



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201430014 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：102141523

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C08G77/20 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08F2/50 (2006.01)

C08K5/00 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/14 日本

2012-250141

(71)申請人：道康寧東麗股份有限公司 (日本) DOW CORNING TORAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小川琢哉 OGAWA, TAKUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷、活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物、及其硬化製品
PHOTO-DIMERIZATION FUNCTIONAL GROUP-CONTAINING ORGANOPOLYSILOXANE,
ACTIVATION ENERGY RADIATION-CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION,
AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷，其由下式(1)表示： $(R_3SiO_{1/2})_m(R_2SiO_{2/2})_n(RSiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$ (1) 其中，R 各自獨立地選自由以下組成之群：單價烴基團、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、光二聚性官能基及羥基，前提係分子中之平均至少三個 R 係該等光二聚性官能基；且 m、n、p 及 q 各自係大於或等於 0 之數值，且滿足下列條件： $3.0 \leq m+n \leq 20,000$ 。該含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷因藉由活化能輻射(例如紫外輻射或諸如此類)進行輻照而快速硬化。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201430014 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：102141523

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C08G77/20 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08F2/50 (2006.01)

C08K5/00 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/14 日本

2012-250141

(71)申請人：道康寧東麗股份有限公司 (日本) DOW CORNING TORAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小川琢哉 OGAWA, TAKUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷、活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物、及其硬化製品
PHOTO-DIMERIZATION FUNCTIONAL GROUP-CONTAINING ORGANOPOLYSILOXANE,
ACTIVATION ENERGY RADIATION-CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION,
AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)摘要

本發明係關於一種含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷，其由下式(1)表示： $(R_3SiO_{1/2})_m(R_2SiO_{2/2})_n(RSiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$ (1) 其中，R 各自獨立地選自由以下組成之群：單價烴基團、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、光二聚性官能基及羥基，前提係分子中之平均至少三個 R 係該等光二聚性官能基；且 m、n、p 及 q 各自係大於或等於 0 之數值，且滿足下列條件： $3.0 \leq m+n \leq 20,000$ 。該含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷因藉由活化能輻射(例如紫外輻射或諸如此類)進行輻照而快速硬化。

發明摘要

※ 申請案號：102141523

※ 申請日：102.11.14

※IPC 分類：C08G; C08J

C08G77/20(2006.01)
C08L83/07(2006.01)
C08F2/50(2006.01)
C08K5/00(2006.01)
C08J3/28(2006.01)

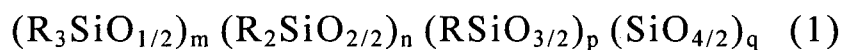
【發明名稱】

含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷、活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物、及其硬化製品

PHOTO-DIMERIZATION FUNCTIONAL GROUP-CONTAINING
ORGANOPOLYSILOXANE, ACTIVATION ENERGY RADIATION-
CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION, AND
CURED PRODUCT THEREOF

【中文】

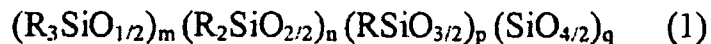
本發明係關於一種含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷，其由下式(1)表示：



其中，R各自獨立地選自由以下組成之群：單價烴基團、具有1至6個碳原子之烷氧基、光二聚性官能基及羥基，前提係分子中之平均至少三個R係該等光二聚性官能基；且m、n、p及q各自係大於或等於0之數值，且滿足下列條件： $3.0 \leq m + n \leq 20,000$ 。該含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷因藉由活化能輻射(例如紫外輻射或諸如此類)進行輻照而快速硬化。

【英文】

The present invention relates to a photo-dimerization functional group-containing organopolysiloxane represented by the following formula (1):



wherein, R are each independently selected from the group consisting of monovalent hydrocarbon groups, alkoxy groups having 1 to 6 carbon atoms, photo-dimerization functional groups, and hydroxyl groups, provided that an average of at least three R in a molecule are the photo-dimerization functional groups; and m, n, p, and q are each numbers greater than or equal to 0, and satisfy the following condition: $3.0 \leq m + n \leq 20,000$. The photo-dimerization functional group-containing organopolysiloxane cures rapidly due to irradiation by activation energy radiation such as ultraviolet radiation or the like.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷、活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物、及其硬化製品

PHOTO-DIMERIZATION FUNCTIONAL GROUP-CONTAINING
ORGANOPOLYSILOXANE, ACTIVATION ENERGY RADIATION-
CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION, AND
CURED PRODUCT THEREOF

【技術領域】

本發明係關於含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷、包含此一有機聚矽氧烷之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物及此一組合物之硬化製品。

本發明主張對於2012年11月14日提出申請之日本專利申請案第2012-250141號之優先權，其內容以引用方式併入本文中。

【先前技術】

有機聚矽氧烷類型材料(亦即含矽聚合物)具有極佳之透光性、電絕緣能力、光穩定性、抗熱性、抗冷性及諸如此類，且因此將該等有機聚矽氧烷類型材料用於大部分工業領域中，例如電及電子應用、建築、汽車、機器、化學、生物化學及諸如此類。用於基於該等有機聚矽氧烷之材料之一種處理方法係藉由光或電子束進行硬化。自低能量消耗及高生產力之角度考慮，藉由光或電子束進行硬化較為有利，且藉由光或電子束進行硬化通常用於塗覆應用。

在日本未審查專利申請公開案第H05-309664號中提出該聚矽氧烷類型材料，舉例而言，其呈主要由在兩個末端具有(甲基)丙烯醯基

之有機聚矽氧烷構成之可剝離聚矽氧組合物形式。另外，在日本未審查專利申請公開案第2005-163009號中提出作為可用於光透射部件之原材料之有機聚矽氧烷樹脂，其可藉由高能量輻射硬化且具有(甲基)丙烯酸酯氧基。然而，儘管該等(甲基)丙烯酸類型之有機聚矽氧烷能夠藉由(甲基)丙烯酸酯基或(甲基)丙烯酸酯氧基之聚合反應進行硬化來提供硬化製品，但存在關於所利用聚合起始劑及其分解製品對於硬化物件之長期穩定性之效應之憂慮。另外，具有聚(甲基)丙烯酸主鏈或聚(甲基)丙烯酸酯基主鏈之有機聚矽氧烷之硬化製品具有抗熱性因具有此一主鏈而較差之問題。

與之相比，舉例而言，日本未審查專利申請公開案第2002-241504號及第2010-241948號提出包含具有陽離子可聚合基團(例如環氧基團或諸如此類)之有機聚矽氧烷之可硬化性聚矽氧組合物。經由該等組合物之環氧基團之開環進行陽離子聚合來硬化較為有利，其中氧並不導致硬化受抑制。然而，若使用酸形成劑及(視情況而定)觸媒，則具有該等環氧基團之該等有機聚矽氧烷易於發生開環聚合。因此，硬化製品之殘餘觸媒或諸如此類會引起關於硬化製品之長期穩定性之憂慮。另外，存在以下問題：因開環反應生成羥基，故該等有機聚矽氧烷具有吸水性。

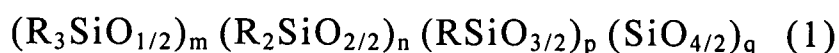
在日本未審查專利申請公開案第2003-268107號中，提出八矽氧烷聚合物，其包含五環八矽氧烷主鏈且呈使用由光輻照所致之二聚合反應之可硬化性有機聚矽氧烷形式。然而，對於此五環八矽氧烷而言，難以調節交聯密度，且存在硬化製品並無撓性之問題。

另外，日本未審查專利申請公開案第2012-144610號提出一種光反應性聚合物，其具有光二聚性官能基，因此該光反應性聚合物可作用於形成精細圖案之材料。此光反應性聚合物假定可用於光學記錄材料或諸如此類，且存在抗熱性較差之問題。

本發明之目標係藉由提供含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷來解決上述問題，該含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷經由輻照(藉由活化能輻射，例如紫外輻射或諸如此類)而快速硬化。本發明之另一目標係提供具有撓性及極佳抗熱性之有機聚矽氧烷組合物之硬化製品。

【發明內容】

本發明者藉由實施專注的研究以達成上述目標來獲得本發明。亦即，藉由由下式(1)表示之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷來達成本發明目標：



其中，R各自獨立地選自由以下組成之群：單價烴基團、具有1至6個碳原子之烷氧基、光二聚性官能基及羥基，前提係分子中之平均至少三個R係光二聚性官能基；且m、n、p及q各自係大於或等於0之數值，且滿足下列條件： $3.0 \leq m + n \leq 20,000$ 。

光二聚性官能基較佳係包括0至2個氧原子及6至20個碳原子之不可水解有機基團。

光二聚性官能基較佳係包括至少一種選自由以下組成之群之基團之有機基團：蔥基、查耳酮基團、香豆素基團、桂皮酸基團、均二苯乙烯基、胸腺嘧啶基團、馬來醯亞胺基團、偶氮苄基及苯乙烯基團。

本發明係關於包括上述含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物。

活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物較佳地包括：

(A) 100質量份數之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷；

(B) 0至10質量份數之光敏劑；及

(C) 0至5,000質量份數之有機溶劑。

活化能輻射較佳係紫外光。

本發明係關於上述活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化製品。

本發明之效應

根據本發明，可提供經由輻照(藉由活化能輻射，例如紫外輻射或諸如此類)快速硬化之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷。本發明亦能夠提供包含此一含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物。

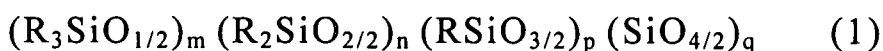
另外，本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物具有撓性且與習用可硬化性有機聚矽氧烷組合物相比具有頗佳抗熱性。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷係由下式(1)表示：



其中，R各自獨立地選自由以下組成之群：單價烴基團、具有1至6個碳原子之烷氧基、光二聚性官能基及烴基，前提係分子中之平均至少三個R係光二聚性官能基；且m、n、p及q各自係大於或等於0之數值，且滿足下列條件： $3.0 \leq m + n \leq 20,000$ 。

本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷可具有直鏈、部分具支鏈性直鏈、具支鏈或樹脂分子結構。另外，儘管已報導在主鏈中具有均二苯乙烯結構之含矽偶聯聚合物之合成(Journal of the Japan Society of Colour Material, 第83卷, 第374至377頁)，但在本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷之聚矽氧烷主鏈的側鏈中存在光二聚性官能基。

用於式(1)中之R之單價烴基團經取代或未經取代且係如下基團：

單價飽和烴基團，其具有1至30個碳原子、較佳地具有1至10個碳原子、另外較佳地具有1至4個碳原子；或單價芳族烴基團，其具有6至30個碳原子及另外較佳地具有6至12個碳原子；其實例如下：烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或諸如此類；烯基，例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基或諸如此類；芳基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或諸如此類；芳烷基，例如苄基、苯乙基或諸如此類；以及經鹵素取代之烷基，例如氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、九氟丁基乙基或諸如此類。

用於式(1)中之R之具有1至6個碳原子之烷氧基的實例係甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、甲氧基乙氧基或諸如此類。

用於式(1)中之R之光二聚性官能基較佳係具有0至2個氧原子及6至20個碳原子之不可水解有機基團。光二聚性官能基尤佳係至少一種類型之選自由以下組成之群之有機基團：蔥基、查耳酮基團、香豆素基團、桂皮酸基團、均二苯乙烯基、胸腺嘧啶基團、馬來醯亞胺基團、偶氮苄基及苯乙烯基團。在該等光二聚性官能基中，包含桂皮酸基團或均二苯乙烯基之有機基團較佳。

式(1)中之平均至少三個R係光二聚性官能基。光二聚性官能基可存在於本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷之分子鏈側鏈處，可存在於分子鏈之一個末端處，且可存在於分子鏈之兩個末端處。自本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷之可硬化性之角度考慮，光二聚性官能基之含量較佳地在佔式(1)中之R之0.01 mol%至70 mol%之範圍內，另外較佳地在0.05 mol%至50 mol%之範圍內，且最佳地在0.10 mol%至40 mol%之範圍內。

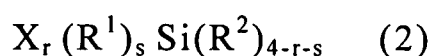
式(1)中之 m 、 n 、 p 及 q 之各別值必須係大於或等於0之數值，且必須滿足下列條件： $3.0 \leq m + n \leq 20,000$ 。較佳地， $m > 0$ 及/或 $n > 0$ 。另外， m 及 n 較佳地滿足下列條件： $3.0 \leq m + n \leq 10,000$ ，且另

外較佳地滿足下列條件： $3.0 \leq m + n \leq 3,000$ 。另外， m 、 n 、 p 及 q 較佳地滿足下列條件： $3.0 \leq m + n + p + q \leq 10,000$ ，且另外較佳地滿足下列條件： $3.0 \leq m + n + p + q \leq 3,000$ 。

如藉由GPC（凝膠滲透層析）使用四氫呋喃（THF）作為溶劑所量測，本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷較佳地具有在500至1,000,000之範圍內之重量平均分子量，另外較佳地具有在1,000至100,000之範圍內之重量平均分子量，且最佳地具有在1,000至10,000之範圍內之重量平均分子量。

本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷在室溫下可為固體、生橡膠樣或液體。若本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷在室溫下係液體，則在25℃下之黏度較佳為1 mPa·s至10,000 mPa·s。

本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷可藉由已知方法產生。舉例而言，可藉由由下列通式(2)表示之可水解矽烷化合物之水解及縮合來產生：



其中， X 指示各別獨立光二聚性官能基； R^1 指示具有1至12個碳原子之各別獨立不可水解有機基團； R^2 指示各別獨立可水解基團或羥基； r 係整數1或2；且 s 係整數0、1或2。

此方法較為適宜，此乃因其能夠藉由容易地去除觸媒及反應副產物來減少所獲得有機聚矽氧烷中之雜質。

用於式(2)中之 X 之光二聚性官能基由作為式(1)中之 R 所定義的光二聚性官能基加以例示。

用於式(2)中之 R^1 之具有1至12個碳原子之不可水解有機基團指示能夠穩定存在且不會因與水反應而形成矽烷醇基團的基團。此一不可水解有機基團之實例係烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或諸如此類；烯基，例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯

基、己烯基或諸如此類；芳基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或諸如此類；芳烷基，例如苄基、苯乙基或諸如此類；以及經取代之烷基，例如氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、九氟丁基乙基或諸如此類。

用於式(2)中之 R^2 之可水解基團指示如下基團：能夠因與水反應而形成矽烷醇基團，且能夠藉由所形成矽烷醇基團之間或所形成矽烷醇基團與未反應之可水解基團之間之縮合反應形成矽氧烷鍵。用於式(2)中之 R^2 之可水解基團之實例係具有1至6個碳原子之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基或諸如此類；鹵化基團，例如氯基團或諸如此類；及醯氧基，例如乙醯氧基或諸如此類。

舉例而言，水解可在強酸觸媒存在下實施，該強酸觸媒係(例如)鹽酸、硫酸、三氟乙酸、對甲苯磺酸、三氟甲磺酸或諸如此類。

此水解之反應溫度較佳係 -10°C 至 100°C ，且另外較佳係 30°C 至 80°C 。

在縮合反應之後，可藉由向此反應混合物中添加鹼性化合物來中和縮合反應中所使用之酸觸媒。用於中和之鹼性化合物之實例係氫氧化鉀；鹼性無機鹽，例如碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀或諸如此類；及有機鹼，例如三乙胺、三丁胺、氨、吡啶或諸如此類。該等鹼性化合物之利用量係至少等於中和用量之量。相對於縮合反應中所使用之酸觸媒，鹼性化合物之利用量較佳地大於或等於1當量且小於或等於10當量。另外，可易於藉由以下方式去除由縮合反應生成之酸：轉化至相應鹽、自有機相轉移至水相及液體分離處理。

另外，可藉由以下方式產生本發明之包含光二聚性官能基之有機矽氧烷：使具有光二聚性官能基及烯基之化合物與含矽原子鍵結氫原子之有機聚矽氧烷進行矽氫化反應。

較佳地在觸媒存在下實施矽氫化反應。觸媒之實例包含鉑化合

物、鈮化合物、銻化合物、鉍化合物、鐵化合物、銻化合物及類似化合物，且鉑化合物因其高催化活性而尤其有效。鉑化合物之實例包含氯鉑酸；鉑金屬；支撐於載體上之鉑金屬，例如支撐於氧化鋁上之鉑、支撐於二氧化矽上之鉑、支撐於碳黑上之鉑或諸如此類；及鉑錯合物，例如鉑-乙烯基矽氧烷錯合物、鉑-膦錯合物、鉑-亞磷酸鹽錯合物、鉑醇鹽觸媒或諸如此類。在使用鉑觸媒時，觸媒之使用量約為0.5 ppm至1,000 ppm (就鉑金屬而言)。

對於本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物而言，該組合物之特徵在於包括本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷作為活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷。

本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物較佳地包括：

- (A) 100質量份數之本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷，
- (B) 0至10質量份數之光敏劑；及
- (C) 0至5,000質量份數之有機溶劑。

根據需要，可將光敏劑摻和於本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物中。通常已知之包含羰基之芳族類型化合物可用作光敏劑且並無特定限制，只要該化合物具有光敏效應，與用於組份(A)之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷混溶，且可溶於組份(C)中。光敏劑之實例係異丙基-9H-噻噸-9-酮、吡酮、蒽、蒽酮、蒽醌、二苯甲酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮及雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化

磷。

儘管對於本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物中所包含光敏劑之含量並不施加特定限制，但相對於100質量份數之本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷，此含量較佳係0至10質量份數，且另外較佳係0.1質量份數至5質量份數。在超過光敏劑之摻和量之上限時，活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化製品之透明度及強度往往有所下降。

根據需要，在組份(A)係固體或黏性液體時，可將溶劑摻和於本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物中。對於本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物中所包含之有機溶劑並不施加特定限制，只要有機溶劑能夠溶解組份(A)及(B)且並不妨礙光聚合性能。此有機溶劑之沸點較佳地大於或等於80°C且小於200°C。有機溶劑之實例係異丙醇、第三丁醇、環己醇、環己酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲苯、二甲苯、均三甲苯、1,4-二噁烷、二丁基醚、苯甲醚、4-甲基苯甲醚、乙氧基苯、氯苯、乙二醇、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、2-甲氧基乙醇、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇單甲基醚、乙酸1-甲氧基-2-丙基酯、乙酸1-乙氧基-2-丙基酯、八甲基環四矽氧烷及六甲基二矽氧烷。此一有機溶劑可單獨使用或以兩種或更多種溶劑之混合物形式使用。

儘管對於本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物中所包含有機溶劑之含量並不施加特定限制，但相對於100質量份數之本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷，此含量較佳係0至5,000質量份數，且另外較佳係0.1質量份數至1,000質量份數。若有機溶劑之摻和量超過5,000質量份數，則在製造光透射部件期間難以獲得良好品質之薄膜。

可採用各種類型之先前已知方法作為產生本發明之活化能輻射

可硬化性有機聚矽氧烷組合物之方法。舉例而言，可藉由摻和組份(A)至(C)及其他添加劑來獲得本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物。在上述操作之後，根據需要，可實施一或多個操作之處理，例如過濾、減壓、增壓、加熱、冷卻、惰性氣體替代或諸如此類。

本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物在室溫下較佳係液體且在25℃下較佳地具有1 mPa·s至10,000 mPa·s之黏度。在黏度處於此範圍之外時，本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物在產生薄膜樣硬化製品期間之可處理性變得較差。

本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物適用於產生光透射部件及尤其光學波導。

用於硬化本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物之活化能輻射之實例係紫外輻射、電子束、放射性輻射或諸如此類。然而，自實際應用之角度考慮，用於硬化本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物之活化能輻射較佳係紫外輻射。紫外輻射生成源較佳係高壓汞燈、中壓汞燈、Xe-Hg燈、深UV燈或諸如此類。輻照之輻照度值較佳為100 mJ/cm²至8,000 mJ/cm²。

本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化製品之特徵在於係藉由硬化本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物來產生。

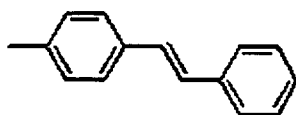
可藉由以下方式產生本發明之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化製品：在基板上施加活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物，且然後使用活化能輻射輻照經塗覆組合物，以產生在指定波長區域中具有高光學透射率之光透射部件。然而，根據需要，可藉由自基板剝離硬化製品來獲得膜樣光透射部件。此一並不附接至基板之光透射部件較為有用，此乃因其在構造光透射系統中具有增加之自

由度(因光透射部件能夠配置於光透射路徑中之期望位置處)。儘管對於此膜樣光透射部件之厚度並不施加特定限制，但厚度通常在5 μm 至200 μm 之範圍內。另外，對於自基板剝離光透射部件之方法並不施加特定限制，且可使用機械剝離(使用精密夾具或諸如此類)或化學剝離(使用試劑，例如酸或諸如此類)。

實例

下文基於實例詳細闡述本發明，但本發明並不限於該等實例。在該等實例中，稱為「份數」之組份含量意指「質量份數」。另外，Me指示甲基，Ph指示苯基，Vi指示乙烯基，Ac指示3-丙烯醯氧基丙基，且Stil指示4-(反式-均二苯乙烯基)。4-(反式-均二苯乙烯基)之結構表示於下文中。

[式1]



[結構分析]

使用 ^{29}Si 核磁共振分析(AC 300P型號核磁共振光譜儀，由Bruker公司製造)在重丙酮中測定在矽原子上具有因活化能輻射而二聚合之有機基團之合成聚矽氧烷之結構。

[重量平均分子量]

使用四氫呋喃作為溶劑來產生0.3質量%濃度之測試溶液。使用凝膠滲透層析(GPC) (使用RI檢測器)，且藉由與聚苯乙烯標準進行比較來計算重量平均分子量及分散度。

[活化能輻射源]

使用由Yamashita Denso公司製造之深UV輻照裝置。365 nm波長下之能輻射劑量為46 mW/cm^2 ，且254 nm下之劑量為4 mW/cm^2 。

[抗熱性]

藉由以下方式來評估硬化製品之抗熱性：將位於基板上之硬化薄膜在260℃下熱處理5分鐘，且然後目測檢查經熱處理之薄膜。

[實踐實例1]

含4-(反式-均二苯乙烯基)之有機聚矽氧烷(A1)之製備

使99.15 g苯基三甲氧基矽烷、47.65 g甲基三甲氧基矽烷及36.8 g 1,3-(4-(反式-均二苯乙烯基))-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之混合物在室溫下於380 mL甲苯、50 mL水及250 mg三氟甲磺酸之混合物中共水解。開始進行縮合反應，同時藉由加熱至90℃來去除所生成醇。然後將2.0 g 20重量%之氫氧化鉀水溶液添加至所獲得之含4-(反式-均二苯乙烯基)之有機聚矽氧烷溶液中。藉由共蒸餾去水來去除水、甲醇及甲苯，同時攪拌且加熱混合物。在操作期間視需要添加甲苯，以將固體含量維持於約70重量%。在冷卻混合物之後，使用固體酸性吸收劑中和反應系統。藉由過濾去除吸收劑。使用水將濾液洗滌兩次。藉由在真空下去除甲苯，獲得119 g含4-(反式-均二苯乙烯基)之有機聚矽氧烷，其呈淺黃色固體形式且具有平均單元式 $[\text{Me}_2(\text{Stil})\text{SiO}_{1/2}]_{5.4} [\text{PhSiO}_{3/2}]_{18.0} [\text{MeSiO}_{3/2}]_{12.6}$ 。 ^{29}Si NMR (δ ;ppm)：2,-68,-79。重量平均分子量：4,500 (分散度：1.4)。

[參考實例1]

含乙烯基之有機聚矽氧烷(B1)之製備

藉由與實踐實例1相同之操作獲得97.2 g具有平均單元式 $[\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}]_{5.4} [\text{PhSiO}_{3/2}]_{18.0} [\text{MeSiO}_{3/2}]_{12.6}$ 之含乙烯基之有機聚矽氧烷，只是使用14.0 g 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷而非36.8 g 1,3-(4-(反式-均二苯乙烯基))-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。 ^{29}Si NMR (δ ;ppm)：-1,-68,-79。重量平均分子量：5,100 (分散度：1.5)。

[參考實例2]

含丙烯醯氧基之有機聚矽氧烷(B2)之製備

根據日本未審查專利申請公開案第2005-163009號之參考實例1，製備重量平均分子量為6,000且平均單元式為 $[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{2.0} [\text{PhSiO}_{3/2}]_{23.5} [\text{AcSiO}_{3/2}]_{17.0}$ 之含丙烯醯氧基之有機聚矽氧烷。

[實踐實例2]

製備50重量%之A1之甲苯溶液。將此聚矽氧烷溶液以500 rpm經5秒旋塗於矽基板上，且然後藉由將基板置於80℃溫度下保持5分鐘來去除甲苯。藉由紫外輻射將矽基板上之薄膜輻照85秒(輻照劑量為 3.9 J/cm^2 , 365 nm)，以獲得含4-(反式-均二苯乙烯基)之有機聚矽氧烷之硬化製品。硬化製品之重量平均分子量為8,800 (分散度：2.0)。儘管將硬化薄膜在260℃下熱處理5分鐘，但在硬化薄膜中並無可見變化。

[對比實例1]

製備50重量%之B1之甲苯溶液。藉由與實踐實例2相同之方法來旋塗此溶液以形成薄膜，且藉由紫外輻射以與實踐實例2相同之方式來輻照薄膜。薄膜並不硬化，且重量平均分子量為5,100 (分散度：1.5)。

[對比實例2]

製備50重量%之B2之甲苯溶液。藉由與實踐實例2相同之方法來旋塗此溶液以形成薄膜，且藉由紫外輻射以與實踐實例2相同之方式來輻照薄膜。儘管薄膜發生硬化，但在將硬化薄膜在260℃下熱處理5分鐘時，在膜上觀察到破裂，從而指示其抗熱性不及實踐實例2之硬化薄膜。

工業適用性

使用本發明之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷作為活性能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物之主要組份。本發明之活性能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物可用於產生光學部件。另外，本發明之活性能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化製品可用作光學部件，

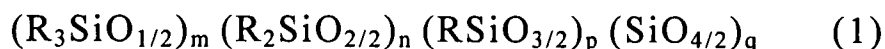
例如光透射部件或諸如此類。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷，其由下式(1)表示：



其中，R各自獨立地選自由以下組成之群：單價烴基團、具有1至6個碳原子之烷氧基、光二聚性官能基及羥基，前提係分子中之平均至少三個R係光二聚性官能基；且m、n、p及q各自係大於或等於0之數值，且滿足下列條件： $3.0 \leq m + n \leq 20,000$ 。

2. 如請求項1之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷，其中該光二聚性官能基係包括0至2個氧原子及6至20個碳原子之不可水解有機基團。
3. 如請求項1或2之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷，其中該光二聚性官能基係包括至少一種選自由以下組成之群之有機基團：蔥基、查耳酮基團、香豆素基團、桂皮酸基團、均二苯乙烯基、胸腺嘧啶基團、馬來醯亞胺基團、偶氮苄基及苯乙烯基團。
4. 一種活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物，其包括如請求項1至3中任一項之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷。
5. 如請求項4之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物，其包括：
 - (A) 100質量份數之如請求項1至3中任一項之含光二聚性官能基之有機聚矽氧烷；
 - (B) 0至10質量份數之光敏劑；及
 - (C) 0至5,000質量份數之有機溶劑。
6. 如請求項4或5之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物，其中該活化能輻射係紫外輻射。

7. 一種如請求項4至6中任一項之活化能輻射可硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化製品。