I803464

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I803464 B**

(45)公告日： 中華民國 112 (2023) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：106120788 (22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl.： ***C08G77/442 (2006.01)*** ***C08G81/02 (2006.01)***

(30)優先權：2016/07/27 歐洲專利局 16181390.2

(71)申請人：瑞士商科萊恩塑料和塗料公司 (瑞士) CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD (CH)

瑞士

(72)發明人：潘迪 桑許沃納 PANDEY, SOMESHWARNATH DINANATH (IN)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2006-293326A

審查人員：韓薰蘭

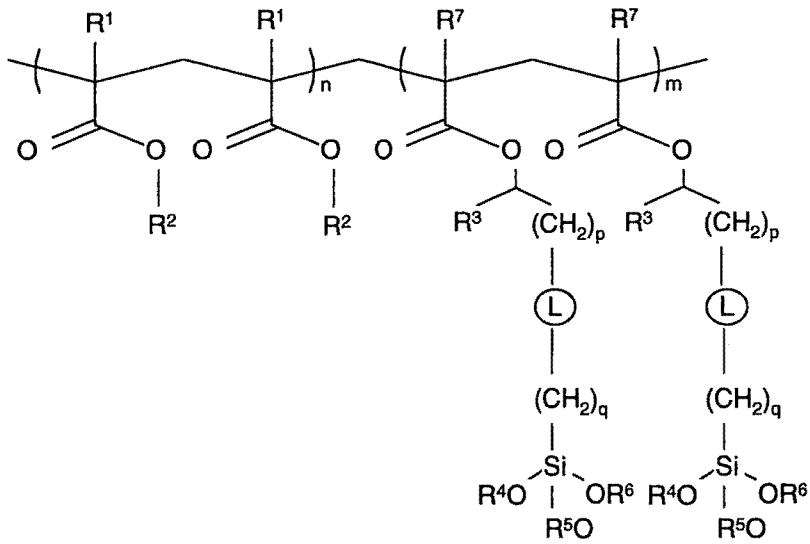
申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

新穎聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物

(57)摘要

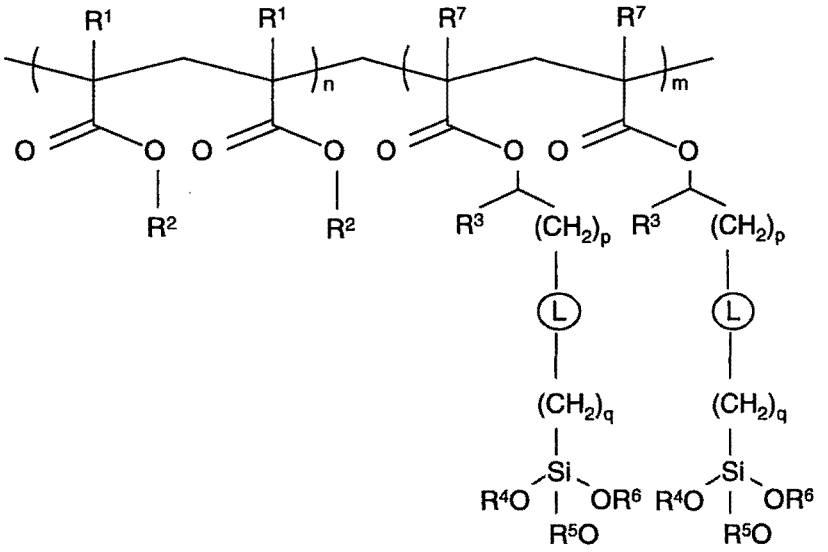
本發明係關於通用結構(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物：



(I)

其中 m 及 n 彼此獨立地為範圍從 2 至 4000 之整數；p 為範圍從 0 至 5 之整數；q 為範圍從 1 至 5 之整數；R^1 表示氫、具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；R^2 表示氫、具有 1 至 18 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；R^3 表示氫、羥基、具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、或 C_6-C_{14} 芳基；L 為表示胺(-NH-)基團、醯胺(-C(O)NH-)基團、脲(-NHC(O)NH-)基團、胺甲酸酯(-OC(O)NH-)基團或亞甲基(-CH2-)基團之連接部分；R^4、R^5 及 R^6 彼此獨立地表示氫、具有 1 至 8 個碳原子之直鏈或支鏈烷基或聚二甲基矽氧烷基團；及 R^7 表示氫或甲基。

The invention relates a polyacrylate-polysilane block copolymer of general structure (I):

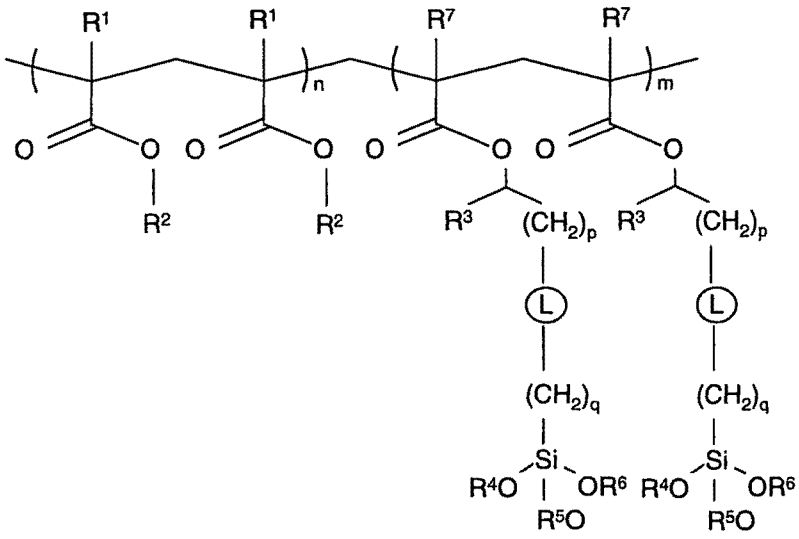


(I)

wherein m and n independent of one another, are integers ranging from 2 to 4000 p is an integer ranging from 0 to 5; q is an integer ranging from 1 to 5; R^1 represents hydrogen, straight-chain or branched alkyl group having 1 to 4 carbon atoms; R^2 represents hydrogen, straight-chain or branched alkyl group having 1 to 18 carbon atoms; R^3 represents hydrogen, hydroxyl group, straight-chain or branched alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, or an C_6-C_{14} aryl group; L is a linking moiety representing amine (-NH-) group, amide (-C(O)NH-) group, urea (-NHC(O)NH-) group, urethane (-OC(O)NH-) group or methylene (-CH_2-) group; R^4, R^5 and R^6

特徵化學式：

式(I)



(I)

I803464

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

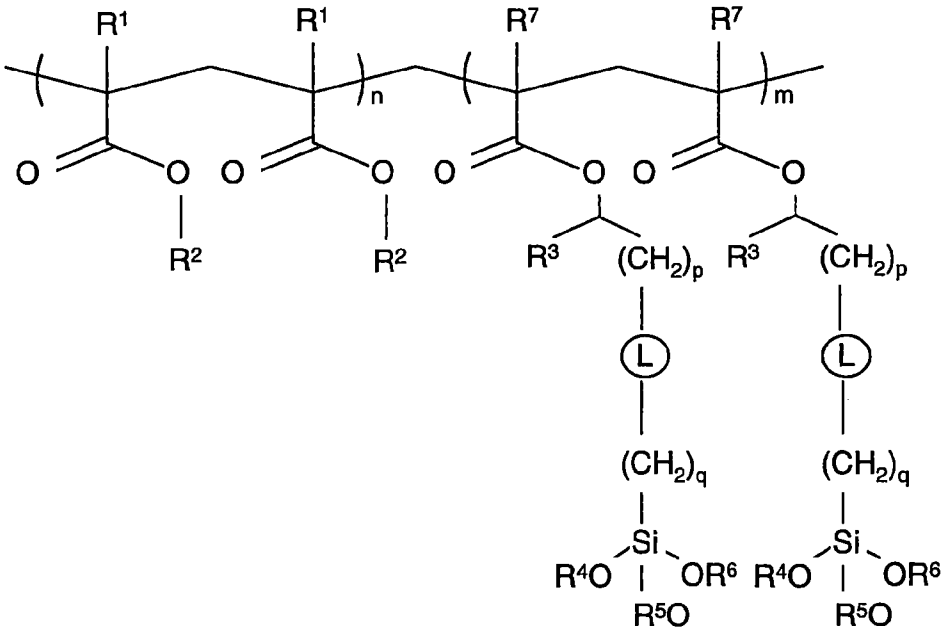
新穎聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物

【英文發明名稱】

Novel polyacrylate-polysilane block copolymers

【中文】

本發明係關於通用結構(I)之聚丙烯酸酯－聚矽烷嵌段共聚物：



(I)

其中

m及n　彼此獨立地為範圍從2至4000之整數；

p　為範圍從0至5之整數；

q　為範圍從1至5之整數；

R^1　表示氫、具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

R^2 表示氫、具有1至18個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

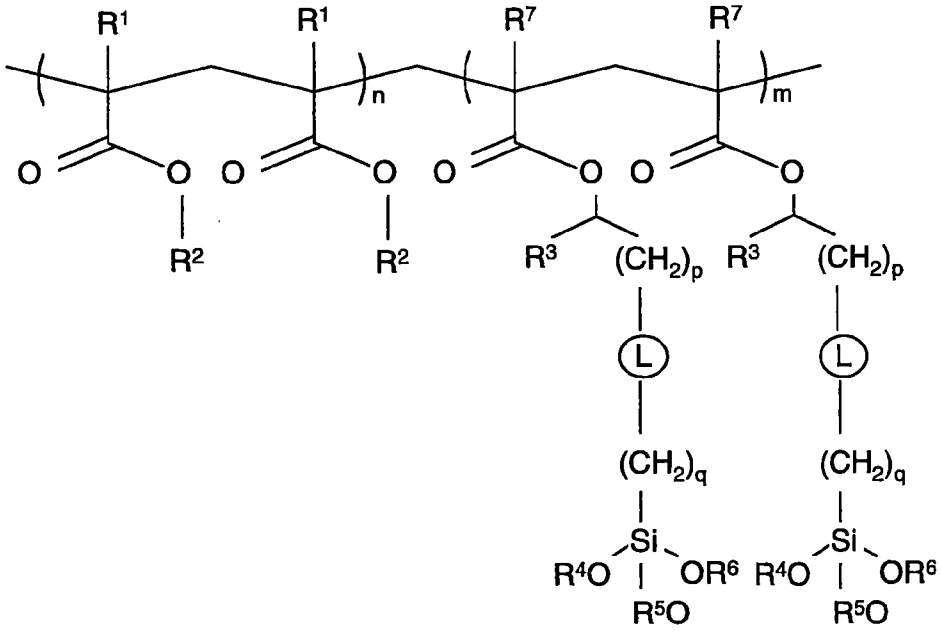
R^3 表示氫、羥基、具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基、或C_6-C_{14}芳基；

L 為表示胺(-NH-)基團、醯胺(-C(O)NH-)基團、脲(-NHC(O)NH-)基團、胺甲酸酯(-OC(O)NH-)基團或亞甲基(-CH2-)基團之連接部分；R^4、R^5及R^6彼此獨立地表示氫、具有1至8個碳原子之直鏈或支鏈烷基或聚二甲基矽氧烷基團；及

R^7 表示氫或甲基。

【英文】

The invention relates a polyacrylate-polysilane block copolymer of general structure (I):



(I)

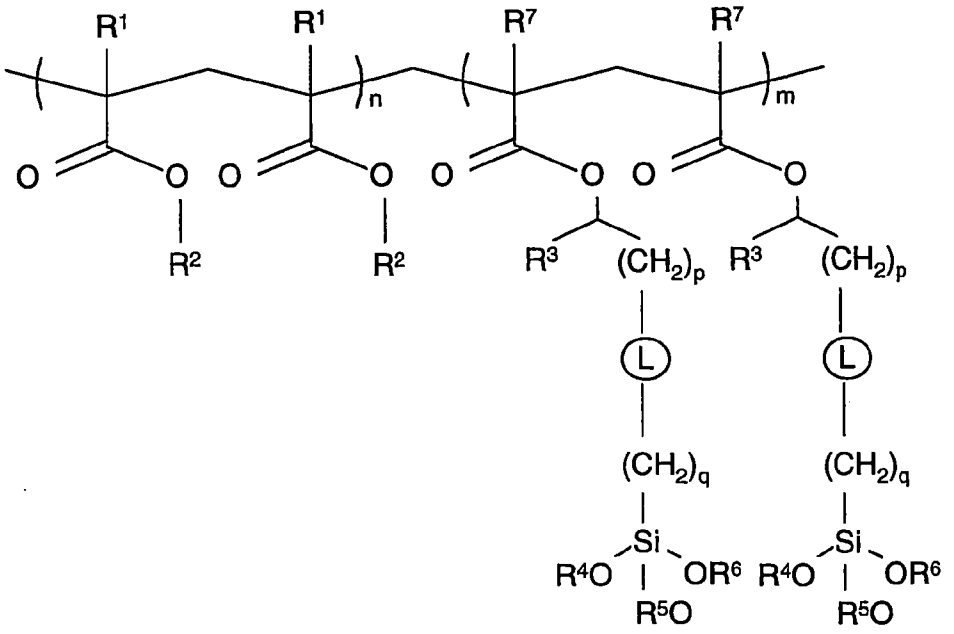
wherein

m and n	independent of one another, are integers ranging from 2 to 4000
p	is an integer ranging from 0 to 5;
q	is an integer ranging from 1 to 5;
R^1	represents hydrogen, straight-chain or branched alkyl group having 1 to 4 carbon atoms;
R^2	represents hydrogen, straight-chain or branched alkyl group having 1 to 18 carbon atoms;
R3	represents hydrogen, hydroxyl group, straight-chain or branched alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, or an C_6-C_{14} aryl group;
L	is a linking moiety representing amine (-NH-) group, amide (-C(O)NH-) group, urea (-NHC(O)NH-) group, urethane (-OC(O)NH-) group or methylene (-CH_2-) group; R^4, R^5 and R^6

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(I)



(I)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

新穎聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物

【英文發明名稱】

Novel polyacrylate-polysilane block copolymers

【技術領域】

[0001] 本發明係關於新穎聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物。本發明亦係關於製備該聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物的方法。

【先前技術】

[0002] 丙烯酸酯系聚合物因其相對低的成本而被廣泛地使用於黏著劑、密封劑以及塗料的應用中。丙烯酸酯系聚合物的一個特別的優點在於它與其他聚合物例如烯烴系聚合物或共聚物諸如聚丙烯的相容性。矽烷系聚合物相對更為昂貴。其與許多聚合物是不相容的。然而，彼等具有優良的熱氧化穩定性、低表面能以及發現在塗料和塑膠中作為添加劑的應用。

[0003] 雖然單獨的矽烷及丙烯酸酯系聚合物具有明顯的優點和缺點，他們的摻合物形成混成聚合物系統是熱力學不穩定的且最終導致宏觀相分離以及隨著時間之摻合物性質的改變。

[0004] 聚丙烯酸酯與Si系單體的共聚物是已知的。例如，US-2015119536 A1及US-2013012653 A1描述藉由將聚矽氧聚合物和丙烯酸單體之混合物的混合物與自由基引發劑和混接觸媒(scrambling catalyst)反應而製備的聚矽氧-丙烯酸共聚物(silicone-acrylic copolymer)。

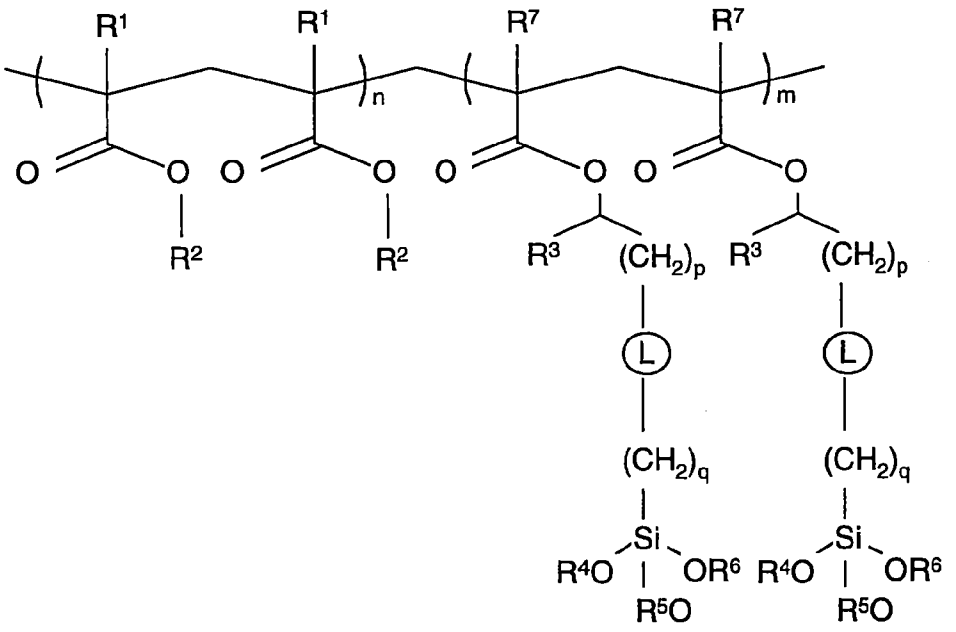
[0005] US-2015119526 A1揭示將包含聚有機矽氧烷、甲基丙烯酸酯單體以及具有羧基、醯胺、羥基或乙烯基官能基之可共聚合單體的混合物乳化及接枝聚合而獲得的丙烯酸改質之聚有機矽氧烷。

[0006] JPH-02258815 A描述藉由將(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯(triorganosilyl (meth)acrylate)與含三有機矽烷氧基矽烷基伸烷基(triorganosiloxysilylalkylene group)之(甲基)丙烯酸酯共聚合所得到的共聚物。

[0007] 嵌段共聚物是由不同聚合單體單元之嵌段所構成的特殊共聚物類別。嵌段共聚物可結合其本身中個別聚合物類型的性質並因而對於許多應用而言是令人感興趣的。因此，希望提供有利地結合丙烯酸酯及矽烷聚合物兩者之性質的嵌段共聚物。

【發明內容】

[0008] 本發明提供通式(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物



(I)

其中

m及n	彼此獨立地為範圍從2至4000之整數；
p	為範圍從0至5之整數；
q	為範圍從1至5之整數；
R^1	表示氫、具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基；
R^2	表示氫、具有1至18個碳原子之直鏈或支鏈烷基；
R^3	表示氫、羥基、具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基、或C_6-C_{14}-芳基；
L	為單鍵或二價基團-NH-、-C(O)NH-、-NHC(O)NH-、-OC(O)NH-或-CH_2-；
R^4、R^5及R^6	彼此獨立地表示氫、具有1至8個碳原子之直鏈或支鏈烷基或聚二甲基矽氧烷殘基；及
R^7	表示氫或甲基。

[0009] 本文所用的“n”係表示式(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物中之聚丙烯酸酯嵌段(A)的聚合度。在較佳之具體態樣中，n的範圍係在10至3000、更佳為50至2500、最佳為100至1000。

[0010] 本文所用的“m”係表示式(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物中之聚矽烷嵌段(B)的聚合度。在較佳之具體態樣中，m的範圍係在10至3000、更佳為50至2500、最佳為100至1000。

[0011] 較佳之R^1基團包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基，更佳的是氫、甲基及乙基。

[0012] 較佳之R^2基團包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基，更佳的是氫、甲基及乙基。在一特佳具體態樣中，R^1為氫且R^2為氫。在另一特佳具體態樣中，R^1為甲基且R^2為氫。

[0013] 較佳的是，p為範圍從0至3之整數，更佳的是p為0或1，最佳的是p為0。

[0014] 較佳的是，q為範圍從1至3之整數，更佳的是q為1或2，最佳的是q為1。在特佳之具體態樣中，p為1且q為1。

[0015] 在另一特佳具體態樣中，m係在100至2200的範圍，n係在100至2200的範圍，p係在0至3的範圍以及q係在1至3的範圍。

[0016] 較佳的是，R^3表示氫、具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基、或C_6-C_{10}-芳基，例如苯基或萘基。最佳

的是，R^3為氫。

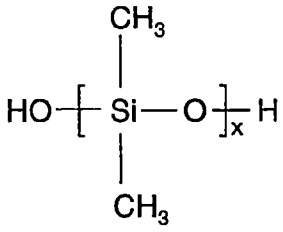
[0017] 較佳的是，L表示-CH_2-基團。

[0018] 較佳的是，R^4、R^5及R^6為氫、具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基或聚二甲基矽氧烷殘基。

[0019] 較佳的是，R^7為甲基。

[0020] 在特佳具體態樣中，基團R^4、R^5及R^6中之至少一者係表示聚二甲基矽氧烷殘基。

[0021] 聚二甲基矽氧烷(PDMS)具有式(II)



(II)

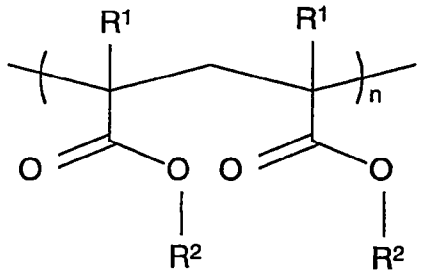
其中

x的範圍為6.5至4054，以致產生數目平均分子量之範圍在約500 g/莫耳至約300,000 g/莫耳的結果。

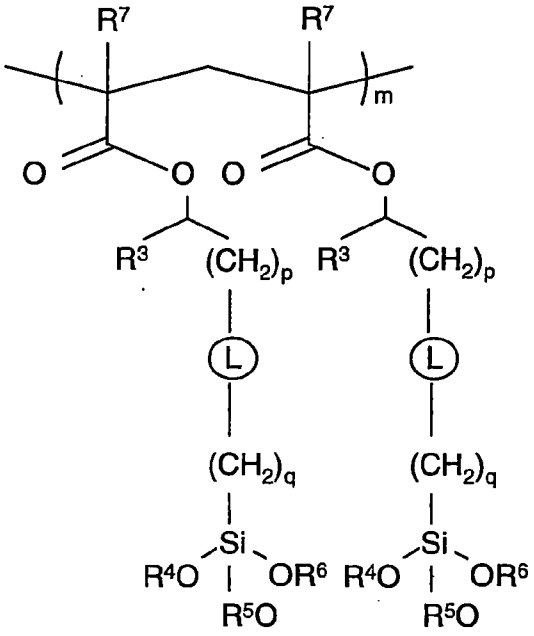
[0022] 在較佳具體態樣中，PDMS之數目平均分子量為500 g/莫耳至20,000 g/莫耳。

[0023] 較佳的是，PDMS與式(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物總重之重量比係在1：2.8至1：24023的範圍。

[0024] 本發明之另一方面為製備式(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物的方法，其包含將式“嵌段(A)”之丙烯酸酯聚合物與式“嵌段(B)”之矽烷聚合物在引發劑的存在下及在至多120℃的反應溫度下聚合。



嵌段 (A)



嵌段 (B)

[0025] 聚丙烯酸酯嵌段A之數目平均分子量較佳係在400 g/莫耳至3.04百萬g/莫耳的範圍，更佳為10,000至220,000 g/莫耳。

[0026] 聚矽烷嵌段B之數目平均分子量較佳係在490 g/莫耳至7,204百萬g/莫耳的範圍，更佳為24,500至539,000 g/莫耳。

[0027] 方便地，於製備式(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物中之聚丙烯酸酯嵌段A與聚矽烷嵌段B的重量比係在1：1.8×10^7至6204：1的範圍。該聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物具有範圍在約890 g/莫耳至約7,207百萬g/莫耳

之數目平均分子量。

[0028] 聚丙烯酸酯嵌段(A)是藉由在第一反應混合物中聚合丙烯酸酯單體而形成。該聚合反應可藉由溶液、總體、懸浮或乳化聚合法進行。合適的丙烯酸酯單體包括例如，甲基丙烯酸之C_1至C_{18}直鏈或支鏈烷基酯類，其包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十八酯；丙烯酸酯類，例如丙烯酸之C_1至C_{18}直鏈或支鏈烷基酯類，其包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸2-乙基己酯。

[0029] 該第一反應混合物可任意地含有溶劑例如水、丙酮、甲醇、異丙醇、四氫呋喃(THF)、氯仿、丙酮、二甲基甲醯胺、二甲亞碸、甲基乙基酮、或其組合。丙烯酸酯單體之聚合可在引發劑的存在下。引發劑較佳係根據諸如下列之參數來選擇：其在一或更多其他成分(例如，單體、溶劑)中之溶解度；在所欲聚合溫度下的半衰期(較佳為在約30分鐘至約10小時之範圍內的半衰期)、以及穩定性。引發劑的例子包括偶氮化合物例如2,2'-偶氮雙(異丁腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰戊酸)、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(1,1-雙(羥甲基)-2-(羥乙基)] -丙醯胺、及2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)] -丙醯胺；過氧化物例如氫過氧化三級丁基、過氧化苯甲醯；過硫酸鈉、鉀、或銨或其組合。亦可使用氧化還原引發劑系統，諸如例如過硫酸鹽或過氧化物與還原劑(例如偏二亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、甲醛次硫酸

鈉、異抗壞血酸)併用、或其組合。在聚合過程中所使用之引發劑的濃度較佳係經選擇以獲得所欲之聚合度。較佳的是，引發劑濃度為0.2重量%至3重量%，且更佳為0.5重量%至1.5重量%，以單體之重量為基準計。

[0030] 該第一反應混合物可另包含觸媒，諸如例如過渡金屬螯合複合物。較佳的是，該過渡金屬螯合複合物為鈷(II)或(III)螯合複合物諸如，例如，鈷(II)之二肟複合物、鈷(II)卟啉複合物、或鄰位亞胺基羥基亞胺基化合物、二羥基亞胺基化合物、二氮二羥基亞胺基二烷基癸二烯、或二氮二羥基亞胺基二烷基十一碳二烯的鈷(II)螯合物、或其組合。

[0031] 該第一反應混合物方便地被加熱到20至150℃的溫度，較佳到50℃至80℃。該反應可持續一段1至5小時的時間。在聚合結束時之固體水平典型地為5重量%至70重量%，且更佳為30重量%至60重量%，以水乳液或懸浮液之總重為基準計。

[0032] 在第二反應混合物中，矽烷單體聚合形成式(I)之嵌段共聚物中的聚矽烷嵌段(B)。矽烷單體的例子包括(3-丙烯醯氧基丙基)參(三甲基矽氧基)-矽烷；丙烯酸2-羥乙酯與3-異氰酸基丙基三乙氧矽烷的反應產物；甲基丙烯酸2-羥乙酯與3-異氰酸基丙基三甲氧矽烷的反應產物；丙烯酸2-羥乙酯與3-異氰酸基丙基三甲氧矽烷的反應產物；甲基丙烯酸2-羥乙酯與3-異氰酸基丙基三乙氧矽烷的反應產物；3-胺丙基三甲氧矽烷與甲基丙烯酸環氧丙酯的

反應產物；3-胺丙基三乙氧矽烷與甲基丙烯酸環氧丙酯的反應產物、丙烯酸與(3-胺丙基)三甲氧矽烷的反應產物；丙烯酸與(3-胺丙基)三乙氧矽烷的反應產物；異氰酸甲基丙烯醯氧基乙酯與(3-胺丙基)三甲氧矽烷的反應產物；或異氰酸甲基丙烯醯氧基乙酯與(3-胺丙基)三乙氧矽烷的反應產物。

[0033] 本文所用術語“第一反應混合物”及“第二反應混合物”不被解釋為對反應程序之順序具有任何的限制，因為他們可以是可互換的。例如，在反應程序中，第二反應混合物可在第一反應混合物之前反應。

[0034] 該第二反應混合物任意地含有溶劑，例如水、丙酮、甲醇、異丙醇、THF、氯仿、二甲基甲醯胺、二甲亞碸、甲基乙基酮、或其組合。矽烷單體之聚合可在引發劑的存在下。合適的引發劑為先前關於第一反應混合物所描述的那些。在第二反應混合物中之引發劑的濃度為0.2重量%至3重量%，且更佳為0.5重量%至1.5重量%，以矽烷單體之總重為基準計。第二反應混合物可另包含如先前關於第一反應混合物所提到的觸媒。

[0035] 較佳的是，該第二反應混合物係被加熱到範圍在約40℃至75℃的溫度，更佳到50至65℃。該反應可持續一段範圍從1至4小時的時間。

[0036] 形成通式(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物的聚合反應可藉由溶液、總體、懸浮或乳化聚合法進行。該聚合法可為連續製程、分批或半分批製程。丙烯酸酯聚

合物嵌段A與矽烷聚合物嵌段B係方便地在引發劑的存在下及在40至120℃、較佳為50至80℃的反應溫度下聚合。在一具體態樣中，該聚合係藉由溶液聚合進行。在另一具體態樣中，該聚合係藉由總體聚合進行。該反應可持續一段長至5小時的時間，較佳為1至5小時。

[0037] 在一具體態樣中，式(I)之嵌段共聚物中的聚矽烷嵌段(B)接枝有至少一個聚二甲基矽氧烷(PDMS)基團。在一具體態樣中，PDMS單體例如羥基封端之PDMS係在接枝聚合觸媒的存在下與聚矽烷嵌段B反應以形成PDMS接枝的聚矽烷嵌段B。在另一具體態樣中，PDMS的接枝是在聚丙烯酸酯嵌段A與聚矽烷嵌段B間之聚合反應形成通式(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物之後進行。

[0038] 該接枝聚合可在溶劑的存在下進行。合適的此類溶劑包括水、丙酮、甲醇、異丙醇、四氫呋喃(THF)、氯仿、丙酮、二甲基甲醯胺、二甲亞碸、甲基乙基酮、或其組合。接枝聚合反應可藉由引發劑引發。合適的引發劑包括先前關於第一反應混合物所描述的那些。

[0039] 接枝聚合觸媒的例子為選自包含下列之群組的那些：有機鹼類、羧酸類以及有機金屬化合物，其包括有機鈦酸酯類及鉛、鈷、鐵、鎳、鋅和錫之複合物或羧酸鹽類。觸媒的例子包括二月桂酸二丁錫(DBTL)、二辛酸二丁錫、二乙酸二丁錫、辛酸亞錫、油酸亞錫、辛酸鉛、2-乙基己酸鋅、環烷酸鈷、辛酸鈷、2-乙基己酸鐵、雙(乙醯丙酮基)鈦酸二異丙酯、二異丙氧基鈦二(乙醯乙酸乙

酯)、鈦酸四丁酯、鈦酸四壬酯、乙二醇鈦酸酯、鋯酸四丁酯、乙胺、己胺、二丁胺、哌啶、乙二胺、十八烷胺乙酸鹽、對甲苯磺酸及乙酸。較佳之觸媒為有機錫化合物，例如二月桂酸二丁錫及二乙酸二丁錫。觸媒的添加量較佳為組分聚合物之約0.01至約1重量%、更佳為約0.05至約0.5重量%、且最佳為約0.1至0.2重量%。

[0040] 該接枝聚合反應混合物係經加熱到範圍在約40℃至75℃的溫度，更佳到50至65℃。該反應可持續一段範圍從1至5小時的時間，較佳為1至3小時。

[0041] 該聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物因為聚矽烷嵌段之低表面能而可增進聚合物有關較少刮痕的表面外觀，並同時因為聚丙烯酸酯嵌段而與其他聚合物有良好的相容性。在一特定應用中，本發明之嵌段共聚物，在與其摻合時，可提高聚合物(例如聚烯烴)之抗刮性。

[0042] 無須進一步詳細闡述，相信熟習此項技術人士用本文的描述可將本發明利用到其最大的程度。包含下列實施例以向熟習此項技術人士提供實施所請發明的額外指導。所提供的實施例僅係代表性的有助於本申請案之教示的工作成果。因此，實施例並不意欲以任何方式限制如在所附申請專利範圍中所界定的發明。

[0043] 本文所用之聚合物的玻璃轉移溫度(Tg)係聚合物從在低於Tg之溫度下的剛性、玻璃態轉移到在高於Tg之溫度下的流體或橡膠態的溫度。聚合物之Tg的測量典型地係藉由微差掃描熱量法(DSC)，用熱流相對於溫度轉移的

中點作為Tg值。對於嵌段共聚物，可測量或計算出由聚丙烯酸酯嵌段形成的相的一個Tg，以及由聚矽烷嵌段形成的相的另一個Tg。此等系統之"平均Tg"或"總Tg"可以給定之Tg的各相中聚合物之量的加權平均數計算。

[0044] 合成聚合物之分子量幾乎總是分子量不同的鏈的混合物，亦即有如多分散性所提到的"分子量分布"。假如有分子量的分布，給定樣本之分子量的最完整的特性分析是測定整個分子量分布。此特性分析是藉由分離分布的成員然後對所存在的各成員的量進行定量而獲得。本文所用之術語“數目平均分子量(M_n)”和“重量平均分子量(M_w)”是由凝膠滲透層析術(GPC)測定。

【實施方式】

[0045]

實施例

[0046]

實施例1

[0047]

a)矽烷聚合物的合成：

[0048] 三頸圓底(RB)燒瓶附接有冷凝器和Schlenk線用於以氮氣吹掃。將RB燒瓶置於攪拌器和塊體上具熱度之加熱板上。在聚合反應前將氮氣沖洗通過預熱且乾燥之RB燒瓶以移除任何水分含量。

[0049] 取約10克之甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷

於RB燒瓶中並將溫度提升到63℃。將偶氮雙異丁腈(AIBN) (0.04 g)逐滴加入到該RB燒瓶。以反應混合物之黏度增加表示反應的開始。再持續加熱及攪拌2小時。冷卻該反應混合物。

[0050]

b)丙烯酸酯聚合物的合成：

[0051] 取約40克甲基丙烯酸甲酯(MMA)連同100毫升(mL)之四氫呋喃(THF)到已用氮氣吹掃之三頸RB燒瓶中。將反應混合物的溫度提升到60℃。通過Schlenk線維持氮氣氣氛。在達到溫度後，將0.16 g之偶氮雙異丁腈(AIBN)加到反應混合物中。由固體形成表示反應的開始。持續反應1小時。於1小時後從反應混合物中提取樣本用於進一步的特性分析。利用NMR對從本實施例所獲得的丙烯酸酯聚合物進行特性分析。NMR數據^{1}H NMR (400MHz，$CDCl_3$) δ 3.7-3.5 [$COOC\underline{H}_3$] ，δ 2.0-1.5 [$C(CH_3)C\underline{H}_2$] ，δ 1.5-0.5 [$C(C\underline{H}_3)CH_2$] 確認該聚合物的形成。分子量分析係以聚苯乙烯標準物利用GPC於氯仿溶劑中進行，並且列於表1中。該丙烯酸酯聚合物具有209,000之重量平均分子量(M_w)，73,000 g/莫耳之數目平均分子量(M_n)及2.8之多分散性。

[0052]

c)嵌段共聚物的合成：

[0053] 於惰性氣氛下取約1.6 g實施例1a之含有矽烷聚合物的反應混合物並將其加到實施例1b的燒瓶中。再持

續反應1小時然後將約10 g之聚二甲基矽氧烷(PDMS M_n 500 g/莫耳)連同0.2 g之二月桂酸二丁錫(DBTDL)一起加到RB燒瓶中。再持續反應2小時然後於過量甲醇中沉澱出來。接著過濾所產生的產物並在40℃下於真空烘箱中乾燥24小時以從該產物移除微量的甲醇。然後將因此獲得的嵌段共聚物產物稱重而得到產率為89%並用於進一步的特性分析。該嵌段共聚物的形成係藉由NMR由對應於[Si-CH_3]的在δ 0.3-0.0之峰的出現而確認。嵌段共聚物的分子量分析係以聚苯乙烯標準物利用GPC於氯仿溶劑中進行，並且列於表1中。如表1所示，該嵌段共聚物具有240,000之重量平均分子量(M_w)，105,000之數目平均分子量(M_n)及2.3之多分散性。

[0055]

表1：丙烯酸酯及嵌段共聚物之GPC數據

實施例	M_w (g/莫耳)	M_n (g/莫耳)	多分散性
1b	209,000	73,000	2.8
1c	240,000	105,000	2.3

[0055] 以10℃/min之加熱速率利用DSC (Perkin Elmer DSC 6000)記錄該聚合物的Tg。該嵌段共聚物展示二個Tg (對應於PDMS之第一個Tg出現在50℃至70℃附近，而對應於丙烯酸酯之第二個Tg出現在140℃和150℃之間。

[0056] 使用Perkin Elmer TGA 4000測量該嵌段共聚

物之TGA (熱重分析)來了解降解溫度。在氮氣氣氛下加熱該嵌段共聚物之樣本並以每分鐘20℃的速率持續加熱到高至700℃的溫度。該嵌段共聚物之TGA顯示在250℃的溫度降解開始，其指出這些嵌段聚合物在習知聚合物加工法中的適合性。

[0057]

實施例2

[0058]

a)矽烷聚合物的合成

[0059] 取約13 g之羥乙基甲基丙烯酸酯於RB燒瓶中且於其中加入20.5 g之3-異氰酸基丙基三甲氧矽烷。以氮氣沖洗該RB燒瓶並且在整個反應期間持續氮氣鼓泡。將0.04 g之二月桂酸二丁錫(DBTDL)加到反應混合物中並將溫度提升到65℃。持續反應約1小時。利用紅外線(IR)光譜法藉由在2270 cm^{-1}之異氰酸酯峰的消失表示反應的結束。

[0060] 在氮氣下取10 g之反應產物於RB燒瓶中並於其中加入0.03 g之AIBN。將溫度提升到63℃並且於氮氣氣氛下以恆溫加熱持續反應約2小時。冷卻反應混合物並保持在氮氣氣氛下直到進一步使用。

[0061]

b)丙烯酸酯聚合物的合成：

[0062] 取約30 g之MMA於具有250 mL之THF的RB燒瓶中。於該燒瓶中加入約0.4 g之AIBN。將溫度提升到63

℃並持續加熱1 hr。透過在反應混合物中固體的形成觀察到聚合反應的開始。

[0063]

c)嵌段共聚物的合成

[0064] 在惰性條件下將來自實施例2a之產物加到實施例2b的RB燒瓶中並再持續反應一小時。將約7.5 g之PDMS (M_n 500 g/莫耳)連同0.18g之DBTDL一起加到反應混合物中並再持續反應二小時。於反應結束時，於過量甲醇中沉澱該嵌段共聚物產物並予乾燥。該產物可以NMR、DSC及TGA進行特性分析。

[0065]

實施例3

[0066]

a)矽烷聚合物的合成

[0067] 取約10克之甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷於RB燒瓶中並將溫度提升到63℃。將約0.04 g之AIBN慢慢加入到該RB燒瓶中。由反應混合物之黏度增加表示反應的開始。再持續加熱及攪拌2小時。冷卻該反應混合物。

[0068]

b)丙烯酸酯聚合物的合成

[0069] 取丙烯酸7.2 g於附接於Dean stark裝置之含100 ml甲苯的RB燒瓶中。將1-辛醇(13 g)連同0.2 g之對甲苯磺酸(PTSA)一起加入其中。使反應混合物回流。藉由IR

光譜法透過在3200-3400 cm^{-1}間之1-辛醇的羥基峰的消失表示反應的結束。於4小時後羥基峰消失後停止反應。將反應產物溶於二氯甲烷並用水洗滌。將其於無水硫酸鈉上乾燥並使用旋蒸儀(rotavapor)濃縮。於氮氣氣氛下取約20.2 g之反應產物於RB燒瓶中並在0.2g之AIBN觸媒存在下加熱二小時。將小部分產物加到甲醇中，其沉澱出來確認了聚合物的形成。冷卻該產物並保持在氮氣氣氛下。

[0070]

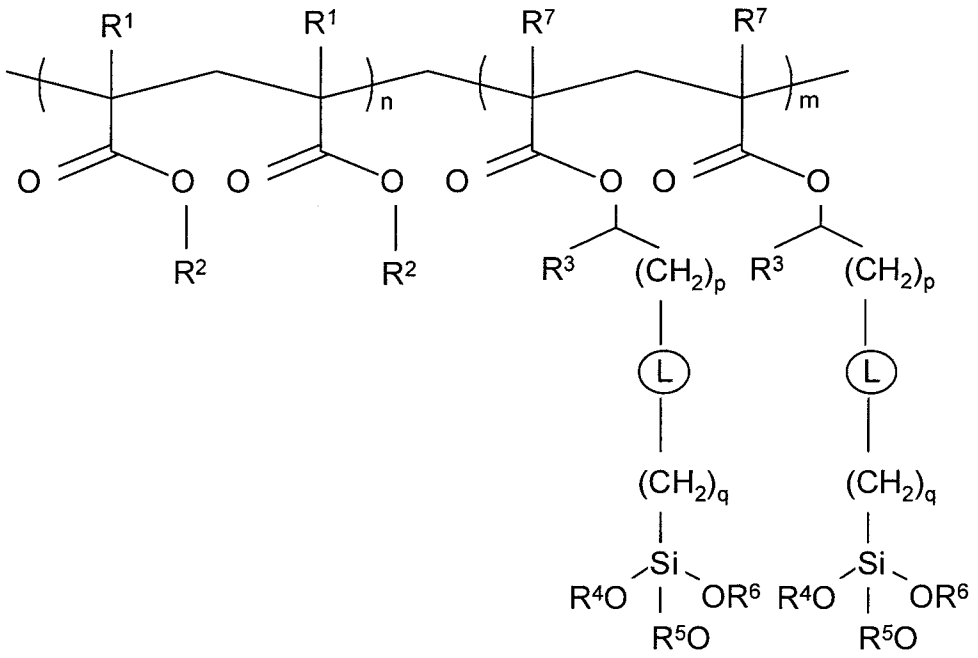
c)嵌段共聚物的合成

[0071] 在氮氣氣氛下，於實施例3b的產物中加入2.7 g之實施例3a的產物。持續反應1小時。將約2.7 g之PDMS (M_n 500 g/莫耳)連同0.05 g之DBTDL一起加到反應混合物中，持續加熱2小時。冷卻該反應混合物並於過量甲醇中沉澱、過濾、乾燥並用於進一步的特性分析。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種通用結構(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，



(I)

其中

m及n	彼此獨立地為範圍從2至4000之整數；
p	為範圍從0至5之整數；
q	為範圍從1至5之整數；
R^1	表示氫、具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基；
R^2	表示氫、具有1至18個碳原子之直鏈或支鏈烷基；
R^3	表示氫、羥基、具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基、或C_6-C_{14}-芳基；
L	為單鍵或二價基團-NH-、-C(O)NH-、

-NHC(O)NH-、-OC(O)NH-或-CH_2-；

R^4、R^5及R^6 彼此獨立地表示氫、具有1至8個碳原子之直鏈或支鏈烷基或聚二甲基矽氧烷殘基；及

R^7 表示氫或甲基，

其中R^4、R^5及R^6中之至少一者表示聚二甲基矽氧烷基團，及

其中該聚二甲基矽氧烷(PDMS)與該通用結構(I)之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物總重的重量比係在1：2.8至1：24023的範圍。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，其中m為範圍從100至1000之整數。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，其中n為範圍從100至1000之整數。

【第4項】

如申請專利範圍第1-3項中任一項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，其中p為範圍從0至3之整數。

【第5項】

如申請專利範圍第1-3項中任一項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，其中q為範圍從1至3之整數。

【第6項】

如申請專利範圍第1-3項中任一項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，其中該聚丙烯酸酯嵌段(A)與該聚矽烷嵌

段(B)之重量比係在約1：1.8 x 10^7至6204：1的範圍。

【第7項】

如申請專利範圍第1-3項中任一項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，其中該聚二甲基矽氧烷基團之數目平均分子量係在約500 g/莫耳至約300,000 g/莫耳的範圍。

【第8項】

如申請專利範圍第1-3項中任一項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，其中R^1表示氫、甲基或乙基。

【第9項】

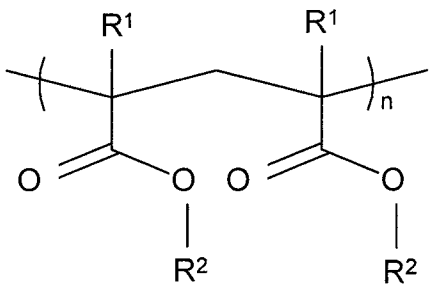
如申請專利範圍第1-3項中任一項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，其中R^2表示氫、甲基或乙基。

【第10項】

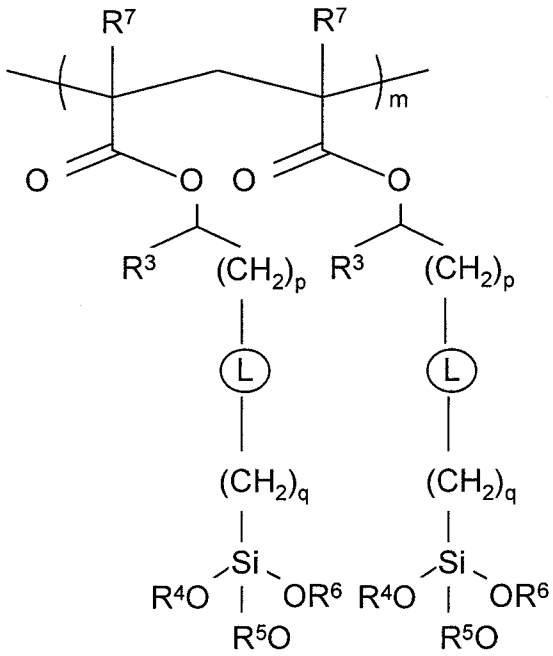
如申請專利範圍第1-3項中任一項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物，其中R^3表示氫。

【第11項】

一種製備如申請專利範圍第1項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物的方法，其包含將式“嵌段(A)”之丙烯酸酯聚合物與式“嵌段(B)”之矽烷聚合物在至多120°C之反應溫度下聚合的步驟，



嵌段(A)



嵌段 (B)

其中，m、n、p、q、L、R^1至R^7係如申請專利範圍第1項所定義。

【第12項】

如申請專利範圍第11項的方法，其進一步包含將至少一個PDMS基團接枝到嵌段(B)上。

【第13項】

一種如申請專利範圍第1項之聚丙烯酸酯-聚矽烷嵌段共聚物的用途，其係用於提高聚合物之抗刮性。