

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：97110771

※申請日期：97年03月26日

※IPC分類：C07F 7/18 (2006.01)

C08K 57/54 (2006.01)

C08K 57/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 具有低揮發性有機化合物 (VOC) 產生潛力的可水解之矽烷及含彼之樹脂組成物

(英) Hydrolyzable silanes of low VOC-generating potential and resinous compositions containing same

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 4 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) 安東尼諾 柴文斯

(英) CHAVES, ANTONIO

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 布爾斯 華德曼

(英) WALDMAN, BRUCE A.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

4.姓 名：(中) 夏恩 蘭登
(英) LONDON, SHAYNE J.
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 ; 2007/03/30 ; 11/731,577 ☒ 有主張優先權

4.姓 名：(中) 夏恩 蘭登
(英) LONDON, SHAYNE J.
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 ; 2007/03/30 ; 11/731,577 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於可水解之矽烷及併有該矽烷之樹脂組成物（例如含有有機樹脂之膠黏劑、密封劑及塗料），其中該矽烷經水解係產生呈低蒸汽壓（LVP）之副產物。

【先前技術】

已知慣用的可水解之有機官能性矽烷於膠黏劑、密封劑及塗料組成物中係作為黏著促進劑、交聯劑、表面改質劑及濕氣清除劑（乾燥劑）。該矽烷之特徵係在於含有一或多個可水解之甲氧基或乙氧基，該等甲氧基和乙氧基於濕氣下係經水解及隨後之縮合反應以形成安定之矽-氧-矽或矽-氧-金屬鍵結。該慣用的可水解之有機官能性矽烷經水解係產生呈高蒸汽壓之副產物（諸如甲醇或乙醇）。基於擔憂消費者曝露於揮發性有機化合物（VOC）下，對多種消費品而言，該等揮發性副產物係非吾人所欲的。自消費品散發之VOC業已是且持續是受政府管制（諸如美國加州空氣源監理會對減少自消費品散發之揮發性有機化合物的管制，最終管制命令，次章節8.5，消費品）之對象。

對製造可經濕氣硬化之樹脂而言，高度所欲的是該樹脂係受濕氣遮蔽保護以使可能負面影響含有該樹脂之產物的有效性之任何水解反應達到最小。可經濕氣硬化之樹脂於製造後及含有彼之產物於使用前之任何時點若曝露於即

使是少量之濕氣下將歷經程度為自可忽略至過度之過早硬化。例如對包裝於抗濕氣圓筒型容器中之可經濕氣硬化之密封劑，需要避免該樹脂之過早硬化至有害程度。當及如所欲地藉由手動活塞施加適度力量時，將密封劑自該圓筒型容器中釋出至基材上。雖然該密封劑仍置於容器中，但是該密封劑曝露於即使是少量之濕氣（例如可於該密封劑包裝期間存在於該密封劑中之濕氣）下會開始硬化，導致該密封劑之黏度增高且需要施加過度力量以使該密封劑自容器釋出。此產物黏度之經時增強被視為一種儲存安定性問題且若不預先處理並經適當地解決，可成為合宜並成功使用該產物之主要缺點。

因此，實務上已於濕氣可硬化之密封劑、塗料、膠黏劑或彼等之含有矽烷之樹脂成分中含括濕氣清除劑以減少該矽烷於儲存時水解及隨後之縮合反應的可能性或程度，進而維護或增加該矽烷之儲存安定性。乙烯基三甲氧基矽烷和甲基三甲氧基矽烷係此技藝習知之濕氣清除劑。該等化合物會優先地與濕氣反應，因而減少組成物中含有矽烷之有機樹脂成分過度過早硬化之機會。然而，於施用含有矽烷樹脂之組成物時，清除濕氣慣用之乙烯基三甲氧基矽烷或甲基三甲氧基矽烷成分亦將會進行水解和縮合反應而產生顯著量之揮發性有機化合物（VOC），特別是一元醇（諸如甲醇，即一種持續是懲治性立法和制定行政規則的標的之環境安全危害物）。

製造塗料、膠黏劑及密封劑的另一一般實務係將增進

黏著用量之典型低分子量矽烷（諸如胺基矽烷、脲基矽烷或環氧基矽烷）併入該塗料、膠黏劑及密封劑調製劑中。該等可水解之有機官能性矽烷係與有機樹脂和塗敷於其上之基材形成鍵結。於使用清除濕氣之乙烯基三甲氧基矽烷的情況下，當施加含有該等可水解之有機官能性矽烷的組成物至基材上時，該促進黏著之矽烷會進行水解進而亦將放出顯著量之 VOC（諸如甲醇和乙醇）。

【發明內容】

發明簡述

本發明提供一種低 VOC 產生潛力的可水解之矽烷，其含有

(i) 至少一個有機官能基，該有機官能基係非龐大之拉電子基及/或能與相互交互作用之有機樹脂行交互作用並隨後與之接觸之基，且該有機官能基係經由安定之橋連基與可水解之甲矽烷基的矽原子鍵結，及

(ii) 至少一個與矽鍵結且含有至少 2 個選自氧、氮或彼等之組合的雜原子之可水解之基，該可水解之基經水解係產生於 20℃ 下蒸汽壓為低於 0.1 mm Hg 之化合物。

本發明亦提供一種低 VOC 產生潛力之樹脂組成物，其包含

a) 增進樹脂組成物性質用量的至少一種可水解之矽

烷，其含有

(i) 至少一個有機官能基，該有機官能基係非龐大之拉電子基及 / 或能與相互交互作用之有機樹脂行交互作用並隨後與之接觸之基，且該有機官能基係經由安定之橋連基與可水解之甲矽烷基的矽原子鍵結，及

(ii) 至少一個與矽鍵結且含有至少 2 個選自氧、氮或彼等之組合的雜原子之可水解之基，該可水解之基經水解係產生於 20℃ 下蒸汽壓為低於 0.1 mm Hg 之化合物；及

b) 至少一種有機樹脂，其係與可水解之矽烷 (a) 的有機官能基 (i) 及 / 或水行交互作用。

可水解之矽烷 (a) 的有機官能基 (i) 賦與該矽烷增進含有有機樹脂 (b) 之組成物之一或多種功能性質 (例如儲存安定性及 / 或黏著強度) 之能力。當矽烷 (a) 於組成物硬化期間曝露於濕氣下亦將會進行水解和縮合反應，此時該矽烷的可水解之基 (ii) 經水解將會產生非揮發性有機化合物 (NVOC) 或低蒸汽壓揮發性有機化合物 (LVP-VOC)，例如乙二醇或具有相對高沸點及 / 或低蒸汽壓之其他多元醇，因而除去或減少 VOC 量 (其係與習知的清除濕氣之矽烷和促進黏著之矽烷的水解期間所產生之 VOC 量相比較)。

當能瞭解的是本文所述之"非龐大之拉電子基"係表示有機官能基和與之化學鍵結之橋連基，該橋連基具有 0 或大於 0 之 σ^* (Taft 極性取代基常數) 和 -0.40 或大於 -0.40 之 E_s (Taft 立體取代基常數)。對此參閱 John E. Zeffler 和 Ernest Grunwald 之文獻 "Rates of Equilibrium of Organic Reactions", pp. 218-231, John Wiley and Sons, Inc., New York (1963)，其全部內容係併入本文作為參考。

當能瞭解的是本文所述作為矽烷 (a) 之有機官能基 (i) 的額外或另一特徵之"能與相互交互作用之有機樹脂行交互作用之基"係表示與相互交互作用之有機樹脂形成共價鍵或離子鍵之基或與該有機樹脂因形成氫鍵或凡得瓦 (van der Waals) 力交互作用而與該有機樹脂形成物理上糾結之基。

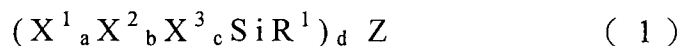
"NVOC 或 LVP-VOC 化合物"係指沸點高於 216°C (其係經 ASTM D 86-96 測定) 或於 20°C 下蒸汽壓低於 0.1 mm Hg (其係經 ARB 方法 310 測定) 之化合物。

"增進樹脂組成物性質"係指本發明之樹脂組成物的至少一種性質 (例如儲存安定性、黏著強度、耐久性、填料成分 (若存在) 之可分散性及一或多種機械性質 (例如抗張強度、伸長性、撕裂強度) 等)，其可藉由組成物中存在的可水解之矽烷 (a) 加以增進或改善。

發明詳細說明

可水解之矽烷（a）可為單體或寡聚體且可包括該兩種類型之許多物種。

於一較佳體系中，可水解之矽烷（a）係至少一種通式（1）之單體矽烷：



其中

R^1 於每次出現時係各別為矽原子與 Z 基碳原子間之化學鍵、具有 1 至 10 個碳原子之烴基或具有 1 至 10 個碳原子和至少 1 個氮或氧雜原子之雜烴基；

X^1 於每次出現時係具有 1 至 6 個碳原子之單價烴基或芳基或具有 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之單價雜烴基，唯其 1 個雜原子係與該雜烴基之碳原子且與該矽原子鍵結；

X^2 於每次出現時係具有 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之二價雜烴基，唯其 2 個雜原子係與該雜烴基之 2 個不同碳原子且與相同之矽原子鍵結；

X^3 於每次出現時係具有約 3 至 8 個碳原子和至少 3 個選自氧或氮的雜原子之三價雜烴基，唯其 3 個雜原子係與該雜烴基之 3 個不同碳原子且與相同之矽原子鍵結；

每個 Z 係選自氫、胺基、氨基甲鹽基（carbamato）、環氧基、脲基或烯基且價數為 d 之單價或多價有機官能基，唯其當 Z 不含有碳原子時， R^1 不可為化學鍵；且

a、b、c 及 d 於每次出現時係整數，其中 a 係 0 至 3，b 係 0 或 1，c 係 0 或 1 且 d 係 1 至 4，唯其當 c 係 0 時

， $a+2b=3$ 且當 b 係 1 時， $a=1$ 且 $c=0$ 。

關於本文所使用的可水解之矽烷（ a ），"烴基"係指單價或多價烴；"雜烴基"係指含有至少一個選自氮或氧的雜原子之單價或多價烴基；"烷基"包括直鏈、支鏈及環狀烷基；"烯基"包括任何含有 1 或多個碳碳雙鍵之直鏈、支鏈及環狀烯基，其中取代位置可於該烯基之碳碳雙鍵或其他位置上；"芳基"包括任何芳香族烴，其中 1 個氫原子已經除去；"芳烷基"包括但不限於任何上述之烷基，其中 1 或多個氫原子已經相同數目之相同及/或不同芳基（如本文所定義者）取代基取代；且，"芳烴基"包括任何上述之芳基，其中 1 或多個氫原子已經相同數目之相同及/或不同烷基（如本文所定義者）取代基取代。該烴基可為未飽和，諸如含有碳碳雙鍵或三鍵。該雜原子係插入於兩個碳原子之間或插入於碳原子與氫原子之間。該雜烴基可為未飽和，諸如含有碳碳、碳氮或碳氧雙鍵或碳碳或碳氮三鍵。

X^1 基可以 R^2 表示，其中 R^2 係具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基或係通式（2）所示之基：



其中 R^3 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^1 和 A^2 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；且， e 係 2 至 3 之整數。該 A^2 基係與 R^3 之碳原子鍵結且係與通式（1）之矽原子鍵結。該 A^1 係與 R^3 和氫原子鍵結。

該 HA^1 基代表自由羥基 ($-\text{OH}$) 或胺基 ($-\text{NR}^4\text{H}$)，因此不直接與該矽原子共價鍵結。

X^2 基可以通式 (3) 表示：



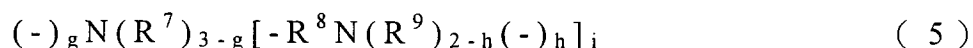
其中 R^5 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^3 和 A^4 於每次出現時係選自氧或結構 $-\text{NR}^4-$ 中經取代之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；且， f 係 2 至 3 之整數。該兩個 $-\text{A}^4-$ 基係與 R^5 之兩個不同碳原子和通式 (1) 之相同矽原子鍵結以形成環結構。該 A^3 係與 R^5 和氫原子鍵結。該 HA^3 基代表自由羥基 ($-\text{OH}$) 或胺基 ($-\text{NR}^4\text{H}$)，因此不直接與該矽原子共價鍵結。

X^3 基可以通式 (4) 表示：



其中 R^6 係具有 3 至 8 個碳原子之烴基； A^5 於每次出現時係選自氧或結構 $-\text{NR}^4-$ 中經取代之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基。該三個 $-\text{A}^5-$ 基係與 R^6 之三個不同碳原子和通式 (1) 之相同矽原子鍵結以形成雙環結構。

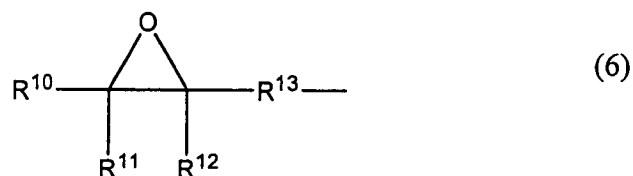
Z 基可為氫或可以通式 (5) 表示：



其中 R^7 和 R^9 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基； R^8 係具有 2 至 10 個碳原子之烷撐基、芳烷撐基或芳撐基； $(-)$ 表示氮原子與 R^1 基之碳原子

之間的鍵結；每個 g 、 h 及 i 係整數，其中 g 係 0 至 3， h 係 1 至 2 且 i 係 0 或 1，唯其 (i) $g + (i \times h) = d$ ；(ii) 當 $g=3$ 時， $i=0$ ；且 (iii) 當 $g=0$ 時， $i=1$ ；

或可以通式 (6) 表示：



其中

R^{10} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基；

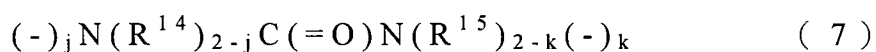
R^{11} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 10 個碳原子及可選擇地至少 1 個氧原子之烴基，該烴基係選自單價烷基、烯基、芳烴基、芳基或芳烷基；二價烷撐基、烯撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基，其中 R^{11} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{11} 之相同或不同碳原子係與 R^{12} 或 R^{13} 之碳原子共價鍵結以形成脂肪族環結構；或多價烴基，其中 R^{11} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{11} 之相同及 / 或不同碳原子係與 R^{12} 或 R^{13} 之碳原子形成至少 2 個共價鍵結或係與 R^{12} 和 R^{13} 二者形成至少一個共價鍵結以形成脂肪族雙環或多環結構；

R^{12} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 10 個碳原子及可選擇地至少 1 個氧原子之烴基，該烴基係選自單價烷基、烯基、芳烴基、芳基或芳烷基；二價烷撐基、烯撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基，其中 R^{12} 之 1 個碳原子

係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{12} 之相同或不同碳原子係與 R^{11} 或 R^{13} 之碳原子共價鍵結以形成脂肪族環結構；或多價烴基，其中 R^{12} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{12} 之相同及/或不同碳原子係與 R^{11} 或 R^{13} 之碳原子形成至少 2 個共價鍵結或係與 R^{11} 和 R^{13} 二者形成至少一個共價鍵結以形成脂肪族雙環或多環結構；

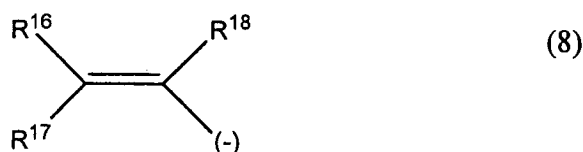
R^{13} 於每次出現時係各別為該環氧基環與 R^1 之間的化學鍵；連接該環氧基環與 R^1 且具有達至 12 個碳原子及可選擇地至少一個氧原子之二價或多價烴基，該二價或多價烴基係選自二價烷撐基、芳烷撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基；及多價烴基，其中 R^{13} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子形成共價鍵結， R^{13} 之相同或不同碳原子係與 R^1 之碳原子形成鍵結且 R^{13} 之相同或不同碳原子係與 R^{11} 或 R^{12} 之碳原子形成至少一個共價鍵結以形成雙環或多環結構；

或可以通式 (7) 表示：



其中 R^{14} 和 R^{15} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基； $(-)$ 表示氮原子與 R^1 基之碳原子之間的鍵結； j 和 k 係整數，其中 j 係 1 至 2 且 k 係 0 至 2，唯其 $j+k=d$ ；

或可以通式 (8) 表示：



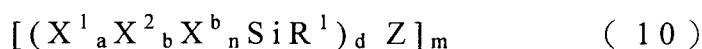
其中 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；且 $(-)$ 表示未飽和碳原子與 R^1 基之碳原子或矽原子之間的鍵結；

或可以通式 (9) 表示：



其中 R^{19} 係具有 1 至 8 個碳原子之烴基。

於另一較佳體系中，矽烷 (a) 係至少一種通式 (10) 所示之寡聚體矽烷：



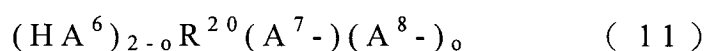
其中

R^1 於每次出現時係各別為化學鍵、具有 1 至 10 個碳原子之烴基或具有 1 至 10 個碳原子和至少 1 個氮或氧雜原子之雜烴基；

X^1 於每次出現時係具有約 1 至 6 個碳原子之單價烴基或芳基或具有約 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之單價雜烴基，唯其 1 個雜原子係與該 X^1 雜烴基之碳原子且與該矽原子鍵結；

X^2 於每次出現時係具有約 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之二價雜烴基，唯其 2 個雜原子係與該 X^2 雜烴基之 2 個不同碳原子且與相同之矽原子鍵結以形成環結構；

X^b 於每次出現時係各別為至少 1 個具有約 2 至約 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之二價雜烴基，唯其 1 個雜原子係與該 X^b 雜烴基之碳原子且與該矽原子鍵結且該第二個雜原子係與該 X^b 雜烴基之不同碳原子且與不同矽原子鍵結；且特定地， X^b 係如通式 (11) 所示：



其中

R^{20} 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^6 、 A^7 及 A^8 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 中經取代之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基，且 o 係 1 至 2 之整數，唯其 A^7 和 A^8 係與 R^{20} 之不同碳原子且與不同單體單元上之矽原子鍵結；

每個 Z 係選自氫、胺基、環氧基、脲基或烯基且價數為 d 之單價或多價有機官能基；且

a 、 b 、 d 、 n 、 m 及 o 於每次出現時係各別為整數，其中 a 係 0 至 2， b 係 0 或 1， d 係 1 至 4， m 係 2 至 10， n 係 1 至 3 且 o 係 1 至 2，唯其當 b 係 1 時， $a=0$ 且 $n=1$ 。

可水解之矽烷 (a) 的有機官能基 (i) 為非龐大之拉電子基的實例包括乙烯基和甲基。

可水解之矽烷 (a) 的有機官能基 (i) 能與相互交互作用之有機樹脂 (b) 行交互作用的實例包括胺基、氨基甲醯基、環氧基、脲基、烯基及類似基。

於本發明之較佳體系中，矽烷 (a) 係如通式 (1) 所

示：



其中

R^1 係具有 1 至 3 個（較佳地 3 個）碳原子之直鏈烷撐基；

X^1 係甲基或通式（2）所示之基：



其中 R^3 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^1 和 A^2 於每次出現時係氧且 e 係 1 或 2；

X^2 基可以通式（3）表示：



其中 R^5 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^3 和 A^4 於每次出現時係氧且 f 係 2 或 3；

X^3 基可以通式（4）表示：

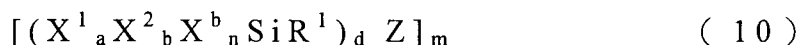


其中 R^6 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^5 於每次出現時係氧；

Z 係 $-NH_2$ 、 $-NHR^8NH_2$ （其中 R^8 係乙撐基、丙撐基或丁撐基）、 $-NHC(=O)NH_2$ 或縮水甘油氧基；且

a 、 b 及 c 係如上述所定義者且 d 係 1。

於本發明之另一較佳體系中，矽烷（a）係如通式（10）所示：



其中

R^1 係具有 1 至 3 個（較佳地 3 個）碳原子之直鏈烷撐基；

X^1 係甲基或通式（2）所示之基：



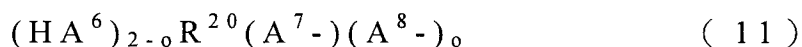
其中 R^3 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^1 和 A^2 於每次出現時係氧且 e 係 1 或 2；

X^2 基可以通式（3）表示：



其中 R^5 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^3 和 A^4 於每次出現時係氧且 f 係 2 或 3；

X^b 基可以通式（11）表示：



其中 R^{20} 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^6 、 A^7 及 A^8 於每次出現時係氧；且 o 係 1 至 2 之整數，唯其 A^7 和 A^8 係與 R^{20} 之不同碳原子且與不同單體單元上之矽原子鍵結；

Z 係 $-NH_2$ 、 $-NHR^8NH_2$ （其中 R^8 係乙撐基、丙撐基或丁撐基）、 $-NHC(=O)NH_2$ 或縮水甘油氧基；且

a 、 b 及 n 係如上述所定義者； d 係 1；且 m 係 2 至 5。

再於另一較佳體系中，可水解之矽烷（a）係式（1）之單體矽烷與式（10）之寡聚體矽烷的混合物，其中該等單體之量可介於約 1 至約 50 重量%，較佳地介於約 5 至約 35 重量%且更佳地介於約 10 至約 25 重量%，且該等寡

聚體之量可介於約 50 至約 99 重量%，較佳地介於約 65 至約 95 重量%且更佳地介於約 75 至約 90 重量%。

可水解之矽烷 (a) 的代表性非限制實例包括 3-(2-胺基甲基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷(dioxasilinan)-2-基氧)-2-甲基-丙-1-醇；3-(2-胺基丙基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙-1-醇；C-(2,5-二甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-甲胺；C-(2,5-二甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙胺；4-[2-(3-胺基-丙基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-2-甲基-戊-2-醇；3-{2-[3-(2-胺基-乙基胺基)-丙基]-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧}-丁-1-醇；C-{2-[3-(2-胺基甲基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙氧基]-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基}-甲胺；3-(2-{3-[2-(3-胺基-丙基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-2-甲基-丙氧基}-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙胺；{3-[2-(3-羥基-1-甲基-丙氧基)-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-丙基}-脲；{3-[2-(3-羥基-1-甲基-丙氧基)-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-丙基}-脲；[2-(3-羥基-2-甲基-丙氧基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基甲基]-脲；[3-(5-甲基-2-{2-甲基-3-[5-甲基-2-(3-脲基-丙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙氧基}-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙基]-脲；2-甲基-3-(5-甲基-2-乙基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-丙-1-醇；2-甲基-丙烯酸 2-[2-(3-羥基-2-甲基-丙氧基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-乙酯；2-甲基-3-[5-甲基-2-(2-環氧乙烷基

甲氧基-乙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙-1-醇；2,5-二甲基-2-(2-環氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷(dioxasilinane)；2,4,4,6-四甲基-2-(2-環氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷；2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷；2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷；2-[5-甲基-2-(6-甲基-5-甲撐基-庚-6-烯基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙-1-醇；及類似物。

可水解之矽烷(a)的混合物之代表性實例包括：

(1) 約 20 至約 30 重量 % 之 3-(2-胺基甲基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙-1-醇及對應地約 70 至約 80 重量 % 之 C-{2-[3-(2-胺基甲基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙氧基]-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基}-甲胺；

(2) 約 10 至約 20 重量 % 之 3-(2-胺基丙基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙-1-醇及對應地約 80 至約 90 重量 % 之 3-(2-{3-[2-(3-胺基-丙基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-2-甲基-丙氧基}-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙胺；

(3) 約 40 至約 55 重量 % 之 {3-[2-(3-羥基-1-甲基-丙氧基)-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-丙基}-脲及對應地約 45 至約 60 重量 % 之 [3-(5-甲基-2-{2-甲基-3-[5-甲基-2-(3-脲基-丙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙氧基}-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙基]-脲；及

(4) 約 5 至約 15 重量 % 之 3-(2-胺基甲基-5-甲基-

[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙-1-醇及對應地約 85 至約 95 重量%之 2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷。

藉由令至少一種通式 (12) 之矽烷：



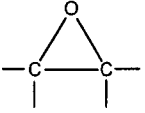
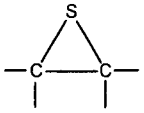
(其中 R^1 、 Z 及 d 係如上述所定義者；每個 X^4 係單價基，其係選自 R^2 (其中 R^2 係具有約 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基)、鹵 (其包括 Cl^- 、 Br^- 或 I^-)、 $-NR^{21}_2$ (其中 R^{21} 於每次出現時係氫、具有 1 至 6 個碳原子之烷基或醯氧基) 或 $R^{22}O-$ (其中 R^{22} 係具有 1 至 6 個碳原子之烷基)；且每個 X^5 和 X^6 係單價基，其係選自鹵 (其包括 Cl^- 、 Br^- 或 I^-)、 $-NR^{21}_2$ (其中 R^{21} 於每次出現時係氫、具有 1 至 6 個碳原子之烷基或醯氧基) 或 $R^{22}O-$ (其中 R^{22} 係具有 1 至 6 個碳原子之烷基)) 與至少一種通式 (13) 之反應劑：



(其中 R^3 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^1 和 A^2 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；且 e 係 1 至 2 之整數) 反應，可容易地得到具有良好產率的可水解之矽烷 (a) 及其混合物。該反應產生揮發性副產物 (例如氯化氫、二甲胺或甲醇)，其可於製程操作期間容易地被回收且其可如所欲地用於合成 (例如製造) 通式 (12) 之矽烷。對上述製造可水解之矽烷 (a) 的方法之

詳細說明，可參閱美國專利號 6,489,500 和美國專利申請案公開號 2006/0036034，該等專利案之全部內容係併入本文作為參考。

當經水解時，矽烷（a）將釋出前述之非揮發性有機物 $(HA^1)_e R^3(A^2H)$ ，因此將大大地減少或甚至除去揮發性單醇（諸如甲醇或乙醇）之釋出，且因該減少或除去揮發性單醇之釋出，將會減少或除去與該等 VOC 有關之環境危害。

本發明之組成物中的有機樹脂（b）係與可水解之矽烷（a）之有機官能基（i）及/或與濕氣相互交互作用。代表性有機樹脂（b）包括含有反應性有機官能基之聚合物，該反應性有機官能基選自羥基（-OH）、羧基（-C(=O)OH）、異氰酸根絡（-N=C=O）、硫代異氰酸根絡（-N=C=S）、氨基甲醯基（-C(=O)NH-）、脲基（-NHC(=O)NH-）、醯胺基（-C(=O)NH-）、鹵（Cl-、Br-及 I-）、環氧基（)、環硫基（)、胺基（-NH-）、氫硫基（-SH）或式 $-SiX^7X^8X^9$ 之可水解之甲矽烷基，其中 X^7 係獨立選自 $R^{23}O-$ 、 $R^{23}C(=O)O-$ 、 $R^{23}_2C=NO-$ 、 $R^{23}_2C=CR^{23}O-$ 或 R^{23}_2NO- （其中每個 R^{23} 係獨立選自氫或達 18 個碳原子之烷基、烯基、芳烴基、芳基或芳烷基，該等烷基、烯基、芳烴基、芳基及芳烷基可選擇地含有至少一個氧或硫原子）；且 X^8 和 X^9 於每次出現時係獨立選自 $R^{23}O-$ 、 $R^{23}C(=O)O-$ 、 $R^{23}_2C=NO-$ 、 R^{23}_2NO- 、 $R^{23}_2C=CR^{23}O-$ 或 R^{23} ，其中 R^{23} 係如上述所定義者。

有機樹脂（b）之代表性實例包括酚型、環氧（諸如經酐硬化環氧和經胺硬化環氧）、聚酯、聚醯胺、聚氨基甲酸酯、聚仲苯硫、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯酸醯胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、終端為矽烷之多元醇（諸如自聚醚多元醇、聚酯多元醇及經氫化和未經氫化之聚鏈二烯二醇衍生者）、終端為矽烷之聚氨基甲酸酯、矽烷化聚烯烴和聚苯乙烯樹脂、及自兩種或多種烯型不飽和單體之共聚合反應所得之樹脂，該烯型不飽和單體係諸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯醇、乙酸乙烯酯、鏈烯、苯乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯醛、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、烯型不飽和矽烷及類似者。

對含有經濕氣可硬化之有機樹脂（b）的本發明之低VOC產生潛力的組成物，該組成物可含有供清除濕氣用量之至少一種矽烷（a），該矽烷（a）能增強該組成物之架上安定性。適當的經濕氣可硬化之有機樹脂（b）包括含有矽烷之樹脂、氰基丙烯酸酯、終端為異氰酸酯之聚氨基甲酸酯、離子樹脂及環氧樹脂，所有上述之樹脂係已知用於膠黏劑、密封劑及/或塗料。矽烷（a）的特別有用之有機官能基（i）係甲基和乙烯基。

含有矽烷之樹脂係特別適用於調製本發明之膠黏劑、密封劑或塗料組成物。該樹脂之例示係含有矽烷之聚矽氧烷、矽烷化樹脂、及自至少一種烯型不飽和矽烷和至少一種其他烯型不飽和共單體之共聚合反應所衍生的含有矽烷

之共聚物。

含有矽烷之有機樹脂 (b) 包括終端為矽烷之聚二甲基矽氧烷、矽烷化多元醇、矽烷化聚醚、矽烷化聚氨基甲酸酯樹脂、及自一或多種烯型不飽和矽烷 (諸如乙烯基矽烷、烯丙基矽烷和甲基烯丙基矽烷、丙烯氧基烷基矽烷及甲基丙烯氧基烷基矽烷) 和一或多種其他烯型不飽和共單體 (諸如鏈烯烴、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯型不飽和二羧酸及/或彼等之含有烯型不飽和的酐、寡聚物及/或聚合物, 及類似者) 之共聚合反應所衍生的含有矽烷之共聚物。

有用之矽烷化多元醇包括藉由多元醇 (較佳地聚合二醇或三醇) 與異氰酸根絡矽烷反應所製備者。該多元醇可為例如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚醚酯多元醇、聚酯醚多元醇或終端為羥基之聚丁二烯 (特別是經氫化之聚丁二烯二醇) 或彼等之混合物。特別較佳的是含有低終端不飽和 (例如約 0.018 至約 0.20 meq/g) 且數量平均分子量為約 5,000 至約 100,000 之聚醚二醇, 且製備該聚醚二醇係藉由雙重金屬氰化物 (DMC) 觸媒並利用環氧乙烷、環氧丙烷或彼等之混合物使雙功能性起始劑氧烷基化。供矽烷化該等或其他多元醇之有用的異氰酸根絡矽烷包括異氰酸根絡丙基三甲氧基矽烷、異氰酸根絡異丙基三甲氧基矽烷、異氰酸根絡正丁基三甲氧基矽烷、異氰酸根絡特丁基三甲氧基矽烷、異氰酸根絡丙基三乙氧基矽烷、異氰酸根絡異丙基三乙氧基矽烷、異氰酸根絡正丁基三乙氧基矽烷、

異氰酸根絡特丁基三乙氧基矽烷、異氰酸根絡甲基三甲氧基矽烷、異氰酸根絡甲基三乙氧基矽烷、異氰酸根絡甲基二甲氧基矽烷、異氰酸根絡甲基甲基二乙氧基矽烷及類似者，以及彼等之混合物。

有用之矽烷化聚氨基甲酸酯樹脂包括自終端為異氰酸酯之聚氨基甲酸酯前聚合物和終端為羥基之聚氨基甲酸酯前聚合物經可水解之甲矽烷基終端封蓋所得到者。

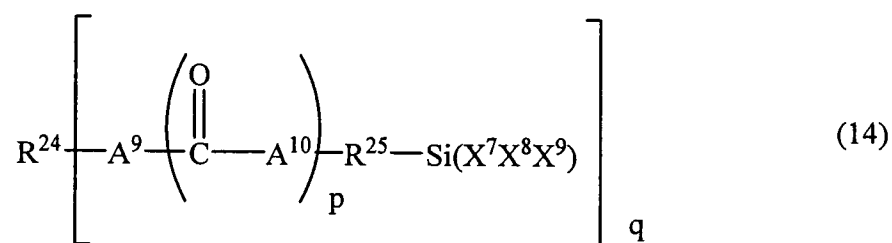
藉由令終端為異氰酸酯之聚氨基甲酸酯前聚合物（其製備係藉由令化學計量上過量之有機聚異氰酸酯與多元醇（諸如任何上述之多元醇）反應（較佳地係藉由令二異氰酸酯（諸如異佛酮二異氰酸酯（IPDI））與聚醚二醇（諸如任何上述之聚醚二醇）反應））與含有與該異氰酸酯基反應的官能基（特別是仲胺或巯基官能基）的矽烷反應，可生成第一類之矽烷化聚氨基甲酸酯樹脂。有用之矽烷包括仲胺基矽烷（諸如 N-甲基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-乙基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-甲基胺基異丁基三甲氧基矽烷、N-甲基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-甲基胺基丁基三乙氧基矽烷、N-甲基胺基丙基甲氧基二乙氧基矽烷、N-甲基胺基丙基二甲基甲氧基矽烷、N-甲基胺基丁基乙基二乙氧基矽烷、N-甲基胺基丁基二乙基乙氧基矽烷、N,N-雙[(3-三甲氧基甲矽烷基)丙基]胺、N,N-雙[(3-三乙氧基甲矽烷基)丙基]胺、N,N-雙[(3-三乙氧基甲矽烷基)丁基]胺及類似者）和巯基矽烷（諸如 γ -巯基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巯基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巯基丙

基甲基二乙氧基矽烷、 γ -氫硫基丙基三乙氧基矽烷、 γ -氫硫基丙基乙基二甲氧基矽烷、 γ -氫硫基丙基乙基二乙氧基矽烷、 β -氫硫基丙基二甲基甲氧基矽烷、 β -氫硫基乙基甲基二甲氧基矽烷、 β -氫硫基乙基三乙氧基矽烷及類似者)。
。當然亦可使用該等矽烷和類似矽烷之混合物以作為矽烷化反應劑。

含有低 VOC 矽烷之聚合物係揭示於西元 2005 年 12 月 1 日提出申請之美國專利申請案號 11/290045 中，其全部內容係併入本文作為參考。

藉由令終端為羥基之聚氨基甲酸酯前聚合物（其製備係藉由令化學計量上過量之多元醇與聚異氰酸酯反應（較佳地係藉由令聚醚二醇（諸如任何上述之聚醚二醇）與二異氰酸酯（諸如異佛酮二異氰酸酯）反應））與異氰酸根絡矽烷（諸如任何上述之異氰酸根絡矽烷）反應，可生成第二類之矽烷化聚氨基甲酸酯樹脂。

可作為本發明之組成物中的樹脂（b）之另一類含有矽烷之樹脂係如通式（14）所示：



其中

R^{24} 係數量平均分子量介於約 500 至約 25,000 g/莫耳之單價或多價有機聚合物片段；

R^{25} 於每次出現時係各別為具有 1 至 12 個碳原子之二價烴基，該二價烴基選自二價烷撐基、烯撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基且可選擇地含有至少 1 個選自氧、氮或硫之雜原子；

A^9 於每次出現時係各別選自二價氧 ($-O-$)、硫 ($-S-$) 或結構 $(-)_2NR^{26}$ 中經取代之氮，其中 R^{26} 係氫、烷基、烯基、芳烴基、芳基、芳烷基或式 $-R^{25}SiX^7X^8X^9$ 之基，其中每個 R^{26} 非為氫時含有 1 至 18 個碳原子，唯其當 A^9 係氧或硫時， A^{10} 係 $(-)_2NR^{26}$ 且當 p 係 0 時， A^9 係氧；

A^{10} 於每次出現時係各別選自二價氧 ($-O-$)、硫 ($-S-$) 或結構 $(-)_2NR^{26}$ 中經取代之氮，其中 R^{26} 係氫、烷基、烯基、芳烴基、芳基、芳烷基或式 $-R^{25}SiX^7X^8X^9$ 之基，其中每個 R^{26} 非為氫時含有 1 至 18 個碳原子，唯其當 A^{10} 係氧或硫時， A^9 係 $(-)_2NR^{26}$ ；

X^7 於每次出現時係各別選自 $R^{23}O-$ 、 $R^{23}C(=O)O-$ 、 $R^{23}_2C=NO-$ 、 $R^{23}_2C=CR^{23}O-$ 或 R^{23}_2NO- ，其中每個 R^{23} 係各別選自氫、烷基、烯基、芳烴基、芳基或芳烷基，其中每個 R^{23} 非為氫時含有 1 至 18 個碳原子且可選擇地含有至少 1 個氧或硫原子；

X^8 和 X^9 於每次出現時係各別選自 $R^{23}O-$ 、 $R^{23}C(=O)O-$ 、 $R^{23}_2C=NO-$ 、 $R^{23}_2C=CR^{23}O-$ 、 R^{23}_2NO- 或 R^{23} ，其中每個 R^{23} 係各別選自氫、烷基、烯基、芳烴基、芳基或芳烷基，其中每個 R^{23} 非為氫時含有 1 至 18 個碳原子且可選擇地含有至少 1 個氧或硫原子；且

下標 p 和 q 於每次出現時係各別為整數，其中 p 係 0 或 1 且 q 係 1 至 6。

關於通式 (14) 之含有矽烷之樹脂的進一步詳細說明，可參閱 Huang et al. 所屬且於審查中之美國專利申請案號 11/715000 (於西元 2007 年 3 月 7 日提出申請且發明名稱為 "濕氣可硬化之矽烷化聚合物樹脂組成物")，其全部內容係併入本文作為參考。

當調製為膠黏劑、密封劑或塗料時，本發明之組成物可額外地含有此技藝習知的 1 或多種其他可選擇之成分，諸如例如填料、紫外線 (UV) 安定劑、抗氧化劑、觸媒、加速硬化劑、觸變劑、增塑劑、顏料、染料、界面活性劑、溶劑及殺生物劑。

利用此技藝習知之混合方法 (其包括利用行星式混合器、均質機、機械式攪拌器、擠壓機等進行混合)，將矽烷 (a) 加入至有機樹脂 (b) 和其他額外之成分中。通常，於加入其他額外成分之前 (特別是若該有機樹脂 (b) 會與水反應之情況下)，將矽烷 (a) 加入至有機樹脂 (b) 中。矽烷 (a) 將除去有機樹脂 (b) 及隨後加入之額外成分中的任何過量之水，因而增強經調製之膠黏劑、密封劑及塗料組成物的架上安定性。矽烷 (a) 亦幫助填料、顏料及其他顆粒成分之分散。

相對於本發明之樹脂組成物中的可水解之矽烷 (a) 和有機樹脂 (b) 之總重量，矽烷 (a) 之量可為例如介於約 0.05 至約 5 重量% (較佳地係介於約 0.1 至約 3 重量%)

，且更佳地係介於約 0.5 至約 1.5 重量 %），且平衡總重量之其餘者即為有機樹脂（b）。

適用於本發明之典型填料包括例如增強性填料，諸如發煙矽石、沉澱矽石、碳酸鈣及類似物。適用於本發明之增塑劑可為供改質並促進使用較高填料量者。該增塑劑之實例包括酞酸酯、二苯甲酸二丙二醇酯和二乙二醇酯、烷基磺酸酯酚、烷基菲、磷酸烷酯/二芳酯及彼等之混合物及類似物。本發明之膠黏劑、密封劑或塗料組成物可包括各種不同之觸變劑或抗沉降劑。此類添加劑之代表係各種不同之蓖麻油、蠟、發煙矽石、經處理之黏土及聚醯胺。可併入本發明之組成物中的安定劑包括例如位阻胺和二烷基羥基胺。使含有矽烷之有機樹脂組成物及時硬化（交聯）的適當硬化觸媒包括錫、鈦、鋅及類似金屬的各種不同之金屬複合物。

本發明之含有矽烷之有機樹脂組成物可包括典型上用於塗料、膠黏劑及密封劑之其他添加劑。該等添加劑包括溶劑、顏料或其他著色劑、染料、界面活性劑、殺真菌劑及殺生物劑。該等成分可以慣常用量使用。塗料調製劑包括所述供濕氣可硬化之矽烷化聚合物樹脂組成物使用的添加劑（雖然該添加劑於塗料調製劑中所占之比例係不同於密封劑或膠黏劑調製劑中所占之比例）且典型上包括例如溶劑和消泡劑。

為進一步說明，瞭解本發明及其許多優異處之較佳方式係參閱下述之特定實施例。

【實施方式】**實施例 1**

本實施例說明藉由利用 2-甲基-1,3-丙二醇使乙烯基三乙氧基矽烷轉酯化以製備作為濕氣清除劑之矽烷 (a) 或其混合物。

將乙烯基三乙氧基矽烷 (150 g; Silquest A-151, Momentive Performance Materials Inc.)、2-甲基-1,3-丙二醇 (149 g) 及對甲苯磺酸 (0.15 g) 加入至配備有 10 板 Oldershaw 管柱和蒸餾頭之圓底燒瓶 (500 ml) 中。

令反應混合物經磁性攪拌器攪拌並經加熱至 55°C 達 1 小時。令該混合物冷卻至 40°C 並隨後置於真空 (430 torr) 下以除去釋出之乙醇 (103.2 g)，該乙醇係於接收槽中收集。該實質上不含有乙醇之混合物係經 21 重量%乙醇鈉之乙醇溶液 (0.39 g) 中和並經過濾。

實施例 2

本實施例說明藉由利用 2-甲基-1,3-丙二醇使 3-胺基丙基三乙氧基矽烷轉酯化以製備作為黏著促進劑之矽烷 (a) 或其混合物。

將 3-胺基丙基三乙氧基矽烷 (1222 g; Silquest A-1100, Momentive Performance Materials Inc.)、2-甲基-1,3-丙二醇 (995 g) 及 21 重量%乙醇鈉之乙醇溶液 (11 g) 加入至配備有 2 吋 Vigreux 管柱和蒸餾頭之圓底燒瓶

(3 L) 中 。 令 混 合 物 經 磁 性 攪 拌 器 攪 拌 並 於 真 空 (220 torr) 下 經 加 熱 至 50°C 。 於 接 收 槽 中 收 集 所 釋 出 之 乙 醇 (738 g) 。

實 施 例 3 和 4 及 比 較 實 施 例 1

製 備 濕 氣 可 硬 化 之 密 封 劑 組 成 物 ， 其 含 有 作 為 濕 氣 清 除 劑 的 實 施 例 1 之 矽 烷 (a) (實 施 例 3) 及 作 為 黏 著 促 進 劑 的 實 施 例 2 之 矽 烷 (a) (實 施 例 4) 。 為 與 供 製 備 實 施 例 1 和 2 之 矽 烷 (a) 的 矽 烷 相 比 較 ， 製 備 含 有 作 為 濕 氣 清 除 劑 之 乙 烯 基 三 乙 氧 基 矽 烷 和 作 為 黏 著 促 進 劑 之 3-胺 基 丙 基 三 乙 氧 基 矽 烷 的 密 封 劑 組 成 物 (分 別 為 比 較 實 施 例 1 和 2) 。

實 施 例 3 和 4 及 比 較 實 施 例 1 和 2 所 使 用 之 底 質 密 封 劑 調 製 劑 係 示 於 下 述 表 1 中 ：

表 1：底質濕氣可硬化之密封劑組成物

成分	重量 (g)
SPUR 1015 LM (Momentive Performance Materials Inc.)，濕氣可硬化之矽烷化聚氨基甲酸酯樹脂	114.7
二異癸基酞酸酯 (增塑劑)	91.75
Ultra Pflex (Specialty Minerals Inc.)，沉澱碳酸鈣，填料 (0.07 微米)	165.15
Hi Pflex (Specialty minerals Inc.)，沉澱碳酸鈣，填料 (3.5 微米)	110.1
Tinuvin 213 (Ciba Specialty Chemicals)，UV 安定劑	1.15
Tinuvin 622L (Ciba Specialty Chemicals)，UV 安定劑	1.15
TS-720 (Degussa) 觸變劑	5.575
Ti Pure (DuPont)，二氧化鈦漿泥，顏料	5.75
Foamrez SUL-4 (Chemtura)，二月桂酸二丁基錫，硬化觸媒	0.015

將下述表 2 所示之矽烷量加入至上述之底質密封劑組成物中：

表 2：調製劑中矽烷添加劑之量

實施例	矽烷添加劑	重量 (g)
實施例 3	作為濕氣清除劑的實施例 1 之矽烷 (b)	2.75
實施例 4	作為黏著促進劑的實施例 2 之矽烷 (b)	3.5
比較實施例 1	作為濕氣清除劑之乙烯基三乙氧基矽烷	1.7
比較實施例 2	作為黏著促進劑之 3-胺基丙基三乙氧基矽烷	2.85

以下述之方式製備表 1 所示之底質密封劑組成物並加入表 2 所示之矽烷（所有填料和矽石成分並未先經乾燥而使用）：

- 步驟 1：將 SPUR 1015 LM，矽烷濕氣清除劑及 Tinuvin 213 和 622L 加入至 Ross 混合器（1 L）中並於 38℃（100°F）下混合 15 分鐘
- 步驟 2：加入矽石並於真空（635-711 mm（25-28 吋）Hg）下混合 30 分鐘
- 步驟 3：加入半量之碳酸鈣並於真空下混合 1 小時；提高溫度至 93℃（200°F）
- 步驟 4：加入殘餘之碳酸鈣、增塑劑及 Ti Pure 並於上述之真空和溫度條件下再混合 1 至 2 小時
- 步驟 5：加入矽烷黏著促進劑並於相同條件下攪拌 15 分鐘
- 步驟 6：冷卻至 38℃（100°F），隨後加入 Foamrez SUL-4 並於真空下攪拌 15 分鐘至脫氣狀態

藉由測量自製備該密封劑組成物之不同步驟所取之樣品的濕氣量，決定該矽烷濕氣清除劑之功效。該測量結果係如下述表 3 所示：

表 3：矽烷濕氣清除劑之功效

密封劑組成物	所取之樣品	水 (ppm)
實施例 3	步驟 4 中，隨後添加所有填料	460
	於步驟 5 之前	417
	於步驟 6 之前	0
比較實施例 1	步驟 4 中，隨後添加所有填料	642
	於步驟 5 之前	219
	於步驟 6 之前	200

該等數據顯示實施例 1 之矽烷 (a) 作為濕氣清除劑的功效良好 (因於供製備實施例 3 之密封劑組成物的方法之步驟 5 中，在添加矽烷黏著促進劑之後，濕氣量減少甚為迅速 (其係與於供製備比較實施例 1 之密封劑組成物的方法之步驟 5 中，在添加矽烷黏著促進劑之後濕氣減少之速率相比較))。

藉由 ASTM D 412 測量抗張強度和伸長性並藉由 ASTM C661 測量硬度，測量於 23℃ / 50% 相對濕度下經硬化達 2 週之實施例 3 和比較實施例 1 之密封劑組成物的機械性質。測量數據係如下述表 4 所示：

表 4：硬化密封劑組成物之抗張強度、伸長性及硬度

硬化密封劑組成物	抗張強度 (psi)	Young 氏模數 (psi)	100%模數 (psi)	伸長性 (%)	硬度 A
實施例 4	243	223	153	305	39
比較實施例 2	261	149	145	271	36

為評估密封劑組成物之膠黏性，將未硬化之組成物作為塗

料分別塗覆在玻璃、鋁及聚氯乙烯（PVC）材質測試板上，該塗料於 23℃ / 50% 相對濕度下經硬化 2 週，將經塗覆之測試板浸入水中達 7 天，隨後藉由 ASTM C 794 測量濕膠黏性。測量數據係如下述表 5 所示：

表 5：密封劑組成物於不同材質上之膠黏性

硬化之密封劑組成物	玻璃 lbs/in (失敗)	鋁 lbs/in (失敗)	PVC lbs/in (失敗)
實施例 4 之測試板	30.2 (100% CF)	19.6 (100% CF)	16.7 (100% CF)
比較實施例 2 之測試板	28.1 (100% CF)	18.5 (100% CF)	30.0 (100% CF)

測試結果顯示當負載等莫耳量時，與比較實施例 2 相比較下，含有作為黏著促進劑之實施例 2 的矽烷之密封劑具有機械性質和膠黏性。

雖然參閱某些較佳體系業已描述本發明之方法，但是熟習此技藝之人士當能瞭解的是在未背離本發明之範疇下可作各種不同的改變且元件可經同等物替代。此外，在未背離本發明之實質範疇下，對本發明之教示可作許多修改以適應特殊狀況或材料。因此，所欲的是本發明不限於揭示作為最佳模式之供實施本發明之方法的特定較佳體系，且本發明將包括落於所附之申請專利範圍的範疇內之所有較佳體系。

五、中文發明摘要

發明之名稱：具有低揮發性有機化合物（VOC）產生潛力的可水解之矽烷及含彼之樹脂組成物

本發明提供一種低揮發性有機化合物（VOC）產生潛力的可水解之矽烷，其含有

（i）至少一個有機官能基，該有機官能基係非龐大之拉電子基及/或與有機樹脂交互作用之基，且該有機官能基係經由安定之橋連基與可水解之甲矽烷基的矽原子鍵結，及

（ii）至少一個與矽鍵結且含有至少 2 個選自氧、氮或彼等之組合的雜原子之可水解之基，該可水解之基經水解係產生於 20℃ 下蒸汽壓為低於 0.1 mm Hg 之化合物。

本發明亦提供一種低 VOC 產生潛力之樹脂組成物，其包含

a) 增進樹脂組成物性質用量的至少一種具有低 VOC 產生潛力的可水解之矽烷，其含有

（i）至少一個有機官能基，該有機官能基係非龐大之拉電子基及/或與有機樹脂（b）交互作用之基，且該有機官能基係經由安定之橋連基與可水解之甲矽烷基的矽原子鍵結，及

（ii）至少一個與矽鍵結且含有至少 2 個選自氧、氮或彼等之組合的雜原子之可水解之基，該可水解之基經水解係產生於 20℃ 下蒸汽壓為低於 0.1 mm Hg 之化合物，及

b) 至少一種有機樹脂，其含有至少一個能與可水解之矽烷（a）的有機官能基（i）及/或水反應之基。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

HYDROLYZABLE SILANES OF LOW VOC-GENERATING POTENTIAL AND RESINOUS COMPOSITIONS CONTAINING SAME

In accordance with the present invention, a hydrolyzable silane of low VOC-generating potential is provided which possesses:

- (i) at least one organofunctional group, said group being a non-bulky electron-withdrawing group and/or a group which interacts with an organic resin, the organofunctional group being bonded to a silicon atom of a hydrolyzable silyl group through a stable bridging groups; and
- (ii) at least one hydrolyzable group bonded to silicon and containing at least two heteroatoms selected from the group consisting of oxygen, nitrogen and their combinations, hydrolysis of the hydrolyzable group generating a compound having a vapor pressure lower than 0.1 mm Hg at 20°C.

Further in accordance with the invention, a resinous composition of low VOC-generating potential is provided which comprises:

- a) a resinous composition property-enhancing amount of at least one hydrolyzable silane of low VOC-generating potential which possesses:
 - (i) at least one organofunctional group, said group being a non-bulky electron-withdrawing group and/or a group which interacts with an organic resin (b), the organofunctional group being bonded to a silicon atom of a hydrolyzable silyl group through a stable bridging group, and
 - (ii) at least one hydrolyzable group bonded to silicon and containing at least two heteroatoms selected from the group consisting of oxygen, nitrogen and their combinations, hydrolysis of the hydrolyzable group generating a compound having a vapor pressure lower than 0.1 mm Hg at 20°C; and,
- b) at least one organic resin containing at least one group capable of reacting with organofunctional group (i) of hydrolyzable silane (a) and/or with water.

十、申請專利範圍

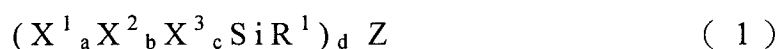
1. 一種低揮發性有機化合物（VOC）產生潛力的可水解之矽烷，其含有

（i）至少一個有機官能基，該有機官能基係非龐大之拉電子基及/或能與相互交互作用之有機樹脂行交互作用並隨後與之接觸之基，且該有機官能基係經由安定之橋連基與可水解之甲矽烷基的矽原子鍵結，及

（ii）至少一個與矽鍵結且含有至少 2 個選自氧、氮或彼等之組合的雜原子之可水解之基，該可水解之基經水解係產生於 20℃ 下蒸汽壓為低於 0.1 mm Hg 之化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之可水解之矽烷，其係單體矽烷、寡聚體矽烷或該兩種矽烷之混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之可水解之矽烷，其係至少一種通式（1）之單體矽烷：



其中

R^1 於每次出現時係各別為矽原子與 Z 基碳原子間之化學鍵、具有 1 至 10 個碳原子之烴基或具有 1 至 10 個碳原子和至少 1 個氮或氧雜原子之雜烴基；

X^1 於每次出現時係具有 1 至 6 個碳原子之單價烴基或芳基或具有 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之單價雜烴基，唯其 1 個雜原子係與該雜烴基之碳原

子且與該矽原子鍵結；

X^2 於每次出現時係具有 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之二價雜烴基，唯其 2 個雜原子係與該雜烴基之 2 個不同碳原子且與相同之矽原子鍵結；

X^3 於每次出現時係具有約 3 至 8 個碳原子和至少 3 個選自氧或氮的雜原子之三價雜烴基，唯其 3 個雜原子係與該雜烴基之 3 個不同碳原子且與相同之矽原子鍵結；

每個 Z 係選自氫、胺基、氨基甲醯基 (carbamato)、環氧基、脲基或烯基且價數為 d 之單價或多價有機官能基，唯其當 Z 不含有碳原子時， R^1 不可為化學鍵；且

a、b、c 及 d 於每次出現時係整數，其中 a 係 0 至 3，b 係 0 或 1，c 係 0 或 1 且 d 係 1 至 4，唯其當 c 係 0 時， $a+2b=3$ 且當 b 係 1 時， $a=1$ 且 $c=0$ 。

4. 如申請專利範圍第 3 項之可水解之矽烷，其中

X^1 係 R^2 ，其中 R^2 係具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基或係通式 (2) 所示之基：



其中 R^3 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^1 和 A^2 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；且，e 係 2 至 3 之整數；該 A^2 基係與 R^3 之碳原子鍵結且係與通式 (1) 之矽原子鍵結；該 A^1 係與 R^3 和氫原子鍵結；該 HA^1 基代表自由烴基 ($-OH$) 或胺基 ($-NR^4H$)，因此不直接與該矽原子共價鍵結；

X^2 係通式 (3) 之基：



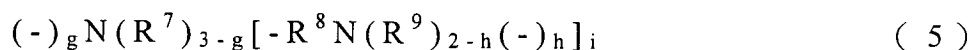
其中 R^5 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^3 和 A^4 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 中經取代之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；且， f 係 2 至 3 之整數；該兩個 $-A^4-$ 基係與 R^5 之兩個不同碳原子和通式 (1) 之相同矽原子鍵結以形成環結構；該 A^3 係與 R^5 和氫原子鍵結；該 HA^3 基代表自由烴基 ($-OH$) 或胺基 ($-NR^4H$)，因此不直接與該矽原子共價鍵結；

X^3 係通式 (4) 之基：



其中 R^6 係具有 3 至 8 個碳原子之烴基； A^5 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 中經取代之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；該三個 $-A^5-$ 基係與 R^6 之三個不同碳原子和通式 (1) 之相同矽原子鍵結以形成雙環結構；

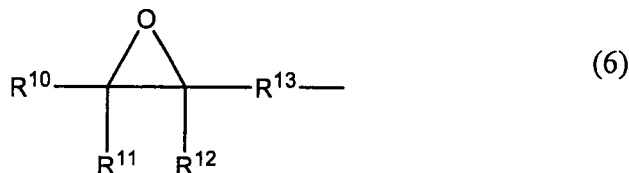
Z 基係氫或通式 (5) 之基：



其中 R^7 和 R^9 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基； R^8 係具有 2 至 10 個碳原子之烷撐基、芳烷撐基或芳撐基； $(-)$ 表示氮原子與 R^1 基之碳原子之間的鍵結；每個 g 、 h 及 i 係整數，其中 g 係 0 至 3， h 係 1 至 2 且 i 係 0 或 1，唯其 (i) $g + (i \times h) = d$ ；(ii)

當 $g=3$ 時， $i=0$ ；且 (iii) 當 $g=0$ 時， $i=1$ ；

或通式 (6) 之基：



其中

R^{10} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基；

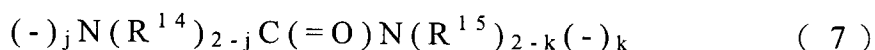
R^{11} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 10 個碳原子及可選擇地至少 1 個氧原子之烴基，該烴基係選自單價烷基、烯基、芳烴基、芳基或芳烷基；二價烷撐基、烯撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基，其中 R^{11} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{11} 之相同或不同碳原子係與 R^{12} 或 R^{13} 之碳原子共價鍵結以形成脂肪族環結構；或多價烴基，其中 R^{11} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{11} 之相同及/或不同碳原子係與 R^{12} 或 R^{13} 之碳原子形成至少 2 個共價鍵結或係與 R^{12} 和 R^{13} 二者形成至少一個共價鍵結以形成脂肪族雙環或多環結構；

R^{12} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 10 個碳原子及可選擇地至少 1 個氧原子之烴基，該烴基係選自單價烷基、烯基、芳烴基、芳基或芳烷基；二價烷撐基、烯撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基，其中 R^{12} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{12} 之相同或不同碳原子係與 R^{11} 或 R^{13} 之碳原子共價鍵結以形成脂肪族環結構

；或多價烴基，其中 R^{12} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{12} 之相同及/或不同碳原子係與 R^{11} 或 R^{13} 之碳原子形成至少 2 個共價鍵結或係與 R^{11} 和 R^{13} 二者形成至少一個共價鍵結以形成脂肪族雙環或多環結構；

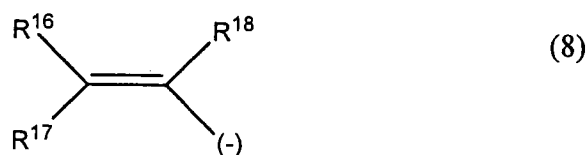
R^{13} 於每次出現時係各別為該環氧基環與 R^1 之間的化學鍵；連接該環氧基環與 R^1 且具有達至 12 個碳原子及可選擇地至少一個氧原子之二價或多價烴基，該二價或多價烴基係選自二價烷撐基、芳烷撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基；及多價烴基，其中 R^{13} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子形成共價鍵結， R^{13} 之相同或不同碳原子係與 R^1 之碳原子形成鍵結且 R^{13} 之相同或不同碳原子係與 R^{11} 或 R^{12} 之碳原子形成至少一個共價鍵結以形成雙環或多環結構；

或通式 (7) 之基：



其中 R^{14} 和 R^{15} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基； $(-)$ 表示氮原子與 R^1 基之碳原子之間的鍵結； j 和 k 係整數，其中 j 係 1 至 2 且 k 係 0 至 2，唯其 $j+k=d$ ；

或通式 (8) 之基：



其中 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至

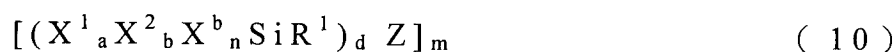
6 個碳原子之烷基或芳基；且 (-) 表示未飽和碳原子與 R^1 基之碳原子或矽原子之間的鍵結；

或通式 (9) 之基：



其中 R^{19} 係具有 1 至 8 個碳原子之烴基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之可水解之矽烷，其係至少一種通式 (10) 所示之寡聚體矽烷：



其中

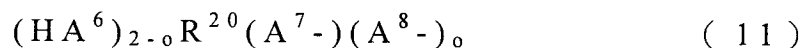
R^1 於每次出現時係各別為化學鍵、具有 1 至 10 個碳原子之烴基或具有 1 至 10 個碳原子和至少 1 個氮或氧雜原子之雜烴基；

X^1 於每次出現時係具有約 1 至 6 個碳原子之單價烴基或芳基或具有約 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之單價雜烴基，唯其 1 個雜原子係與該 X^1 雜烴基之碳原子且與該矽原子鍵結；

X^2 於每次出現時係具有約 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之二價雜烴基，唯其 2 個雜原子係與該 X^2 雜烴基之 2 個不同碳原子且與相同之矽原子鍵結以形成環結構；

X^b 於每次出現時係各別為至少 1 個具有約 2 至約 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之二價雜烴基，唯其 1 個雜原子係與該 X^b 雜烴基之碳原子且與該矽原子鍵結且該第二個雜原子係與該 X^b 雜烴基之不同碳原子且

與不同矽原子鍵結；且特定地， X^b 係如通式（11）所示：



其中

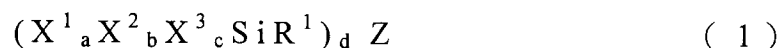
R^{20} 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^6 、 A^7 及 A^8 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 中經取代之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基，且 o 係 1 至 2 之整數，唯其 A^7 和 A^8 係與 R^{20} 之不同碳原子且與不同單體單元上之矽原子鍵結；

每個 Z 係選自氫、胺基、環氧基、脲基或烯基且價數為 d 之單價或多價有機官能基；且

a 、 b 、 d 、 n 、 m 及 o 於每次出現時係各別為整數，其中 a 係 0 至 2， b 係 0 或 1， d 係 1 至 4， m 係 2 至 10， n 係 1 至 3 且 o 係 1 至 2，唯其當 b 係 1 時， $a=0$ 且 $n=1$ 。

6.如申請專利範圍第 1 項之可水解之矽烷，其中有機官能基（i）係選自乙烯基、甲基、胺基、氨基甲醯基、環氧基、脲基或烯基的非龐大之拉電子基。

7.如申請專利範圍第 1 項之可水解之矽烷，其係如通式（1）所示：



其中

R^1 係具有 1 至 3 個（較佳地 3 個）碳原子之直鏈烷撐基；

X^1 係甲基或通式（2）所示之基：



其中 R^3 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^1 和 A^2 於每次出現時係氧且 e 係 1 或 2；

X^2 基可以通式 (3) 表示：



其中 R^5 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^3 和 A^4 於每次出現時係氧且 f 係 2 或 3；

X^3 基可以通式 (4) 表示：



其中 R^6 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^5 於每次出現時係氧；

Z 係 $-NH_2$ 、 $-NHR^8NH_2$ (其中 R^8 係乙撐基、丙撐基或丁撐基)、 $-NHC(=O)NH_2$ 或縮水甘油氧基；且

a 、 b 及 c 係如上述所定義者且 d 係 1。

8. 如申請專利範圍第 1 項之可水解之矽烷，其係至少一種選自 3-(2-胺基甲基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷(dioxasilinan)-2-基氧)-2-甲基-丙-1-醇；3-(2-胺基丙基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙-1-醇；C-(2,5-二甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-甲胺；C-(2,5-二甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙胺；4-[2-(3-胺基-丙基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-2-甲基-戊-2-醇；3-{2-[3-(2-胺基-乙基胺基)-丙基]-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧}-丁-1-醇；C-{2-[3-(2-胺基甲基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙氧基

] -5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基}-甲胺；3-(2-{3-[2-(3-胺基-丙基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-2-甲基-丙氧基}-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙胺；{3-[2-(3-羥基-1-甲基-丙氧基)-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-丙基}-脲；{3-[2-(3-羥基-1-甲基-丙氧基)-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-丙基}-脲；[2-(3-羥基-2-甲基-丙氧基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基甲基]-脲；[3-(5-甲基-2-{2-甲基-3-[5-甲基-2-(3-脲基-丙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙氧基}-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙基]-脲；2-甲基-3-(5-甲基-2-乙烯基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-丙-1-醇；2-甲基-丙烯酸 2-[2-(3-羥基-2-甲基-丙氧基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-乙酯；2-甲基-3-[5-甲基-2-(2-環氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙-1-醇；2,5-二甲基-2-(2-環氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷(dioxasilinane)；2,4,4,6-四甲基-2-(2-環氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷；2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷；2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷；或 2-[5-甲基-2-(6-甲基-5-甲撐基-庚-6-烯基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙-1-醇之矽烷。

9. 一種低 VOC 產生潛力之樹脂組成物，其包含

a) 增進樹脂組成物性質用量的至少一種可水解之矽烷，其含有

(i) 至少一個有機官能基，該有機官能基係

非龐大之拉電子基及/或能與相互交互作用之有機樹脂行交互作用並隨後與之接觸之基，且該有機官能基係經由安定之橋連基與可水解之甲矽烷基的矽原子鍵結，及

(ii) 至少一個與矽鍵結且含有至少 2 個選自氧、氮或彼等之組合的雜原子之可水解之基，該可水解之基經水解係產生於 20℃ 下蒸汽壓為低於 0.1 mm Hg 之化合物；及

b) 至少一種有機樹脂，其係與可水解之矽烷 (a) 的有機官能基 (i) 及/或水行交互作用。

10. 如申請專利範圍第 9 項之樹脂組成物，其中可水解之矽烷 (a) 存在於組成物中之量經該矽烷水解及縮合反應後係足以增強該組成物之至少一種選自儲存安定性、黏著強度、耐久性或填料成分 (若存在) 之可分散性的性質，及一或多種機械性質。

11. 如申請專利範圍第 10 項之樹脂組成物，其係經調製成濕氣可硬化之膠黏劑、塗料或密封劑。

12. 如申請專利範圍第 9 項之樹脂組成物，其中可水解之矽烷 (a) 係單體矽烷、寡聚體矽烷或該兩種矽烷之混合物。

13. 如申請專利範圍第 9 項之樹脂組成物，其中可水解之矽烷 (a) 係至少一種通式 (1) 之單體矽烷：

$$(X^1_a X^2_b X^3_c SiR^1)_d Z \quad (1)$$

其中

R^1 於每次出現時係各別為矽原子與 Z 基碳原子間之化學鍵、具有 1 至 10 個碳原子之烴基或具有 1 至 10 個碳原子和至少 1 個氮或氧雜原子之雜烴基；

X^1 於每次出現時係具有 1 至 6 個碳原子之單價烷基或芳基或具有 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之單價雜烴基，唯其 1 個雜原子係與該雜烴基之碳原子且與該矽原子鍵結；

X^2 於每次出現時係具有 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之二價雜烴基，唯其 2 個雜原子係與該雜烴基之 2 個不同碳原子且與相同之矽原子鍵結；

X^3 於每次出現時係具有約 3 至 8 個碳原子和至少 3 個選自氧或氮的雜原子之三價雜烴基，唯其 3 個雜原子係與該雜烴基之 3 個不同碳原子且與相同之矽原子鍵結；

每個 Z 係選自氫、胺基、氨基甲醯基 (carbamato)、環氧基、脲基或烯基且價數為 d 之單價或多價有機官能基，唯其當 Z 不含有碳原子時， R^1 不可為化學鍵；且

a 、 b 、 c 及 d 於每次出現時係整數，其中 a 係 0 至 3， b 係 0 或 1， c 係 0 或 1 且 d 係 1 至 4，唯其當 c 係 0 時， $a+2b=3$ 且當 b 係 1 時， $a=1$ 且 $c=0$ 。

14.如申請專利範圍第 13 項之樹脂組成物，其中

X^1 係 R^2 ，其中 R^2 係具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基或係通式 (2) 所示之基：



其中 R^3 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^1 和 A^2 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；且， e 係 2 至 3 之整數；該 A^2 基係與 R^3 之碳原子鍵結且係與通式 (1) 之矽原子鍵結；該 A^1 係與 R^3 和氫原子鍵結；該 HA^1 基代表自由羥基 ($-OH$) 或胺基 ($-NR^4H$)，因此不直接與該矽原子共價鍵結；

X^2 係通式 (3) 之基：



其中 R^5 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^3 和 A^4 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 中經取代之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；且， f 係 2 至 3 之整數；該兩個 $-A^4-$ 基係與 R^5 之兩個不同碳原子和通式 (1) 之相同矽原子鍵結以形成環結構；該 A^3 係與 R^5 和氫原子鍵結；該 HA^3 基代表自由羥基 ($-OH$) 或胺基 ($-NR^4H$)，因此不直接與該矽原子共價鍵結；

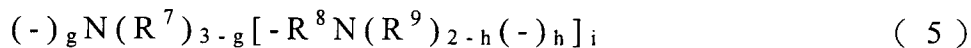
X^3 係通式 (4) 之基：



其中 R^6 係具有 3 至 8 個碳原子之烴基； A^5 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 中經取代之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；該三個 $-A^5-$ 基係與 R^6 之三個不同碳原子和通式 (1) 之相同

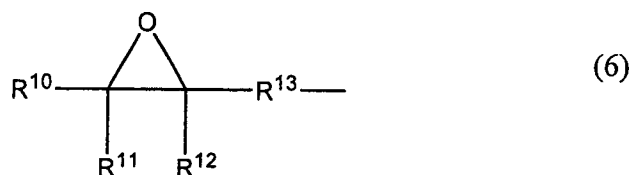
矽原子鍵結以形成雙環結構；

Z 基係氫或通式 (5) 之基：



其中 R^7 和 R^9 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基； R^8 係具有 2 至 10 個碳原子之烷撐基、芳烷撐基或芳撐基； $(-)$ 表示氮原子與 R^1 基之碳原子之間的鍵結；每個 g 、 h 及 i 係整數，其中 g 係 0 至 3， h 係 1 至 2 且 i 係 0 或 1，唯其 (i) $g + (i \times h) = d$ ；(ii) 當 $g=3$ 時， $i=0$ ；且 (iii) 當 $g=0$ 時， $i=1$ ；

或通式 (6) 之基：



其中

R^{10} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基；

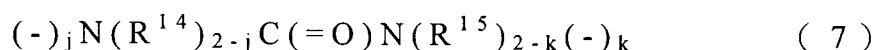
R^{11} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 10 個碳原子及可選擇地至少 1 個氧原子之烴基，該烴基係選自單價烷基、烯基、芳烴基、芳基或芳烷基；二價烷撐基、烯撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基，其中 R^{11} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{11} 之相同或不同碳原子係與 R^{12} 或 R^{13} 之碳原子共價鍵結以形成脂肪族環結構；或多價烴基，其中 R^{11} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{11} 之相同及/或不同碳原子係與 R^{12} 或

R^{13} 之碳原子形成至少 2 個共價鍵結或係與 R^{12} 和 R^{13} 二者形成至少一個共價鍵結以形成脂肪族雙環或多環結構；

R^{12} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 10 個碳原子及可選擇地至少 1 個氧原子之烴基，該烴基係選自單價烷基、烯基、芳烴基、芳基或芳烷基；二價烷撐基、烯撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基，其中 R^{12} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{12} 之相同或不同碳原子係與 R^{11} 或 R^{13} 之碳原子共價鍵結以形成脂肪族環結構；或多價烴基，其中 R^{12} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子共價鍵結且 R^{12} 之相同及/或不同碳原子係與 R^{11} 或 R^{13} 之碳原子形成至少 2 個共價鍵結或係與 R^{11} 和 R^{13} 二者形成至少一個共價鍵結以形成脂肪族雙環或多環結構；

R^{13} 於每次出現時係各別為該環氧基環與 R^1 之間的化學鍵；連接該環氧基環與 R^1 且具有達至 12 個碳原子及可選擇地至少一個氧原子之二價或多價烴基，該二價或多價烴基係選自二價烷撐基、芳烷撐基、芳烴撐基、芳撐基或芳烷撐基；及多價烴基，其中 R^{13} 之 1 個碳原子係與環氧基環之碳原子形成共價鍵結， R^{13} 之相同或不同碳原子係與 R^1 之碳原子形成鍵結且 R^{13} 之相同或不同碳原子係與 R^{11} 或 R^{12} 之碳原子形成至少一個共價鍵結以形成雙環或多環結構；

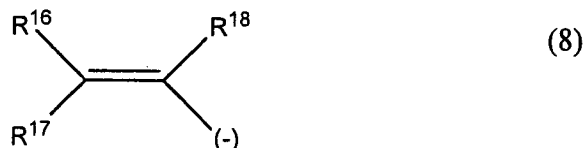
或通式 (7) 之基：



其中 R^{14} 和 R^{15} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個

碳原子之烷基或芳基；（-）表示氮原子與 R^1 基之碳原子之間的鍵結；j 和 k 係整數，其中 j 係 1 至 2 且 k 係 0 至 2，唯其 $j+k=d$ ；

或通式（8）之基：



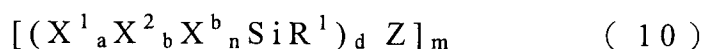
其中 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 於每次出現時係各別為氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基；且（-）表示未飽和碳原子與 R^1 基之碳原子或矽原子之間的鍵結；

或通式（9）之基：



其中 R^{19} 係具有 1 至 8 個碳原子之烴基。

15. 如申請專利範圍第 9 項之樹脂組成物，其中可水解之矽烷（b）係至少一種通式（10）所示之寡聚體矽烷：



其中

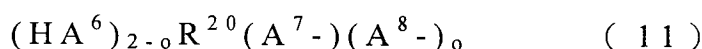
R^1 於每次出現時係各別為化學鍵、具有 1 至 10 個碳原子之烴基或具有 1 至 10 個碳原子和至少 1 個氮或氧雜原子之雜烴基；

X^1 於每次出現時係具有約 1 至 6 個碳原子之單價烷基或芳基或具有約 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之單價雜烴基，唯其 1 個雜原子係與該 X^1 雜烴

基之碳原子且與該矽原子鍵結；

X^2 於每次出現時係具有約 2 至 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之二價雜烴基，唯其 2 個雜原子係與該 X^2 雜烴基之 2 個不同碳原子且與相同之矽原子鍵結以形成環結構；

X^b 於每次出現時係各別為至少 1 個具有約 2 至約 8 個碳原子和至少 2 個選自氧或氮的雜原子之二價雜烴基，唯其 1 個雜原子係與該 X^b 雜烴基之碳原子且與該矽原子鍵結且該第二個雜原子係與該 X^b 雜烴基之不同碳原子且與不同矽原子鍵結；且特定地， X^b 係如通式 (11) 所示：



其中

R^{20} 係具有 2 至 8 個碳原子之烴基； A^6 、 A^7 及 A^8 於每次出現時係選自氧或結構 $-NR^4-$ 中經取代之氮的雜原子，其中 R^4 於每次出現時係氫或具有 1 至 6 個碳原子之烷基或芳基，且 o 係 1 至 2 之整數，唯其 A^7 和 A^8 係與 R^{20} 之不同碳原子且與不同單體單元上之矽原子鍵結；

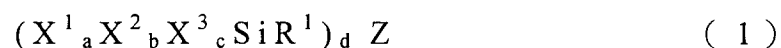
每個 Z 係選自氫、胺基、環氧基、脲基或烯基且價數為 d 之單價或多價有機官能基；且

a 、 b 、 d 、 n 、 m 及 o 於每次出現時係各別為整數，其中 a 係 0 至 2， b 係 0 或 1， d 係 1 至 4， m 係 2 至 10， n 係 1 至 3 且 o 係 1 至 2，唯其當 b 係 1 時， $a=0$ 且 $n=1$ 。

16. 如申請專利範圍第 9 項之樹脂組成物，其中可水

解之矽烷 (a) 的有機官能基 (i) 係至少一種選自乙烯基、甲基、胺基、氨基甲醯基、環氧基、脲基或烯基的非龐大之拉電子基。

17. 如申請專利範圍第 9 項之樹脂組成物，其中可水解之矽烷 (a) 係如通式 (1) 所示：



其中

R^1 係具有 1 至 3 個 (較佳地 3 個) 碳原子之直鏈烷撐基；

X^1 係甲基或通式 (2) 所示之基：



其中 R^3 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^1 和 A^2 於每次出現時係氧且 e 係 1 或 2；

X^2 基可以通式 (3) 表示：



其中 R^5 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^3 和 A^4 於每次出現時係氧且 f 係 2 或 3；

X^3 基可以通式 (4) 表示：



其中 R^6 係具有 3 至 6 個碳原子之烴基； A^5 於每次出現時係氧；

Z 係 $-NH_2$ 、 $-NHR^8NH_2$ (其中 R^8 係乙撐基、丙撐基或丁撐基)、 $-NHC(=O)NH_2$ 或縮水甘油氧基；且

a 、 b 及 c 係如上述所定義者且 d 係 1。

18.如申請專利範圍第 9 項之樹脂組成物，其中可水解之矽烷（a）係至少一種選自 3-(2-胺基甲基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷(dioxasilinan)-2-基氧)-2-甲基-丙-1-醇；3-(2-胺基丙基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙-1-醇；C-(2,5-二甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-甲胺；C-(2,5-二甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙胺；4-[2-(3-胺基-丙基)-4,4,6-三甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-2-甲基-戊-2-醇；3-{2-[3-(2-胺基-乙基胺基)-丙基]-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧}-丁-1-醇；C-{2-[3-(2-胺基甲基-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-2-甲基-丙氧基]-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基}-甲胺；3-(2-{3-[2-(3-胺基-丙基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-2-甲基-丙氧基}-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙胺；{3-[2-(3-羥基-1-甲基-丙氧基)-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-丙基}-脲；{3-[2-(3-羥基-1-甲基-丙氧基)-4-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-丙基}-脲；[2-(3-羥基-2-甲基-丙氧基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基甲基]-脲；[3-(5-甲基-2-{2-甲基-3-[5-甲基-2-(3-脲基-丙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙氧基}-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基)-丙基]-脲；2-甲基-3-(5-甲基-2-乙烯基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧)-丙-1-醇；2-甲基-丙烯酸 2-[2-(3-羥基-2-甲基-丙氧基)-5-甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基]-乙酯；2-甲基-3-[5-甲基-2-(2-環氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙-1-醇；2,5-二甲基-2-

(2-環氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷(dioxasilinane)；2,4,4,6-四甲基-2-(2-環氧乙烷基甲氧基-乙基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷；2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷；2,2,4,4,6-五甲基-[1,3,2]二氧雜環矽烷；或2-[5-甲基-2-(6-甲基-5-甲撐基-庚-6-烯基)-[1,3,2]二氧雜環矽烷-2-基氧]-丙-1-醇之矽烷。

19.如申請專利範圍第9項之樹脂組成物，其中相互交互作用之有機樹脂(b)係至少一種含有1或多個選自羥基、羧基、異氰酸根絡、硫代異氰酸根絡、氨基甲醯基、脲基、醯胺基、鹵、環氧基、環硫基、胺基、氫硫基或可水解之甲矽烷基的有機官能基之樹脂。

20.如申請專利範圍第19項之樹脂組成物，其中相互交互作用之有機樹脂(b)係至少一種選自酚型、環氧、聚酯、聚醯胺、聚氨基甲酸酯、聚伸苯硫、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、終端為矽烷之多元醇、終端為矽烷之聚氨基甲酸酯、矽烷化聚烯烴和聚苯乙烯樹脂、或自兩種或多種烯型不飽和單體之共聚合反應所得的樹脂之樹脂。

21.如申請專利範圍第11項之樹脂組成物，其含有至少一種選自填料、增塑劑、觸變劑、安定劑、硬化觸媒、溶劑、顏料、界面活性劑或殺生物劑之額外成分。

22.一種經濕氣硬化的申請專利範圍第11項之樹脂組成物。

23.如申請專利範圍第 13 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種含有 1 或多個選自羥基、羧基、異氰酸根絡、硫代異氰酸根絡、氨基甲醯基、脲基、醯胺基、鹵、環氧基、環硫基、胺基、氫硫基或可水解之甲矽烷基的有機官能基之樹脂。

24.如申請專利範圍第 23 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種選自酚型、環氧、聚酯、聚醯胺、聚氨基甲酸酯、聚伸苯硫、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、終端為矽烷之多元醇、終端為矽烷之聚氨基甲酸酯、矽烷化聚烯烴和聚苯乙烯樹脂、或自兩種或多種烯型不飽和單體之共聚合反應所得的樹脂之樹脂。

25.如申請專利範圍第 14 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種含有 1 或多個選自羥基、羧基、異氰酸根絡、硫代異氰酸根絡、氨基甲醯基、脲基、醯胺基、鹵、環氧基、環硫基、胺基、氫硫基或可水解之甲矽烷基的有機官能基之樹脂。

26.如申請專利範圍第 25 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種選自酚型、環氧、聚酯、聚醯胺、聚氨基甲酸酯、聚伸苯硫、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、終端為矽烷之多元醇、終端為矽烷之聚氨基甲酸酯、矽烷化聚烯烴和聚

苯乙烯樹脂、或自兩種或多種烯型不飽和單體之共聚合反應所得的樹脂之樹脂。

27.如申請專利範圍第 15 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種含有 1 或多個選自羥基、羧基、異氰酸根絡、硫代異氰酸根絡、氨基甲醯基、脲基、醯胺基、鹵、環氧基、環硫基、胺基、氫硫基或可水解之甲矽烷基的有機官能基之樹脂。

28.如申請專利範圍第 27 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種選自酚型、環氧、聚酯、聚醯胺、聚氨基甲酸酯、聚伸苯硫、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、終端為矽烷之多元醇、終端為矽烷之聚氨基甲酸酯、矽烷化聚烯烴和聚苯乙烯樹脂、或自兩種或多種烯型不飽和單體之共聚合反應所得的樹脂之樹脂。

29.如申請專利範圍第 16 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種含有 1 或多個選自羥基、羧基、異氰酸根絡、硫代異氰酸根絡、氨基甲醯基、脲基、醯胺基、鹵、環氧基、環硫基、胺基、氫硫基或可水解之甲矽烷基的有機官能基之樹脂。

30.如申請專利範圍第 29 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種選自酚型、環氧、聚酯、聚醯胺、聚氨基甲酸酯、聚伸苯硫、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、聚

甲基丙烯醯胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、終端為矽烷之多元醇、終端為矽烷之聚氨基甲酸酯、矽烷化聚烯烴和聚苯乙烯樹脂、或自兩種或多種烯型不飽和單體之共聚合反應所得的樹脂之樹脂。

31.如申請專利範圍第 17 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種含有 1 或多個選自羥基、羧基、異氰酸根絡、硫代異氰酸根絡、氨基甲醯基、脲基、醯胺基、鹵、環氧基、環硫基、胺基、氫硫基或可水解之甲矽烷基的有機官能基之樹脂。

32.如申請專利範圍第 31 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種選自酚型、環氧、聚酯、聚醯胺、聚氨基甲酸酯、聚伸苯硫、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、終端為矽烷之多元醇、終端為矽烷之聚氨基甲酸酯、矽烷化聚烯烴和聚苯乙烯樹脂、或自兩種或多種烯型不飽和單體之共聚合反應所得的樹脂之樹脂。

33.如申請專利範圍第 18 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種含有 1 或多個選自羥基、羧基、異氰酸根絡、硫代異氰酸根絡、氨基甲醯基、脲基、醯胺基、鹵、環氧基、環硫基、胺基、氫硫基或可水解之甲矽烷基的有機官能基之樹脂。

34.如申請專利範圍第 33 項之樹脂組成物，其中相互作用之有機樹脂（b）係至少一種選自酚型、環氧、

聚酯、聚醯胺、聚氨基甲酸酯、聚伸苯硫、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、聚甲基丙烯醯胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、終端為矽烷之多元醇、終端為矽烷之聚氨基甲酸酯、矽烷化聚烯烴和聚苯乙烯樹脂、或自兩種或多種烯型不飽和單體之共聚合反應所得的樹脂之樹脂。

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：式 1

