧、氮及硫之雜原子，其限制條件為至少一個雜原子係為氮；

b) 矽烷基化丙烯酸酯聚合物，此聚合物具有至少一個可水解矽烷基，此基係經由胺基甲酸酯 ($(-)_2\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{O}-$) 鍵合基鍵結於聚合物；及視情況存在之

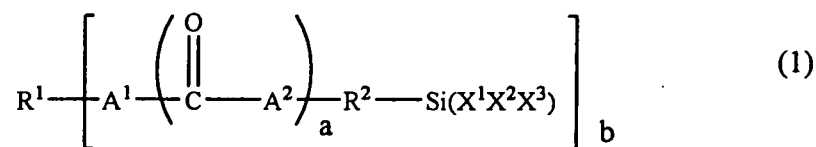
c) 至少一種可水解之矽化合物。

本發明組成物於室溫下係透明且可流動，而固化時形成具有優異伸長度之高模數樹脂混煉物，其適用於使用在例如汽車及工業應用之黏著劑、感壓性黏著劑、塗料及密封劑。

發明詳述

本發明提供一種可固化組成物，其包含非丙烯酸系聚合物，此聚合物含有至少一個可水解矽烷基，此基係經由醚（-O-）鍵合基或羰基鍵合基鍵結於聚合物鏈，其中該羰基係鍵結於選自氧、氮及硫之雜原子，其限制條件為至少一個雜原子係為氮，即組份（a），及矽烷基化丙烯酸酯聚合物，即組份（b），其含有至少一個可水解矽烷基，此基係經由胺基甲酸酯（ $(-)_2N(C=O)O-$ ）鍵合基鍵結於聚合物。組份（a）具有約 -20°C 或更低之玻璃轉移溫度（ T_g ）以提供可撓性，而組份（b）具有約 1°C 或更高之玻璃轉移溫度（ T_g ）以提供較高之強度。

本發明之一具體實施態樣中，組份（a）具有通式（1）：



其中 R^1 係為具有約 500 至約 25,000 克/莫耳之數量平均分子量的單價或多價有機聚合物片段；

R^2 每一次出現各獨立地為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

A^1 每一次出現各獨立地選自二價氧（-O-）、硫（-S-）

) 或結構 $(-)_2NR^3$ 之經取代氮，其中 R^3 係為氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且其限制條件為當 A^1 係為氧或硫時，則 A^2 係為 $(-)_2NR^3$ 且當 a 係為 0 時，則 A^1 係為氧；

A^2 每一次出現各獨立地選自二價氧 $(-O-)$ 、硫 $(-S-)$ 或結構 $(-)_2NR^3$ 之經取代氮，其中 R^3 係為氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且其限制條件為當 A^2 係為氧或硫時，則 A^1 係為 $(-)_2NR^3$ ；

X^1 每一次出現時各獨立地選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 及 R_2NO- ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子且視情況含有至少一個氧或硫原子；

X^2 及 X^3 每一次出現時各獨立地選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 及 R ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子且視情況含有至少一個氧或硫原子；且

下標 a 及 b 每一次出現時各獨立地為整數，其中 a 係為 0 或 1 且 b 係為 1 至 6。

本發明所使用之「烷基」係包括直鏈、分支鏈及環狀烷基；「烯基」係包括任何含有碳-碳雙鍵之直鏈、分支鏈或環狀烯基，其中取代點可位於碳-碳雙鍵或基團其他

位置；「芳基」係包括已移除一個氫原子之任何芳族烴；「芳烷基」係包括但不限於其中一或多個氫原子被相同數目之相同及/或相異芳基（如本發明定義）取代基所取代的任何前述烷基；且「烷芳基」係包括其中一或多個氫原子被相同數目之相同及/或相異烷基（如本發明定義）取代基所取代的任何前述芳基。

烷基之特定實例係包括但不限於甲基、乙基、丙基及異丁基。烯基之特定實例係包括但不限於乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、次乙基降萘烷、亞乙基降萘基、次乙基降萘烯及亞乙基降萘烯基。芳基之特定實例係包括但不限於苯基及萘基。芳烷基之特定實例係包括但不限於苄基及苯乙基。烷芳基之特定實例係包括但不限於甲苯基及二甲苯基。

本發明所使用之術語「矽烷基化丙烯酸系聚合物」係表示具有至少一個可水解矽烷基之丙烯酸系聚合物，該基係經由胺基甲酸酯鍵合基鍵結於聚合物。本發明所使用之術語「矽烷基化非丙烯酸系聚合物」係表示含有至少一個可水解矽烷基之非丙烯酸系聚合物，該基係經由醚（-O-）鍵合基或羰基鍵合基鍵結於聚合物鏈，其中該羰基係鍵結於選自氧、氮及硫之雜原子，其限制條件為至少一個雜原子係為氮。

根據本發明之一具體實施態樣，組份（a）可自多元醇反應物或多元醇反應物之組合物製備。多元醇反應物之組合物或混合物經常用以達成經濕氣固化聚合物樹脂之特

定物性，諸如流動性、拉伸性、模數及黏著性。於一具體實施態樣中，多元醇反應物之數量平均分子量尤其是約 300 至約 24,000 克/莫耳，特別是約 1,000 至 20,000 克/莫耳。此等多元醇視情況含有其他有機官能基，包括非限制實例之胺基甲酸酯、硫代胺基甲酸酯、脲、縮二脲、酯、硫酯、醚、硫醚、醯胺及諸如此類者。

另一具體實施態樣中，含一矽烷基之本發明非丙烯酸系聚合物可與含二或更多個矽烷基之本發明非丙烯酸系聚合物組合使用，以降低組份 (a) 之 T_g 並增加可撓性。含一個矽烷基之非丙烯酸系聚合物係作為反應性塑化劑，於固化期間成為併入聚合物網絡內。然而，若多元醇混合物之平均羥基官能性太低，則濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物可能固化性較差。因此，較佳係於反應物多元醇中具有充分之平均官能性，使得自彼製備之組份 (a) 在暴露於濕氣時固化。多元醇反應物混合物之平均羥基官能性尤其是約 1.6 至約 6.0 個羥基/多元醇分子，特別是約 1.8 至約 3.0 個羥基/多元醇分子且最特別是約 1.95 至約 2.5 個羥基/多元醇分子。

本發明再另一具體實施態樣中，摻合本發明低數量平均分子量多元醇反應物與本發明高數量平均分子量多元醇反應物，於低應變下固化後，增加組份 (a) 之模數，同時保持高值斷裂伸長度。低分子量多元醇之數量平均分子量尤其是約 300 至約 2,000 克/莫耳，特別是約 500 至約 1,200 克/莫耳且最特別是約 800 至約 1,000 克/莫耳。高分

子量多元醇之數量平均分子量尤其是約 2,000 至約 24,000 克/莫耳，特別是約 4,000 至約 12,000 克/莫耳且最特別是約 8,000 至約 10,000 克/莫耳。低分子量多元醇反應物對高分子量多元醇反應物之重量比尤其是約 0.01 至約 3，特別是約 0.05 至約 1 且最特別是約 0.2 至約 0.5。

多元醇之代表性非限制實例係包括具羥基末端之聚氧化烯，諸如具羥基末端之聚氧化丙烯、具羥基末端之聚氧化乙烯及具羥基末端之聚氧化丁烯；聚環氧烷三元醇；聚己內酯二元醇及三元醇；具羥基末端之不飽和橡膠，諸如具羥基末端之聚丁烷二烯共聚物；自飽和脂族二酸及二元醇或三元醇、不飽和二酸及二元醇或三元醇、飽和多元羧及二元醇或多元醇及諸如此類者製得之聚酯二元醇及多元醇；聚四亞甲基二醇；及其他 T_g 低於 -20°C 之二元醇或三元醇。

本發明之一具體實施態樣中，所採用之多元醇具有極低之不飽和度，因而具有高官能性。該等多元醇一般係使用用以聚合氧化烯之金屬錯合物觸媒製備，產生具有低度末端烯型不飽和的多元醇。本發明之一具體實施態樣中，該多元醇具有末端烯型不飽和，尤其是低於約 0.4 毫當量/克 (meq/g) 多元醇。本發明另一具體實施態樣中，末端烯型不飽和係低於約 0.1 毫當量/克 (meq/g) 多元醇，再另一具體實施態樣中，末端烯型不飽和係低於約 0.02 毫當量/克 (meq/g) 多元醇。多元醇之數量平均分子量尤其是在約 500 及約 24,000 克/莫耳 (g/mol) 之範圍內，特別

是約 2000 至約 12,000 克 / 莫耳。

本發明組份 (a) 可藉包括下文揭示之數種合成方法中之任一者製備。

合成方法 1：多元醇與多異氰酸酯且隨之與含活性氫官能基之可水解矽烷反應，以提供含有至少一個可水解矽烷基之非丙烯酸系聚合物

前述羥基官能性多元醇依已知方式藉由與多異氰酸酯反應而轉化成具異氰酸酯末端之預聚物。通常於觸媒存在下，使過量之多異氰酸酯與多元醇或多元醇組合物進行反應，而製備此等預聚物。

在多元醇與多異氰酸酯反應之後的具異氰酸酯末端之預聚物係具有通式 (2)



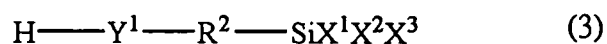
其中 R^1 及 b 具有前述意義，且 a 為 1。應明瞭 R^1 聚合物片段因多元醇與異氰酸酯基反應之故而含有胺基甲酸酯基。根據本發明之一具體實施態樣，具異氰酸酯末端之預聚物係藉由使尤其約 1.1 至約 2.0，特別是約 1.4 至約 1.9 且最特別約 1.6 至約 1.8 之不同 NCO 對 OH 比例的二異氰酸酯與多元醇進行反應而製備。

適當之多異氰酸酯係包括可藉由與多元醇之習用反應序列形成預聚物而製備聚胺基甲酸酯聚合物的任一種。可使用之二異氰酸酯係包括例如 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、2,4-及 2,6-甲苯二異氰酸酯異構物之混

合物〔市面上大部分 TDI 係混合物〕、4,4'-二苯基-甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、含有 2,4-及 4,4'異構物之混合物的各種液體二苯基甲烷-二異氰酸酯及諸如此類者及其混合物。本發明之一具體實施態樣中，所採用之異氰酸酯官能性單體係為購自 Bayer 商標為 Desmodur I D 230 的異佛爾酮二異氰酸酯（IPDI）。

製備前述具異氰酸酯末端之預聚物可使用觸媒。適當之觸媒係為金屬鹽或鹼，且包括非限制實例之鉍鹽，諸如三新癸酸鉍及其他鉍羧酸鹽；銦化合物或鋁化合物，諸如銦鉗合物及鋁鉗合物；二烷基錫二羧酸鹽，諸如二月桂酸二丁基錫及乙酸二丁基錫，三級胺，羧酸亞錫鹽，諸如辛酸亞錫及乙酸亞錫及諸如此類者。

第二程序步驟中，通式（2）具異氰酸酯末端之預聚物與含有活性氫官能基之矽烷反應以製備組份（a）。含有活性氫官能基之矽烷係具備通式（3）：



其中 R^2 、 X^1 、 X^2 及 X^3 具有前述意義，且 Y^1 每一次出現時各獨立地選自氧（-O-）、硫（-S-）、 $(-)_2\text{NR}^3$ 、 $-\text{NR}^3$ （C=O） NR^3 -、 $-\text{NR}^3$ （C=O）O-及 $-\text{NR}^3$ （C=O）S-，其中 R^3 係為氫、烷基、烯基、烷芳基、芳烷基或 $\text{R}^2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子。

本發明矽烷終止反應可為技術界已知之任何類型，例

如美國專利編號 6,197,912 及美國專利編號 5,990,257 所揭示之反應，該等案件之內容全文以引用方式併入本文。

本發明之一具體實施態樣中，活性氫有機官能性矽烷係包括例如一級及二級胺基-烷氧基矽烷、脲基烷氧基矽烷、胺基甲酸根基矽烷、硫代胺基甲酸根基矽烷及巰基烷氧基矽烷。適當之胺基矽烷的代表性實例係包括但不限於 N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-甲基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-丁基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、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、3-胺基丙基三甲氧基矽烷之順丁烯二酸二丁酯加合物、4-胺基-3,3-二甲基丁基三甲氧基矽烷之順丁烯二酸二丁酯加合物、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、雙-(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基二甲基(甲基乙基膦醯根基)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-1-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、雙-(3-三甲氧基矽烷基-2-甲基丙基)胺、N-(3'-三甲氧基矽烷基丙基)-3-胺基-2-甲基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧

基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基甲基二甲氧基矽烷、O-(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺基甲酸酯及其混合物。

合成方法 2：多元醇與多異氰酸酯、隨後與含活性氫官能基之不飽和化合物且最後與含 Si-H 基團之可水解矽烷反應，以提供含有至少一個可水解矽烷基之非丙烯酸系聚合物

前述羥基官能性多元醇依已知方式，藉由與多異氰酸酯反應，轉化成具異氰酸酯末端之預聚物。此等預聚物係藉由通常於觸媒存在下，使過量之多異氰酸酯與多元醇或多元醇組合物進行而製備。

在多元醇與多異氰酸酯反應之後的具異氰酸酯末端之預聚物具有通式 (2)



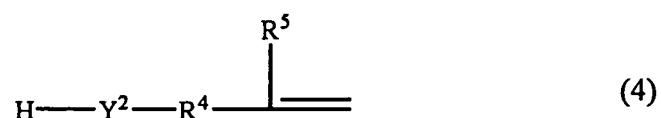
其中 R^1 及 b 具有前述意義，且 a 為 1。應明瞭 R^1 聚合物片段因多元醇與異氰酸酯基反應之故而含有胺基甲酸酯基。根據本發明之一具體實施態樣，具異氰酸酯末端之預聚物係藉由使尤其約 1.1 至約 2.0，特別是約 1.4 至約 1.9 且最特別約 1.6 至約 1.8 之不同 NCO 對 OH 比例的二異氰酸酯與多元醇進行反應而製備。

適當之多異氰酸酯係包括可藉由與多元醇之習用反應序列形成預聚物而製備聚胺基甲酸酯聚合物的任一種。可使用之二異氰酸酯係包括例如 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-

甲苯二異氰酸酯、2,4-及 2,6-甲苯二異氰酸酯異構物之混合物〔市面上大部分 TDI 係混合物〕、4,4'-二苯基-甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、含有 2,4-及 4,4'異構物之混合物的各種液體二苯基甲烷-二異氰酸酯及諸如此類者及其混合物。本發明之一具體實施態樣中，所採用之異氰酸酯官能性單體係為購自 Bayer 商標為 Desmodur I D 230 之異佛爾酮二異氰酸酯（IPDI）。

前述具異氰酸酯末端之預聚物的製備可使用觸媒。適當之觸媒有金屬鹽或鹼，包括非限制實例之鉍鹽，諸如三新癸酸鉍及其他鉍羧酸鹽；銦化合物或鋁化合物，諸如銦鉗合物及鋁鉗合物；二烷基錫二羧酸鹽，諸如二月桂酸二丁基錫及乙酸二丁基錫，三級胺，羧酸亞錫鹽，諸如辛酸亞錫及乙酸亞錫及諸如此類者。

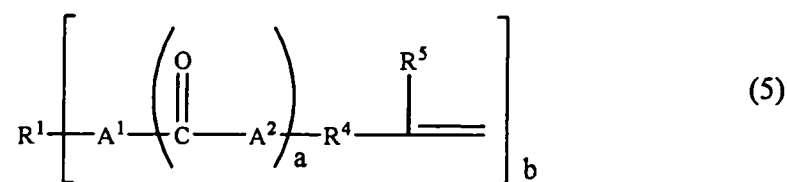
第二程序步驟中，通式（2）具異氰酸酯末端之預聚物係與通式（4）之含活性氫官能基不飽和化合物反應：



其中 R^4 係為由 1 至 10 個碳原子組成之二價烴基，選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基，且視情況含有至少一個氧或氮； R^5 係為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 9 個碳原子之單價烴基，其限制條件為 R^4 及 R^5 中碳原子之和小於或等於 10；且 Y^2 獨立地選自氧（-O-）、經取代之氮、 $(-)_2\text{NR}^3$ 、 $-\text{NR}^3$ （

$\text{C}=\text{O})\text{NR}^3$ -及 $-\text{NR}^3(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ ，其中 R^3 係為氫、烷基、烯基、烷芳基、芳烷基或 $-\text{R}^2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有1至18個碳原子。

形成之含有至少一個烯型不飽和基團之中間物係具有通式(5)：



其中 R^1 、 R^4 、 R^5 及 b 具有前述意義且 A^1 及 A^2 每一次出現各獨立地選自氧或具有結構 $(-)_2\text{NR}^3$ 之經取代之氮，其中 R^3 係為氫、烷基、烯基、芳基、芳烷基或基團 $-\text{R}^2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ ，其中每一 R^3 除氫以外各含有1至18個碳原子，且其限制條件為當 A^1 係為氧時， A^2 係為 $(-)_2\text{NR}^3$ 且 a 為1。

可用以形成式(5)烯型不飽和化合物之反應條件可包括使用前述用以製備具異氰酸酯末端之預聚物的觸媒、低溫、環境溫度或高溫、使用非質子溶劑及低壓、大氣壓或高壓。適當之溫度尤其是0至約 150°C ，特別是約25至約 100°C ，且最特別是約60至約 90°C 範圍。用以製備不飽和預聚物之一般壓力係包括約0.1毫米汞柱至約10巴，特別是約10毫米汞柱至約2巴，且最特別是約600毫米汞柱至約1巴之非限制範圍。一般溶劑之代表性非限制實例係乙醚、四氫呋喃、乙酸乙酯、甲苯、己烷、環己烷及諸如此類者。

最終步驟中，式（5）之烯型不飽和預聚物以式（6）之可水解氫基矽烷加以矽氫化：



其中 X^1 、 X^2 及 X^3 具有前述意義。因為矽氫化觸媒被含硫材料所毒化，式（5）之烯型不飽和預聚物及（6）應不含硫原子。含碳-碳雙鍵之中間物的矽氫化條件在技術界係眾所周知，諸如描述於“Comprehensive Handbook of Hydrosilylation,” B. Marciniec(ed), Pergamon Press, New York (1992)，其內容全文以引用方式包括於本文。

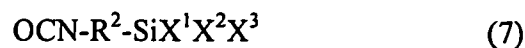
可使用之可水解氫基矽烷係包括例如 $\text{H-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H-SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H-SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H-Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{H-Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 及諸如此類者。

合成方法 3：多元醇與含有異氰酸酯官能基之可水解矽烷反應，以提供含有至少一個可水解矽烷基之非丙烯酸系聚合物

前述羥基官能性多元醇依已知方式藉著與異氰酸酯官能性矽烷反應轉化成組份（a）。藉著通常於觸媒存在下，使多元醇或多元醇組合物與少於一當量至稍多於一當量含異氰酸酯基之可水解矽烷反應，製備組份（a）。於一具體實施態樣中，-NCO 對 -OH 之比例尤其是約 0.5 至約 1.1，特別是約 0.8 至約 1，且最特別是約 0.95 至約 0.99。當 -NCO 對 -OH 之比例低於 1 時，組份（a）具有殘留羥基，可能有助於改善對基材之黏著性且降低固化組份（a）

) 之模數。

本發明適用於製備組份 (a) 之含異氰酸酯官能基之可水解矽烷具有通式 (7)：



其中 R^2 係為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧及硫之雜原子。

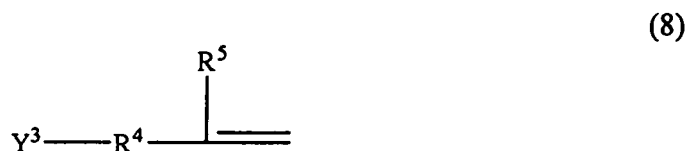
適用於本發明之特定通式 (7) 所示含異氰酸酯官能基的可水解矽烷，係包括 3-異氰醯基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰醯基異丙基三甲氧基矽烷、4-異氰醯基丁基三甲氧基矽烷、2-異氰醯基-1,1-二甲基乙基三甲氧基矽烷、3-異氰醯基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰醯基異丙基三乙氧基矽烷、4-異氰醯基丁基三乙氧基矽烷、2-異氰醯基-1,1-二甲基乙基三乙氧基矽烷、2-硫代氰醯基乙基三甲氧基矽烷、3-硫代氰醯基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰醯基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-異氰醯基異丙基二甲基甲氧基矽烷、4-異氰醯基丁基苯基二甲氧基矽烷、2-(4-異氰醯基苯基)乙基甲基二甲氧基矽烷及諸如此類者。

方法 4：多元醇與烯型不飽和鹵基化合物且隨之與含 Si-H 基團之矽烷反應，以提供含有至少一個可水解矽烷基之非丙烯酸系聚合物

前述羥基官能性多元醇依已知方式，藉著與烯型飽和

鹵基化合物反應，轉化成烯型不飽和預聚物。藉著通常於觸媒存在下，使低於等量之烯型不飽和鹵基化合物與多元醇或多元醇組合物反應，而製備此等預聚物。

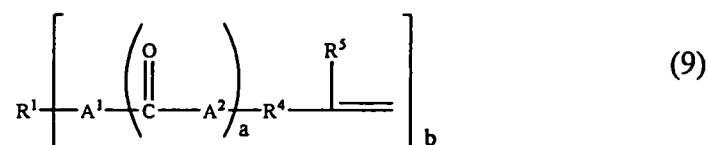
可使用於製備烯型不飽和聚合物之烯型不飽和鹵基化合物係提供為通式（8）：



其中 R^4 及 R^5 具有前述意義且 Y^3 係為選自 Cl- 、 Br- 及 I- 之鹵原子。反應條件係技術界所熟知，例如美國專利 3,951,888 及 3,971,751，該等專利之內容全文以引用方式併入本文。

通式（8）所示之烯型不飽和鹵基化合物的代表性非限制實例係包括烯丙基氯、烯丙基溴、烯丙基碘、甲基烯丙基氯、甲基烯丙基溴、6-氯己烯、氯甲基苯乙烯及諸如此類者。

多元醇與烯型不飽和化合物反應後之不飽和預聚物具有通式（9）：



其中 R^1 、 R^4 、 R^5 、 A^2 及 b 具有前述意義， A^1 係為氧且 a 係為 0。

最終步驟中，式（9）之烯型不飽和預聚物以式（6）

之可水解氫基矽烷加以矽氫化：



其中 X^1X^2 及 X^3 具有前述意義。因為矽氫化觸媒被含硫材料所毒化，故烯型不飽和預聚物（9）應不含硫原子。含碳-碳雙鍵之中間物的矽氫化條件在技術界係眾所周知，諸如描述於“Comprehensive Handbook of Hydrosilylation,” B. Marciniec (ed), Pergamon Press, New York (1992)，其內容全文以引用方式包括於本文。

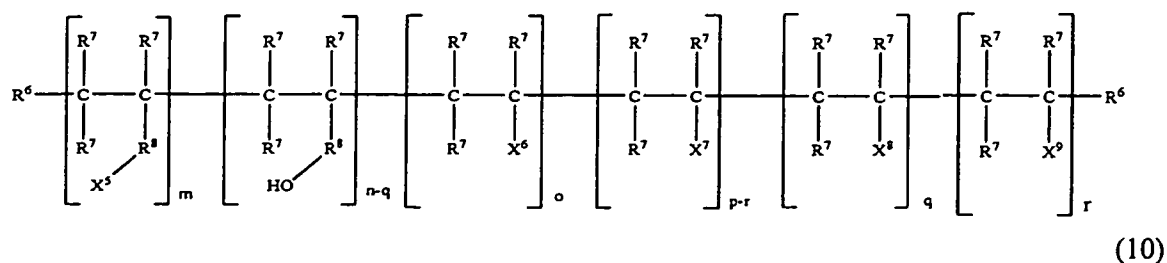
可使用之可水解氫基矽烷係包括但不限於 $\text{H-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H-SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H-SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H-Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{H-Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 及諸如此類者。

另一具體實施態樣中，組份（a）係具備有式（1），其中 R^1 係為矽烷基化非丙烯酸聚合物，其尤其具有約 500 至約 25,000 克/莫耳，特別是約 1,000 至約 20,000 克/莫耳且最特別是約 4,000 至約 12,000 克/莫耳之數量平均分子量及約 -20 至約 -80°C ，特別是約 -25 至約 -40°C 且最特別是約 -30 至約 -35°C 之 T_g ； R^2 係為具有 1 至 6 個碳原子，尤其是 1 至 3 個碳原子且最特別是 3 個碳原子之伸烷基或伸芳基； A^1 係為氧或結構 $(-)_2\text{NR}^3$ 之經取代氮，其中 R^3 尤其是氫、烷基或芳基，其中每一 R^3 除氫以外各含有尤其是 1 至 10 個碳原子且特別是 1 至 6 個碳原子； A^2 係為具有結構 $(-)_2\text{NR}^3$ 之經取代之氮，其中 R^3 尤其是氫、烷基或芳基，其中每一 R^3 除氫以外各含有尤其是 1 至 10 個

碳原子且特別是 1 至 6 個碳原子； X^1 及 X^2 係為甲氧基、乙氧基或丙氧基；且 X^3 係為甲基、甲氧基、乙氧基或丙氧基。

本發明之一具體實施態樣中，組份 (b) 係為含有至少一個可水解矽烷基之丙烯酸系聚合物，該基團係經由胺基甲酸酯鍵合基鍵結於丙烯酸系聚合物。

根據本發明之一特定具體實施態樣，矽烷基化丙烯酸系聚合物，即組份 (b)，係具有通式 (10)：



其中：

R^6 係為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有約 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^7 每一次出現時各獨立地為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有約 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^8 每一次出現時各為共價鍵結或選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基之含有約 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

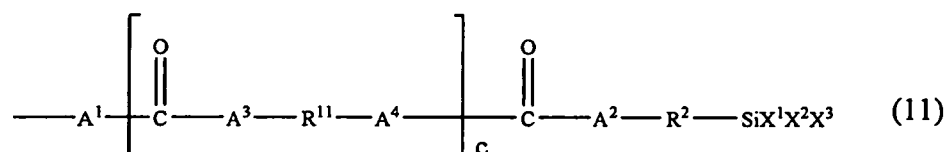
X^5 每一次出現時各獨立地為選自以下者之有機官能基：羧酸根 ($-C(=O)O-$)、氰基 ($-CN$)、羥基 (OH)、鹵

基 (Cl-、Br-及 I-)、苯基 (C₆H₅) 及乙烯基 (-C(R⁵)=CH₂)，其中 R⁵ 具有前述意義；

X⁶ 每一次出現時各獨立地為含有酯鍵合基團 -C(=O)O-R⁹ 之單價烴基，其中 R⁹ 每一次出現各獨立地為選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有約 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X⁷ 每一次出現時各獨立地為含有羥基及酯鍵合基團 -C(=O)O-R¹⁰-OH 之單價烴基，其中 R¹⁰ 每一次出現各獨立地為選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基之含有約 1 至 12 個碳原子的二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

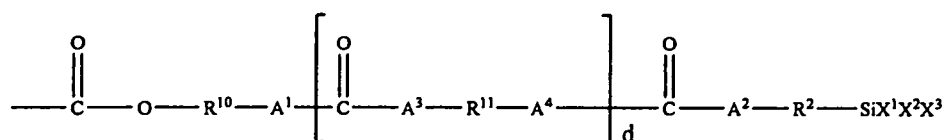
X⁸ 每一次出現時各獨立地為含有可水解矽烷基及胺基甲酸酯鍵合基且具有通式 (11) 之單價烴基：



其中 R²、X¹、X² 及 X³ 具有前述意義；R¹¹ 係為含有 1 至 18 各碳原子之二價伸烴基，選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；A¹ 係為氧；A³ 及 A⁴ 係為 -NH-，各 A² 係為二價氧、硫或具有結構 (-)₂NR³ 之經取代之氮，其中 R³ 係為氫、烷基、烯基、芳基、芳烷基或 -R²SiX¹X²X³，其中每一 R³ 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且其限制條件為當

c 係為 0， A^2 係為 $-NH-$ ； X^9 每一次出現時各獨立地為含有可水解矽烷基、胺基甲酸酯基及酯鍵合基且具有通式 (12) 之單價烴基：

(12)



其中 R^2 、 R^{11} 、 X^1 、 X^2 及 X^3 具有前述意義； R^{10} 係為選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基之含有約 1 至 12 個碳原子的二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子； A^1 係為氧； A^3 及 A^4 係為 $-NH-$ ；各 A^2 係為二價氧、硫或具有結構 $(-)_2NR^3$ 之經取代之氮，其中 R^3 係為氫、烷基、烯基、芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ ，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且其限制條件為當 d 係為 0， A^2 係為 $-NH-$ ；且

c、d、m、n、o、p、q 及 r 每一次出現時各為整數，其中 c 係為 0 或 1；d 係為 0 或 1，m 係為 0 至約 500，n 係為 0 至約 500，o 係為 0 至約 500 且 p 係為 0 至約 500，q 係為 0 至約 500 且 r 係為 0 至約 500，其限制條件為 q 及 r 之和大於 1，q 小於或等於 n，且 r 小於或等於 p。

本發明另一具體實施態樣中，矽烷基化丙烯酸系聚合物係具有式 (10)，其中 R^7 尤其是氫或甲基，更特別是氫； R^8 為共價鍵結； R^9 係為尤其具有約 1 至約 10 個碳原子之烷基或芳基，特別是約 2 至約 8 個碳原子且最特別是約 3 至約 6 個碳原子； R^{10} 係為含有尤其是約 1 至約 12 個

碳原子之伸烷基，特別是約 2 至約 8 個碳原子且最特別是約 3 至約 6 個碳原子； X^5 係為苯基、氰基、氯、羧酸酯（ $-C(C=O)_2OH$ ）； m 係為 0 至約 300，特別是約 10 至約 100 且最特別是約 25 至約 50； n 係為 0 至約 300，特別是約 10 至約 100 且最特別是約 25 至約 50； o 係為 0 至約 300，特別是約 10 至約 100 且最特別是約 25 至約 50；且 p 係為 0 至約 300，特別是約 10 至約 100 且最特別是約 25 至約 50， q 係為 0 至 200，尤其是 1 至 100 且最特別是 5 至 50； r 係為 0 至 200，特別是至 100 且最特別是 5 to 50，其限制條件為 q 及 r 之和係等於或大於 1。

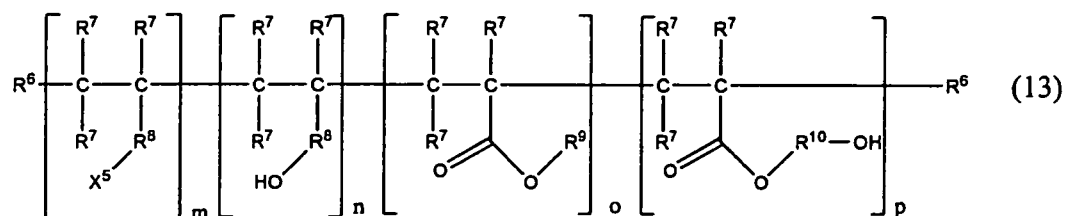
本發明組份（b）可藉數種合成方法中之任一種製備，包括下文所述者。

本發明所使用之術語「含羥基丙烯酸系聚合物」係表示自選自以下非限制群的單體所製備之側鏈及/或末端羥基官能性丙烯酸系聚合物或共聚物：丙烯酸之酯，諸如丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 3-羥基丙酯、丙烯酸 6-羥基-2-乙基己酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸苯酯及諸如此類者；甲基丙烯酸之酯，諸如甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 3-羥基丙酯、甲基丙烯酸 6-羥基-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯酯及諸如此類者；烯型不飽和酸，諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酸、2-丁烯酸、3-丁烯酸、4-乙烯基苡酸及諸如此類者；含芳基之乙烯基化合物，諸如

苯乙烯、4-乙烯基甲苯及諸如此類者；丙烯腈；乙烯酯，諸如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苧酸乙烯酯及諸如此類者；經取代烯型不飽和化合物，諸如烯丙基醇、甲基烯丙基醇、烯丙基氯、甲基烯丙基氯及諸如此類者。

本發明含羥基丙烯酸系聚合物係包括但不限於丙烯酸或甲基丙烯酸之酯及/或甲基丙烯酸之酯及/或苯乙烯單體、及/或丙烯腈單體及/或乙酸乙烯酯單體之共聚物。可使用之含羥基丙烯酸系聚合物可藉技術界已知方法製備，諸如美國專利 4,491,650 所揭示者，該案件之內容全文以引用方式併入本文。

本發明之一具體實施態樣中，含羥基丙烯酸系聚合物係以通式 (13) 描述：



其中：

R^6 係為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有約 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^7 每一次出現時各獨立地為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有約 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^8 每一次出現時各獨立地為共價鍵結或選自伸烷基、

伸烷基、伸芳基及伸芳烷基之含有約 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^9 每一次出現時各獨立地為選自烷基、烷基、芳基及芳烷基的含有約 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^{10} 每一次出現時各獨立地為選自伸烷基、伸烷基、伸芳基及伸芳烷基之含有約 1 至 12 個碳原子的二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X^5 每一次出現時各獨立地為選自以下者之有機官能基：羧酸根（ $-C(=O)O-$ ）、氰基（ $-CN$ ）、羥基（ $-OH$ ）、鹵基（ $Cl-$ 、 $Br-$ 及 $I-$ ）、苯基（ $-C_6H_5$ ）及乙烯基（ $-C(R^5)=CH_2$ ），其中 R^5 具有前述意義；且

m 、 n 、 o 及 p 每一次出現時各為整數，其中 m 係為 0 至約 500， n 係為 0 至約 500， o 係為 0 至約 500 且 p 係為 0 至約 500，其限制條件為 o 及 p 之和大於 1。

本發明含羥基丙烯酸系聚合物可自至少一種選自以下之單體製備：丙烯酸之酯，諸如丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 3-羥基丙酯、丙烯酸 6-羥基-2-乙基己酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸苯酯；甲基丙烯酸之酯，諸如甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 3-羥基丙酯、甲基丙烯酸 6-羥基-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯酯；烯型不飽和酸，

諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酸、2-丁烯酸、3-丁烯酸、4-乙炔基苧酸及諸如此類者；含芳基之乙炔基化合物，諸如苯乙烯、4-乙炔基甲苯；丙烯腈；乙烯酯，諸如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苧酸乙烯酯；經取代烯型不飽和化合物，諸如烯丙基醇、甲基烯丙基醇、烯丙基氯及甲基烯丙基氯。

方法 5. 含羥基丙烯酸酯聚合物與含有異氰酸酯官能基之可水解矽烷反應，以提供含有至少一個可水解矽烷基之丙烯酸系聚合物

根據本發明之一特定具體實施態樣，組份（b）係藉由式（13）之羥基丙烯酸酯聚合物與式（7）之含異氰酸酯官能基的可水解矽烷反應而製備。含異氰酸酯官能基之可水解矽烷一般係於低於、等於或稍大於化學計量下使用。根據另一具體實施態樣，-NCO 對 -OH 之比例尤其是約 0.5 至約 1.1，特別是約 0.8 至約 1，且最特別是約 0.95 至約 0.99。當 -NCO 對 -OH 之比例低於 1 時，組份（b）具有殘留羥基，此可能有助於改善對基材之黏著性及降低固化組份（b）之模數。

本發明可使用之通式（7）所示特定含異氰酸酯官能基的可水解矽烷係包括 3-異氰醯基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰醯基異丙基三甲氧基矽烷、4-異氰醯基丁基三甲氧基矽烷、2-異氰醯基-1,1-二甲基乙基三甲氧基矽烷、3-異氰醯基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰醯基異丙基三乙氧基矽烷

、4-異氰醯基丁基三乙氧基矽烷、2-異氰醯基-1,1-二甲基乙基三乙氧基矽烷、2-硫代氰醯基乙基三甲氧基矽烷、3-硫代氰醯基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰醯基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-異氰醯基異丙基二甲基甲氧基矽烷、4-異氰醯基丁基苯基二甲氧基矽烷、2-(4-異氰醯基苯基)乙基甲基二甲氧基矽烷及諸如此類者。

根據本發明之一具體實施態樣，含羥基丙烯酸酯聚合物係選自 T_g 高於 0°C 者，另一具體實施態樣中，高於約 10°C 。用以製備本發明組份 (b) 之含羥基共聚物的數量平均分子量尤其是在約 1,000 至約 50,000 克/莫耳範圍內，特別是約 2,500 至約 15,000 克/莫耳。本發明之一具體實施態樣中，此等含羥基聚合物之當量羥基分子量尤其是約 200 至約 2,000 克/莫耳，另一具體實施態樣特別是約 400 至約 1,000。

適用於本發明之含羥基丙烯酸酯聚合物的代表性非限制實例有 Cognis 之 G-Cure 114BL80、G-Cure 196BL80、G-Cure 192BL80、G-Cure 869PWF50 及 G-Cure 109A75；Rohm & Hass 之 Acryloid AU-608、Paraloid UCD 685HS、Paraloid AU 1166 及 Paraloid AU 608S；Lyondell 之 Acryflow A-90、Acryflow A140 及 Acryflow M100；及 Hexion 之 Acrylamac HS 232-2350、Acrylamac HS 232-2314、Acrylamac HS 232-2365 及諸如此類者。

根據本發明之一具體實施態樣，可使用不同類型之單體的組合物自製備含羥基丙烯酸酯聚合物以達到所需之

T_g。使用高 T_g 單體會增加模數及硬度，反之，使用低 T_g 單體則賦予韌度及可撓性。本發明另一具體實施態樣中，僅有一部分丙烯酸或甲基丙烯酸之酯含有羥基官能基。

根據本發明之一具體實施態樣，矽烷基化丙烯酸酯聚合物係藉由使含羥基丙烯酸酯聚合物與含異氰酸酯官能基之可水解矽烷直接反應而製備。

方法 6：含羥基丙烯酸酯聚合物與多異氰酸酯且隨之與含活性氫官能基之可水解矽烷反應，以提供含有至少一個可水解矽烷基之丙烯酸系聚合物

本發明另一具體實施態樣中，式 (13) 之含羥基丙烯酸酯聚合物與二異氰酸酯或多異氰酸酯反應，隨之與含活性氫官能基之可水解矽烷反應，以製備矽烷基化丙烯酸酯聚合物。用以製備矽烷基化丙烯酸酯聚合物之二異氰酸酯或多異氰酸酯係如同本發明前文所述。本發明之一特定具體實施態樣中，較佳二異氰酸酯係為購自 Bayer 之甲苯二異氰酸酯 (Mondur TDi 80) 及異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI)。

視情況而定，矽烷基化丙烯酸酯聚合物可包含最高達約 40 重量百分比之溶劑，較佳最高達約 20%。溶劑可幫助改善此等聚合物與組份 (a) 及視情況存在之組份 (c) 的相容性。溶劑之適當非限制實例係包括乙酸正丁酯、乙酸正丁酯、甲基正戊基酮 (MnAK)、甲基乙基酮、PM 乙酸酯、二甲苯、乙基苯、甲苯、芳族 100 (HiSol100)、

Conosol、脂族溶劑 90 或諸如此類者。

根據本發明之一具體實施態樣，矽烷基化非丙烯酸系聚合物，組份（a），存在量範圍係濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之約 5 至約 95 重量百分比，矽烷基化丙烯酸酯聚合物，組份（b），存在量範圍係濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之約 5 至約 95 重量百分比。根據另一具體實施態樣，矽烷基化非丙烯酸系聚合物，組份（a），存在量範圍係濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之約 50 至約 85 重量百分比，矽烷基化丙烯酸酯聚合物，組份（b），存在量範圍係濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之約 15 至約 50 重量百分比。根據再另一具體實施態樣，矽烷基化非丙烯酸系聚合物，組份（a），存在量範圍係濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之約 60 至約 80 重量百分比，矽烷基化丙烯酸酯聚合物，組份（b），存在量範圍係濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之約 20 至約 40 重量百分比。

本發明另外涵蓋以本發明前文所述之多元醇及含羥基丙烯酸酯聚合物之預混合物製備濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物，該聚合物進一步與含異氰酸酯官能基之可水解矽烷反應。或多元醇可與含羥基丙烯酸酯聚合物摻合，隨之與含異氰酸酯官能基之可水解矽烷反應。再另一備擇例中，自非丙烯酸聚合物製得之具異氰酸酯末端之預聚物可與具異氰酸酯末端之丙烯酸系聚合物混合，混合物進一步與含活性氫基之可水解矽烷反應。

可用以製備本發明濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂視情況存在的可水解矽化合物，即組份（c），係技術界已知。適當之可水解化合物係包括但不限於酸或鹼縮合四烷氧基矽烷，其中該烷氧基含有尤其是 1 至約 6 個碳原子，特別是 2 至約 3 個；酸或鹼縮合烴基三烷氧基矽烷，其中該烴基係尤其有 1 至約 8 個碳原子，特別是 2 至 4 個碳原子且該烷氧基含有尤其是 1 至約 6 個碳原子，特別是 2 至約 3 個；四烷氧基矽烷及烴基三烷氧基矽烷之酸或鹼縮合混合物及其縮合產物，及美國專利 6,140,393；6,271,331；6,140,447；6,245,834；及 PCT 專利 WO99/54386 所揭示者。該等專利之內容全文以引用方式併入本文。

代表性非限制實例有四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四異丙基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷之縮合產物及自甲基三乙氧基矽烷及異丁基三乙氧基矽烷之混合物製得之共縮合產物。

濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之其他視情況存在組份係技術已知者，諸如例如填料、UV 安定劑、抗氧化劑、觸媒、黏著促進劑、固化加速劑、觸變劑、塑化劑、除濕劑、顏料、染料、界面活性劑、溶劑及殺生物劑。

適用於本發明濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之配方的一般填料係包括例如強化填料，諸如煙二氧化矽、沉澱二氧化矽及碳酸鈣及諸如此類者。習用於本發明濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之塑化劑亦可使用於

本發明，以修飾性質且幫助使用較高濃度之填料。例示塑化劑包括苯二甲酸酯、二丙二醇及二乙二醇二苄酸酯、烷基磺酸酯酚、烷基菲、磷酸烷基/二芳基酯及其混合物及諸如此類者。本發明濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物可包括各種觸變或防流劑。此類添加劑之代表有各種蓖麻蠟、煙二氧化矽、經處理黏土及聚醯胺。可摻入本發明濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之安定劑係包括例如受阻胺及二烷基羥基胺。黏著促進劑可使用於本發明濕氣可固化組成物，例如烷氧基矽烷黏著促進劑。適於使濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物適時地固化（交聯）之固化觸媒可使用錫、鈦、鋯之各種金屬錯合物及諸如此類者達成。

本發明濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物可包括其他一般使用於塗覆、黏著劑及密封劑應用之添加劑。此等添加劑係包括溶劑、顏料或其他著色劑、染料、界面活性劑、殺真菌劑及殺生物劑。該等組份可採用習用量。塗覆配方係包括如濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物所述之添加劑，唯比例異於密封劑或黏著劑配方，一般包括溶劑及消泡劑為實例。

參照以下用以說明之特定實施例可更充分明瞭本發明及其許多優點。

【實施方式】

實施例 1

將 Acclaim 8200 (400 克, 0.05 莫耳, 購自 Bayer 且 Mn 為 8000 而 OH 數為 14) 送至樹脂鍋, 於 80°C 在攪動下以氮沖洗至濕氣含量降至 200 ppm 或更低, 而製備矽烷基化非丙烯酸系聚合物。樹脂鍋溫度隨後在添加 IPDI (5.60 克, 0.025 莫耳, 購自 Bayer) 時冷卻至 $45 \pm 5^\circ\text{C}$ 。5 分鐘後添加觸媒 Fomrez SUL-4, (7 ppm, 購自 Chemtura Co.)。混合物隨後加熱至 75°C 且於氮包覆下於攪拌下保持 $75 \pm 2^\circ\text{C}$, 以進行縮合反應。使用正二丁基胺滴定方法檢測 NCO 含量且約每 0.5 小時偵測一次。達到理論封端點後, 添加 3-異氰醯基丙基三甲氧基矽烷 Silquest A-Link 35 (10.26 克, 0.05 莫耳, 購自 Momentive Performance Materials), 反應於相同溫度進行至完全 (以滴定決定)。形成之矽烷基化非丙烯酸系聚合物於 25°C 具有 45,000 cP 之黏度。

在三頸反應鍋中置入含羥基丙烯酸聚合物 G-Cure 114LB80 (200 克, 0.21 當量莫耳 OH 基團, 購自 Cognis) 及 3-異氰醯基丙基三乙氧基矽烷 Silquest A-Link 25 (52.06 克, 0.21 莫耳, 購自 Momentive Performance Materials), 溫度升高至 60°C 並於氮包覆下保持四小時。最終產物不含任何可藉滴定偵測之異氰酸酯 (-NCO) 且於 25°C 之黏度為 62,300 cP。

矽烷基化非丙烯酸系聚合物 (80 克) 及矽烷基化丙烯酸酯聚合物 (20 克) 於 Speed Mixer 中混合兩分鐘。混合物係為黏度係為 51,000 cP 之透明液體。添加 1% 之

Formrez UL11 (A) (購自 Chemtura Co.) 且另外混合一分鐘。樹脂鑄造成膜且於 50%相對濕度及 25°C 下固化一週。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於表 1 中。

實施例 2

藉由於 Speed Mixer 中混合實施例 1 所製備之矽烷基化非丙烯酸系聚合物 (70 克) 與實施例 1 所製備之矽烷基化丙烯酸酯聚合物 (30 克) 兩分鐘，製備濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物。混合物係為黏度為 60,000 cP 之透明液體。添加 1% 之 Formrez UL11 (A) 且另外混合一分鐘。樹脂鑄造成膜且於 50%相對濕度及 25°C 下固化一週。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於表 1 中。

實施例 3

在三頸反應鍋內送入含羥基丙烯酸系聚合物 G-Cure 114LB80 (200 克 0.21 當量莫耳 OH 基團，購自 Cognis) 及 3-異氰醯基丙基三乙氧基矽烷 (36.44 克，0.15 莫耳，購自 Momentive Performance Materials 之 A-Link 25)。放熱減緩後，添加 Coschem Co. 之鉍觸媒 Coscat 83 (5 ppm)，於氮包覆下將溫度升高並保持於 60°C 歷經兩小時。最終產物不含可藉滴定偵測之異氰酸酯 (-NCO) 且於 25°C 之黏度為 63,500 cP。此矽烷基化丙烯酸酯聚合物 (20

克) 與實施例 1 所製備之矽烷基化非丙烯酸系聚合物 (80 克) 於 Speed Mixer 中混合兩分鐘。混合物係為黏度為 63,000 cP 之透明液體。添加 1% 之 Fomrez UL11 (A) 且另外混合一分鐘。樹脂鑄造成膜且於 50% 相對濕度及 25°C 下固化一週。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於表 1 中。

實施例 4

實施例 1 所製備之矽烷基化非丙烯酸系聚合物 (70 克) 及實施例 3 製備之矽烷基化丙烯酸酯聚合物 (30 克) 於 Speed Mixer 中混合兩分鐘。混合物係為黏度為 75,000 cP 之透明液體。添加 1% 之 Fomrez UL11 (A) 且另外混合一分鐘。樹脂鑄造成膜且於 50% 相對濕度及 25°C 下固化一週。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於表 1 中。

實施例 5

含羥基丙烯酸系聚合物 G- Cure 114BL 80 (200 克, 0.21 莫耳) 於 50°C 與 Mondur TDI 80 (36.7 克, 0.21 莫耳, 購自 Bayer) 混合。放熱減緩後, 添加 Coschem Co. 之鉍觸媒 Coscat 83 (5 ppm)。反應於氮包覆下保持 50°C 直至 NCO 含量以滴定決定時降為零。隨後添加胺基矽烷 Silquest A Link 15 (48.9 克, 0.22 莫耳, 購自 Momentive Performance Materials)。於相同條件下持續反應直至

NCO 降至零。最終產物於 25°C 之黏度為 150,000 cP。

此矽烷基化丙烯酸酯聚合物（10 克）及實施例 1 所製備之矽烷基化非丙烯酸系聚合物（90 克）於 Speed Mixer 中混合兩分鐘。混合物為透明液體。添加 1% 之 Fomrez UL11（A）且另外混合一分鐘。樹脂鑄造成膜且於 50% 相對濕度及 25°C 下固化一週。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於表 1 中。

對照例 1 係製備成僅含實施例 1 之矽烷基化非丙烯酸系聚合物。

對照例 2 係製備成僅含實施例 1 之矽烷基化丙烯酸系聚合物。

表 1

	樹脂摻合物之 黏度，cP， 25°C	斷裂拉伸 強度，psi	楊氏模數 ，psi	斷裂伸長 度，%	蕭氏 A 硬 度
對照例 1	45,000	81.6	79	210	17
對照例 2	92,000	550	2924	20.5	53
實施例 1	51,000	270	300	170	32
實施例 2	60,000	683	1190	146	42
實施例 3	63,100	265	217	231	27
實施例 4	75,000	583	897	176	33
實施例 5	60,000	128	186	120	30

表 1 所列之數據顯示 實施例 1 至 5 之濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物顯示改良之機械性質，即較高之拉伸強度、模數及硬度，同時保留可撓性，如大於 100%

之伸長度所示。此外，實施例 1 至 5 之低黏度使其可使用於未固化組成物需要流動性質之工業應用中。當僅使用至少含有可水解矽烷基之丙烯酸系聚合物時，固化組成物較脆，如僅有 20%之伸長度所示。當同時使用矽烷基化非丙烯酸系聚合物及矽烷基化丙烯酸系聚合物兩者時，得到最佳性能。

實施例 6

實施例 1 所製備之矽烷基化非丙烯酸系聚合物（70 克）及 20 克實施例 3 製備之矽烷基化丙烯酸酯聚合物於 Speed Mixer 中混合兩分鐘。添加可水解之矽化合物 Silquest R272（10 克，購自 Momentive Performance）且於 Speed Mixer 上另外摻合兩分鐘。混合物為混濁乳白色液體。添加 1%之 Fomrez UL11（A）且另外混合一分鐘。將樹脂摻合物鑄造成膜且於 50%相對濕度及 25℃下固化一週。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於表 2 中。

實施例 7

實施例 1 所製備之矽烷基化非丙烯酸系聚合物（60 克）及實施例 3 製備之矽烷基化丙烯酸酯（20 克）於 Speed Mixer 中混合兩分鐘。之後，添加 Silquest R272（20 克，購自 Momentive Performance Materials）且於 Speed Mixer 上摻合另外兩分鐘。混合物為混濁乳白色液體。添加 1%

之 Fomrez UL11 (A) 且另外混合一分鐘。將樹脂摻合物鑄造成膜且於 50%相對濕度及 25℃下固化一週。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於下表中。

實施例 8

實施例 1 所製備之矽烷基化非丙烯酸系聚合物 (60 克) 及實施例 3 製備之矽烷基化丙烯酸系聚合物 (10 克) 於 Speed Mixer 中混合兩分鐘。之後, 添加 Silquest R272 (30 克, 購自 Momentive Performance Materials) 且於 Speed Mixer 上摻合另外兩分鐘。混合物為混濁乳白色液體。添加 1%之 Fomrez UL11 (A) 且另外混合一分鐘。將樹脂摻合物鑄造成膜且於 50%相對濕度及 25℃下固化一週。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於表 2 中。

實施例 9

實施例 1 所製備之矽烷基化非丙烯酸系聚合物 (60 克) 及實施例 3 製備之矽烷基化丙烯酸系聚合物 (30 克) 於 Speed Mixer 中混合兩分鐘。之後, 添加 Silquest R272 (10 克, 購自 Momentive Performance Materials) 且於 Speed Mixer 上摻合另外兩分鐘。混合物為混濁乳白色液體。添加 1%之 Fomrez UL11 (A) 且另外混合一分鐘。將樹脂摻合物鑄造成膜且於 50%相對濕度及 25℃下固化一週。

。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於下表中。

表 2

	斷裂拉伸 強度，psi	楊氏模數 ， psi	斷裂伸長 度，%	蕭氏 A 硬度
對照例 1	81.6	79	210	17
實施例 6	861	951	166	40
實施例 7	1544	1791	138	51
實施例 8	799	973	114	42
實施例 9	1484	2140	138	40

前述數據顯示當組份（a）及（b）與組份（c）組合時，大幅改善樹脂性質。可水解之矽化合物作為附加交聯劑，改善模數及硬度，同時保持樹脂之可撓性。

實施例 10

矽烷基化非丙烯酸系聚合物及矽烷基化丙烯酸系聚合物可具有不同之 X^1 、 X^2 及 X^3 ，使得矽烷基化非丙烯酸系及丙烯酸系聚合物個別為甲氧基及乙氧基。於三頸反應鍋內送入羥基官能基性丙烯酸系聚合物 G-Cure 114LB80（200 克，0.21 當量莫耳 OH 基）並加熱至 60°C。添加 3-異氰醯基丙基三甲氧基矽烷 Silquest A-Link 35（43.2 克，0.21 莫耳，購自 Momentive Performance Materials）且於 80°C 氮包覆下攪拌 4 小時。產物不具有可藉滴定偵測之任何 NCO 且於 25°C 之黏度為 91,000 cP。

矽烷基化丙烯酸系聚合物（20 克）與實施例 1 之矽烷基化非丙烯酸系聚合物（80 克）於 Speed Mixer 上混合 2 分鐘。混合物係為黏度為 51,000 cP 之透明液體。添加 1% 之 Formrez UL11 (a) 且另外混合一分鐘。樹脂摻合物鑄造成膜且於 50% 相對濕度及 25℃ 下固化一週。機械性質係根據 ASTM D412 及 C 661 測試。試驗結果係列示於下表 3 中。

表 3

	黏度，cP	斷裂拉伸 強度，psi	楊氏模數 ，psi	斷裂伸長 度，%	蕭氏 A 硬度
實施例 1	51,000	270	300	170	32
實施例 10	56,000	196	172	166	30

與其中烷氧基矽烷基相同之反應實施例 10 比較，其中矽烷基化非丙烯酸系及矽烷基化丙烯酸系之烷氧基矽烷基個別為甲氧基及乙氧基之實施例 1 具有較高拉伸強度及模數，同時保持伸長度 %。

實施例 11

自實施例 4 之濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物及實施例 1 之矽烷基化非丙烯酸系製備密封劑。密封劑配方係列於表 4。

表 4

組份	對照例 2 成份 重量，克	實施例 11 成份 重量，克	供應商
實施例 1 之矽烷基 化非丙烯酸系	39.36		
實施例 4 之可固化 矽烷基化樹脂		39.36	
塑化劑 (DIDP)	15.74	15.74	Exxon-Mobile
Silquest A-171	0.59	0.59	Momentive
Ultra Pflex	23.62	23.62	Specialty Mineral
Hi Pflex	15.74	15.74	Specialty Mineral
Tinuvin 213	0.39	0.39	CIBA
Tinuvin 622L	0.39	0.39	CIBA
TS720	2.36	2.36	DeGussa
TiO ₂	1.18	1.18	DuPont
Silquest A-1120	0.59	0.59	Momentive
Formrez SUL 4	0.02	0.02	Chemtura

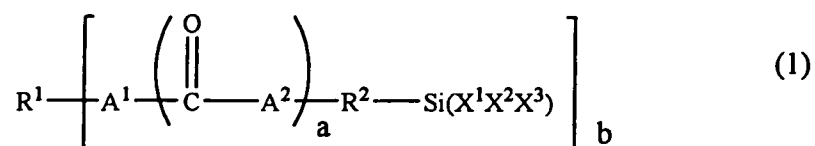
使用迴轉式混合器混合該等成份且於 25℃ 及 50% 相對濕度下固化兩週。隨後將固化密封劑置入設定於 120℃ 之烘箱中歷經 5 週。對照例 2 變成棕色，顯現表面裂紋且在兩週後變得較硬。實施例 11 在 5 週後不變。

熟習此技術者可基於本發明說明書或本文所揭示之發明施行方式而明瞭其他具體實施態樣。說明書及實施例係僅視為例示，本發明實際範圍及精神係由以下申請專利範圍所定義。

十、申請專利範圍

1. 一種濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物，其包含：

a) 非丙烯酸系聚合物，此聚合物具有通式 (1) 且含有至少一個可水解矽烷基：



其中：

R^1 獨立地為具有 500 至 25,000 克/莫耳之數量平均分子量的單價或多價有機聚合物片段；

R^2 獨立地為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基 (arenylene)、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

A^1 獨立地選自二價氧 (-O-)、硫 (-S-) 或結構 $(-)_2NR^3$ 之經取代氮，其中 R^3 為氫、烷基、烯基、烷芳基 (arenyl)、芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且其限制條件為當 A^1 為氧或硫時，則 A^2 為 $(-)_2NR^3$ ，且當 a 為 0 時，則 A^1 為氧；

A^2 獨立地選自二價氧 (-O-)、硫 (-S-) 或結構 $(-)_2NR^3$ 之經取代氮，其中 R^3 為氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且其限制條件為當 A^2 為氧或硫時，則 A^1 為

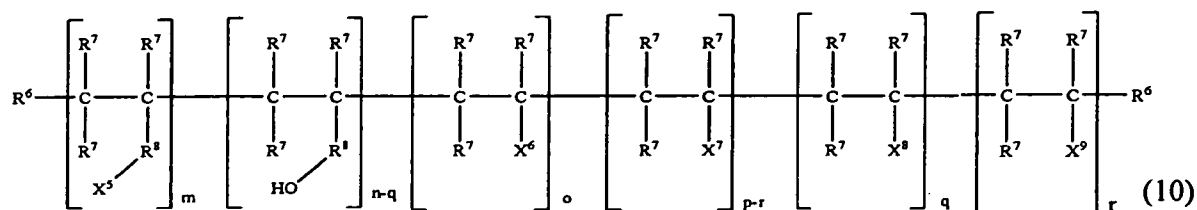
$(-)_2NR^3$;

X^1 獨立地選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 及 R_2NO- ，其中每一 R 獨立地選自 氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除 氫 以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；

X^2 及 X^3 獨立地選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 及 R ，其中每一 R 獨立地選自 氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除 氫 以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；且

下標 a 及 b 每一次出現時各獨立地為整數，其中 a 為 0 或 1，且 b 為 1 至 6；

b) 係具有通式 (10) 之矽烷基化丙烯酸酯聚合物：



其中：

R^6 每一次出現時各獨立地為 氫 或選自 烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自 氧、氮及硫之雜原子；

R^7 每一次出現時各獨立地為 氫 或選自 烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自 氧、氮及硫之雜原子；

R^8 每一次出現時各為共價鍵結或選自 伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基之含有 1 至 12 個碳原子之二價烴

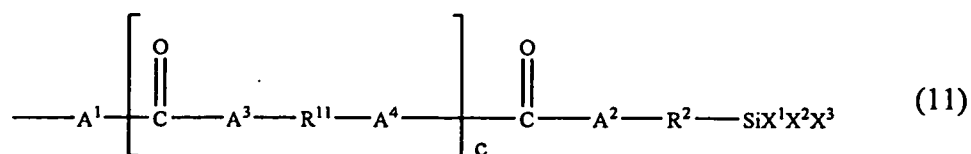
基；

X^5 每一次出現時各獨立地為選自 $-C(=O)O-$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、及 $-C_6H_5$ 之有機官能基；

X^6 每一次出現時各獨立地為含有酯鍵合基團 ($-C(=O)O-R^9$) 之單價烴基，其中 R^9 每一次出現各獨立地為選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X^7 每一次出現時各獨立地為含有羥基及酯鍵合基團 ($-C(=O)O-R^{10}-OH$) 之單價烴基，其中 R^{10} 每一次出現各獨立地為選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基之含有 1 至 12 個碳原子的二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

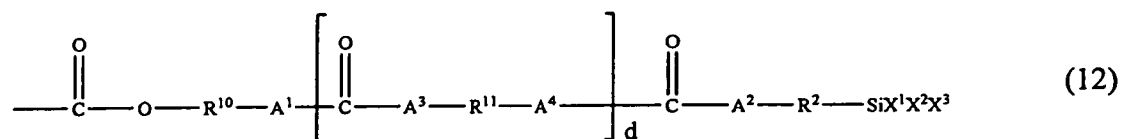
X^8 每一次出現時各獨立地為含有可水解矽烷基及胺基甲酸酯鍵合基且具有通式 (11) 之單價烴基：



其中 R^2 、 X^1 、 X^2 及 X^3 具有前述意義； R^{11} 為選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 18 個碳原子之二價伸烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子； A^1 為氧； A^3 及 A^4 為 $-NH-$ ，每一 A^2 為二價氧、硫或具有結構 $(-)_2NR^3$ 之經取代之氮，其中 R^3 為氫、烷基、烯基、芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ ，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且其限制條件為當 c

為 0， A^2 為 $-NH-$ ；

X^9 每一次出現時各獨立地為含有可水解矽烷基、胺基甲酸酯基及酯鍵合基且具有通式 (12) 之單價烴基：



其中 R^2 、 R^{11} 、 X^1 、 X^2 及 X^3 具有前述意義； R^{10} 每一次出現時為選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子； A^1 為氧； A^3 及 A^4 為 $-NH-$ ；每一 A^2 為二價氧、硫或結構 $(-)_2\text{NR}^3$ 之經取代氮，其中 R^3 為氫、烷基、烯基、芳基芳烷基或 $-\text{R}^2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ ，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且其限制條件為當 d 為 0， A^2 為 $-NH-$ ；且

c 、 d 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 及 r 每一次出現時各為整數，其中 c 為 0 或 1； d 為 0 或 1， m 為 0 至 500， n 為 0 至 500， o 為 0 至 500 且 p 為 0 至 500， q 為 0 至 500 且 r 為 0 至 500，其限制條件為 q 及 r 之和大於 1， q 小於或等於 n ，且 r 小於或等於 p ；

其中該組成物在室溫為透明且可流動的，及包含矽烷基化之聚胺基甲酸酯或聚醚預聚物和為液體的矽烷基化之丙烯酸酯聚合物樹脂；及視情況存在之

c) 可水解之矽化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該非丙烯

酸系聚合物，組份（a），係藉以下至少一步驟製備：

i) 使至少一種多元醇與至少一種多異氰酸酯反應形成具異氰酸酯末端之預聚物，使該預聚物與至少一種含至少一個活性氫官能基之可水解矽烷反應；

ii) 使至少一種多元醇與至少一種多異氰酸酯反應形成具異氰酸酯末端之預聚物，使該預聚物與至少一種含至少一個活性氫官能基之不飽和化合物反應，且使所形成之化合物與至少一種含至少一個 Si-H 基團之可水解矽烷化合物反應；

iii) 使至少一種多元醇與至少一種含至少一個異氰酸酯官能基之可水解矽烷反應；及

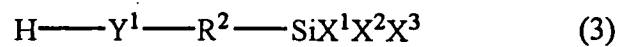
iv) 使至少一種多元醇與至少一種烯型不飽和鹵基化合物反應，且使所形成之化合物與至少一種含至少一個 Si-H 基團之可水解矽烷化合物反應。

3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該具異氰酸酯末端之預聚物具有通式（2）：



其中 R^1 係數量平均分子量為 500 至 25,000 克/莫耳之單價或多價有機聚合物片段， b 為 1 至 6 且 a 為 1，其限制條件為 R^1 聚合物片段因多元醇與異氰酸酯基反應之故而含有胺基甲酸酯基。

4. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該含至少一個活性氫官能基之可水解矽烷具有通式（3）：



其中 R^2 為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X^1 係選自 RO- 、 RC(=O)O- 、 $\text{R}_2\text{C=NO-}$ 及 $\text{R}_2\text{NO-}$ ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；

X^2 及 X^3 係選自 RO- 、 RC(=O)O- 、 $\text{R}_2\text{C=NO-}$ 、 $\text{R}_2\text{NO-}$ 及 R ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；且

Y^1 係選自氧 ($-\text{O}-$)、硫 ($-\text{S}-$)、 $(-)_2\text{NR}^3$ ，其中 R^3 為氫、烷基、烯基、烷芳基、芳烷基或 $-\text{R}^2\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子、 $-\text{NR}^3(\text{C=O})\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3(\text{C=O})\text{O-}$ 及 $-\text{NR}^3(\text{C=O})\text{S-}$ 。

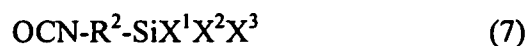
5. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該含有至少一個 Si-H 基團之可水解矽烷具有通式 (6)；



其中 X^1 係選自 RO- 、 RC(=O)O- 、 $\text{R}_2\text{C=NO-}$ 及 $\text{R}_2\text{NO-}$ ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；且

X^2 及 X^3 係選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 及 R ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子。

6. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該含至少一個異氰酸酯官能基之可水解矽烷具有通式 (7)：

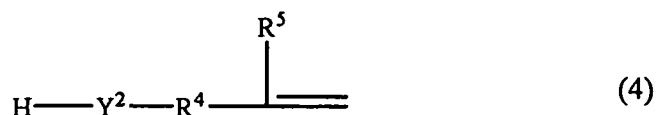


其中 R^2 為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X^1 獨立地選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 及 R_2NO- ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；且

X^2 及 X^3 係選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 及 R ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子。

7. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該含至少一個活性氫官能基之不飽和化合物具有通式 (4)：



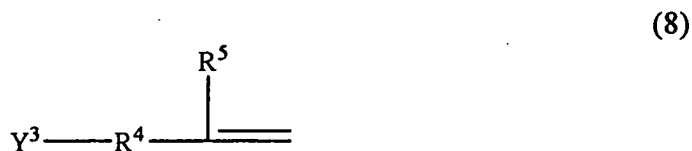
其中：

R^4 為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含 1 至 10 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個氧或氮；

R^5 為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 9 個碳原子之單價烴基，其限制條件為 R^4 及 R^5 中碳原子數之和小於或等於 10；且

Y^2 係選自氧(-O-)、經取代之氮、 $(-)_2NR^3$ 、 $-NR^3(C=O)NR^3$ - 及 $-NR^3(C=O)O-$ ，其中 R^3 為氫、烷基、烯基、烷芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子。

8. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該烯型不飽和鹵基化合物具有通式 (8)：



其中：

R^4 為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含 1 至 10 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個氧或硫；

R^5 獨立地為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 9 個碳原子之單價烴基，其限制條件為 R^4 及 R^5 中碳原子數之和小於或等於 10；且

Y^3 為至少一個選自 Cl-、Br- 及 I- 之鹵原子。

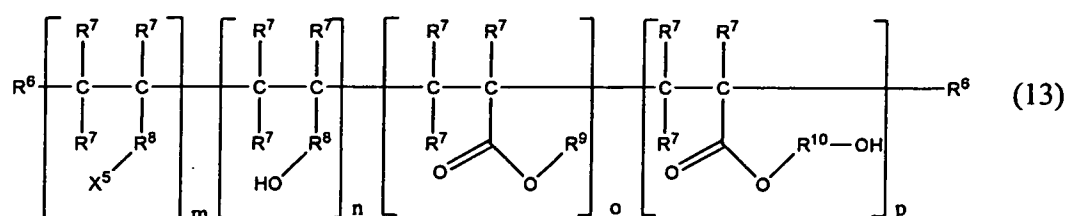
9. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該矽烷基化丙烯酸系聚合物，組份 (b)，係藉以下至少一步驟製

備：

a) 使至少一種含羥基丙烯酸酯聚合物與至少一種含一個異氰酸酯官能基之可水解矽烷反應；及

b) 使至少一種含羥基丙烯酸酯聚合物與至少一種多異氰酸酯反應，且使所形成之化合物與至少一種含至少一個活性氫官能基之可水解矽烷反應。

10. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中含羥基丙烯酸酯聚合物具有通式 (13)：



其中 R^6 為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^7 獨立地為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^8 為共價鍵結或選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基；

R^9 獨立地為選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^{10} 為選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的

含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

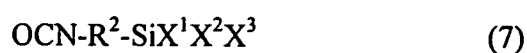
X^5 獨立地為選自以下者之有機官能基： $-C(=O)O-$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 及 $-C_6H_5$ ；且

m 、 n 、 o 及 p 每一次出現時各為整數，其中 m 為 0 至 500， n 為 0 至 500， o 為 0 至 500 且 p 為 0 至 500，其限制條件為 o 及 p 之和大於 1。

11. 如申請專利範圍第 10 項之組成物，其中該含羥基丙烯酸系聚合物係自至少一種選自以下之單體製備：

丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 3-羥基丙酯、丙烯酸 6-羥基-2-乙基己酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 3-羥基丙酯、甲基丙烯酸 6-羥基-2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酸、2-丁烯酸、3-丁烯酸、4-乙烯基苄酸、苯乙烯、4-乙烯基甲苯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苄酸乙烯酯、烯丙基醇、甲基烯丙基醇、烯丙基氯及甲基烯丙基氯。

12. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該含至少一個異氰酸酯官能基之可水解矽烷具有通式 (7)：



其中 R^2 為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情

況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X^1 係選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 及 R_2NO- ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；且

每一 X^2 及 X^3 係獨立地選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 及 R ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子獨立地且視情況含有至少一個氧或硫原子。

13. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該多異氰酸酯為至少一種選自以下者：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、及異佛爾酮二異氰酸酯。

14. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該含至少一個活性氫官能基之可水解矽烷具有通式 (3)：



其中 R^2 為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X^1 係選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 及 R_2NO- ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；

X^2 及 X^3 係選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 及 R ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；且

Y^1 係選自氧 ($-O-$)、硫 ($-S-$)、 $(-)_2NR^3$ 、 $-NR^3(C=O)NR^3-$ 、 $-NR^3(C=O)O-$ 及 $-NR^3(C=O)S-$ ，其中 R^3 為氫、烷基、烯基、烷芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫外係含有 1 至 18 個碳原子。

15. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 R^7 為氫或甲基； R^8 為共價鍵結； R^9 為 1 至 10 個碳原子之烷基或芳基； R^{10} 為含 1 至 12 個碳原子之伸烷基； X^5 為 $-C_6H_5$ 、 $-CN$ 、 $-Cl$ 、或 $-C(=O)O$ ； m 為 10 至 100； n 為 0 至 300； o 為 0 至 300；且 p 為 0 至 300； q 為 0 至 200； r 為 0 至 200，其限制條件為 q 及 r 之和係等於或大於 1。

16. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物係含有至少一種可水解之矽化合物，組份 (c)。

17. 如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該可水解之矽化合物，組份 (c)，為至少一種選自以下之化合物：酸或鹼縮合四烷氧基矽烷，其中該烷氧基含有 1 至 6 個碳原子；酸或鹼縮合烴基三烷氧基矽烷，其中該烴基含有 1 至 8 個碳原子且該烷氧基含有 1 至 6 個碳原子；四烷氧基矽烷及烴基三烷氧基矽烷之酸或鹼縮合混合物及其縮合產物。

18. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中組份

(a) 存在量範圍係整體組成物之 5 至 95 重量百分比，且組份 (b) 存在量範圍係整體組成物之 5 至 95 重量百分比。

19. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中組份 (a) 存在量範圍係整體組成物之 50 至 85 重量百分比，且組份 (b) 存在量範圍係整體組成物之 15 至 50 重量百分比。

20. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中組份 (a) 存在量範圍係整體組成物之 60 至 80 重量百分比，且組份 (b) 存在量範圍係整體組成物之 20 至 40 重量百分比。

21. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中組份 (a) 之玻璃轉移溫度係不高於 -20°C 。

22. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中組份 (b) 之玻璃轉移溫度係至少 1°C 。

23. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中組份 (b) 之玻璃轉移溫度係至少 10°C 。

24. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中組份 (a) 含有至少一個甲氧基矽烷基，以及組份 (b) 含有至少一個乙氧基矽烷基。

25. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該矽烷基化丙烯酸酯聚合物 (b) 係進一步包含最高達 40 重量百分比之溶劑。

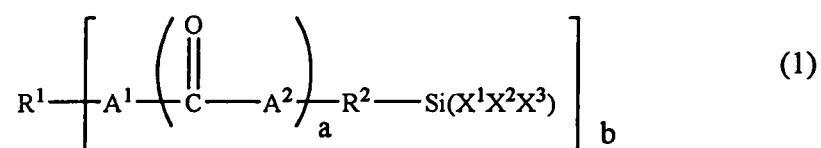
26. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中矽烷基化

丙烯酸酯聚合物 (b) 係進一步包含最高達 20 重量百分比之溶劑。

27. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其進一步包含選自下列之溶劑：乙酸正丁酯、甲基正戊基酮、PM 乙酸酯、二甲苯、乙基苯、芳族 100 (HiSol10)、甲苯、Conosol、脂族溶劑 90 及其混合物。

28. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物之方法，其包含：

a) 摻合非丙烯酸系聚合物，該非丙烯酸系聚合物具有通式 (1) 且含有至少一個可水解矽烷基：



其中：

R^1 獨立地為具有 500 至 25,000 克/莫耳之數量平均分子量的單價或多價有機聚合物片段；

R^2 獨立地為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基 (arenylene)、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

A^1 獨立地選自二價氧 (-O-)、硫 (-S-) 或結構 $(-)_2NR^3$ 之經取代氮，其中 R^3 為氫、烷基、烯基、烷芳基 (arenyl)、芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且其限制條件為當

氧、氮及硫之雜原子；

R^7 獨立地為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^8 為共價鍵結或選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基；

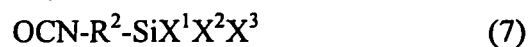
R^9 獨立地為選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^{10} 為選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X^5 獨立地為選自以下者之有機官能基： $-C(=O)O-$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 及 $-C_6H_5$ ；且

m 、 n 、 o 及 p 每一次出現時各為整數，其中 m 為 0 至 500， n 為 0 至 500， o 為 0 至 500 且 p 為 0 至 500，其限制條件為 o 及 p 之和大於 1；及

b) 使 (a) 所形成之組成物與至少一種具有通式 (7) 且含至少一個異氰酸酯官能基之可水解矽烷反應：



其中 R^2 為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

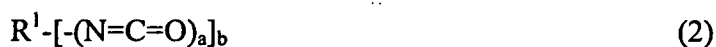
X^1 獨立地選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 及 R_2NO- ，

其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子；且

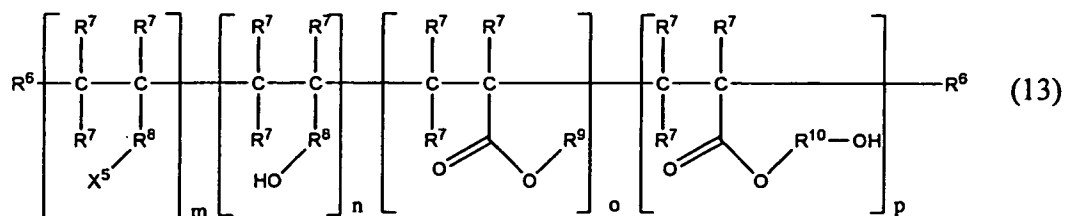
X^2 及 X^3 係獨立地選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 及 R ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子，且視情況含有至少一個氧或硫原子。

29. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之濕氣可固化矽
烷基化聚合物樹脂組成物之方法，其包含：

a) 摻合至少一種具有通式 (2) 之具異氰酸酯末端之預聚物



其中 R^1 為單價或多價有機聚合物片段， a 為 1，且 b 為 1 至 6，其限制條件為 R^1 聚合物片段含有胺基甲酸酯基團，與藉由使含羥基丙烯酸酯聚合物與多異氰酸酯反應所形成之化合物，該含羥基丙烯酸酯聚合物具有通式 (13)：



其中 R⁶ 為氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^7 獨立地爲氫或選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的

含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^8 為共價鍵結或選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基；

R^9 獨立地為選自烷基、烷芳基、芳基及芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之單價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

R^{10} 為選自伸烷基、伸烷芳基、伸芳基及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X^5 獨立地為選自以下者之有機官能基： $-C(=O)O-$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 及 $-C_6H_5$ ；且

m 、 n 、 o 及 p 每一次出現時各為整數，其中 m 為 0 至 500， n 為 0 至 500， o 為 0 至 500 且 p 為 0 至 500，其限制條件為 o 及 p 之和大於 1；

該多異氰酸酯係選自 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯和 2,6-甲苯二異氰酸酯的混合物、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、及異佛爾酮二異氰酸酯；及

b) 使 (a) 所形成之組成物與至少一種具有通式 (3) 且含至少一個活性氫官能基之可水解矽烷反應：



其中 R^2 為選自二價伸烷基、伸烯基、伸烷芳基、伸芳基

及伸芳烷基的含有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，且視情況含有至少一個選自氧、氮及硫之雜原子；

X^1 係選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 及 R_2NO- ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子且視情況含有至少一個氧或硫原子；

X^2 及 X^3 係選自 $RO-$ 、 $RC(=O)O-$ 、 $R_2C=NO-$ 、 R_2NO- 及 R ，其中每一 R 獨立地選自氫、烷基、烯基、烷芳基、芳基及芳烷基，其中每一 R 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子且視情況含有至少一個氧或硫原子；且

Y^1 係選自氧 ($-O-$)、硫 ($-S-$)、 $(-)_2NR^3$ ，其中 R^3 為氫、烷基、烯基、烷芳基、芳烷基或 $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基團，其中每一 R^3 除氫以外各含有 1 至 18 個碳原子、 $-NR^3(C=O)NR^3-$ 、 $-NR^3(C=O)O-$ 及 $-NR^3(C=O)S-$ 。

30. 一種藉由固化如申請專利範圍第 1 項之濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂組成物而得之組成物。

31. 一種藉由如申請專利範圍第 28 項之方法所製得之濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂的固化組成物。

32. 一種藉由如申請專利範圍第 29 項之方法所製得之濕氣可固化矽烷基化聚合物樹脂的固化組成物。

33. 一種包含如申請專利範圍第 1 項之組成物的黏著劑。

34. 一種包含如申請專利範圍第 1 項之組成物的密封劑。

35. 一種包含如申請專利範圍第 1 項之組成物的塗料。