



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C08K 3/00, C09C 3/08 C01B 33/00, C01G 23/04</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/25611</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1993.(23.12.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01467</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juni 1993 (09.06.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 19 287.0 12. Juni 1992 (12.06.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Str. 250, Postfach 4119, D-6100 Darmstadt (DE). SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-8000 München 2 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : POHL, Ludwig [DE/DE]; Niebergallweg 5, D-6100 Darmstadt (DE). MARQUARD, Kurt [DE/DE]; Am Bremelsberg 7, D-6107 Reinheim 1 (DE). WAITL, Günter [DE/DE]; Praschweg 3, D-8400 Regensburg (DE). REEH, Ulrike [DE/DE]; Hollerstraße 7 A, D-8000 München 50 (DE). WIPFELDER, Ernst [DE/DE]; Neumarkter Straße 84 A, D-8000 München 80 (DE).</p>	<p>(74) Anwalt: HIRSCH, Hans-Ludwig; E. Merck, Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: INORGANIC FILLERS AND ORGANIC MATRIX MATERIALS WHOSE REFRACTIVE INDEX IS ADAPTED</p>		
<p>(54) Bezeichnung: ANORGANISCHE FÜLLSTOFFE UND ORGANISCHE MATRIXMATERIALIEN MIT BRECHUNGSINDEX-ANPASSUNG</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns the use of spherical monodisperse, non-porous particles made from SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, V₂O₅, Nb₂O₅ or mixtures thereof, the surface of which has optionally been modified by covalently bound organic groups, as fillers in organic matrix materials, the refractive index of the particles being matched, depending on the application, to the refractive index of the organic matrix. Polymers or polymerizable systems containing such particles can be used as, for instance, embedding compounds for optical, electro-optical and opto-electronic components. Such embedding compounds exhibit improved optical homogeneity. LEDs manufactured using them have, for instance, an increased luminous efficiency.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft die Verwendung von monodispersen, unporösen, kugelförmigen Partikeln auf Basis von SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, V₂O₅, Nb₂O₅ oder Mischsystemen hiervon, die gegebenenfalls eine Oberflächenmodifizierung durch kovalent gebundene organische Gruppen aufweisen, als Füllstoffe in organischen Matrixmaterialien, wobei der Brechungsindex der Partikel nach Maßgabe der Anwendung an den Brechungsindex der organischen Matrix angepaßt ist. Polymere bzw. polymerisierbare Systeme, die diese Partikel enthalten, können zum Beispiel als Einbettmassen für optische, elektrooptische und optoelektronische Bauteile verwendet werden. Derartige Einbettmassen zeigen eine verbesserte optische Homogenität. Damit hergestellte Leuchtdioden zeichnen sich unter anderem durch eine erhöhte Lichtausbeute aus.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

5

**Anorganische Füllstoffe und organische Matrixmaterialien
mit Brechungsindex-Anpassung**

10

15

Die Erfindung betrifft anorganische Füllstoffe und organische Matrixmaterialien mit Brechungsindex-Anpassung. In vielen technischen Anwendungen treten organische Materialien in Erscheinung, in die anorganische Füllstoffe inkorporiert sind. Die anorganischen Füllstoffe haben dabei häufig nicht nur Ersatz- und Verdünnungsfunktion, sondern dienen der Modifizierung des organischen Matrixmaterials oder verleihen diesem erst bestimmte Eigenschaften. In vielen Fällen, insbesondere wenn bei Anwendung oder Gebrauch optische Phänomene oder Effekte eine Rolle spielen, ist eine anwendungsspezifische Anpassung der optischen Brechungsindices von Füllstoff und Matrixmaterial wünschenswert oder sogar notwendig.

20

25

Zum Beispiel werden bei optischen, elektrooptischen und optoelektronischen Bauteilen, wie etwa Leuchtdioden und Laserdioden, Optokopplern und Photodetektoren, die Halbleiterbauelemente mit Einbettmassen auf Basis von polymeren oder polymerisierbaren Systemen umhüllt, wobei die Einbettmassen optische Funktionen zu erfüllen haben.

30

- 2 -

Aufgrund der optischen Eigenschaften der bislang eingesetzten Füllstoffe, wie z.B. Calciumfluorid, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, amorphe Kieselsäure etc. ist deren Einsatzmenge aber derzeit limitiert. Als noch tolerable Obergrenze für die gängigen Füllstoffe sind etwa 25 Gew.% anzusehen. Dies liegt daran, daß durch die unterschiedlichen Brechungsindices von anorganischem Füllstoff und polymerer Matrix die Einbettmasse mit zunehmendem Anteil an Füllstoff optisch inhomogener wird und es durch Lichtstreuung an den anorganischen Partikeln zu einem erheblichen Streulichtverlust kommt. Der Brechungsindex von gängigen Epoxidharzsystemen, die als Einbettmassen für optische, elektrooptische und optoelektronische Bauteile üblich sind, liegt um etwa 1,5, der von Calciumfluorid bei 1,43 und der von spheroïden Teilchen amorpher Kieselsäure bei 1,42.

Weitere optische Inhomogenitäten, die zum Teil noch größere optische Verluste verursachen, kommen dadurch zustande, daß die üblicherweise eingesetzten anorganischen Partikel zur Agglomeration neigen, sich im Gießharz nicht ausreichend gleichmäßig dispergieren lassen und im nicht ausgehärteten Zustand zur Sedimentation neigen. Hochtransparente streulichtfreie Einbettmassen sind für Anwendungen wie bei Laserdioden und Optokoppler essentiell.

Etwas anders ist die Sachlage etwa bei Leuchtdioden für Anzeigezwecke. Diese sollen bei minimaler Eigenabsorption der Einbettmasse im Spektralbereich der Leuchtdiodenemission einen intensiven Streulichtkegel mit räumlich gleichmäßiger Intensitätsverteilung liefern. Zu diesem Zweck werden in die als Einbettmassen fungierenden Gießharzsysteme Diffusor-

materialien eingearbeitet, die für eine ausreichende Lichtstreuung sorgen sollen. Als Diffusormaterialien werden üblicherweise die bereits genannten anorganischen Füllstoffe wie Calciumfluorid, Calciumcarbonat, Bariumsulfat und amorphe Kieselsäure eingesetzt. Die Streulichtausbeute ist abhängig von der Menge der zugesetzten Partikel, deren Brechungsindex, Teilchenform, Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung. Günstig sind ein möglichst großer Unterschied der Brechungsindices von Partikelmaterial und polymerem Matrixmaterial und möglichst kugelförmige Partikel mit enger Teilchengrößenverteilung. Die üblicherweise als Diffusormaterialien eingesetzten anorganischen Füllstoffe weisen jedoch in der Regel ungleichmäßige Partikelformen und eine nicht chargenkonstante, relativ breite Teilchengrößenverteilung auf. Dies führt zu Schwankungen im Streuverhalten der Leuchtdioden und zu Verlusten in der Lichtausbeute. Ungenügendes Dispergierverhalten und Sedimentation der Partikel im Harzsystem bedingen ebenfalls derartige nachteilige Effekte.

Es bestand daher ein Bedürfnis nach verbesserten anorganischen Füllstoffen für den Einsatz in polymeren oder polymerisierbaren Systemen, insbesondere in Einbettmassen für optische, elektrooptische und optoelektronische Bauteile.

Es wurde nun gefunden, daß monodisperse, unporöse, kugelförmige Partikel auf Basis von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 oder Mischsystemen hiervon sich in vorzüglicher Weise als Füllstoffe für derartige Anwendungen eignen und in mehrfacher Hinsicht die genannten Probleme vorteilhaft lösen. So kann zum einen je nach Wahl der den anorganischen Partikeln

zugrundeliegenden Oxide bzw. der Zusammensetzung bei Misch-
oxiden der Brechungsindex der Partikel nach Maßgabe der
Anwendung gezielt auf den Brechungsindex der organischen
Matrix eingestellt werden, so daß etwa bei Brechungsindex-
5 Identität hochtransparente oder etwa bei sehr unterschied-
lichem Brechungsindex hoch-lichtstreuende Materialien
entstehen. Das Vorliegen dieser Oxide oder Mischoxide in Form
von monodispersen, unporösen, kugelförmigen Partikeln ver-
leiht den damit versetzten organischen Matrixmaterialien zum
10 anderen überragende optische Eigenschaften. Eine Oberflächen-
modifizierung der Partikel mit kovalent gebundenen organi-
schen Gruppen verbessert das Dispergierverhalten in organi-
schen Medien, insbesondere die homogene Verteilung und Ein-
bindung in Polymermaterialien und reduziert die Neigung zu
15 Agglomeration und Sedimentation.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von
monodispersen, unporösen, kugelförmigen Partikeln auf Basis
von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 oder Mischsystemen
20 hiervon, die gegebenenfalls eine Oberflächenmodifizierung
durch kovalent gebundene organische Gruppen aufweisen, als
Füllstoffe in organischen Matrixmaterialien, wobei der
Brechungsindex der Partikel nach Maßgabe der Anwendung an den
Brechungsindex der organischen Matrix angepaßt ist.

25

Gegenstand der Erfindung ist insbesondere die Verwendung
derartiger Partikel als Brechungsindex-angepaßte Füllstoffe
in polymeren oder polymerisierbaren Systemen, die vorzugs-
weise als Einbettmassen für optische, elektrooptische und
30 optoelektronische Bauelemente zur Anwendung gelangen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin polymere und polymerisierbare Systeme, die diese Partikel als Füllstoffe enthalten, deren Verwendung als Einbettmassen für optische, elektrooptische und optoelektronische Bauelemente sowie auch die entsprechenden Bauteile.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden monodispersen, unporösen, kugelförmigen Partikel sind an sich aus dem Stand der Technik bekannt. Grundsätzlich sind alle Oxidpartikel geeignet, die sich durch hydrolytische Polykondensation aus Alkoxidverbindungen entsprechender Elemente erhalten lassen und dabei in Form monodisperser kompakter sphärischer Partikel anfallen. Die grundlegenden Reaktionsbedingungen zur Herstellung von SiO_2 -Partikeln durch hydrolytische Polykondensation sind beispielsweise aus den Publikationen W. Stöber et al. in J. Colloid and Interface Science 26, 62 (1968) und 30, 568 (1969) sowie dem US-Patent 3,634,588 zu entnehmen. Nach dieser Methode können auch andere Partikel, wie z.B. TiO_2 oder ZrO_2 hergestellt werden. Die so hergestellten Partikel zeigen aber oft große Standardabweichungen für die Teilchendurchmesser und weisen eine gewisse Porosität auf.

Für die Herstellung von hochmonodispersen, unporösen, kugelförmigen SiO_2 -Partikeln, die eine Standardabweichung von nicht mehr als 5 % aufweisen, wird auf EP 0 216 278 hingewiesen, die ein entsprechend abgestelltes Herstellungsverfahren auf Basis von hydrolytischer Polykondensation offenbart. Kern dieses Verfahrens, das für die Herstellung der Partikel gemäß vorliegender Erfindung bevorzugt wird, ist eine zweistufige Vorgehensweise. Hierbei wird zunächst durch hydrolytische

Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in wäßrig-
alkoholisch-ammoniakalischem Medium ein Sol bzw. eine Suspen-
sion von Primärteilchen gebildet, die man daran anschließend
durch dosierte Zugabe von weiterem Tetraalkoxysilan auf die
5 gewünschte Endgröße bringt.

Das Verfahren gemäß EP 0 216 278 ist ohne weiteres und mit
gleichem Ergebnis auf andere Oxide und auch auf Mischoxid-
systeme übertragbar.

10

Ein sinngemäßes Verfahren zur Herstellung verschiedener
Metalloxide in Form sphärischer Partikel mit enger Teilchen-
größenverteilung ist EP 0 275 688 zu entnehmen.

15

Ein entsprechendes Zweistufenverfahren zur Herstellung unter-
schiedlicher Metalloxide und auch Mischoxide, die darüber
hinaus an der Oberfläche noch glykolische Gruppen chemisch
gebunden haben, ist in EP 0 391 447 beschrieben.

20

Bei der erfindungsgemäßen Anwendung der nach vorgenanntem
Verfahren hergestellten monodispersen, unporösen, kugel-
förmigen Metalloxidpartikeln als Füllstoffe in organischen
Matrixmaterialien kommt es sehr wesentlich darauf an, daß der
Brechungsindex der Partikel nach Maßgabe der Verwendung an
25 den Brechungsindex der organischen Matrix angepaßt ist.

30

Als organische Matrixmaterialien kommen grundsätzlich alle
organischen Systeme in Betracht, in die üblicherweise anorga-
nische Füllstoffe inkorporiert werden, insbesondere solche,
bei denen die Füllstoffe zusätzlich funktionelle Zwecke zu
erfüllen haben. Im Vordergrund des Interesses stehen polymere
und polymerisierbare Systeme, die zu polymeren Formkörpern
oder anderen entsprechenden Produkten verarbeitet werden.

Eine der grundsätzlichen Anwendungsmöglichkeiten ist die Herstellung von optisch homogenen, hochtransparenten polymeren Körpern. Die anwendungsspezifische Brechungsindexanpassung ist in diesem Fall so zu verstehen, daß die Brechungsindices von Füllstoff und organischer Matrix möglichst identisch sind.

Die Brechungsindices von organischen Verbindungen und lichttransparenten organischen Systemen, wie insbesondere Harze und Polymere, liegen in der Regel im Bereich zwischen 1,3 und 1,6. Bei Polymermaterialien liegt der Brechungsindex um 1,5.

Mit den hier in Betracht gezogenen anorganischen Oxiden liegt eine gewisse Auswahl an Materialien vor mit bestimmten unterschiedlichen Brechungsindices, mit denen sich aber nicht für alle organischen Matrixmaterialien der jeweilige Brechungsindex exakt treffen läßt. So zeigen beispielsweise monodisperse, unporöse, kugelförmige SiO_2 -Partikel einen Brechungsindex von 1,42, entsprechende Al_2O_3 -Partikel einen Brechungsindex um 1,6, entsprechende ZrO_2 -Partikel einen Brechungsindex um 1,95 und entsprechende TiO_2 -Partikel einen Brechungsindex von ca. 2,3.

Für die Einstellung anderer Brechungsindexwerte sind Partikel auf Basis von Mischoxiden die erfindungsgemäße Wahl. Durch Kombination von vorzugsweise zwei oder auch mehr verschiedener Oxide lassen sich bestimmte Brechungsindexwerte gezielt realisieren. Als grobe Richtschnur für den resultierenden Brechungsindex eines solchen Mischoxidsystems kann gelten,

daß sich der Brechungsindex der Mischoxidpartikel im wesentlichen in arithmetischer Weise aus dem Brechungsindex der reinen Oxide und ihrem anteilmäßigen Verhältnis im Mischoxidpartikel ergibt.

5

Die Herstellung solcher hochmonodisperser, unporöser, kugelförmiger Mischoxidpartikel erfolgt nach der vorangegangenen beschriebenen Methode, wobei im einfachsten Fall entsprechende Gemische von Alkoxiden der verschiedenen Elemente der hydrolytischen Polykondensation unterworfen werden.

10

Der jeweilige tatsächliche Brechungsindexwert in Abhängigkeit von Art und Mengenverhältnis der eingesetzten Alkoxide und von den gewählten Arbeitsbedingungen läßt sich ohne weiteres durch routinemäßige Inprozesskontrollen und/oder empirische Vorversuche ermitteln bzw. vorbestimmen.

15

Beispielsweise lassen sich aus einem Gemisch aus Tetraethoxysilan und Tetrabutoxytitan im Molverhältnis 4:1 monodisperse, unporöse, kugelförmige Mischoxidpartikel erhalten, in denen SiO_2 und TiO_2 im Verhältnis von ungefähr 80:20 vorliegen und die einen Brechungsindex von 1,52 aufweisen. Dieser Brechungsindex entspricht übrigens exakt dem eines handelsüblichen Epoxid-Harzsystems, das häufig als Einbettmasse für optische, elektrooptische und optoelektronische Bauelemente Verwendung findet. Die entsprechende Polykondensation eines Gemisches aus Tetraethoxysilan und Tetrapropoxyzirkon im Molverhältnis 1:1 liefert Partikel, in denen SiO_2 und ZrO_2 im Verhältnis von ungefähr 50:50 vorliegen und die entsprechend der rechnerischen Vorhersage einen Brechungsindex von 1,7 aufweisen.

20

25

30

Neben Metalloxidpartikeln mit homogener Verteilung der verschiedenen Oxide lassen sich auch gemischtphasige Partikel herstellen. Dies ist in einfacher Weise und nach dem eingangs beschriebenen Zweistufenverfahren möglich, in dem man etwa
5 Primärpartikel aus einem Oxid bildet und dann im Aufwachs-
schritt ein anderes Oxid oder ein Oxidgemisch abscheidet.
Überwiegt die Menge des im Aufwachsschritt gebildeten Oxides oder Mischoxides in dem Partikel, so ist für den resultierenden Brechungsindex im wesentlichen dieser Anteil bestimmend.
10 Auch hier läßt sich die Abhängigkeit des Brechungsindex in
einfachen Routineversuchen empirisch ermitteln.

Eine für den jeweiligen Anwendungszweck gegebenenfalls vorteilhafte organische Modifizierung der Partikel an der Oberfläche kann in völliger Übereinstimmung mit Methoden vorgenommen werden, wie sie für die Herstellung von als chromatographische Sorbentien gebräuchlichen Kieselgelen bekannt
15 sind. Gängige Modifizierungsmittel sind Organoalkoxysilane, wie z.B. Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan, Mono- oder Poly-
20 fluoroalkyltriethoxysilan oder auch Silane mit funktionalisierten Organogruppen, die eine spätere weitere Modifizierung durch kovalente Bindungsknüpfung in bekannter Weise
ermöglichen. Im letzteren Fall sind solche Organoalkoxysilane
25 im Hinblick auf den erfindungsgemäßen Einsatz der Partikel
als Füllstoffe in polymeren oder polymerisierbaren Systemen bevorzugt, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, mit denen sich eine kovalente Einbindung in das Polymermaterial erreichen läßt. Beispiele hierfür sind Trimethoxyvinylsilan,
30 Triethoxyvinylsilan und 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan,

2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, [2-(3,4-Epoxy-4-methylcyclohexyl)-propyl]-methyldiethoxysilan, sowie Silane mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Epoxy- und Carbonsäureestergruppen tragenden anorganischen Resten.

5

Partikel mit einer derartigen Oberflächenmodifizierung sind in der Lage, mittels der funktionellen Gruppen an der die Aushärtung von Epoxidharzsystemen bewirkenden Reaktion teilzunehmen und dabei kovalent in das Polymer eingebaut zu werden.

10

Selbstverständlich kann diese organische Modifizierung völlig analog auch bei anderen Oxiden als SiO_2 und/oder mit entsprechenden Organoalkoxiden andere Elemente vorgenommen werden.

15

Aus der zuerst genannten EP 0 216 278 ist auch zu entnehmen, daß die Partikel durch den Einsatz von Organoalkoxysilanen in der Matrix organisch modifiziert werden können. Für nähere Details hierzu wird auf die genannte Schrift verwiesen.

20

Im Falle einer Oberflächenmodifizierung der Partikel durch kovalent gebundene organische Gruppen werden die Eigenschaften der Teilchen hinsichtlich Kugelform, Unporosität, Monodispersität und Brechungsindex nicht beeinflusst, während die vorteilhaften Eigenschaften, die mit einer derartigen Modifizierung einhergehen, wahrgenommen werden können.

25

30

Die Partikel können erfindungsgemäß überall da als Füllstoffe in organischen Matrixmaterialien vorteilhaft eingesetzt werden, wo es auf eine anwendungsspezifische Brechungsindexanpassung bei höchster optischer Homogenität ankommt. Vorteile bieten die erfindungsgemäß einzusetzenden Partikel durch die Möglichkeit der gezielten Brechungsindexanpassung und die extreme optische Homogenität der damit versetzten Matrixmaterialien, die durch das Vorliegen der Partikel in hochmonodisperser, kompakter und sphärischer Form bedingt ist. Durch organische Oberflächenmodifizierung wird das Dispergierverhalten der Teilchen in organischen Medien entscheidend verbessert und die Neigung zur Sedimentation verringert, wodurch eine hohe Gleichverteilung resultiert. Letzteres läßt sich noch verstärken durch Oberflächenmodifizierung mit Gruppen, die zur kovalenten Bindungsknüpfung mit dem organischen Matrixmaterial befähigt sind.

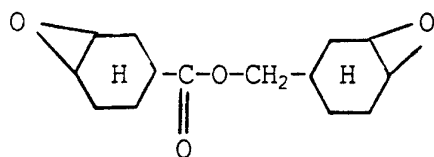
Beispiele für derartige Anwendungen sind optisch homogene, hochtransparente polymere Formkörper für optische Zwecke, wie etwa optische Bauteile oder die polymeren Einbettungen der Halbleiterelemente elektrooptischer und optoelektronischer Bauteile, insbesondere von Laserdioden, Optokopplern und Photodetektoren.

Bei den genannten Anwendungen werden Partikel mit Durchmesser von 50 bis 1500 nm eingesetzt. Bevorzugt sind Partikel im Größenbereich 100 bis 1000 nm.

Die als Matrixmaterialien dienenden Polymersysteme für diese Anwendungen, ihre Herstellung und ihre Verarbeitung sind an sich bekannt und dem einschlägigen Stand der Technik ohne weiteres entnehmbar.

Als typische Epoxidharzsysteme, die als Gießharze für die Einbettung von optoelektronischen Bauelementen in Frage kommen, sind beispielhaft solche zu nennen, die etwa auf 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-3,4-epoxycyclohexanmethyl-ester

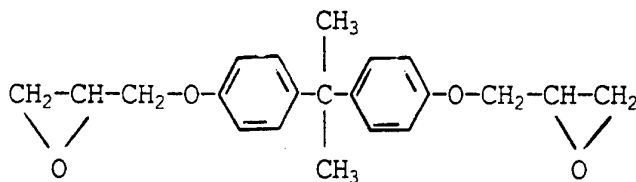
5



10

oder auf "Bisphenol - A - Epoxid"

15



basieren. Entsprechende handelsübliche Gießharzsysteme enthalten üblicherweise im Gemisch oder als separat zuzusetzende Komponenten noch Härter und Härtungsbeschleuniger auf Basis organischer Säureanhydride und organischer Amine, sowie ggf. weitere Additive.

20

Die erfindungsgemäßen Partikel, vorzugsweise mit einer organischen Oberflächenmodifizierung mittels 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, werden im gewünschten Anteil mit dem entsprechenden Gießharz vermischt und darin homogen dispergiert. Je nach Anwendungszweck und Funktion können die Partikel in dem Polymermaterial in einem Anteil von 0,1 bis ca. 40 Gew.-% vorliegen. Gängiger Bereich bei Einbettmassen

25
30

für optoelektronische Bauteile ist 0,5-25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gießharzsystem. Bei Einbettmassen für Leuchtdioden, in denen den Partikeln Diffusorfunktion zukommt, kann sich ihr Anteil zwischen 1 und 15 Gew.-% bewegen.

5

Aufgrund der besonderen Vorteile der erfindungsgemäß einzusetzenden Partikel kann ihr Anteil in den entsprechenden Materialien im Bedarfsfall auch deutlich erhöht werden. Die Gefahr von Spannungen und Rißbildung, die im Falle thermischer Belastung bei Betrieb derartiger Bauteile drohen kann, läßt sich hierdurch erheblich reduzieren.

10

Die Partikel können bereits als solche den Polymermassen zugegeben und darin dispergiert werden. Bevorzugt ist jedoch der Einsatz in Form einer Vordispersion der Partikel in einem mit dem Polymersystem kompatiblen Lösungsmittel. Beispiele von Dispergiermedien, die je nach Natur des Polymersystems eingesetzt werden können, sind aliphatische Alkohole wie Ethanol und Butanol, Aceton, Glycol, Diethylenglycol und Polyglycole. Die Dispergierung in Polyglycolen, die bei Raumtemperatur fest sind, erfolgt nach Erwärmung oberhalb der Schmelztemperatur. Bevorzugt ist ebenfalls die Vordispersion der Partikel als "Masterbatch" in dem entsprechenden Polymersystem oder einem damit kompatiblen Harz oder Polymermaterial. Hierin kann der Anteil an Partikeln bis zu ca. 50 Gew.-% betragen.

15

20

25

30

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Partikel als Füllmaterial in Einbettmassen für Leuchtdioden, wo den Partikeln optische Diffusorfunktion zukommt, sind gegenüber üblichen Diffusormaterialien eine höhere Streuintensität, eine
5 Erhöhung der Lichtausbeute und eine Verbesserung der Homogenität der Streulichtkegel zu beobachten. Für die Leistungsbeurteilung von Leuchtdioden kommt es auf die Helligkeit bzw. Lichtausbeute, auf eine definierte Abstrahlcharakteristik und auf ein homogenes Leuchtbild an.

10

Überraschend hat sich gezeigt, daß Leuchtdioden, deren Einbettmassen die erfindungsgemäßen Partikel als Diffusoren enthalten, eine um ca. 25 % höhere Streuintensität und eine um ca. den Faktor 2 größere Lichtausbeute aufweisen, im
15 Vergleich zu entsprechenden Bauteilen mit Calciumfluorid als Diffusormaterial.

20

Als weitere erfindungsgemäße Anwendung brechungsindexangepaßter, monodisperser, unporöser, kugelförmiger Oxidpartikel kommt der Einsatz als Füllstoffe in hochtransparenten oder auch opaken Kunststoffolien sowie in Fotoemulsionen in Betracht.

25

Bei Trägerfolien für magnetische Aufzeichnungsbänder dienen diese Partikel, vorzugsweise wenn sie eine organische Oberflächenmodifizierung aufweisen, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften der Bänder.

30

Beispiel 1

Zu einem auf 30 °C thermostatisierten Gemisch aus 520 ml Ethanol, 230 ml Wasser und 140 ml 25%igen Ammoniak gibt man unter intensiver Durchmischung in einem Guß eine auf gleiche
5 Temperatur eingestellte Lösung aus 66,7 g (0,32 mol) Tetraethoxysilan und 27,2 g (0,08 mol) Tetrabutoxytitan in 120 ml Ethanol. Man rührt noch intensiv für 15 Sekunden und läßt dann das Reaktionsgemisch für eine Stunde ruhig stehen.

10

Die entstandenen Teilchen liegen im Reaktionsgemisch dispergiert vor und können durch Abzentrifugieren und gegebenenfalls wiederholtes Aufnehmen in Wasser und erneutes Abzentrifugieren und anschließendes Trocknen als trockenes Pulver
15 gewonnen werden.

Man erhält dichte sphärische Teilchen mit Partikeldurchmesser von 500 ± 15 nm. In den Partikeln liegen SiO_2 und TiO_2 ungefähr im Verhältnis 80:20 vor. Den Brechungsindex des
20 Pulvers bestimmt man mikroskopisch nach der bekannten Methode der Verschiebung der Becke-Linie zu 1,52.

Beispiel 2

Zu einem auf 30 °C thermostatisierten Gemisch aus 520 ml Ethanol, 230 ml Wasser und 140 ml 25%igen Ammoniak gibt man unter intensiver Durchmischung in einem Guß eine auf gleiche
25 Temperatur eingestellte Lösung aus 42 g (0,2 mol) Tetraethoxysilan und 65,5 g (0,2 mol) Tetrapropoxyzirkon in 150 ml

30

- 16 -

Ethanol. Man rührt noch intensiv 20 Sekunden, läßt dann das Reaktionsgemisch zwei Stunden ruhig stehen und rührt anschließend erneut für zwei Stunden. Die Gewinnung der Partikel erfolgt wie in Beispiel 1.

5

Man erhält dichte sphärische Teilchen mit einem Partikeldurchmesser von 500 ± 20 nm. In den Partikeln liegen SiO_2 und ZrO_2 ungefähr im Verhältnis 1:1 vor. Der Brechungsindex wird zu 1,65 bestimmt.

10

Beispiel 3

Zu einem auf 30°C thermostatisierten Gemisch aus 600 ml Ethanol, 225 ml Wasser und 140 ml 25%igen Ammoniak gibt man unter intensiver Durchmischung 90 ml (0,4 mol) Tetraethoxysilan. Man erhält hierdurch eine Dispersion von Teilchen mit mittlerem Durchmesser von 500 nm. Die entstandenen Teilchen werden in 500 ml Ethanol umdispergiert. In diese Dispersion läßt man bei 40°C ein Gemisch aus 9 ml (0,04 mol) Tetraethoxytitan und 400 ml Ethanol innerhalb von 2 Stunden eintropfen und danach noch 2 Stunden nachreagieren. Hierdurch erreicht man ein Aufwachsen von TiO_2 auf SiO_2 -Primärpartikel. Die Aufarbeitung erfolgt gemäß Beispiel 1.

15

20

25

Man erhält dichte sphärische Teilchen mit einem Partikeldurchmesser von 500 ± 20 nm. Der Brechungsindex wird zu 1,48 bestimmt.

30

Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 3, nur daß man den Aufwachs-
schritt mit 18,25 g (0,08 mol) Tetraethoxytitan in 400 ml
5 Ethanol durchführt. Man erhält dichte sphärische Teilchen mit
einem Partikeldurchmesser von 490 ± 15 nm und mit einem
Brechungsindex von 1,51.

Beispiel 5

10 Man verfährt wie in Beispiel 3, nur daß man den Aufwachs-
schritt mit 34,2 g (0,15 mol) Tetraethoxytitan durchführt.
Man erhält dichte sphärische Teilchen mit einem Partikel-
durchmesser von 555 ± 15 nm und mit einem Brechungsindex von
15 1,58-1,60.

Beispiel 6

20 Zu einem Gemisch aus 825 ml Ethanol, 308 ml Wasser und 193 ml
25%igem Ammoniak, das man auf genau 35°C thermostatisiert
hat, werden in einem Guß 123 ml Tetraethoxysilan hinzugege-
ben. Die Mischung wird kräftig durchgerührt und nach 15 Se-
kunden das Rührwerk abgeschaltet. Das Reaktionsgemisch läßt
25 man für eine Stunde ruhig stehen. Danach liegt eine Disper-
sion von Saatpartikeln in der Größe von 375 nm (REM-Kon-
trolle) vor.

Die Saatdispersion wird für den Aufwachprozess vorbereitet,
30 indem man weitere 308 ml Wasser und 193 ml 25%ige Ammoniak-
lösung hinzufügt. Danach wird die Dispersion auf 40°C Reak-
tionstemperatur gebracht und während des ganzen Prozesses
exakt eingehalten.

Mittels einer Dosierpumpe wird mit einer Dosiergeschwindigkeit von ca. 7 ml/min eine Aufwachsmischung bestehend aus 2213 ml Ethanol und 2213 ml Tetraethoxysilan in die Reaktionsmischung kontinuierlich hinzugepumpt. Nach der vollständigen Zugabe der Aufwachsmischung rührt man über Nacht die gesamte Dispersion bei 40 °C weiter. Die anschließende Kontrolle mit dem REM zeigt Teilchen von 1000 nm Durchmesser.

Zur Oberflächenmodifizierung der Partikel wird die Reaktionsmischung eingeengt, wobei man das ganze Ethanol und den Ammoniak abdestilliert. Die nunmehr wäßrige Dispersion wird in ca. 1800 ml 1-Butanol umdispergiert, wobei das Wasser azeotrop abdestilliert wird.

Die Silanisierung der Monospheres findet in der butanolischen Dispersion statt. Dazu wird die Dispersion (~ 10,5 mol bezogen auf festes SiO₂) auf 70 °C erwärmt, 10,4 g (4 mmol/mol SiO₂) 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan hinzugefügt und das Ganze über Nacht bei gleicher Temperatur reagieren gelassen.

Anschließend werden 2900 ml Aceton zum Ansatz als Lösungsvermittler hinzugegeben und 5670 g eines Epoxydharzes auf Basis von 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-3,4-epoxycyclohexanmethylester (Araldit® CY 179; Ciba Geigy AG) hinzugegeben. Danach werden die Lösungsmittel quantitativ abgezogen; es entsteht eine ca. 10%ige Dispersion der sphärischen SiO₂-Teilchen in Epoxydharz. Diese Dispersion ist Ausgang zur Verarbeitung in z.B. epoxydische Gießharze für Leuchtdioden.

30

Beispiel 7

Leuchtdiodenhalbleiterelemente werden in üblicher Technik mit dem Gießharzsystem aus Beispiel 6 eingegossen und das Harz
5 thermisch ausgehärtet.

Als Vergleich dienen Bauteile, die die entsprechende Menge CaF_2 als Diffusor in dem Einbettmaterial enthalten.

10	Abstrahlwinkel	Helligkeit	
	erfindungsgemäßes Bauteil	55°	8,5
	Vergleichsbauteil	77°	3,5

15

Die erfindungsgemäßen Bauteile zeigen eine ca. 25 % höhere Streuintensität und eine um ca. den Faktor 2 größere Lichtausbeute.

20

25

30

- 20 -

5

Patentansprüche

1. Verwendung von monodispersen, unporösen, kugelförmigen Partikeln auf Basis von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 oder Mischsystemen hiervon, die gegebenenfalls eine Oberflächenmodifizierung durch kovalent gebundene organische Gruppen aufweisen, als Füllstoffe in organischen Matrixmaterialien, wobei der Brechungsindex der Partikel nach Maßgabe der Anwendung an den Brechungsindex der organischen Matrix angepaßt ist.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1 in polymeren oder polymerisierbaren Systemen.
3. Verwendung nach Anspruch 2 zur Herstellung von optisch homogenen, hochtransparenten polymeren Formkörpern.
- 20 4. Verwendung nach Anspruch 2 zur Herstellung von hochlichtstreuenden polymeren Formkörpern.
- 25 5. Verwendung nach den Ansprüchen 3 und 4 zur Herstellung von optischen, elektrooptischen und optoelektronischen Bauteilen.

30

6. Polymere oder polymerisierbare Systeme enthaltend anorganische Füllstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe monodisperse, unporöse, kugelförmige Partikel auf Basis von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 oder Mischsystemen hiervon enthalten, deren Brechungsindex nach Maßgabe der Anwendung an den Brechungsindex der organischen Matrix angepaßt ist.
7. Systeme nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe Partikel enthalten, die eine Oberflächenmodifizierung durch kovalent gebundene organische Gruppen aufweisen.
8. Systeme nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Partikel in kovalent eingebundener Form enthalten.
9. Verwendung der Systeme nach den Ansprüchen 6 und 7 als Einbettmassen für optische, elektrooptische und optoelektronische Bauelemente.
10. Optische, elektrooptische und optoelektronische Bauteile, gekennzeichnet durch Systeme nach den Ansprüchen 6 und 7 als Einbettmassen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01467

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>Int.Cl.⁵ C08K3/00; C09C3/08; C01B33/00; C01G23/04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>Int.Cl.⁵ C08K; C09C; C01B; C01G; C08L</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US,A,2304754 (WAINER) 08 December 1942 see claims 1-3</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP,A,0236945 (NIPPON SHOKUB AI KAGAKU KOGYO KK) 16 September 1987 see claims 1-16</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-352226 & JP,A,1263131 (NIPPON STEEL CHEM KK) see abstract</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US,A,2304754 (WAINER) 08 December 1942 see claims 1-3	1	X	EP,A,0236945 (NIPPON SHOKUB AI KAGAKU KOGYO KK) 16 September 1987 see claims 1-16	1	X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-352226 & JP,A,1263131 (NIPPON STEEL CHEM KK) see abstract	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	US,A,2304754 (WAINER) 08 December 1942 see claims 1-3	1												
X	EP,A,0236945 (NIPPON SHOKUB AI KAGAKU KOGYO KK) 16 September 1987 see claims 1-16	1												
X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-352226 & JP,A,1263131 (NIPPON STEEL CHEM KK) see abstract													
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>														
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>13 September 1993 (13.09.93)</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>23 September 1993 (23.09.93)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA:</p> <p>EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>												

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301467
SA 75044

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 13/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2304754		None	
EP-A-0236945	16-09-87	JP-B- 5003407	14-01-93
		JP-A- 63182204	27-07-88
		JP-A- 62207356	11-09-87
		DE-A- 3784357	08-04-93
		EP-A- 0479774	08-04-92
		US-A- 5236622	17-08-93
		JP-A- 63185439	01-08-88
		JP-A- 63183934	29-07-88

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08K3/00;	C09C3/08;	C01B33/00; C01G23/04
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08K ; C09C ; C01B ; C01G C08L	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US,A,2 304 754 (WAINER) 8. Dezember 1942 siehe Ansprüche 1-3	1
X	EP,A,0 236 945 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO KK) 16. September 1987 siehe Ansprüche 1,16	1
X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-352226 & JP,A,1 263 131 (NIPPON STEEL CHEM KK) siehe Zusammenfassung	1
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. SEPTEMBER 1993		23. 09. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		Dieter Schüler

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301467
 SA 75044

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13/09/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2304754		Keine	

EP-A-0236945	16-09-87	JP-B- 5003407	14-01-93
		JP-A- 63182204	27-07-88
		JP-A- 62207356	11-09-87
		DE-A- 3784357	08-04-93
		EP-A- 0479774	08-04-92
		US-A- 5236622	17-08-93
		JP-A- 63185439	01-08-88
		JP-A- 63183934	29-07-88

EPO FORM P073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82