

公告本

401446

申請日期	85. 11. 13.
案 號	85113893
類 別	(ofl 83/ox

A4
C4

Int. Cl⁶

401446

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	包含光學官能組份之聚矽氧烷樹脂及得自其之透明光學官能元件
	英 文	"POLYSILOXANE RESIN CONTAINING OPTICALLY-FUNCTIONAL CONSTITUENTS AND TRANSPARENT OPTICALLY-FUNCTIONAL ELEMENT OBTAINED THEREFROM"
二、發明 人	姓 名	1. 櫛引 信夫 2. 竹内 菊子
	國 籍	均日本
住、居所	住、居所	1. 日本國神奈川縣藤澤市元町辻堂2-21-10-305 2. 日本國神奈川縣小田原市北之窪411-5第102號室
	姓 名 (名稱)	日商道康寧亞細亞股份有限公司
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區丸之内1-1-3 AIG大樓四樓
	代 表 人 姓 名	松村 忠志

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

401446

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：1995.11.6 案號：07-287670，有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係一種製造含有一部份光學官能組份之有機聚矽氧烷物質之方法，以及使用該方法製成之物質製造透明光學官能裝置。該物質係由甲矽烷基修改之光學官能有機化合物與有機聚矽氧烷樹脂混合而製得。

光學官能有機物質在光電子及光子領域占有很重要的地位。已有不少的注意力放在將光學官能有機物質溶解及分散於聚合物中。這是因為光學官能有機物質之可加工性在加工處理時不斷的帶來問題之故。所用之包膠聚合物之實例包括稱之為有機玻璃之可容性基質物質，最初是呈聚甲基甲基丙烯酸酯及聚碳酸酯之形成。然而，有機包膠聚合物卻有缺點，亦即被包入之光學官能有機物質通常會有諸如產生多重折射，加工處理時收縮，在雷射光束或其他輻射源之影響下性質變劣等缺陷。

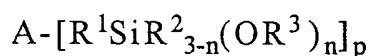
近年來，已對擁有無機玻璃狀結構之所謂溶膠凝膠玻璃加以特別注意。例如，辛克(Jeffery I. Zink)及杜恩(Bruce S. Dunn)在日本窯業協會學術論文誌(vol 99, pg 878-893, 1991)中將固態可調整雷射描述為由溶膠凝膠玻璃摻入顏料，如香豆素，蒼耳烷或吡啶所組成。然而，由於溶膠凝膠係在溶劑(主要由水構成)中進行，故有若干缺點。這些缺點包括很難處理非水溶性有機物質；因為合成時所用觸媒屬酸或鹼性，有機物質很容易降解；合成反應需要很長一段時間；烘乾過程中會發生龜裂；及很難將產物作成很大或很複雜的形狀。再者，由於溶膠凝膠玻璃很粗糙。會隨著時間消逝而改變且分散之有機物質會附聚。

五、發明說明(2)

聚矽氧烷是一種具有良好耐光性之光學透明高度聚合物質。已對光學官能有機分子是否可分散於聚矽氧烷中進行過許多研究。據揭示，有許多有機化合物分散於階梯型聚矽氧烷樹脂中(請參閱JP-A 03-41155)。然而，就樹脂之光學特徵而言，唯有非常非常低濃度，例如不超過10重量份對100重量份樹脂之有機分子才會均勻分散。此種用途之實際應用在階梯型聚矽氧烷樹脂而言很有限，因為此等有機分子與聚矽氧烷樹脂非常不相容且因為會發生附聚及光散射。

聚矽氧烷樹脂作為分散光學官能有機物質之介質具有非常需要的品質，因為它耐光降解且傳送廣大波長範圍之光。此等性質係由此種樹脂之鈍性本質而來。然而目前，因為樹脂與光學官能物質之可混性很差，故在聚矽氧烷樹脂中使用光學物質，包括光學官能有機物質，其用途非常有限。迄目前為止，一直還未能將大量的光學官能有機物質分散於聚矽氧烷樹脂中。因此，本發明的目的即在於提供一種具有相當部份光學官能有機物質均勻溶解並分散於整個樹脂的光學透明聚矽氧烷樹脂。為本發明之用，"相當部份"構成10至200重量份光學官能組份對100重量份之本發明有機聚矽氧烷。

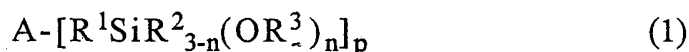
本發明是一種包含有機聚矽氧烷樹脂與光學官能組份混合而得之產物之組合物；該光學官能組份以下列化學式表示：



五、發明說明(3)

其中A為含有芳族烴基之光學官能有機基且芳族烴基中至少有一個鍵結至R¹，其為具有1至18個碳原子之伸烷基，R²為具有1至15個碳原子之單價烴基或鹵素取代烴基，R³為具有1至6個碳原子之烷基，n為1至3之整數，及p為1至3之整數。這些組合物可含有10至200重量份之光學官能組份對100重量份之有機聚矽氧烷樹脂。本發明亦係有關於一種透明光學官能裝置，其可藉由將組合物作成所要形狀，除去溶劑並予以加熱硬化而製得。

本發明之較佳光學官能組份係以下列化學式表示：



其中A為由光學官能有基化合物衍生之基，R¹為碳原子數在1至6個範圍內之伸烷基，R²為含有鹵素且碳原子數在1至15個範圍內，較佳在1至6個範圍內之單價烴基，R³為碳原子數在1至6個範圍內之烷基，n為1至3之整數，及p為1至3之整數。"衍生"一詞意指自光學官能有機化合物除去氫原子或其取代基，而既使氫或取代基已除去該化合物也不失去其官能性。

可用於形成光學官能組份之有機化合物是一種會吸收光能並進行物理-化學變化之化合物。如光離子化、發射、非線性效應，光致變色現象及光電光光學(photo electrical photo optical)效應。這些化合物中較佳者為其分子中含有芳族基者。這些之實例包括酞花青、撲啞、四苯基丁二烯，偶氮苯及BDN，即[雙(4-二甲基氨基二硫苄基)鎳]。

將烷氧基甲矽烷基引入光學官能有機化合物係使用已知

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

方法。例如，當光學官能有機化合物具有芳族基時，首先將不飽和烴取代基引入芳族基，再藉氫甲矽烷基化反應將烷氧基矽烷，如甲氧基矽烷或二氧基矽烷加入。此外，有一方法是，甲基經過溴甲基化作用，經由與有機鋰化合物反應形成鋁-絡合物，及與烷氧基鹵矽烷起反應。再者，藉由將芳族環甲基取代基之氫鹵化，使產物經過甲酸化作用，最後將甲醛脫水，可將乙烯基引入芳族基。

光學官能有機化合物之類型將決定烷氧基甲矽烷基引入芳族基之位置。再者，有許多芳族基時，烷氧基甲矽烷基不一定要鍵結至每一個芳族基。烷氧基甲矽烷基之數目要經過選擇以使其在有機聚矽氧烷樹脂中具有所要溶解度。

含氫及烷氧基取代基之矽烷係和光學官能有機化合物之乙烯取代基反應。在和乙烯基或可水解基，如烷氧基， OR^3 ，氫甲矽烷基化反應時，矽烷中亦須有 SiH 基。 OR^3 烷氧基中之 R^3 係自較短之直鏈或支鏈烷基鏈，如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基及己基，或具1至6個碳原子之類似基所選出。這些係根據產物預定用途，氫甲矽烷基化過程之穩定性及所要水解之容易性來選擇。再者，被容許與鋁-絡合物反應之烷氧基鹵矽烷可為以鹵原子，如氯、溴及類似物代替氫鍵結於矽者。

直接鍵結於矽原子之有機基 R^2 ，如有需要，可根據有機聚矽氧烷樹脂中矽上之取代基種類，以及根據不同目的如在樹脂中之溶解度，氫甲矽烷基化時之反應性及有機聚矽氧烷樹脂之其他調整加以選擇。這些有機基係自以下所選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

出：烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基；烯基，如乙烯基及烯丙基；芳基，如苯基及甲苯基；鹵化烴基，如氯甲基及氯乙基；及氟烴基，代表性者為三氟丙基，七氟戊基及九氟己基。若有機聚矽氧烷樹脂中矽上之取代基為甲基時，則若 R^2 為甲基，在樹脂中之溶解度可能將更好。

每一矽原子之單價有機基之取代數為0.5至1.5時，建議使用有機聚矽氧烷樹脂。此一範圍，就可加工處理性及機械強度而言，特別適合。若取代數少於1，則結構將近似玻璃，而若少於0.5，則很難形成薄膜。當取代數超過1，則趨勢相反，而當數目等於2，則形成聚二甲基矽氧烷。當範圍超過1.5時，則開始出現橡膠性質，機械強度減弱。熱膨脹係數亦會增加而達 10^{-3} 之譜，以致溫度對樹脂維度有更大影響。直接鍵結於矽原子之單價烴基可為具1至15個碳原子之飽和烴基，不論是支鏈或直鏈。這一個基係選自：例如，甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，2-乙基己基，十二烷基及十八烷基；烯基，如乙烯基或烯丙基；芳基，如苯基或甲苯基；鹵化烴基，如三氟丙基，七氟戊基，九氟己基，或類似氟烴基；以及氯甲基，氯乙基及氯丙基，直接鍵結於矽原子之單價烴基不一定屬於同一類型之基。這些基可視需要為改善光學性質，機械性質及在溶劑中之溶解而選用。例如，已知含有甲基和苯基之樹脂比單獨含甲基之樹脂對有機化合物具有更佳親和力。在苯基之影響下，透過波長帶會移向更長之波長。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

在聚矽氧烷樹脂中，鍵結至分子中矽原子之可水解基仍保留為殘基。當太多之這些可水解基保留時，聚矽氧烷樹脂在貯存時有很強的趨勢會發生膠凝作用，因此降低其貯存穩定性。另一方面，當太少之殘基保留時，交聯會受到阻礙。因此，在聚矽氧烷樹脂中鍵結至矽原子之可水解基，其存在是應在0.01至10重量%，較佳在0.1至4重量%之範圍內，以羥基為準。羥基之實際存在量可使用已知方法，例如在有機聚矽氧烷樹脂合成時添加烷氧基矽烷來調整。

在樹脂中添加交聯劑可確保其結構之交聯。對於這些交聯劑並無特別限制，祇要是一分子中有矽氧烷鍵和若干可水解基之矽酮化合物即可。此些可水解基之代表有羥基，甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基，甲乙基酮肟基，二乙基氨基，乙醯氧基及丙烯氧基。對於可鍵結於矽原子之取代基而非可水解基，並無特殊限制，祇要彼等是單價烴基。樹脂硬化無須使用觸媒。然而，不排除使用習知有機聚矽氧烷所用之類型之硬化劑。針對硬化溫度及硬化所需時間而言，此種觸媒係自二醋酸二丁基鋰、二月桂酸二丁基鋰，二辛酸二丁基鋰或類似有機酸鹽，及鈦酸丁酯或類似酞酸酯所組成之族群中所選出。這些必須經過選擇以免干擾光學官能組份之功能。

一種製造聚矽氧烷樹脂之方法已揭示於JP-Bs 26-2696及28-297號中。矽氧烷聚合物合成方法之進一步細節已說明於"Chemistry and Technology of Silicones" (Walter Noll著，Academic Press. Inc.出版，1968, p.191)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

組份之混合比係在10至200重量份範圍內之光學官能組份對100重量份之有機聚矽氧烷樹脂。混合比將隨所用特定光學官能組份及設定之光學官能目標而異。

有機聚矽氧烷及光學官能組份之混合方法包含將兩者溶于溶劑中，再混合。適當溶劑之實例包括醇，酮，酯，芳族烴，鹵化脂肪烴或類似有機溶劑。彼等可根據所用特定光學官能組份，所用特定有機聚矽氧烷及形成方法適當選擇。裝置及光學元件可由此樹脂混合製成，即：將樹脂塗覆於適當基質上或傾入模中，然後除去溶劑，接著在室溫至200°C之溫度範圍內加熱使產物硬化。此外，硬化也可藉超音波或紅外線輻射而達成。

本發明提供一種具有光學官能性之有機聚矽氧烷樹脂。將聚矽氧烷樹脂和經烷氧基矽烷取代基修改之有機光學官能物質混合，可獲得含有相當部份光學官能有機物質之聚矽氧烷樹脂。此種物質適用於電光學及光子裝置，以及光學存儲記錄之物質。

實例1

9-[2-(三乙氧基甲矽烷基)乙基]蒽之製造

將氯鉍酸(10 μ g)及三乙氧基矽烷(8.2 g)溶于三頸燒瓶中的甲苯(30 ml)中，並加熱至65°C。將9-2烯基蒽(5.2 g)溶于甲苯(35 ml)中，並用漏斗滴入三頸燒瓶中。將溶液攪拌24小時。接著將甲苯除去並與產物分離。得高黏度之檸檬黃液體。¹H NMR顯示以下：乙烯基(5.5至6.0 ppm)及Si-H基(4.2 ppm)信號消滅；而新的CH₂基信號(1.0至1.1 ppm及2.7至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

2.8 ppm)產生。

將所得9-[2-三乙氧基甲矽烷基)乙基]蔥及10克具有80%莫耳甲基矽氧烷單元及20莫耳%二甲基矽氧烷單元之矽酮樹脂溶于10克甲苯中。然後，將5.3克甲基三(甲氧基)矽烷及0.2克二醋酸二丁基鋁加入，形成均勻溶液。使用棒塗覆器將溶液施塗於玻璃板上。在溫度140°C下烘乾，並硬化15小時。顯微鏡觀察顯示未發生結晶現象，並已形成均勻薄膜。將薄膜浸入乙醇及水之溶液中，並使用光譜計(Hitachi™ U-3210型)測量薄膜之吸收光譜。薄膜在600 nm之透光因數為88%。在約375 nm及670 nm分別觀察到螢光高峰及磷光高峰。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

401446

第 85113893 號專利申請案
中文說明書修正頁(88年1月)

修正
年 月 日
88. 1. 2 A
B₃ 補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱：包含光學官能組份之聚矽氧烷樹脂及得自其之透明光學官能元件)

本發明為一種具有相當部份均勻溶解及分散之光學官能有機物質之光學透明有機聚矽氧烷。光學官能物質之相容性係藉添加烷氧基甲矽烷基至光學官能有機化合物(如酞花青，撲啞，四苯基丁二烯，偶氮苯，雙(4-二甲基氨基二硫苄基)鎳及蔥)之芳基予以修改而達成。組合物含有10至200重量份之修改光學官能有機化合物對100重量份之有機聚矽氧烷樹脂。然後將組合物作成指定形狀，將溶劑蒸發並加熱使其硬化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱："POLYSILOXANE RESIN CONTAINING OPTICALLY-FUNCTIONAL CONSTITUENTS AND TRANSPARENT OPTICALLY-FUNCTIONAL ELEMENT OBTAINED THEREFROM")

The invention is an optically transparent organopolysiloxane resin with a significant portion of a uniformly dissolved and dispersed optically-functional organic material. The compatibility of the optically functional material is achieved by modifying it by addition of alkoxysilylalkyl groups to aromatic groups of optically-functional organic compounds such phthalocyanines, porphyrins, tetraphenylbutadienes, axobenzenes, bis(4dimethylaminodithiobenzyl)nickel and anthracenes. The compositions contain 10 to 200 parts by weight of the modified optically-functional organic compounds per 100 parts by weight of the organopolysiloxane resin. The composition is then formed into a specified shape, solvents evaporated, and cured by heat.

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

401446

第 85113893 號專利申請案
中文說明書修正頁(88年1月)

修正
年 月 日
88. 1. 2^A_{B3} 補充

四、中文發明摘要 (發明之名稱：包含光學官能組份之聚矽氧烷樹脂及得自其之透明光學官能元件)

本發明為一種具有相當部份均勻溶解及分散之光學官能有機物質之光學透明有機聚矽氧烷。光學官能物質之相容性係藉添加烷氧基甲矽烷基至光學官能有機化合物(如酞花青，撲啞，四苯基丁二烯，偶氮苯，雙(4-二甲基氨基二硫苄基)鎳及蔥)之芳基予以修改而達成。組合物含有10至200重量份之修改光學官能有機化合物對100重量份之有機聚矽氧烷樹脂。然後將組合物作成指定形狀，將溶劑蒸發並加熱使其硬化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱："POLYSILOXANE RESIN CONTAINING OPTICALLY-FUNCTIONAL CONSTITUENTS AND TRANSPARENT OPTICALLY-FUNCTIONAL ELEMENT OBTAINED THEREFROM")

The invention is an optically transparent organopolysiloxane resin with a significant portion of a uniformly dissolved and dispersed optically-functional organic material. The compatibility of the optically functional material is achieved by modifying it by addition of alkoxysilylalkyl groups to aromatic groups of optically-functional organic compounds such phthalocyanines, porphyrins, tetraphenylbutadienes, axobenzenes, bis(4dimethylaminodithiobenzyl)nickel and anthracenes. The compositions contain 10 to 200 parts by weight of the modified optically-functional organic compounds per 100 parts by weight of the organopolysiloxane resin. The composition is then formed into a specified shape, solvents evaporated, and cured by heat.

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

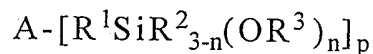
六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種製造含有相當部份光學官能組份之有機聚矽氧烷物質之方法，該方法包含將以下組份混合：

100重量份具有每個矽原子之單價有機基取代數目在0.5至1.5之有機聚矽氧烷樹脂，及

10至200重量份具以下化學式之光學官能組份，



式中A為含有芳族烴基之光學官能有機基且其中至少一芳族烴基係鍵結於具有1至18個碳原子之伸烷基之 R^1 ， R^2 為具有1至15個碳原子之單價烴基或鹵素取代烴基， R^3 為具有1至6個碳原子之烷基，n為1至3之整數，及p為1至3之整數，其中該光學官能有機基係自酞花青基，樸啉基，四苯基丁二烯基，偶氮苯基，雙(4甲基氨基二硫苄基)鎳基及蔥基所組成之族群中所選出。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中有機聚矽氧烷樹脂矽原子上取代之單價有機基為具有1至15個碳原子之單價烴基或經鹵素取代之單價烴基，且有機聚矽氧烷樹脂之矽原子上含有0.01至10重量%之羥基。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中有機聚矽氧烷矽原子上取代之單價有機基係選自烷基，烯基，芳基，經氯取代之烷基及經氯取代之烷基所選出，且有機聚矽氧烷樹脂之矽原子含有0.1至4重量%羥基。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中光學官能組份係9-[2-三乙氧基-甲矽烷基]蔥。
5. 一種透明光學官能裝置，其係藉由將申請專利範圍第1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

續請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

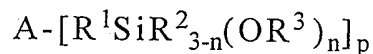
六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種製造含有相當部份光學官能組份之有機聚矽氧烷物質之方法，該方法包含將以下組份混合：

100重量份具有每個矽原子之單價有機基取代數目在0.5至1.5之有機聚矽氧烷樹脂，及

10至200重量份具以下化學式之光學官能組份，



式中A為含有芳族烴基之光學官能有機基且其中至少一芳族烴基係鍵結於具有1至18個碳原子之伸烷基之 R^1 ， R^2 為具有1至15個碳原子之單價烴基或鹵素取代烴基， R^3 為具有1至6個碳原子之烷基， n 為1至3之整數，及 p 為1至3之整數，其中該光學官能有機基係自酞花青基，樸啉基，四苯基丁二烯基，偶氮苯基，雙(4甲基氨基二硫苄基)鎳基及蔥基所組成之族群中所選出。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中有機聚矽氧烷樹脂矽原子上取代之單價有機基為具有1至15個碳原子之單價烴基或經鹵素取代之單價烴基，且有機聚矽氧烷樹脂之矽原子上含有0.01至10重量%之羥基。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中有機聚矽氧烷矽原子上取代之單價有機基係選自烷基，烯基，芳基，經氯取代之烷基及經氯取代之烷基所選出，且有機聚矽氧烷樹脂之矽原子含有0.1至4重量%羥基。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中光學官能組份係9-[2-三乙氧基-甲矽烷基]蔥。
5. 一種透明光學官能裝置，其係藉由將申請專利範圍第1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

續請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

401446

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

項之方法製備之有機聚矽氧烷物質作成所要形狀，然後將有機聚矽氧烷物質硬化而製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂