I331620

（此處由本局於收文時黏貼條碼）

第 93108170 號專利申請案
中文說明書(含申請專利範圍)修正本 民國 99 年 6 月 24 日呈

752283

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：93108170

※申請日期：93 年 03 月 25 日　　※IPC 分類：C08G 77/04
C08L 83/04

壹、發明名稱：

(中) 聚矽氧樹脂組成物及其成形體
(英)

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) 新日鐵化學股份有限公司
(英) NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.
代表人：(中) 1.西恆美
(英)
地　址：(中) 日本國東京都品川區西五反田七丁目二一番一一號
(英)
國籍：(中英) 日本　　JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1.姓　名：(中) 齋藤憲
(英) SAITO, TAKASHI
地　址：(中) 日本國千葉縣木更津市築地一番地　新日鐵化学株式会社
電子材料研究所內
(英)

2.姓　名：(中) 磯崎正義
(英) ISOZAKI, MASAYOSHI
地　址：(中) 日本國千葉縣木更津市築地一番地　新日鐵化学株式会社
電子材料研究所內
(英)

3.姓　名：(中) 安藤秀樹
(英) ANDOH, HIDEKI
地　址：(中) 日本國千葉縣木更津市築地一番地　新日鐵化学株式会社
電子材料研究所內
(英)

752283

肆、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.日本　　；2003/03/27；2003-088739 ☑有主張優先權

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關聚矽氧樹脂組成物及其三元交聯體之聚矽氧樹脂成形體。

【先前技術】

無機玻璃因具有高度透明性與耐熱性及尺寸安定性，故自古以來被廣泛利用於產業領域，做爲空間隔離之同時，透過可見光後不影響視認性之構造物者。雖爲具此般良好特徵之無機玻璃，但確有比重卻高達2.5以上，且，衝擊性的易裂之兩大缺點存在。特別是近來所有產業領域均傾向輕量、輕薄化之小型化結果，上述缺點被使用者強烈要求改善之。

做爲因應產業界所期待之材料者，以透明之熱塑性、熱硬化性塑膠爲重心。其中，做爲透明之熱塑性塑膠者如:PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）、PC（聚碳酸酯）等例。又以PMMA亦稱爲有機玻璃者，其做爲具良好透明性，且，克服玻璃之2大缺點之材料被重視之。惟，此等透明塑膠相較於無機玻璃，其耐熱性及線熱膨脹率明顯不良，有用途上受限之問題點。

又，做爲透明之熱硬化性塑膠者如:環氧樹脂、硬化型（甲基）丙烯酸酯樹脂、聚矽氧樹脂等例，此等相較於上記熱塑性塑膠較具高度耐熱性者。其中，環氧樹脂之硬化收縮率小，成形性較佳，惟，成形物之耐衝擊性較低、

易脆之缺點存在。另外，硬化型（甲基）丙烯酸酯樹脂其耐熱性與成形性，成形性之物性等之均衡性雖佳，惟，因吸水率所造成之尺寸變化率及熱之線膨脹率均大的缺點存在。

熱硬化性塑膠中又以聚矽氧樹脂之耐熱性、耐氣候性、及耐水性較佳，因此，可解決上述各塑膠之問題點，爲取代無機玻璃之可能性最高之材料者。特別是梯型構造之聚有機矽倍半氧烷(polyorganosilsesquioxane)對於聚醯亞胺亦顯示良好耐熱性爲公知者。

做爲此聚有機矽倍半氧烷之一例者如:苯基三氯矽烷於有機溶劑中進行水解後，做成苯基三羥基矽烷，該水解產物於無水溶媒中利用鹼性轉位及縮合觸媒進行加熱後，脫水縮聚之後取得籠型辛苯基矽倍半氧烷，分離該籠型辛苯基矽倍半氧烷後，再度利用鹼性轉位及縮合觸媒後，加熱聚合爲低固有黏度苯基矽氧烷預聚物，或，更將此利用鹼性轉位及縮合觸媒，加熱聚合爲高固有黏度之苯基矽倍半氧烷聚合物之製造方法被揭示於特公昭40-15989號公報、特開昭50- 139900號公報、J. Polymer Sci. Part C. No. 1，pp.83-97 (1963) 。

惟，含此聚有機矽倍半氧烷之聚矽氧樹脂其矽氧烷鍵之柔軟性大，爲出現構造物必要之彈性率務必增加交聯密度。而，交聯密度變大則硬化收縮率亦明顯增加，造成成形物之脆性化而不理想。且，藉由硬化收縮而加大殘留應力，因此，極不易取得較厚之成形物者。基於此理由，交

聯密度大之聚矽氧樹脂目前僅限用於塗層之用，用於成形用途者亦僅止於低交聯密度之聚矽氧橡膠者。做爲與成形加工性佳之丙烯樹脂共聚化之方法，如:非梯形之聚矽氧樹脂者，被揭示於日本化學會誌、571-580 (1988) 中之使用側鏈具有烷氧基矽烷基之丙烯聚合物，將此與烷氧基矽烷共聚後，以丙烯聚合物做爲有機成份，以聚矽氧烷做爲無機成份形成混合物之技術。惟，聚矽氧樹脂原本就與丙烯酸酯樹脂之相溶性不足，因此，即使機械性強度等沒有問題卻仍損及光線透過率等光學特性。

又，特開平10-251407號公報中揭示使用未含矽醇基之聚矽氧樹脂之成形體具有良好耐熱性、光學特性。惟，使籠型聚有機矽倍半氧烷與具有反應性官能基之二矽氧烷化合物於鹼性轉位及縮合觸媒之存在下進行平衡化反應後所製造之聚矽氧樹脂其每1分子之反應性官能基數平均僅爲1.1個，可推斷於成形體中對於三元交聯構造之關連極小。亦即，增加附與耐熱性、耐氣候性及耐水性之特性的聚矽氧樹脂比例後，成形體中反應性官能基數之絕對數減少後，無法構成交聯密度之減少及足夠的三元交聯構造體，其結果呈降低耐熱性、機械特性之成形體者。

【發明內容】

本發明目的係爲提供一種維持保有透明性等光學特性、耐熱性、耐氣候性之聚矽氧樹脂特性者，同時具有良好之尺寸安定（低線性膨脹）性，低吸水性等其他各特性之

聚矽氧樹脂成形體的聚矽氧橡脂組成物。

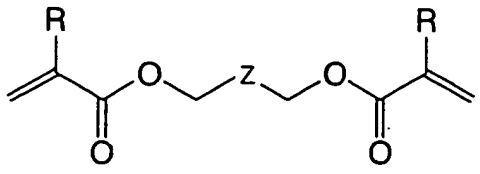
本發明者爲達成該課題進行精密研討後結果發現，增加聚矽氧樹脂組成物中具有籠型聚矽氧樹脂之反應性官能基數，與前述聚矽氧樹脂形成自由基共聚物之不飽和化合物以特定比率配合後，可取得適於做爲取代耐熱性、機械特性、尺寸安定性等均衡度良好之無機玻璃使用之透明聚矽氧樹脂成形體者，進而完成本發明。

亦即，本發明之特徵係如一般式 (1)

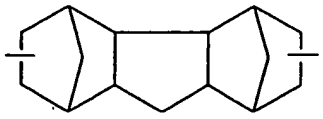
$$[RSiO_{3/2}]_n \qquad (1)$$

(惟，R爲具有 (甲基) 丙烯醯基之有機官能基，n爲8、10、或12者) 所示之以構造單位中具有籠型構造之聚有機矽倍半氧烷做爲主要成份之聚矽氧樹脂與分子中至少含有1個 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ (惟，R^3爲伸烷基、亞烷基、或-OCO-基、R^4爲氫或烷基) 所示之不飽和基、且可與前述聚矽氧樹脂自由基共聚合之不飽和化合物，以1:99~99:1之重量比例進行配合之聚矽氧樹脂組成物者。

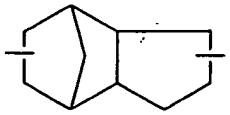
本發明理想形態之一係組成物中，與聚矽氧樹脂可自由基共聚合之不飽和化合物之10~100 重量%係爲下記一般式 (2) 所示之脂環式不飽和化合物者。一般式 (2) 中，Z爲下式 (2a) 或 (2b) 所示之基者。



(2)



(2a)



(2b)

又，聚矽氧樹脂組成物由該聚矽氧樹脂，非脂環式不飽和化合物及脂環式不飽和化合物所構成時，其聚矽氧樹脂:非脂環式不飽和化合物:脂環式不飽和化合物之重量比例以5~80:0~80:0~80之比例進行配合者宜。

其中所使用之聚矽氧樹脂爲使一般式 (3)

$$RSiX_3 \qquad (3)$$

(R爲具有 (甲基) 丙烯醯基之有機官能基、X爲水解性基) 所示之矽化合物於極性溶媒及鹽基性觸媒之存在下進行水解反應之同時部份進行縮合後，更使取得之水解產物於非極性溶媒及鹽基性觸媒之存在下再縮合製造者爲宜，該分子中矽原子數與 (甲基) 丙烯基數爲相等，且爲具有籠型構造之聚矽氧樹脂者。

又，本發明係使該聚矽氧樹脂組成物進行自由基共聚後取得之聚矽氧樹脂成形體者。

本發明更爲滿足下記 (a) ~ (c) 之要件，且滿足 (d) 及 (e) 之至少1個要件的聚矽氧樹脂成形體者。

(a) 玻璃轉位溫度爲400 ℃以上，

(b) 藉由下記計算式所算出動態黏彈性降低率△E'爲60%以下

$$\Delta E' = (E'_{30} - E'_{200}) / E'_{30} \qquad (I)$$

(惟，30 ℃下之動態黏彈性率爲E'_{30}及200 ℃下之動態黏彈性率爲E'_{200})。

(c) 400~800nm波長之可見光線透光率爲85%以上，

(d) 飽和吸水率 (依據JIS K7209) 爲1.0%以下，

(e) 線性膨脹係數爲50 ppm/K以下，較佳者爲40 ppm/K以下，

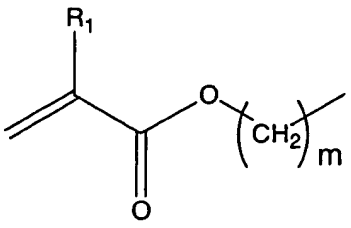
以下進行本發明之具體說明。

本發明聚矽氧樹脂組成物係以聚矽氧樹脂及與此可共聚合之不飽和化合物做爲主要成份者。本發明聚矽氧樹脂共聚物係此聚矽氧樹脂組成物經自由基共聚合後取得者。本發明成形體係使該聚矽氧樹脂組成物進行成形硬化，或此聚矽氧樹脂共聚物進行成形後取得者。本發明聚矽氧樹脂共聚物爲交聯聚合物者，此時，可採用與熱硬化性樹脂相同之成形硬化法。

本發明所使用之聚矽氧樹脂係以上記一般式 (1) 所示之於構造單位中具有籠型構造之聚有機矽倍半氧烷 (亦

稱籠型聚有機矽倍半氧烷）做爲主成份者。

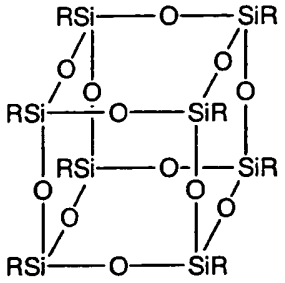
一般式（1）中，R爲具有（甲基）丙烯醯基之有機官能基者，n爲8、10或12者，惟，R以下記一般式（4）所示之有機官能基者宜。一般式（4）中，m爲1~3之整數、R_1爲氫原子或甲基者。



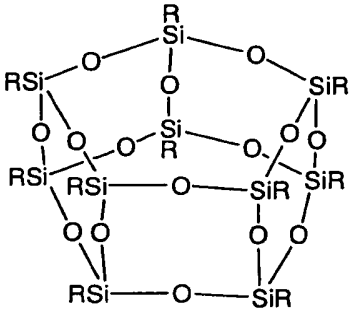
（4）

以往之聚矽氧樹脂不管梯型、非梯型，與具有丙烯樹脂類官能基之有機化合物相溶性低，由此等組成物無法取得透明之成形體。惟，本發明聚矽氧樹脂其與有機化合物相溶性高之反應性官能基突出於籠之外側，反之與有機化合物互溶性低之矽氧烷骨架部份裝入籠之內側後，形成類似膠團構造(micelle structure)，可以任意比率與丙烯單體、低聚物等不飽和化合物進行混合之。

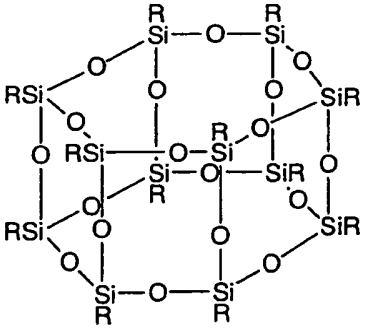
該一般式（1）所示之籠型聚有機矽倍半氧烷於分子之矽原子上具有反應性官能基。一般式（1）中之n爲8、10、12之籠型聚有機矽倍半氧烷之具體構造例如:下記構造式（5）、（6）及（7）所示之籠型構造體例者。又，下記式中之R代表與一般式（1）中之R爲相同者。



(5)



(6)



(7)

一般式（1）所示之籠型聚有機矽倍半氧烷可使該一般式（3）所示之矽化合物於極性溶媒及鹽基性觸媒存在下進行水解反應之同時，進行部份縮合後，更將取得之水解產物於非極性溶媒及鹽基性觸媒之存在下進行再縮合之後取得之。一般式（3）中，R爲具有（甲基）丙烯醯基之有機官能基者，X爲水解性基，而，R爲該一般式（4）所示之基者爲較佳。理想之R具體例如：3-甲基丙烯氧基丙基、甲基丙烯氧基甲基、3-丙烯氧基丙基例者。

一般式（3）中，水解性基X只要具有水解性基即可

，未特別限定，如:烷氧基、乙醯氧基等例，又以烷氧基爲較佳者。烷氧基例如:甲氧基、乙氧基、正-及異-丙氧基、正-、異-及第三-丁氧基等例。其中又以甲氧基之反應性較高爲較佳者。

一般式 (3) 所示之矽化合物中理想化合物例如:甲基丙烯氧基甲基三乙氧基矽烷、甲基丙烯氧基甲基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基三氯矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯氧基丙基三氯矽烷例者。其中又以3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷其原料較易取得爲較理想使用者。

做爲用於水解反應之鹽基性觸媒者如:氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化銫、等鹼金屬氫氧化物，或氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丁銨、氫氧化苄基三甲銨氫氧化物、氫氧化苄基三乙銨、等氫氧化銨鹽例。其中又以氫氧化四甲銨之觸媒活性高爲較佳使用者。鹽基性觸媒一般做成水溶液使用之。

有關水解反應條件其反應溫度以0~60 ℃者宜，20~40 ℃爲更佳。當反應溫度低於0 ℃時，則反應速度變慢。水解性基呈未反應狀態殘存之，結果極度耗費反應時間。反之，高於60 ℃時，反應速度太快，促成複雜之縮合反應，結果促進水解產物之高分子量化。又，反應時間以2小時以上爲宜。當反應時間不足2小時則，無法有效進行水解反應，水解性基呈未反應狀態殘存之狀態者。

水解反應務必有水之存在，此可由鹽基性觸媒之水溶液供給之，亦可以另種水進行添加之。水量以足夠使水解性基進行水解之量以上者宜，較理想者以理論量之1.0~1.5倍量者。又，水解時務必使用有機極性溶媒者，做爲有機溶媒者可使用甲醇、乙醇、2-丙醇等醇類、或其他有機極性溶媒者。較佳者爲與水具溶解性之碳數1~6低級醇類者、2-丙醇之使用爲更佳者。若使用非極性溶媒則反應系不均未能充份進行水解反應，殘存未反應之烷氧基而不理想。

水解反應結束後進行水或含水反應溶媒之分離。水或含水反應溶媒之分離可採用減壓蒸發等方法者。爲去除水份，其他不純物，添加非極性溶媒後使水解反應生成物進行溶解，以食鹽水 等洗淨此溶液後，可採用以無水硫酸鎂等乾燥劑進行乾燥等方法。以蒸發等方法進行分離非極性溶媒後可回收水解反應產物，惟，非極性溶媒可做爲以下反應所使用之非極性溶媒使用，則此將無需分離之。

本發明水解反應時，水解之同時產生水解物之縮合反應。水解物件隨縮合反應之水解產物一般數平均分子量爲1400~5000之無色、黏性液體者。水解產物依其反應條件而異，一般，數平均分子量爲1400~3000之低聚物者，一般式 (3) 所示之大部份水解性基X，較佳者幾乎全部被OH基取代之，更且，其大部份OH基，較佳者爲95%以上被縮合之。水解產物之構造爲複數種之籠型、梯子型、無規型之矽倍半氧烷者，即使針對取得籠型構造之化合物呈

完全籠型構造之比例仍少，大部份呈部份開籠之不完全籠型之構造者。因此，此水解取得之水解產物更於鹽基性觸媒存在下，有機溶媒中藉由加熱後，縮合（稱再縮合）矽氧烷之後，選擇性製造籠型構造之矽倍半氧烷。

分離水或含水反應溶媒後，於非極性溶媒及鹽基性觸媒之存在下進行再縮合反應。此再縮合反應之反應條件其反應溫度以100~200 ℃者宜、110~140 ℃爲更佳者。當反應溫度太低時，則爲進再縮合反應無法取得充份之驅動力而未能進行反應。反應溫度太高則可能使（甲基）丙烯醯基引起自身聚合反應，而抑制反應溫度，或務必添加聚合停止劑。反應時間爲2~12小時者宜。非極性溶媒之使用量以足夠溶解水解反應產物之量者宜、鹽基性觸媒之使用量爲水解反應產物之0.1~10 wt%者。

做爲非極性溶媒者，只要不具與水溶解性者，或幾乎不溶者即可，一般以烴系溶媒者宜。做爲該烴系溶媒者如:甲苯、苯、二甲苯等沸點極低之非極性溶媒者。其中又以甲苯之使用爲佳。做爲鹽基性觸媒者，可使用水解反應所使用之鹽基性觸媒，如:氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化銫等鹼金屬氫氧化物、或氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丁銨、氫氧化苄基三甲銨氫氧化物、氫氧化苄基三乙銨氫氧化物等氫氧化銨鹽例，又以四烷基銨等於非極性溶媒中爲可溶性之觸媒者爲較佳者。

又，用於再縮合之水解產物以使用水性、脫水濃縮者爲較佳者，而，亦可使用未水洗、脫水者。此之反應時，

亦可有水的存在，未必一定積極添加之，限於取自鹽基性溶媒之水份者宜。另外，未充份進行水解產物之水解時，進行殘留水解性基之水解時務必爲必要理論量以上之水份者，通常爲充份進行水解者。再縮合反應後，水性後去除觸媒，濃縮之後，取得矽倍半氧烷混合物。

如此取得之矽倍半氧烷依其反應條件、水解產物之狀態而異，一般構成成份其複數種籠型矽倍半氧烷爲總體之70%以上者，複數種之籠型矽倍半氧烷構成成份其一般式(5)所示之T8爲20~40%，一般式(6)所示之T10爲40~50%者，其他成份爲一般式(7)所示之T12者。T8係使矽氧烷混合物於20℃以下放置後，可呈針狀結晶被析出分離之。

本發明聚矽氧樹脂組成物中，與聚矽氧樹脂同時使用之不飽和化合物係於分子中至少含有1個$-R^3-CR^4=CH_2$或$-CR^4=CH_2$所示之不飽和基之該聚矽氧樹脂與可自由基共聚之不飽和化合物者。其中，R^3代表伸烷基、亞烷基或-OCO-基者，做爲伸烷基及烷烯基者以碳數1~6之低級伸烷基及烷烯基者宜。R^4代表氫或烷基、如:氫或甲基者宜。理想之不飽和基如:至少1種選自丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯基及乙烯基所成群者。

本發明聚矽氧樹脂組成物係以A)聚矽氧樹脂及B)可與具不飽和基之聚矽氧樹脂共聚之不飽和化合物做爲主成份者。其混合比例爲1:99~99:1者，而，聚矽氧樹脂含量爲A、不飽和化合物含量爲B時，以$10/90 \leq A/B \leq 80/20$

者宜，更佳者爲20/80≦A/B≦60/40者。當聚矽氧樹脂比例不足10%則將降低硬化後成形體之耐熱性、透明性、吸水性等物性值而不理想。反之，聚矽氧樹脂比例超出80%則組成物黏度增大，造成成形體不易製造，亦爲不理想者。

本發明聚矽氧樹脂組成物中，與聚矽氧樹脂共同使用之不飽和化合物至少含10~100 wt%脂環式不飽和化合物於不飽和化合物中，因此，可做成低吸水性之成形體者。不飽和化合物中含脂環式不飽和化合物與非脂環式不飽和化合物兩成份時，其聚矽氧樹脂:非脂環式不飽和化合物:脂環式不飽和化合物之重量比例以5~80:0~80:0~80之比例進行配合者宜，惟，欲使低吸水率化與低線性膨脹性兩者均成立時，不飽和化合物中理想之含脂環式不飽和化合物比例爲20~50 wt%者。做爲脂環式不飽和化合物者，以該一般式 (2) 所示者宜。另外，做爲脂環式不飽和化合物以外之其他不飽和化合物的非脂環式不飽和化合物者以鏈式不飽和化合物、芳香族不飽和化合物者宜。聚矽氧樹脂比例多時取得之共聚物其做爲聚矽氧樹脂之物性爲較佳者。不飽和化合物比例多時，取得之共聚物其做爲由不飽和化合物樹脂之物性雖理想，卻有幾許該改良之缺點。又，脂環式不飽和化合物之比例多時，取得之共聚物具良好之低吸濕性，而，非脂環式多官能不飽和化合物比例多取得之共聚物爲具良好低線性膨脹者。

一般式 (2) 所示之脂環式不飽和化合物中，Z爲式

(2a) 所示基時之具體化合物例者，如R爲氫之二環戊烯二丙烯酸酯 (dicyclopentanyl diacrylate) (或，三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷二丙烯酸酯)、Z爲式 (2b) 所示基時之具體化合物者，如R爲氫之五環 [6.5.1.$1^{3,6}$.$O^{2,7}$.$O^{9,13}$]十五烷二丙烯酸酯者。

不飽和化合物分爲構造單位重覆數爲2~20 聚合物之反應性低聚物與低分子量、低黏度之反應性單體者。又，大致分爲具有1個不飽和基之單官能不飽和化合物與具有2個以上多官能不飽和化合物者。爲取得良好之三元交聯體時，以含極少量之多官能不飽和化合物 (1%以下) 者宜，惟，爲期待共聚物之耐熱性、強度等時，以每 (分子平均1.1個以上者宜，較佳者爲1.5以上，更佳者爲1.6~5個。因此，混合使用單官能不飽和化合物與具2~5個不飽和基之多官能不飽和化合物後，調整平均官能基數者宜。

做爲反應性低聚物者如:環氧丙烯酸酯、環氧化油丙烯酸酯、胺基甲酸乙酯丙烯酸酯、不飽和聚酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、乙烯丙烯酸酯、聚烯/硫醇、聚矽氧丙烯酸酯、聚丁二烯、聚苯乙烯甲基丙烯酸乙酯等例。此等有單官能不飽和化合物與多官能不飽和化合物者。

做爲反應性之單官能單體者如:苯乙烯、醋酸乙烯酯、N-乙烯吡咯烷酮、丁基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯、n-己基丙烯酸酯、環己基丙烯酸酯、n-癸基丙烯酸酯、異冰片丙烯酸酯、二環戊烯丙烯酸乙酯、苯氧基丙烯酸乙酯、三氟乙基甲基丙烯酸酯等例。

反應性之多官能單體例如:一般式 (2) 以外不飽和化合物之三丙二醇二丙烯酸酯、1，6-己二醇二丙烯酸酯、雙酚A二環氧丙醚二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、羥基三甲基乙酸新戊二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等例。

做爲本發明所使用之不飽和化合物者，除以上所示例之外，可使用各種反應性低聚物，單體。又，此等反應性低聚物，單體可分別單獨使用，亦可使用混合2種以上者。惟，使用A) 聚矽氧樹脂、B) 不飽和化合物與C) 此等以外之不飽和化合物、單體或低聚物時，以C/ (B+C) 所計算之重量%爲50 重量%以下者宜，較佳者爲20 重量%以下。

本發明聚矽氧樹脂組成物可將此藉由自由基共聚後，取得聚矽氧樹脂共聚物者。爲改良聚矽氧樹脂共聚物之物性或爲促進自由基共聚等目的下，可配合各種添加劑於本發明聚矽氧樹脂組成物中。做爲促進反應之添加劑例者如:熱聚合啓發劑、熱聚合促進劑、光聚合啓發劑、光啓發助劑、銳感劑等例。配合光聚合啓發劑或熱聚合啓發劑時，其添加量針對100 重量份總聚矽氧樹脂與不飽和化合物量時，爲0.1~5 重量份者宜、0.1~3 重量份爲更佳者。當此添加量不足0.1 重量份時，則硬化將不足，取得成形體之強度，剛硬性變低，反之，超出5 重量份則恐造成成形體之著色等問題。

以聚矽氧樹脂組成物做爲光硬化性組成物時所使用之光聚合啓發劑例者適於使用苯乙酮系、苯偶因系、二苯甲酮系、噻噸酮系、醯基膦氧化物系等化合物者。具體例如:三氯苯乙酮、二乙氧基苯乙酮。1-苯基-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯酮、2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-嗎啉丙烷-1-酮、苯偶因甲醚、苄基二甲基縮酮、二苯甲酮、噻噸酮、2，4，6-三甲基苯甲醯基二苯膦氧化物、甲基苯基二羥醋酸鹽。樟腦醌、苄基、蒽醌、米蚩酮(michler's ketone)等例。又，亦可併用發揮與光聚合啓發劑組合效果之光啓發助劑、銳感劑者。

本發明聚矽氧樹脂組成物中，在不超出本發明目的範圍下，可添加各種添加劑。做爲各種添加劑例者如:有機/無機填充劑、可塑劑、難燃劑、熱安定劑、抗氧化劑、光安定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、防止靜電劑、脫模劑、發泡劑、核劑、著色劑、交聯劑、分散助劑、樹脂成份等例。

本發明聚矽氧樹脂組成物可藉由自由基共聚後取得聚矽氧樹脂共聚物，而，以聚矽氧樹脂組成物做成所定形狀後，藉由自由基共聚之後，可取得聚矽氧樹脂共聚物之成形體者。所取得聚矽氧樹脂共聚物爲熱塑性時，可採用各種成形法，惟，每一分子之反應性取代基或不飽和基之數爲超過1.0時，則呈具三元交聯構造體之共聚物者，因此，通常採用成形硬化者，其中該自由基共聚亦稱硬化。自由基共聚中，適於加熱或電子線、紫外線等之能量線照射

者。

本發明聚矽氧樹脂共聚物可使含自由基聚合啓發劑之聚矽氧樹脂組成物藉由加熱或光照射後進行硬化後製造之。藉由加熱製造共聚物（成形體）時，其成形溫度藉由熱聚合啓發劑與促進劑之選取後，可由室溫至200 ℃前後之廣範圍下進行選取之。此時，模具內、鋼帶上進行聚合硬化後取得所期待形狀之聚矽氧樹脂成形體。

又，藉由光照射製造共聚物（成形體）時，進行照射波長10~400nm之紫外線、波長400~700 nm之可見光線後，可取得成形體。所使用光之波長並未特別限定，而，特別適用波長200~400nm之接近紫外線者。做爲紫外線產生源所使用之燈者如：低壓水銀燈（輸出功率：0.4~4W/cm），高壓水銀燈（40~160W/cm）、超高壓水銀燈（173~435W/cm）、金屬鹵素燈（80~160W/cm）、波動氙燈（80~120W/cm）、無電極放電燈（80~120W/cm）等例。此等紫外線燈各有其分光分佈特徵，因此，依其所使用之光啓發劑種類進行選定之。

藉由光照射取得聚矽氧樹脂共聚物（成形體）之方法者如，具有任意凹模形狀，注入以石英玻璃等透明基材所構成之模具內，以該紫外線燈照射紫外線後進行聚合硬化，由模具脫模後，製造所期待形狀之成形體的方法，未使用模具時，於移動之鋼帶上利用塗膠刀、滾輥狀塗層，塗佈本發明聚矽氧樹脂組成物後，以該紫外線燈進聚合硬化後，製造薄片狀成形體之方法等例者。

如此取得之本發明聚矽氧樹脂共聚物（成形體）其於動態熱機械分析裝置（DMA）所測定之玻璃轉移溫度至400℃以下未顯示玻璃轉移溫度，且，動態熱彈性率極少降低、400~800 nm波長之可見光線透光率爲85%以上、飽和吸水率（依據JIS K 7209）爲1.0%以下，或線膨脹係數爲50ppm/K以下者。

亦即，所取得聚矽氧樹脂成形體藉由聚矽氧樹脂組成物之配合組成後，具2個特徵之成形體。其一爲滿足該(a)~(d)條件之聚矽氧樹脂成形體者。另一爲滿足該(a)~(c)及(e)條件之聚矽氧樹脂成形體者。

其中，條件(a)係其玻璃轉位溫度爲400℃以上者，條件(b)係計算式(I)所算出之動黏彈性降低率△E'爲60%以下者，條件(C)係400~800 nm波長之可見光線透光率爲85%以上者，較理想之條件(b)動黏彈性降低率△E'爲50%以下、條件(C)之可見光線透光率爲90%以上者。

另外，條件(d)係其飽和吸水率 依據(JIS K 7209)爲1.0 %以下者，條件(e)係其線膨脹係數爲50ppm/K以下，較佳者爲40ppm/K以下者，惟，此條件(d)及(e)只要任意一方滿足即可。

【實施方式】

[發明實施之最佳形態]

以下代表本發明實施例。又，下記實施例所使用之聚

矽氧樹脂係以下記合成例所示之方法所取得者。

[合成例1]

於備有攪拌器、滴入漏斗、溫度計之反應容器中，置入40ml之做爲溶媒之2-丙醇（IPA）與做爲鹽基性觸媒之5%氫氧化四甲銨水溶液（TMAH水溶液）。於滴入漏斗置入15ml IPA與12.69g之3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane)（MTMS:東麗道康寧・聚矽氧股份公司製SZ-6300），攪拌反應器之同時，室溫下，以30分鐘之時間滴入MTMS之IPA溶液。MTMS滴畢後，未加熱下攪拌2小時。2小時攪拌後減壓下去除溶媒，以50ml甲苯進行溶解。以飽和食鹽水使反應溶液呈中性爲止進行水洗後，以無水硫酸鎂進行脫水。濾別無水硫酸鎂後，濃縮後取得8.6g之水解產物（矽倍半氧烷）。此矽倍半氧烷爲可溶於各種有機溶劑之無色黏性液體者。

再於備有攪拌機、通風管、冷卻管之反應容器中置入20.65g上記取得之矽倍半氧烷與82ml甲苯及3.0g之10%TMAH水溶液，慢慢加熱後餾去水份。更加熱至130℃，使甲苯以迴流溫度進行再縮合反應。此時之反應溶液溫度爲108 ℃。甲苯迴流後攪拌2小時後，結束反應。以飽和食鹽水使反應溶液至中性爲止進行水洗後，以無水硫酸鎂進行脫水。濾別無水硫酸鎂後，濃縮後，取得18.77g之目的物之籠型矽倍半氧烷（混合物）。取得籠型矽倍矽

氧烷爲可溶於各種有機溶劑之無色黏性液體者。

進行再縮合反應後反應物之液體色譜法分離後之質量分析後，確定於該構造式 (5) 、 (6) 、 (7) 之分子構造中附有銨離子之分子離子，構成比率其T8:T10:T12:其他爲約2:4:1:3者，可確定爲以籠型構造爲主成份之聚矽氧樹脂者。又，T8、T10 及 T12 分別對應式 (5) 、 (6) 及 (7) 者。

[實施例1]

混合25 重量份之於所有矽原子上具有合成例1取得之甲基丙烯氧基之籠型聚矽氧樹脂、75 重量份之二環戊烯二丙烯酸酯、2.5 重量份做爲光聚合啓發劑之1-羥基環己基苯酮後，取得透明之聚矽氧樹脂組成物。

再利用滾輥塗層，進行厚度呈0.4mm之澆鑄 (流延)，使用30W/cm之高壓水銀燈，以2000mJ/cm^{2}之累積曝光進行硬化後，取得所定厚度之薄片狀聚矽氧樹脂成形體。

[實施例2~7及比較例1~3]

除將配合組成做成表1所示比例之外，與實施例1同法取得樹脂成形體。所取得成形體之物性值示於表2。

表中略號如下。

A:合成例1取得之化合物

B:藉由JP10-251407-A所載方法取得未含矽醇基之聚矽氧樹脂。

C:三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

D:二環戊烯二丙烯酸酯(dicyclopentanyl diacrylate)(共榮公司化學(股份)製 lite acrylate DCP-A:一般式(2)中，Z爲(a2)者，R爲H)

E:二季戊四醇六丙烯酸酯

F:1-羥基環己基苯酮(聚合啓發劑)

(表1)

	A	B	C	D	E	F
實施例1	25	-	-	75	-	2.5
2	50	-	-	50	-	2.5
3	50	-	50	-	-	2.5
4	20	-	50	30	-	2.5
5	50	-	-	-	50	2.5
6	25	-	-	10	65	2.5
7	25	-	-	-	75	2.5
比較例1	-	20	80	-	-	2.5
2	-	20	50	30	-	2.5
3	-	20	40	40	-	2.5

(表 2)

	彎曲彈性率 (Mpa)	吸水率 (%)	Tg (℃)	△E' (%)	全光線透過率 (%)	線膨脹係數 (ppm/K)
實施例 1	3150	0.5	>400	57.0	91.2	75
2	3090	0.8	>400	43.8	91.5	71
3	3380	1.8	>400	28.4	91.8	48
4	3430	0.9	>400	37.0	91.2	71
5	3120	2.4	>400	29.1	90.2	47
6	3580	2.8	>400	26.4	89.5	37
7	3220	2.9	>400	27.0	90.0	42
比較例 1	2730	1.2	385	57.0	92.0	78
2	2620	1.0	380	66.6	92.0	87
3	2750	0.9	372	76.8	91.9	98

1) 彎曲彈性率 (參考規格 JIS K 7171) :試驗速度 0.3mm/min、支點間距離 12mm、支點半徑 0.5mm、壓頭半徑 1.5mm

2) 吸水率 (參考規格 JIS K 7209) :試料預備乾燥條件 50℃、24hr

3) 玻璃轉移溫度 (Tg) :動態熱機械分析法、昇溫速度 5℃/min、夾頭間距離 10mm

4) △E' :由 30℃下動黏彈率 (E'_{30}) 與 200℃下動黏彈性率 (E'_{200}) 、以計算式 (I) 算出之值

5) 全光線透過率 (參考規格JIS K 7361-1) :試料厚度0.4mm

6) 線膨脹係數:熱機械的分析法、昇溫速度昇溫速度5 ℃/min、壓縮荷重0.1N

[產業上可利用性]

本發明可取得具高耐熱、高透明性、高尺寸安定性之成形體者，可用於如:透鏡、光碟、光纖、及平面儀表顯示器基板等光學用途、各種輸送機械、住宅等之窗材等之各種用途。成形體爲輕量、高衝擊強度之透明部材者、亦做爲取代玻璃材料極廣泛被利用之，產業上亦極具高度利用價值者。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：聚矽氧樹脂組成物及其成形體

本發明係提供一種可賦予透鏡、光碟、光纖、平板顯示器基板等之光學用途、汽車窗材等適合之高耐熱、高透明性、高尺寸安定性之聚矽氧樹脂組成物。該聚矽氧樹脂組成物係由$[RSiO_{3/2}]_n$ (惟，R 爲具有(甲基)丙烯醯基之有機官能基，n 爲 8、10 或 12)所代表，其係以構造單位中具有籠型構造之聚有機矽倍半氧烷(polyorganosilsesquioxane)做爲主成份之聚矽氧樹脂，與分子中至少含有 1 個以 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ (惟，R^3 代表伸烷基、亞烷基、或-OCO-基，R^4 代表氫或烷基)所示之不飽和基，且可與前述聚矽氧樹脂形成自由基共聚合之不飽和化合物，以 1:99~99:1 之重量比例進行配合所得者。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

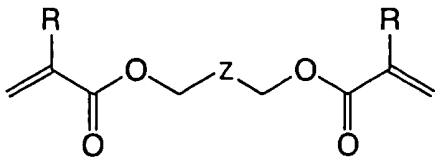
拾、申請專利範圍

1.一種聚矽氧樹脂組成物，其特徵係一般式 (1)

$$[RSiO_{3/2}]_n \quad (1)$$

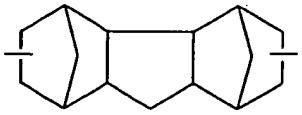
(惟，R爲具有 (甲基) 丙烯醯基之有機官能基者，n爲8、10或12) 所示，以構造單位中具有籠型構造之聚有機矽倍半氧烷(polyorganosilsesquioxane)做爲主要成份之聚矽氧樹脂與分子中至少含有1個 $-R^3-CR^4=CH_2$ 或 $-CR^4=CH_2$ (惟，R^3爲伸烷基、亞烷基或-OCO-基、R^4爲氫或烷基) 所示之不飽和基者、且可與前述聚矽氧樹脂自由基共聚合之不飽和化合物，以10:90~80:20之重量比例下進行配合之。

2.如申請專利範圍第1項之聚矽氧樹脂組成物，其中與該聚矽氧樹脂可自由基共聚合之不飽和化合物之10~100重量%爲下記一般式 (2) 所示之脂環式不飽和化合物者，

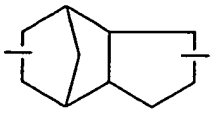


(2)

(式中，Z爲 (2a) 或 (2b) 所示任意之基、R爲氫或甲基者)



(2a)



(2b)

。

3.如申請專利範圍第2項之聚矽氧樹脂組成物，其中不飽和化合物係含有脂環式不飽和化合物與非脂環式不飽和化合物之兩成分，而脂環式不飽和化合物含有比例爲20~50 wt%。

4.如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之聚矽氧樹脂組成物，其中該聚矽氧樹脂爲一般式 (3)

$$RSiX_3 \qquad (3)$$

(惟，R爲具有 (甲基) 丙烯醯基之有機官能基者、X爲水解性基) 所示之矽化合物於極性溶媒及鹽基性觸媒存在下進行水解反應之同時進行部份縮合後，取得水解產物更進一步於非極性溶媒及鹽基性觸媒存在下進行再縮合後取得者，分子中矽原子數與 (甲基) 丙烯醯基數爲相等，且爲具有籠型構造者。

5.一種聚矽氧樹脂成形體，其特徵係使如申請專利範圍第1項至第4項中任一項之聚矽氧樹脂組成物進行自由基共聚合後取得者。

6.如申請專利範圍第5項之聚矽氧樹脂成形體，其爲滿足下記 (a) ~ (c) 條件與至少滿足 (d) 及 (e)其中之1個條件者，

(a) 玻璃轉移溫度爲400 ℃以上，

(b) 下記計算式 (I) 所算出動黏彈性降低率△E'爲60%以下

$$\Delta E' = (E'_{30} - E'_{200}) / E'_{30} \qquad (I)$$

(惟，30 ℃下之動黏彈性率爲E'_{30} 及200 ℃下之動黏彈性率爲E'_{200})，

(c) 400~800nm波長可見光線之透光率爲85%以上，

(d) 飽和吸水率 (依據JIS K 7209) 爲1.0%以下，

(e) 線膨脹係數爲50 ppm/K以下。

7.如申請專利範圍第6項之聚矽氧樹脂成形體，其中該要件 (e) 之線膨脹係數爲40ppm/K以下者。

8.一種聚矽氧樹脂成形體之製造方法，其特徵係將如申請專利範圍第1項至第4項之聚矽氧樹脂組成物進行加熱或照射能量線後進行自由基共聚合者。

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無