



(21)申請案號：101121059

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08G77/58 (2006.01)

C08L83/14 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：黃淑禎 HUANG, SHU CHEN (TW)；陳文彬 CHEN, WEN BIN (TW)；李巡天 LI, HSUN TIEN (TW)；許嘉紋 HSU, CHIA WEN (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

CN 101517009A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：2 共 36 頁

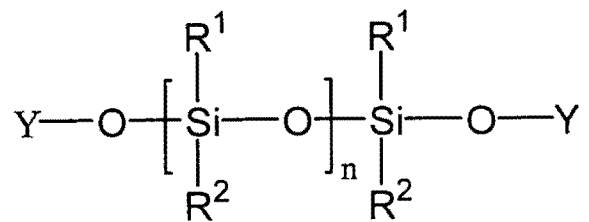
(54)名稱

有機-無機金屬氧化物混成樹脂、其形成方法、及其形成的樹脂組成物

ORGANIC-INORGANIC HYBRID RESIN, METHOD FOR FORMING THE SAME, AND RESIN COMPOSITION FORMED THEREFROM

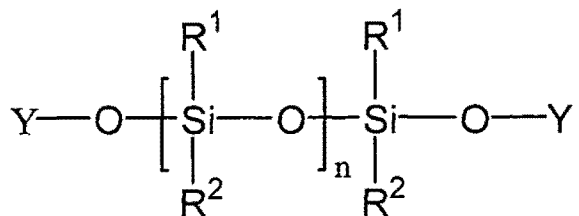
(57)摘要

本發明一實施例提供一種有機-無機金屬氧化物混成樹脂，具有下列化學式：



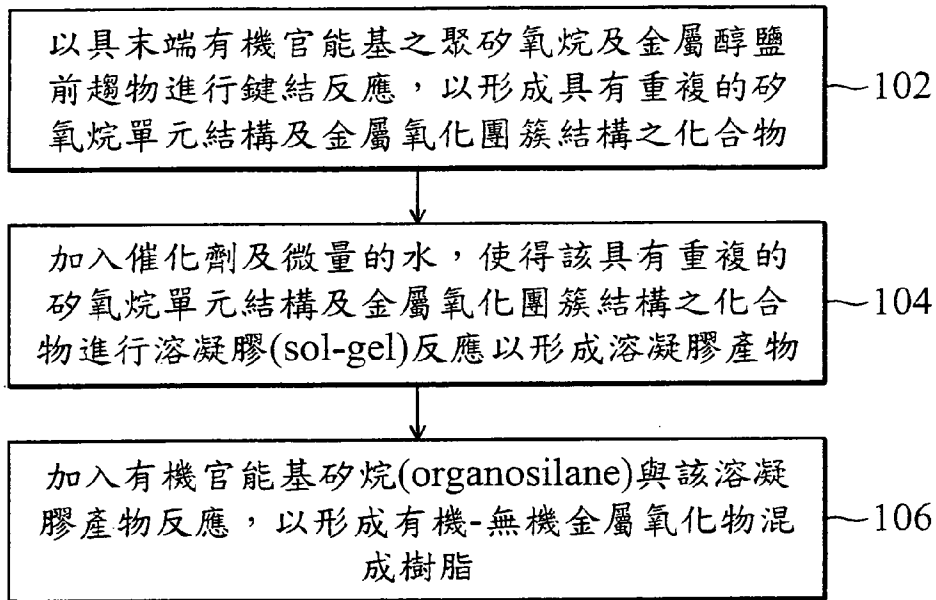
其中，每一 R^1 各自獨立，係取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基；每一 R^2 各自獨立，係取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基或苯基； n 係擇自 3-30 的正整數；以及 Y 係 $(MO_{4/2})_l[(MO)_{(4-a)/2}M(OH)_{a/2}]_m[MO_{(4-b)/2}M(OZ)_{b/2}]_p$ ，其中， M 係金屬； l 係擇自 10-90 的正整數； m 係擇自 2-20 的正整數； p 係擇自 4-15 的正整數； a 係擇自 1-2 的正整數； b 係擇自 1-2 的正整數；以及 Z 係反應性有機官能基矽烷基(organosilane group)。

In one embodiment, an organic-inorganic hybrid resin is provided, including a following formula:



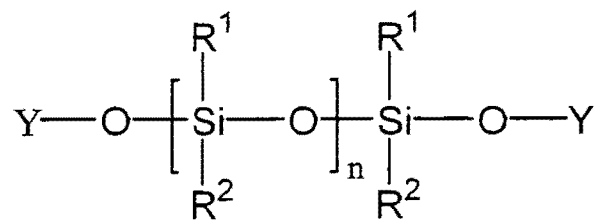
wherein each of R^1 is independently substituted or non-substituted C_1 to C_{10} alkyl chain; each R^2 is independently substituted or non-substituted C_1 to C_{10} alkyl or benzyl chain, n is a positive integer from 3 to 30; and Y is $(MO_{4/2})_l[(MO)_{(4-a)/2}M(OH)_{a/2}]_m[MO_{(4-b)/2}M(OZ)_{b/2}]_p$, wherein M is metal; l is a positive integer from 10 to 90; m is a positive integer from 2 to 20; p is a positive integer from 4 to 15; a is a positive integer from 1 to 2; b is a positive integer from 1 to 2; and Z is an organosilane group.

指定代表圖：



第 1 圖

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101121059

C08G 77/58

※ 申請日：101.6.13

※ IPC 分類：C08L 83/14, 63/00

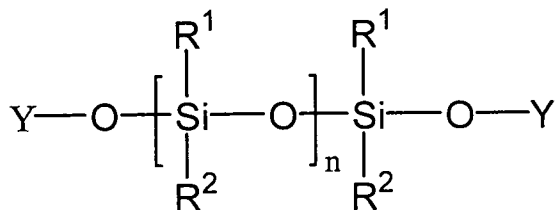
一、發明名稱：(中文/英文)

G02B Y04

有機-無機金屬氧化物混成樹脂、其形成方法、及其形成的樹脂組成物/Organic-inorganic hybrid resin, method for forming the same, and resin composition formed therefrom

二、中文發明摘要：

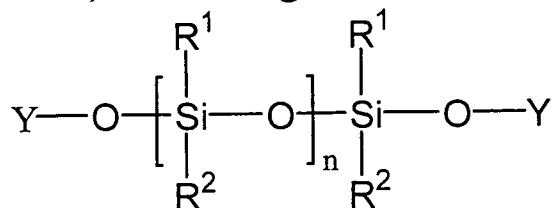
本發明一實施例提供一種有機-無機金屬氧化物混成樹脂，具有下列化學式：



其中，每一 R^1 各自獨立，係取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基；每一 R^2 各自獨立，係取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基或苯基； n 係擇自 3-30 的正整數；以及 Y 係 $(MO_{4/2})_l[(MO)_{(4-a)/2}M(OH)_{a/2}]_m[MO_{(4-b)/2}M(OZ)_{b/2}]_p$ ，其中， M 係金屬； l 係擇自 10-90 的正整數； m 係擇自 2-20 的正整數； p 係擇自 4-15 的正整數； a 係擇自 1-2 的正整數； b 係擇自 1-2 的正整數；以及 Z 係反應性有機官能基矽烷基 (organosilane group)。

三、英文發明摘要：

In one embodiment, an organic-inorganic hybrid resin is provided, including a following formula:



wherein each of R^1 is independently substituted or non-substituted C_1 to C_{10} alkyl chain; each R^2 is independently substituted or non-substituted C_1 to C_{10} alkyl or benzyl chain, n is a positive integer from 3 to 30; and Y is $(MO_{4/2})_1[(MO)_{(4-a)/2}M(OH)_{a/2}]_m[MO_{(4-b)/2}M(OZ)_{b/2}]_p$, wherein M is metal; 1 is a positive integer from 10 to 90; m is a positive integer from 2 to 20; p is a positive integer from 4 to 15; a is a positive integer from 1 to 2; b is a positive integer from 1 to 2; and Z is an organosilane group.

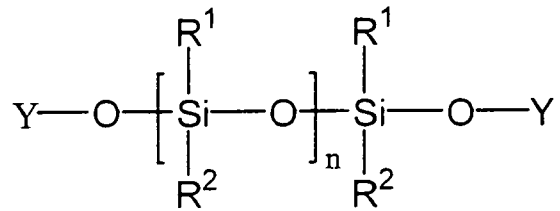
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於透明樹脂，且特別是有關於一種具高折射率的透明樹脂。

【先前技術】

透明材料應用在光學元件及模組時，主要的考量包括材料本身透光度及折射率。在材料的折射率之相關研究中，已知其與材料的分子量、密度、及本身結構的分子折射率(molar refractivity)有關。具有較高密度、較大分子折射率(molar refractivity)、及較小的分子體積(molar volume)的材料可具有較高的折射率值。

一般而言，提高透明材料折射率的方法包括化學合成法及有機-無機分散技術。化學合成法係以化學合成來進行材料的改質，例如在分子結構中導入芳香環、鹵素原子、硫原子等有機官能基以提高材料的折射率。然而以有機化學改質來提高材料的折射率時，材料本身透光度及耐熱黃化特性也相對變差。

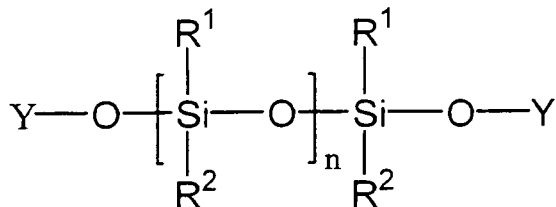
有機-無機分散技術則是在透明有機材料基質中，導入高折射率的奈米無機氧化物。為了克服奈米無機氧化物在有機材料基質中界面不易相容及奈米粒子容易聚集等問題，通常利用強烈機械剪切作用力的分散製程，以將奈米無機氧化物粒子均勻的分散在有機材料基質中。然而，若上述材料中奈米無機氧化物含量超過 50wt%以上或是材料厚度達 100 μ m 以上時，材料的透光度會明顯下降。故目前

只能用於製備薄膜材料，無法製備出厚度較大的塊狀材料。

因此，目前亟需一種兼具透光度及高折射率的透明材料。

【發明內容】

本發明一實施例提供一種有機-無機金屬氧化物混成樹脂，具有下列化學式：



其中，每一 R^1 各自獨立，係取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基；每一 R^2 各自獨立，係取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基或苯基； n 係擇自 3-30 的正整數；以及 Y 係 $(MO_{4/2})_l[(MO)_{(4-a)/2}M(OH)_{a/2}]_m[MO_{(4-b)/2}M(OZ)_{b/2}]_p$ ，其中， M 係金屬； l 係擇自 10-90 的正整數； m 係擇自 2-20 的正整數； p 係擇自 4-15 的正整數； a 係擇自 1-2 的正整數； b 係擇自 1-2 的正整數；以及 Z 係反應性有機官能基矽烷基 (organosilane group)。

本發明另一實施例提供一種透明樹脂組成物，包括：10 至 80 重量份之前述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂；以及 20 至 90 重量份之液態環氧樹脂。

本發明又一實施例提供一種有機-無機金屬氧化物混成樹脂的形成方法，包括：以一具末端有機官能基之聚矽氧烷及一金屬醇鹽前趨物進行一鍵結反應，以形成一具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物；加

入一催化劑及水，使得該具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物進行一溶凝膠(sol-gel)反應以形成一溶凝膠產物；以及加入一有機官能基矽烷(organosilane)與該溶凝膠產物反應，以形成一有機-無機金屬氧化物混成樹脂。

在本發明又一實施例中提供一種有機-無機金屬氧化物混成樹脂，其係由下述方法形成，包括：(1)以一具末端有機官能基之聚矽氧烷及一金屬醇鹽前趨物進行一鍵結反應，以形成一具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物；(2)加入催化劑及水，使得該具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物進行一溶凝膠(sol-gel)反應以形成一溶凝膠產物；以及(3)加入一有機官能基矽烷(organosilane)與該溶凝膠產物反應，以形成一有機-無機金屬氧化物混成樹脂。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

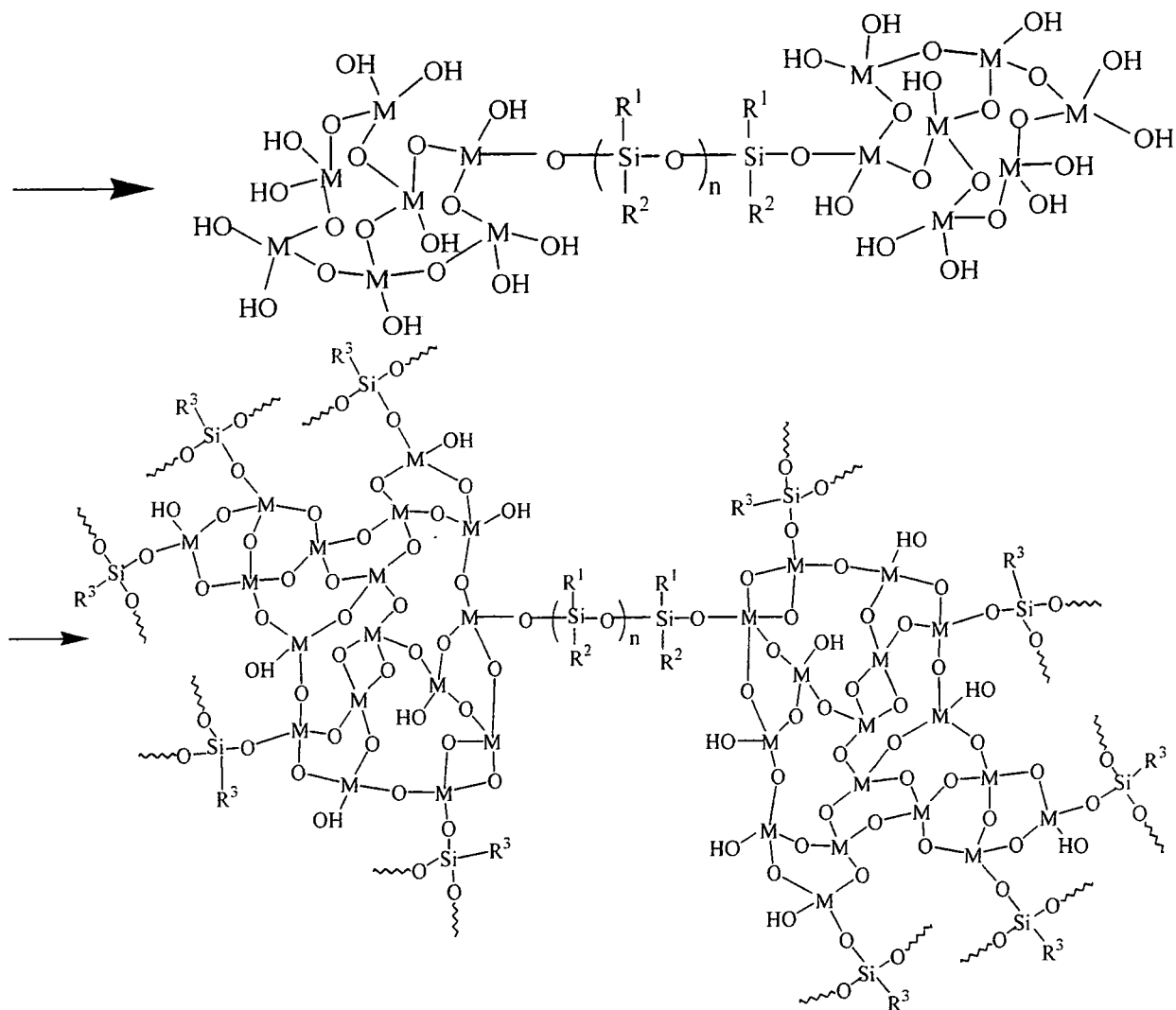
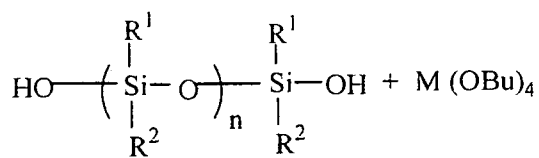
以下依本發明之不同特徵舉出數個不同的實施例。本發明中特定的元件及安排係為了簡化，但本發明並不以這些實施例為限。舉例而言，於第二元件上形成第一元件的描述可包括第一元件與第二元件直接接觸的實施例，亦包括具有額外的元件形成在第一元件與第二元件之間、使得第一元件與第二元件並未直接接觸的實施例。此外，為簡

明起見，本發明在不同例子中以重複的元件符號及/或字母表示，但不代表所述各實施例及/或結構間具有特定的關係。

本發明提供一種具有機-無機混成金屬氧化物透明樹脂及其組成物。

第 1 圖顯示根據本發明一實施例形成有機-無機金屬氧化物混成樹脂的流程圖。在步驟 102 中，以具末端有機官能基之聚矽氧烷及金屬醇鹽前趨物進行鍵結反應，以形成具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物。在步驟 104 中，加入催化劑及微量的水，使得該具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物進行溶凝膠(sol-gel)反應以形成溶凝膠產物。在步驟 106 中，加入有機官能基矽烷(organosilane)與該溶凝膠產物反應，以形成有機-無機金屬氧化物混成樹脂。

在一實施例中，步驟 102 至 106 的反應可表示如下方反應式(A-0)，其中，M 係金屬醇鹽前趨物中之金屬，例如包括鋇、鈦、鋅、或前述之組合。 R^1 係取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基； R^2 係取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基或苯基；以及 n 係擇自 3-30 的正整數。 R^3 係具有機官能基取代的 C_1-C_{10} 烷基，其有機官能基包括環氧基、壓克力基、烯基、矽醇基、胺基、或前述之組合。此外， \sim 係表示此鍵結接上金屬 M 或另一個有機官能基矽烷基上的矽。亦即，最終產物有機-無機金屬氧化物混成樹脂中之矽上的氧分別接上金屬團簇結構中的金屬 M 或另一個有機官能基矽烷基上的矽。

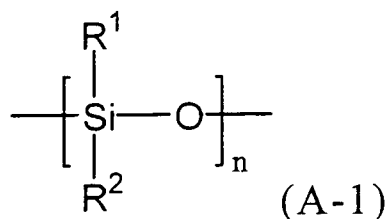


(A-0)

然而，應注意的是，反應式(A-0)的結構僅為舉例說明之用，此技藝人士當可理解在本發明各實施例中所形成的具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物、溶凝膠產物、及有機-無機金屬氧化物混成樹脂，其金屬氧化團簇結構的大小及鍵結方式可不相同。

以下將更詳細地說明步驟 102 至 106。參照步驟 102，將具末端有機官能基之聚矽氧烷及金屬醇鹽前趨物置入反

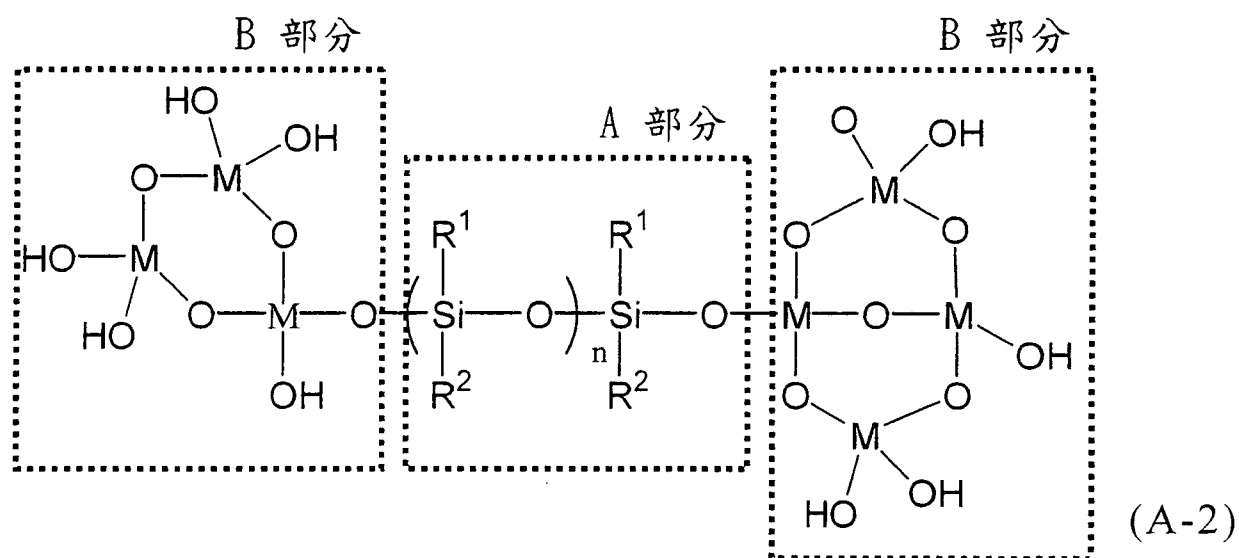
應瓶中進行鍵結反應，以形成具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物。上述反應的溶劑例如為丁醇、異丙醇、甲苯、己烷等、或前述之組合。反應時間可介於 48-300 小時，反應溫度可介於室溫 25°C -150°C。然而，上述條件僅為舉例說明之用，並非以此為限。在一實施例中，聚矽氧烷可具有下列化學式(A-1)：



其中，R¹ 係取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基；R² 係取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基或苯基；以及 n 係擇自 3-30 的正整數。為了提升產物的折射率，金屬醇鹽前趨物的金屬之氧化物較佳為在可見光區透明且具有高折射率。因此，所使用的金屬醇鹽前趨物例如可包括鈦金屬醇鹽、鋁金屬醇鹽、鋅金屬醇鹽、或前述之組合。更詳細地說，金屬醇鹽前趨物例如包括正丁醇鋁、正丁醇鈦、正丁醇鋅、或前述之組合。

在一實施例中，在步驟 102 中所形成具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物可表示如下化學式(A-2)，其係以重複的矽氧烷單元結構(A 部分)為主鏈，並在兩側接上金屬氧化團簇結構(B 部分)，故具有 Si-O-M(M 為金屬)的鍵結結構及部分水解縮合的金屬氧化物。在化學式(A-2)中，R¹、R²、n 的定義與化學式(A-1)相同，且 M 係金屬醇鹽前趨物中之金屬，例如包括鋁、鈦、

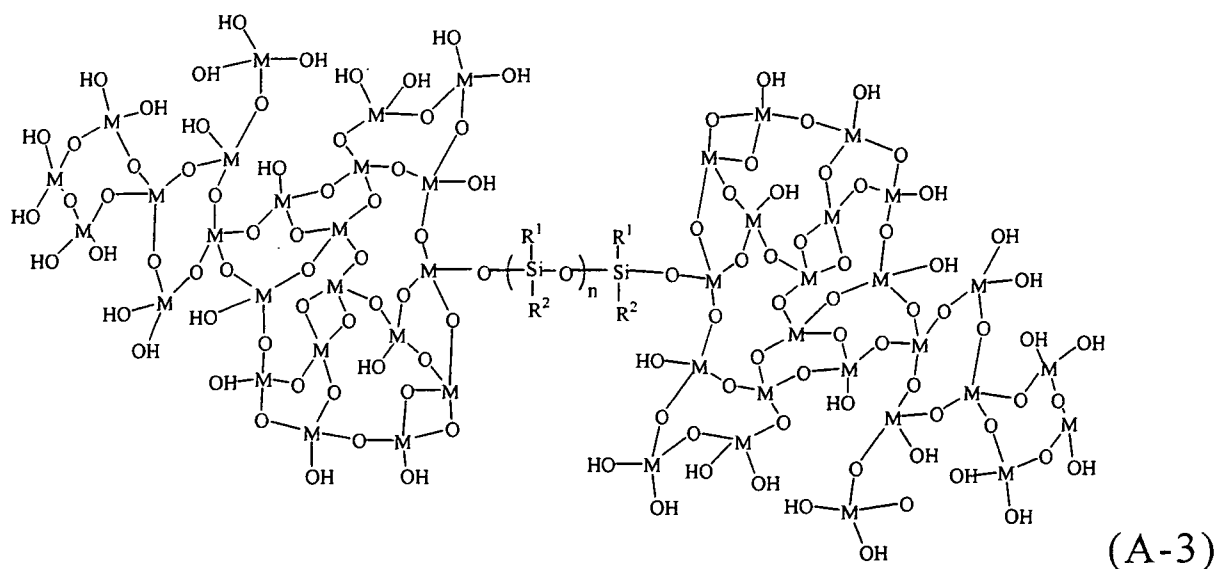
鋅、或前述之組合。



然而，應注意的是，上述化學式(A-2)的結構僅為舉例說明之用，此技藝人士當可理解在本發明各實施例中所形成的具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物，其金屬氧化團簇結構的大小及鍵結方式可不相同。

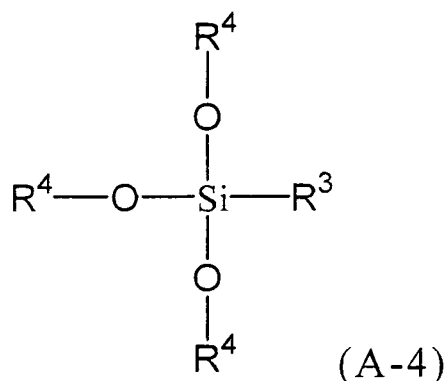
參照步驟 104，在上述具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物中加入催化劑及微量的水，以進行溶凝膠(sol-gel)反應，並形成溶凝膠產物。在一實施例中，溶凝膠(sol-gel)反應可使用溶劑如丁醇、甲苯、異丙醇、甲苯、己烷等、或前述之組合。在一實施例中，溶凝膠反應的反應時間例如介於 48 至 180 小時，反應溫度例如介於室溫至 150°C。在另一實施例中，上述溶凝膠反應係先以第一溶劑(如丁醇)在室溫至 100°C 下反應 8 至 120 小時後，再以第二溶劑(如甲苯)在 110°C 至 150°C 至下反應 60 至 120 小時。利用上述溶凝膠反應之多段溫度製程可控制產物的成核及生長速率，藉此調整產物的折射率。

相較於步驟 102 所形成的化合物(化學式(A-2))，溶凝膠產物仍以重複的矽氧烷單元結構為主鏈，並在兩側接上金屬氧化團簇結構，然而其金屬氧化團簇結構的結構更大，例如可表示如化學式(A-3)(如下)。在化學式(A-3)， R^1 、 R^2 、 n 的定義與化學式(A-2)相同。然而，應注意的是，化學式(A-3)的結構僅為舉例說明之用，此技藝人士當可理解在本發明各實施例中所形成的溶凝膠產物，其金屬氧化團簇結構的大小及鍵結方式可不相同。

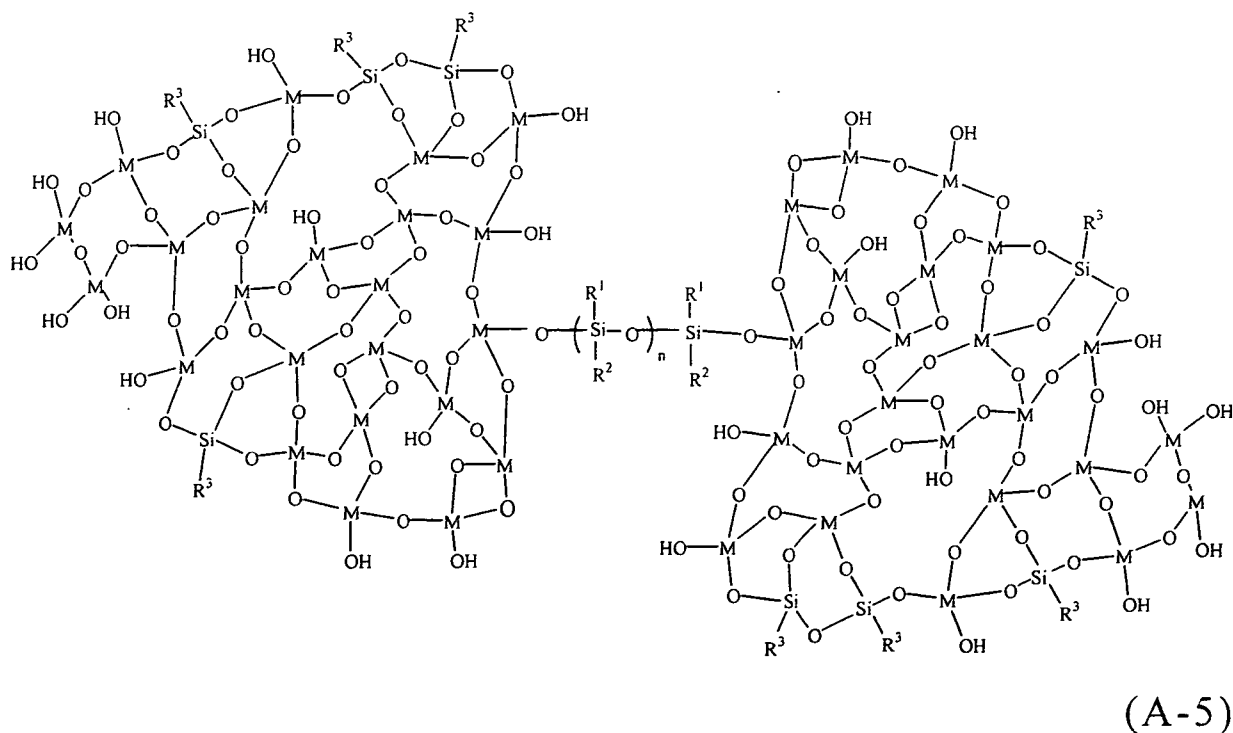


參照步驟 106，在溶凝膠產物中加入有機官能基矽烷(organosilane)，以形成有機-無機金屬氧化物混成樹脂。反應時間可介於 12-24 小時，反應溫度可介於 60 至 150°C。然而，上述條件僅為舉例說明之用，並非以此為限。藉由在步驟 104 所形成的溶凝膠產物之金屬氧化團簇結構表面接上有機官能基矽烷基，可穩定金屬氧化團簇結構的縮合反應，避免聚集發生，而能夠形成穩定性佳的有機-無機金屬氧化物混成樹脂。其中，有機官能基矽烷可具有環氧基、

壓克力基、烯基、矽醇基、胺基、或前述之組合。在一實施例中，有機官能基矽烷例如可具有下列化學式(A-4)，其中 R^4 係取代或未取代的 C_1-C_4 直鏈烷基， R^3 係具有有機官能基取代的 C_1-C_{10} 烷基，其有機官能基包括環氧基、壓克力基、烯基、矽醇基、胺基、或前述之組合。



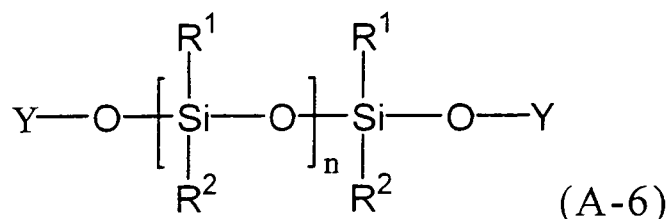
在一實施例中，步驟 106 中所形成的有機-無機金屬氧化物混成樹脂可具有下列化學式：



然而，應注意的是，化學式(A-5)的結構僅為舉例說明之用，此技藝人士當可理解在本發明各實施例中所形成的

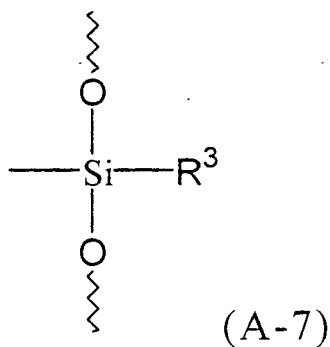
有機-無機金屬氧化物混成樹脂，其金屬氧化團簇結構的大小及鍵結方式可不相同。

在本發明各實施例中，有機-無機金屬氧化物混成樹脂可表示為下列通式(A-6)：



其中，每一 R^1 各自獨立，係取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基；每一 R^2 各自獨立，係取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基或苯基；以及 n 係擇自 3-30 的正整數。此外， Y 係 $(MO_{4/2})_l[(MO)_{(4-a)/2}M(OH)_{a/2}]_m[MO_{(4-b)/2}M(OZ)_{b/2}]_p$ ，其中， M 係金屬； l 係擇自 10-90 的正整數； m 係擇自 2-20 的正整數； p 係擇自 4-15 的正整數； a 係擇自 1-2 的正整數； b 係擇自 1-2 的正整數；以及 Z 係反應性有機官能基矽烷基 (organosilane group)。亦即，該有機-無機金屬氧化物混成樹脂係以該重複的矽氧烷單元結構為主鏈，並在該重複的矽氧烷單元結構兩側分別接上該金屬氧化團簇結構，且在該金屬氧化團簇結構表面接上有機官能基矽烷。

在一實施例中，每一 R^1 各自獨立係 C_1 - C_3 烷基，且每一 R^2 各自獨立係 C_1 - C_6 烷基或苯基。在另一實施例中， M 係鈦(Ti)、鋯(Zr)、或鋅(Zn)。在又一實施例中， Z 具有下列化學式(A-7)：



其中， R^3 係具有機官能基取代的 C_1-C_{10} 烷基，該有機官能基包括環氧基、壓克力基、烯基、矽醇基、胺基、或前述之組合； \sim 代表一鍵結，此鍵結接上有機-無機金屬氧化物混成樹脂中的矽或金屬。

在一實施例中，以場發射穿透式電子顯微鏡(FE-TEM)的快速傅立葉分析(FFT)中可以確認此有機-無機金屬氧化物混成樹脂具有微結晶相，故能將此奈米混成樹脂的折射率控制在 1.60 至 1.95 之間。此外，有機-無機金屬氧化物混成樹脂的重量平均分子量例如可介於 8000 至 30000。在一實施例中，有機-無機金屬氧化物混成樹脂可作為環氧樹脂的硬化劑(Curing agent)或催化劑。

第 2 圖顯示在本發明一實施例中利用上述有機-無機金屬氧化物混成樹脂形成一種透明樹脂組成物的方法的流程圖。在步驟 202 中，提供有機-無機金屬氧化物混成樹脂。在步驟 204 中，在有機-無機金屬氧化物混成樹脂中加入環氧樹脂，以形成透明樹脂組成物。在步驟 206 中，除去透明樹脂組成物中的氣泡並將其灌至鑄膜中。在步驟 208 中，進行硬化製程。在步驟 210 中，進行離膜製程，以形成透明塊狀材料。

在步驟 202 中，有機-無機金屬氧化物混成樹脂可為前述各實施例中的有機-無機金屬氧化物混成樹脂，例如可為藉由第 1 圖所述方法所形成之有機-無機金屬氧化物混成樹脂。此有機-無機金屬氧化物混成樹脂在去除溶劑後仍為透明黏稠液體，故在後續製程中可與液態環氧樹脂形成混合均勻的組成物。

在步驟 204 中，在有機-無機金屬氧化物混成樹脂中加入環氧樹脂，以形成透明樹脂組成物。在一實施例中，透明樹脂組成物可包括 10 至 80 重量份之有機-無機金屬氧化物混成樹脂，以及 20 至 90 重量份之液態環氧樹脂。其中，液態環氧樹脂例如包括雙酚 A 型環氧樹脂(bisphenol A type epoxy)、脂環族環氧樹脂(cycloaliphatic epoxy)、脂環族環氧基改質矽氧烷樹脂(cycloaliphatic modified siloxane, SEP)、或前述之組合。在一實施例中，液態環氧樹脂的重量平均分子量介於 200 至 20000 之間。在另一實施例中，液態環氧樹脂的黏度介於 100 至 30000cps 之間。

此外，在步驟 204 中可更進一步的加入 0.01 至 1 重量份之添加劑，其中該添加劑包括共催化劑(cocatalyst)、螢光增白劑(fluorescent whitening agent)、抗氧化劑(antioxidant)、或前述之組合。其中，共催化劑例如包括含鋁金屬錯合物共催化劑；抗氧化劑例如包括受阻酚系化合物(hindered phenol compound)、有機亞磷酸系化合物(organo phosphorous compound)、或前述之組合。

此外，在步驟 204 形成透明樹脂組成物之後，可先移

除溶劑，再除去透明樹脂組成物中的氣泡並將其灌至鑄膜中(步驟 206)。其中，移除溶劑的方法可在 30°C 至 60°C 下攪拌透明樹脂組成物 30 至 60 分鐘。而後，在真空下脫泡 1 至 2 小時。

在步驟 208 中，進行硬化製程。其中，硬化製程可在 80°C 至 100°C 加熱 1 至 3 小時加上 110°C 至 150°C 加熱 1 至 3 小時。而後再進行離膜製程，以形成透明塊狀材料(步驟 210)。在一實施例中，所形成的透明塊狀材料厚度介於 0.5mm 至 3mm 之間，折射率介於 1.45 至 1.80 之間。此外，在本發明各實施例中的透明塊狀材料的霧度可藉由調整透明樹脂組成物中有機-無機金屬氧化物混成樹脂的含量進行調整，例如其霧度可介於 10% 至 80% 之間。上述透明塊狀材料即使在較大的厚度下仍可具有良好的穿透度，例如其整體穿透度(total transmittance)大於 90%。

相較於傳統的透明材料，本發明各實施例中所提供的透明樹脂可同時兼具較高的折射率及穿透度。傳統上以化學合成法所形成的透明材料，會因為在分子結構中導入芳香環、鹵素原子、硫原子等有機官能基，導致材料本身穿透度及耐熱黃化特性變差。然而，本發明之透明樹脂並非以有機官能基增加其折射率，而是在設計樹脂結構時加入無機結構，這些無機結構不僅可提升透明樹脂的折射率，且不會有黃化的問題。

另外，傳統上以有機-無機分散技術所形成的透明材料係利用機械剪切作用力的分散製程使得奈米無機氧化物粒

子可分散在有機材料基質中，但其仍會遇到奈米無機氧化物粒子在有機材料中聚集使得分散不均勻的問題，而且當無機氧化物粒子含量太高或透明材料厚度太厚時，其穿透度會大幅下降，故造成其應用上的限制。相較之下，本發明之透明樹脂具有微結晶相，在可見光範圍光有散射但不会吸收，故不會因為樹脂的厚度增加造成其透明度的降低。此外，本發明之透明混成樹脂本身為液態(去除溶劑後仍為液態)且具有改質的末端基(以有機官能基矽烷進行改質)，故在和環氧樹脂形成透明樹脂組成物時，可為均勻的混合而不會有介面存在，且也不會如傳統的奈米粒子會有聚集、分散不開的問題。

另外，在本發明各實施例中，還可藉由控制透明混成樹脂對環氧樹脂中的比例，來調整所形成的透明塊材的霧度，且仍可具有良好的透明度。上述透明樹脂組成物可作為光學元件或模組之封裝材料、透鏡等元件，藉以達到較高的發光效能及勻光效果。

【實施例 1】有機-無機金屬氧化物混成樹脂 QR-1 的合成

(1) 稱取 15.7 克正丁醇鋇 (Zirconium butoxide ; $Zr(OBu)_4$; 購自 Gelest) 加入 125 克丁醇 (butanol) 置入三頸反應槽 (1L) 中持續攪拌。另外，將 0.30 克末端含矽醇聚二甲基矽氧烷 (Silanol terminated polydimethylsiloxanes)、0.005 克氫氧化銨 (Ammonium hydroxide) 及 45 克丁醇攪拌混合成均勻溶液後，再緩慢逐滴加入至上述反應瓶溶液

中，之後在 40°C 下攪拌 64 小時。利用傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)觀測 950 cm^{-1} 處吸收峰消失，代表有 Si-O-Zr 鍵結形成。

(2)在反應瓶中加入 500g 丁醇稀釋。再稱取 0.12 克的氫氧化銨、0.59 克的去離子水及 108 克的丁醇攪拌混合成均勻溶液後，再加入至步驟(1)之溶液中，60°C 反應 16 小時。

(3)將反應瓶升溫到 100°C，加熱 24 小時。之後，再加入 130 克的甲苯混合。

(4)將反應瓶溫度設定為 125°C，反應 72 小時。接著，加入 3.6 克 3-縮水甘油丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane ; Z-6040 ; 購自 Dow Coring)，在 125°C 下反應 24 小時。而後，將溶劑完全去除，則得到為透明黏稠液體，折射率= 1.672。

【實施例 2】有機-無機金屬氧化物混成樹脂 QR-2 的合成

(1)稱取 26.2 克正丁醇鋇(Zirconium butoxide ; $\text{Zr}(\text{OBU})_4$; 購自 Gelest)加入 125 克丁醇(butanol)置入三頸反應槽(2L)中持續攪拌。另外，將 0.30 克末端含矽醇聚二甲基矽氧烷(Silanol terminated polydimethylsiloxanes)、0.005 克氫氧化銨(Ammonium hydroxide)及 45 克丁醇攪拌混合成均勻溶液後，再緩慢逐滴加入至上述反應瓶溶液中，之後在 40°C 下攪拌 64 小時。利用傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)觀測 950 cm^{-1} 處吸收峰消失，代表有 Si-O-Zr 鍵

結形成。

(2)在反應瓶中加入 500g 丁醇稀釋。再稱取 0.192 克的氫氧化銨、0.98 克的去離子水及 108 克的丁醇攪拌混合成均勻溶液後，再加入至步驟(1)之溶液中，60°C 反應 16 小時。

(3)將反應瓶升溫到 100°C，加熱 24 小時。之後，再加入 130 克的甲苯混合。

(4)將反應瓶溫度設定為 125°C，反應 72 小時。接著，加入 6.3 克 3-縮水甘油丙基三甲氧基矽烷 (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane ; Z-6040 ; 購自 Dow Coring)，在 125°C 下反應 24 小時。而後，將溶劑完全去除，則得到為透明黏稠液體，折射率 = 1.756。

【實施例 3】有機-無機金屬氧化物混成樹脂 QR-3 的合成

(1)稱取 18.6 克正丁醇鈦 (Titanium butoxide ; $\text{Ti}(\text{OBu})_4$; 購自 Aldrich)加入 125 克丁醇(butanol)置入三頸反應槽(2L)中持續攪拌。另外，將 0.15 克末端含矽醇聚二甲基矽氧烷 (Silanol terminated polydimethylsiloxanes)、0.005 克氫氧化銨 (Ammonium hydroxide)及 65 克丁醇攪拌混合成均勻溶液後，再緩慢逐滴加入至上述反應瓶溶液中，之後在 40°C 下攪拌 64 小時。利用傅立葉紅外線光譜儀 (FT-IR) 觀測 950 cm^{-1} 處吸收峰消失，代表有 Si-O-Zr 鍵結形成。

(2)在反應瓶中加入 500g 丁醇稀釋。再稱取 0.636 克的

氫氧化銨、2.95 克的去離子水及 120 克的丁醇攪拌混合成均勻溶液後，再加入至步驟(1)之溶液中，60°C 反應 16 小時。

(3)將反應瓶升溫到 100°C，加熱 24 小時。之後，再加入 130 克的甲苯混合。

(4)將反應瓶溫度設定為 125°C，反應 72 小時。接著，加入 4.0 克 3-縮水甘油丙基三甲氧基矽烷 (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane ; Z-6040 ; 購自 Dow Corning)，在 125°C 下反應 24 小時。而後，將溶劑完全去除，則得到為透明黏稠液體，折射率 = 1.903。

【實施例 4】透明樹脂組成物 1 的製備

(1)將 18 克環氧樹脂改質矽氧烷樹脂 (SEP-A，(Epoxy cyclohexylethylMethylsiloxane) Dimethylsiloxane Copolymers，EEW=570，Mw=8000 ~10000) 加入 2 克有機-無機金屬氧化物混成樹脂 QR-1，並於反應器中常溫攪拌 20 分鐘。

(2)將反應器的溫度設定為 50°C，一邊攪拌混合一邊移除溶劑。

(3)將均勻混合之樹脂材料真空脫泡 1 小時。

(4)灌模後於烘箱中以 100°C 加熱 2 小時。之後，再以 130°C 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(5)離模取得樣品。所形成的樣品含 10 wt%的 QR-1 及 90 wt%的 SEP-A。

【實施例 5】透明樹脂組成物 2 的製備

(1)將 16 克環氧樹脂 SEP-A 加入 4 克有機-無機金屬氧化物混成樹脂 QR-1，並於反應器中常溫攪拌 20 分鐘。

(2)將反應器的溫度設定為 50°C，一邊攪拌混合一邊移除溶劑。

(3)將均勻混合之樹脂材料真空脫泡 1 小時。

(4)灌模後於烘箱中以 100°C 加熱 2 小時。之後，再以 130°C 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(5)離模取得樣品。所形成的樣品含 20 wt% 的 QR-1 及 80 wt% 的 SEP-A。

【實施例 6】透明樹脂組成物 3 的製備

(1)將 14 克環氧樹脂 SEP-A 加入 6 克有機-無機金屬氧化物混成樹脂 QR-1，並於反應器中常溫攪拌 20 分鐘。

(2)將反應器的溫度設定為 50°C，一邊攪拌混合一邊移除溶劑。

(3)將均勻混合之樹脂材料真空脫泡 1 小時。

(4)灌模後於烘箱中以 100°C 加熱 2 小時。之後，再以 130°C 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(5)離模取得樣品。所形成的樣品含 30 wt% 的 QR-1 及 70 wt% 的 SEP-A。

【實施例 7】透明樹脂組成物 4 的製備

(1)將 10 克環氧樹脂 SEP-A 加入 10 克有機-無機金屬氧

化物混成樹脂 QR-1，並於反應器中常溫攪拌 20 分鐘。

(2)將反應器的溫度設定為 50°C，一邊攪拌混合一邊移除溶劑。

(3)將均勻混合之樹脂材料真空脫泡 1 小時。

(4)灌模後於烘箱中以 100°C 加熱 2 小時。之後，再以 130°C 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(5)離模取得樣品。所形成的樣品含 50 wt%的 QR-1 及 50 wt%的 SEP-A。

【實施例 8】透明樹脂組成物 5 的製備

(1)將 4 克環氧樹脂 SEP-A 加入 16 克有機-無機金屬氧化物混成樹脂 QR-1，並於反應器中常溫攪拌 20 分鐘。

(2)將反應器的溫度設定為 50°C，一邊攪拌混合一邊移除溶劑。

(3)將均勻混合之樹脂材料真空脫泡 1 小時。

(4)灌模後於烘箱中以 100°C 加熱 2 小時。之後，再以 130°C 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(5)離模取得樣品。所形成的樣品含 80 wt%的 QR-1 及 20 wt%的 SEP-A。

【實施例 9】透明樹脂組成物 6 的製備

(1)將 17 克環氧樹脂 (SEP-B, (Epoxy cyclohexylethyl Methylsiloxane) Dimethylsiloxane Copolymers, EEW=320, Mw=2800~2900) 加入 3 克有機-無機金屬氧化物混成樹脂

QR-1，並於反應器中常溫攪拌 20 分鐘。

(2)將反應器的溫度設定為 50°C，一邊攪拌混合一邊移除溶劑。

(3)將均勻混合之樹脂材料真空脫泡 1 小時。

(4)灌模後於烘箱中以 100°C 加熱 2 小時。之後，再以 130°C 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(5)離模取得樣品。所形成的樣品含 15 wt%的 QR-1 及 85 wt%的 SEP-B。

【實施例 10】透明樹脂組成物 7 的製備

(1)將 14 克環氧樹脂 SEP-A 加入 6 克有機-無機金屬氧化物混成樹脂 QR-2，並於反應器中常溫攪拌 20 分鐘。

(2)將反應器的溫度設定為 50°C，一邊攪拌混合一邊移除溶劑。

(3)將均勻混合之樹脂材料真空脫泡 1 小時。

(4)灌模後於烘箱中以 100°C 加熱 2 小時。之後，再以 130°C 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(5)離模取得樣品。所形成的樣品含 30 wt%的 QR-2 及 70 wt%的 SEP-A。

【實施例 11】透明樹脂組成物 8 的製備

(1)將 6 克雙酚 A 二縮水甘油醚(Diglycidyl ether of bisphenol-A；購自南亞)加入 14 克有機-無機金屬氧化物混成樹脂 QR-3，並於反應器中常溫攪拌 20 分鐘。

(2)將反應器的溫度設定為 50°C，一邊攪拌混合一邊移除溶劑。

(3)將均勻混合之樹脂材料真空脫泡 1 小時。

(4)灌模後於烘箱中以 100°C 加熱 2 小時。之後，再以 130°C 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(5)離模取得樣品。所形成的樣品含 70 wt%的 QR-3 及 30 wt%的雙酚 A 二縮水甘油醚。

【比較例 1】擴散板商品

厚度為 2 mm，霧度大於 90%。

【比較例 2】

(1)將乙醯丙酮鋁 (aluminum acetylacetonate；購自 Sigma)作為催化劑加入反應器中，再加入 DMS-S14(廠牌：GELEST，品名 DMS-S14，化學名稱：Silanol terminated polydimethylsiloxane)，在常溫下攪拌 20 分鐘。

(2)待步驟(1)中的催化劑完全溶解後，加入環氧樹脂 SEP-A，在常溫下攪拌 20 分鐘。

(3)將均勻混合之樹脂材料真空脫泡 1 小時。

(4)灌模後於烘箱中以 100°C 加熱 2 小時。之後，再以 130°C 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(5)離模取得樣品。所形成的樣品含 63.54 wt%的 SEP-A、36.48 wt%的 DMS-S14 及 0.07 wt%的催化劑。

【比較例 3】

(1)在反應器中加入 9.5 克雙酚 A 環氧樹脂、8.4 克甲基六氫苯酐(methylhexahydrophthalic anhydride; MHHPA; 購自新日本理化)、及 0.09 克 U-cat 5003(quaternary phosphonium bromide; 購自 San-apro), 在常溫下攪拌 20 分鐘。再加入 5.37g 氧化鋯溶膠(ZrO_2 sol; 購自 Nissan Chemical)常溫下攪拌 20 分鐘。

(2)將均勻混合之樹脂材料真空去除溶劑之後，再脫泡 1 小時。

(3)灌模後於烘箱中以 $100^{\circ}C$ 加熱 2 小時。之後，再以 $130^{\circ}C$ 加熱 2 小時，以進行硬化製程。

(4)離模取得樣品。所形成的樣品含 70 wt%的環氧樹脂/MHHPA/5003 及 30 wt%的氧化鋯溶膠(ZrO_2 sol)。

【光學性質測試】

以折射儀 (ATAGO DR-M4) 及霧度計 (NIPPON DENSOKU NDH 2000)量測在各實施例及比較例中所形成的材料的各種光學性質。其中，環氧樹脂 SEP-A 的原始折射率為 1.43，環氧樹脂 SEP-B 的原始折射率為 1.48，雙酚 A 二縮水甘油醚的原始折射率為 1.57，透明樹脂組成物 1 的折射率為 1.48。

表 1 顯示各實施例及比較例所形成材料的折射率 (R.I.)、霧度 (Haze)、整體穿透度 (total transmittance; T.T.) 及穿透度 (penetrate transmittance; P.T.)。參照表 1 (如下)，比較

例 1 中市售的擴散板之折射率無法量測，且其整體穿透度低。比較例 2 以環氧樹脂 SEP-A 為主要成分並加入鋁催化劑所形成的組成物雖可具有較高的整體穿透度，但其折射率低。比較例 3 將無機材料分散在有機樹脂中時，其雖可得到較高的折射率，但整體穿透度較低。

然而，各實施例中的透明樹脂組成物 2-8 皆可兼具良好的折射率及整體穿透度。由透明樹脂組成物 2-5 的折射率可發現，組成物中的有機-無機金屬氧化物混成樹脂的含量越高，折射率越高。此外，由透明樹脂組成物 3、7 的折射率可發現，有機-無機金屬氧化物混成樹脂的金屬氧化物固含量越高，組成物的折射率也可跟著提升。另外，也可藉由改變有機-無機金屬氧化物混成樹脂中金屬的種類，以調控組成物的折射率。此外，藉由改變透明樹脂組成物中有機-無機金屬氧化物混成樹脂的含量，可調控所形成透明樹脂組成物的霧度。

此外，表 1 顯示各實施例及比較例的直線穿透度(P.T.值)。參照比較例 2，其整體穿透度與直線方向穿透度相近，而各實施例中的材料組成之直線穿透度會隨著霧度提昇而下降，但其整體穿透度則仍維持在 90%以上。由此可知，各實施例中的材料並未有光吸收現象，其直線穿透度的下降是由於材料將光擴散到各個角度方向。亦即，各實施例中的材料具有勻光的效果。

表 1

	折射率	霧度(%)	整體穿透度(%)	直線穿透度(%)
透明樹脂組成物 2	1.49	37	92	53
透明樹脂組成物 3	1.50	65	92	32
透明樹脂組成物 4	1.51	70	90	26
透明樹脂組成物 5	1.63	80	90	17
透明樹脂組成物 6	1.52	39	91	56
透明樹脂組成物 7	1.53	66	90	30
透明樹脂組成物 8	1.79	78	90	16
比較例 1	--	98	63	<1
比較例 2	1.44	1.5	93	92
比較例 3	1.58	7	84	78

雖然本發明已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示根據本發明一實施例形成有機-無機金屬氧化物混成樹脂的流程圖。

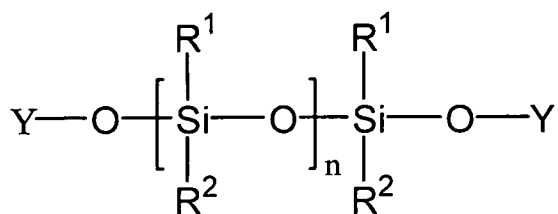
第 2 圖顯示在本發明一實施例中利用上述有機-無機金屬氧化物混成樹脂形成一種透明樹脂組成物的方法的流程圖。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種有機-無機金屬氧化物混成樹脂，具有下列化學式：



其中，

每一 R^1 各自獨立，係取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基；

每一 R^2 各自獨立，係取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基或苯基；

n 係擇自 3-30 的正整數；以及

Y 係 $(MO_{4/2})_l [(MO)_{(4-a)/2} M(OH)_{a/2}]_m [MO_{(4-b)/2} M(OZ)_{b/2}]_p$ ，

其中， M 係金屬；

l 係擇自 10-90 的正整數；

m 係擇自 2-20 的正整數；

p 係擇自 4-15 的正整數；

a 係擇自 1-2 的正整數；

b 係擇自 1-2 的正整數；以及

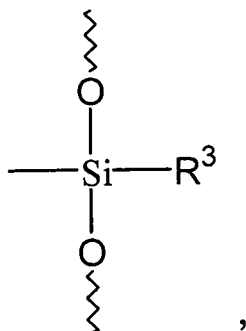
Z 係反應性有機官能基矽烷基 (organosilane group)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂，其中，每一 R^1 各自獨立係 C_1-C_3 烷基，且每一 R^2 各自獨立係 C_1-C_6 烷基或苯基。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂，其中 M 係鈦 (Ti)、鋯 (Zr)、或鋅 (Zn)。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機-無機金屬氧化物

混成樹脂，其中 Z 具有下列化學式：



其中， R^3 係具有機官能基取代的 C_1 - C_{10} 烷基，該有機官能基包括環氧基、壓克力基、烯基、矽醇基、胺基、或前述之組合； ~~~~~ 代表一鍵結，此鍵結接上另一反應性有機官能基矽烷基上的矽或 M。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂，其中該有機-無機金屬氧化物混成樹脂的重量平均分子量介於 8000 至 30000。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂，其中該有機-無機金屬氧化物混成樹脂為透明黏稠液體，且其折射率介於 1.6 至 1.95。

7. 一種樹脂組成物，包括：

10 至 80 重量份之如申請專利範圍第 1 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂；以及

20 至 90 重量份之液態環氧樹脂。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之樹脂組成物，其中該液態環氧樹脂包括雙酚 A 型環氧樹脂 (bisphenol A type epoxy)、脂環族環氧樹脂 (cycloaliphatic epoxy)、脂環族環氧基改質矽氧烷樹脂 (cycloaliphatic modified siloxane)、或

前述之組合。

9.如申請專利範圍第 7 項所述之樹脂組成物，其中該液態環氧樹脂的重量平均分子量介於 200 至 20000 之間。

10.如申請專利範圍第 7 項所述之樹脂組成物，其中，該液態環氧樹脂的黏度介於 100 至 30000cps 之間。

11.如申請專利範圍第 7 項所述之樹脂組成物，更包括：0.01 至 1 重量份之添加劑，其中該添加劑包括共催化劑(cocatalyst)、螢光增白劑(fluorescent whitening agent)、抗氧化劑(antioxidant)、或前述之組合。

12.如申請專利範圍第 11 項所述之樹脂組成物，其中該共催化劑包括含鋁金屬錯合物共催化劑。

13.如申請專利範圍第 11 項所述之樹脂組成物，其中該抗氧化劑包括受阻酚系化合物(hindered phenol compound)、有機亞磷酸系化合物(organo phosphorous compound)、或前述之組合。

14.如申請專利範圍第 7 項所述之樹脂組成物，該透明樹脂組成物係形成一透明塊狀材料，其厚度介於 0.5mm 至 3mm 之間。

15.如申請專利範圍第 14 項所述之樹脂組成物，其中該透明塊狀材料的折射率介於 1.45 至 1.80 之間。

16.如申請專利範圍第 14 項所述之樹脂組成物，其中該透明塊狀材料的霧度介於 10%至 80%之間。

17.如申請專利範圍第 14 項所述之樹脂組成物，其中該透明塊狀材料的整體穿透度大於 90%。

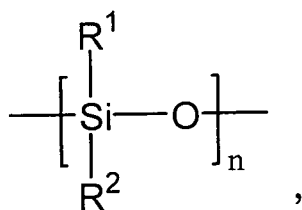
18. 一種有機-無機金屬氧化物混成樹脂的形成方法，包括：

以一具末端有機官能基之聚矽氧烷及一金屬醇鹽前趨物進行一鍵結反應，以形成一具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物，其反應時間介於 48 小時至 300 小時，反應溫度介於 25°C 至 150°C；

加入一催化劑及水，使得該具有重複的矽氧烷單元結構及金屬氧化團簇結構之化合物進行一溶凝膠(sol-gel)反應以形成一溶凝膠產物，其反應時間介於 48 小時至 180 小時，反應溫度介於 25°C 至 150°C；以及

加入一有機官能基矽烷(organosilane)與該溶凝膠產物反應，以形成一有機-無機金屬氧化物混成樹脂，其反應時間介於 12 小時至 24 小時，反應溫度介於 60°C 至 150°C。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂的形成方法，其中該聚矽氧烷具有下列化學式：



其中，R¹ 係取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基；

R² 係取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基或苯基；以及

n 係擇自 3-30 的正整數。

20. 如申請專利範圍第 18 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂的形成方法，其中該金屬醇鹽前趨物包括鈦金屬醇鹽、鋯金屬醇鹽、鋅金屬醇鹽、或前述之組合。

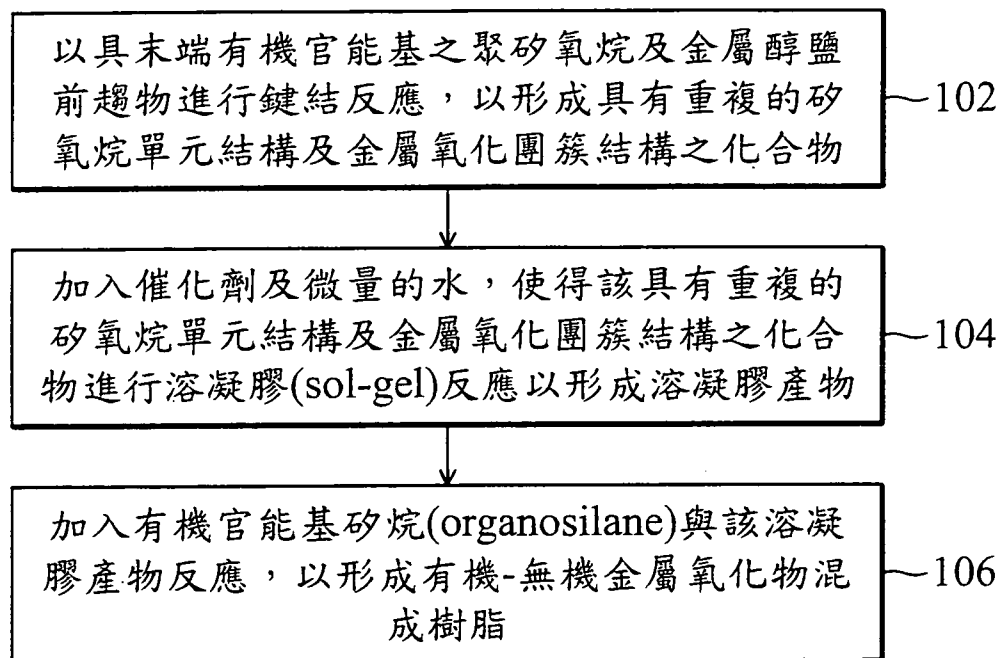
21.如申請專利範圍第 20 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂的形成方法，其中該金屬醇鹽前趨物包括正丁醇鋅、正丁醇鈦、正丁醇鋅、或前述之組合。

22.如申請專利範圍第 18 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂的形成方法，其中該溶凝膠(sol-gel)反應更包括使用一溶劑，該溶劑包括丁醇、異丙醇、甲苯、己烷、或前述之組合。

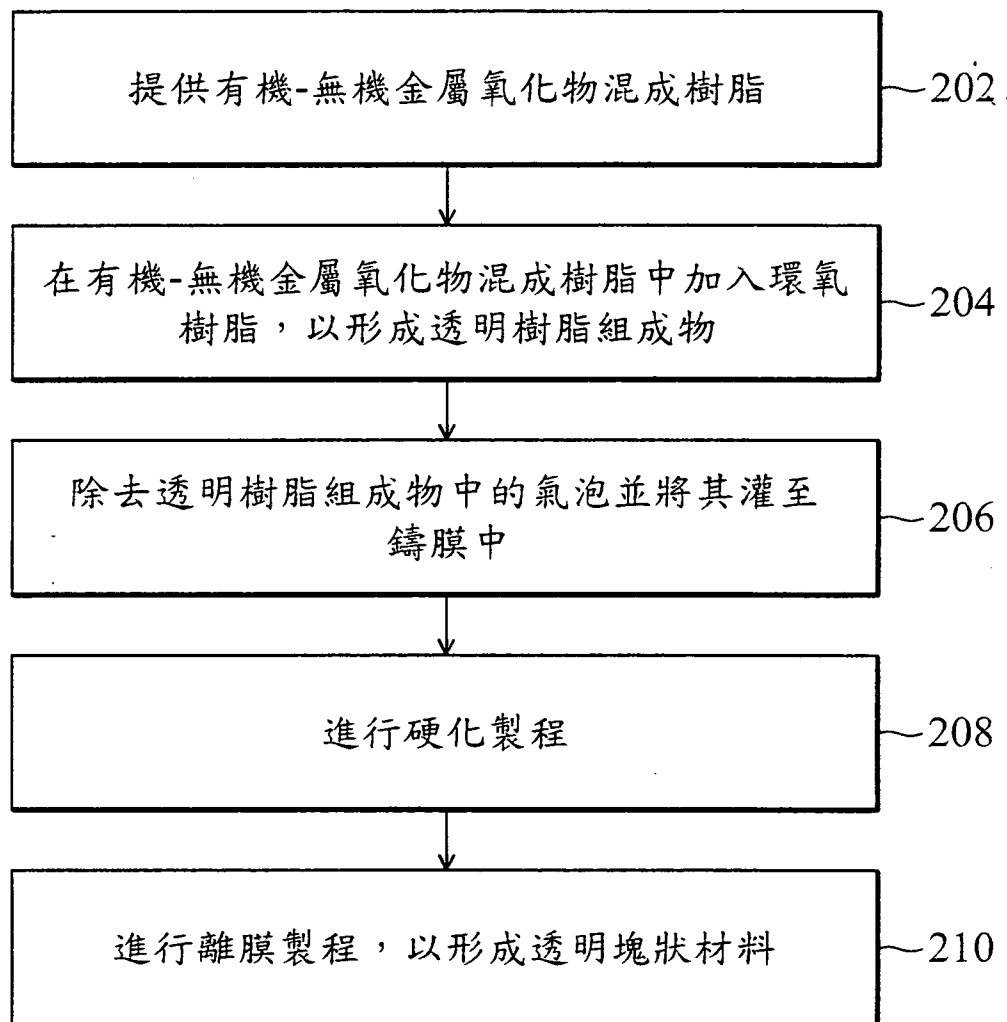
23.如申請專利範圍第 18 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂的形成方法，其中該有機官能基矽烷具有環氧基、壓克力基、烯基、矽醇基、或胺基。

24.如申請專利範圍第 18 項所述之有機-無機金屬氧化物混成樹脂的形成方法，其中該有機-無機金屬氧化物混成樹脂係以該重複的矽氧烷單元結構為主鏈，並在該重複的矽氧烷單元結構兩側分別接上該金屬氧化團簇結構，且在該金屬氧化團簇結構接上該有機官能基矽烷。

八、圖式：(如後所示)



第 1 圖



第 2 圖