

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：**97138461**

※申請日期：**97.10.6**

※IPC 分類：**C08k 3/24 (2006.01)**

556 (2006.01)

9/06 (2006.01)

08L 83/64 (2006.01)

08J 3/24 (2006.01)

9/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬粒子分散結構、含此結構之微粒子、經此結構塗覆之物件及製造上述各物之方法

METAL PARTICLE DISPERSION STRUCTURE, MICROPARTICLES COMPRISING THIS STRUCTURE, ARTICLES COATED WITH THIS STRUCTURE, AND METHODS OF PRODUCING THE PRECEDING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本商道康寧東麗股份有限公司
DOW CORNING TORAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

小林 愈
KOBAYASHI, MASARU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內一丁目1番3號
1-3, MARUNOUCHI 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, 100-0005,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

張原 志成
YUKINARI, HARIMOTO

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年10月11日；特願2007-265528

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種金屬粒子分散結構，該金屬粒子分散結構具有如電子顯微鏡觀測所得具有3至1,000 nm之平均初始粒度之金屬奈米粒子分散於聚合物中的結構。本發明特別係關於聚矽氧型金屬粒子分散結構。本發明另外係關於包含此金屬粒子分散結構之微粒子及經此金屬粒子分散結構塗覆之物件及能夠極易獲得該主題金屬粒子分散結構的製造方法。

【先前技術】

當金屬經微細尺寸化至奈米尺寸層級時出現粒度效應，諸如光學功能、表面改質功能、熱特性等；且因此預期併有該等金屬粒子之聚合物複合物將起功能性材料之作用。包含分散於聚合物基質中之金屬微粒子之結構實際上係已知的，且已知金屬奈米粒子分散於交聯聚合物中且尤其分散於聚矽氧型聚合物中係用於達成獲得光功能材料或賦予導電性之目的(例如專利參考文獻1至3)。然而在所述方法中難以達成金屬奈米粒子於聚合物基質中之均勻分散，且金屬奈米粒子併入所預期之聚合物功能性尚未令人滿意地達成。此外，在操作期間均勻金屬奈米粒子極不穩定，因為其易於在操作期間聚集從而明顯傾向於形成較大粒子。由於反應性較高，當其簡單地在空氣中操作時亦容易產生諸如向外散射及氧化之問題。由此使得在工業上製造均勻金屬奈米粒子變得困難，且在不使用特殊生產設施下便利

地大規模製造包含分散於聚合物基質中之金屬微粒子之結構相當成問題，對於工業製造過程尤其如此。

亦已知表面處理及無電極電鍍法，其中以(例如)含有金屬陽離子之水溶液處理在表面上具有SiH官能性聚矽氧烷之物件或微粒，藉此使微粒或物件表面上之金屬陽離子還原且以表面金屬膜塗覆微粒或物件(例如專利參考文獻4至9)。然而，在此等表面處理技術中，還原後金屬形成金屬原子以層狀形式安置於整個經處理表面上之塗層，且因此喪失所預期之金屬奈米粒子之粒子效應，亦即諸如光學功能、表面改質功能、熱特性等之各種功能。

另一方面，專利參考文獻10描述藉由使用還原劑使金屬化合物在有機溶劑或水溶液中還原來使金屬沈澱且分離。亦描述包括此金屬之可溶於有機溶劑之交聯聚矽氧烷粒子。亦教示金屬化合物可經氫化矽鍵還原。然而，此專利參考文獻10教示於交聯聚矽氧烷(在其產生後)表面上形成金屬奈米粒子且未描述穩定金屬奈米粒子分散於交聯聚合物基質中之結構，亦未描述金屬奈米粒子穩定併入聚合物基質中之結構的形成。

專利參考文獻：

[專利參考文獻1] JP 2001-316501 A(JP 3,517,698 B)

[專利參考文獻2] JP (PCT) 2001-527108 A

[專利參考文獻3] JP 02-051535 A(JP 04-077401 B)

[專利參考文獻4] JP 01-115957 A(JP 2,686,750 B)

[專利參考文獻5] JP 2000-073176 A

[專利參考文獻6] JP 64-062475 A

[專利參考文獻7] JP 2002-004057 A(JP 3,536,788 B)

[專利參考文獻8] JP 2001-152045 A(JP 3,716,903 B)

[專利參考文獻9] JP 11-271981 A(JP 3,440,815 B)

[專利參考文獻10] JP 10-219112 A(JP 2,956,030 B)

【發明內容】

待由本發明解決之問題：

為解決上述問題提出本發明。本發明之一目標為提供金屬粒子分散結構，其中具有3至1,000 nm之平均粒度之金屬奈米粒子均勻分散於包含聚合物之結構(聚合物基質)中。本發明之另一目標為提供製造此金屬粒子分散結構的方法，其能夠在工業製造過程中便利地大規模製造此金屬粒子分散結構。本發明之其他目標為提供包含金屬粒子分散結構之膜狀結構及提供包含金屬粒子分散結構之微粒結構。本發明之另一目標為提供表面經所研究金屬粒子分散結構塗覆之物件。

解決問題之方式：

上述目標係藉由以下各項來達成：

"[1]一種金屬粒子分散結構，其特徵性地包含：

(B)0.005至100重量份之金屬粒子，其如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm範圍內之平均初始粒度，其係分散於如下(A)中：

(A)100重量份藉由如下(a)聚合而產生之聚合物：

(a)含有反應性官能基之聚合前驅物，

其中該等金屬粒子為藉由將如下(b1)及如下(b2)於如下(b3)中混合至均勻而獲得之金屬粒子：

(b1)至少一種每分子具有至少一個與矽鍵結之氫原子之有機矽化合物，

(b2)至少一種具有以下所示之組成式(1)之有機金屬化合物：

組成式(1)： L_nM 、 $[L_nM]^{p+}(Q^{q-})_r$ 或 $(Q^{q+})_r[L_nM]^{p-}$

(其中M為具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬的陽離子，

L為有機配位基，

Q為平衡離子，

n為每金屬原子所配位之有機配位基L數；且

p、q及r為滿足關係 $p=q \times r$ 之數)，

(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷或至少一種有機溶劑。

[2]如[1]之金屬粒子分散結構，其中組份(a)為至少一種選自可交聯有機矽烷及/或有機矽氧烷之有機矽化合物，且組份(A)為藉由該或該等有機矽化合物交聯而產生之有機矽型聚合物。

[3]如[1]之金屬粒子分散結構，其特徵在於組份(b2)之組成式(1)中之M為選自由銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、鈀(Pd)及鉑(Pt)組成之群之至少一種金屬的陽離子，且其特徵在於組份(b2)之組成式(1)中之L為選自由C₂₋₂₀醇、硫醇、脂族鏈狀胺、脂族環狀胺、芳族胺、吡啶衍生物、二酮、酮

酯、羥基酮及羧酸根陰離子組成之群之至少一種有機配位基。

[4]一種製造[1]之金屬粒子分散結構之方法，其特徵性地包含：

將該(a)含有反應性官能基之聚合前驅物，該(b1)至少一種每分子具有至少一個與矽鍵結之氫之有機矽化合物及該(b2)至少一種具有以下所示之組成式(1)之有機金屬化合物於該(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷或至少一種有機溶劑中混合至均勻，及

使組份(a)進行交聯反應，

組成式(1)： L_nM 、 $[L_nM]^{p+}(Q^{q-})_r$ 或 $(Q^{q+})_r[L_nM]^{p-}$

其中M為具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬的陽離子，

L為有機配位基，

Q為平衡離子，

n為每金屬原子所配位之有機配位基L數；且

p、q及r為滿足關係 $p=q \times r$ 之數。

[5]如[1]或[2]之金屬粒子分散結構，其中組份(A)為藉由在如下(a3)存在下，如下(a1)與如下(a2)之間交聯而獲得之有機聚矽氧烷：

(a1)每分子具有至少兩個烯基之有機矽烷及/或每分子具有至少兩個烯基之有機矽氧烷，

(a2)每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，

(a3)矽氫化反應催化劑。

[6]一種製造如[1]之金屬粒子分散結構之方法，其包含將該(a1)每分子具有至少兩個烯基之有機矽烷及/或每分子具有至少兩個烯基之有機矽氧烷，該(a2)每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，該(b2)至少一種具有以上所示之組成式(1)之有機金屬化合物，及該(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷及/或至少一種有機溶劑均勻混合；及

在該(a3)矽氫化反應催化劑存在下引發交聯反應。

[7]如[1]之金屬粒子分散結構，其中組份(b2)為具有以下特徵之有機金屬化合物：上述組成式中之M為選自由鉑(Pt)、金(Au)、銀(Ag)及銅(Cu)組成之群之至少一種金屬之陽離子；上述組成式中之L為由 R^1 -COO-(式中之 R^1 為經取代或未經取代之 C_{1-20} 烷基)表示之單價羧酸根陰離子，由 R^2 -NH₂(式中之 R^2 為經取代或未經取代之 C_{4-20} 烷基)表示之胺，或具有式 H_2N - R^3 -NH₂(式中之 R^3 為經取代或未經取代之 C_{4-20} 伸烷基)之烷二胺；上述組成式中之Q在作為帶正電荷之平衡離子出現時為選自由質子(H⁺)、銨離子(NH₄⁺)、鈉離子(Na⁺)及鉀離子(K⁺)組成之群之陽離子；且上述組成式中之Q在作為帶負電荷之平衡離子出現時為選自由硝酸根離子(NO₃⁻)、氯離子(Cl⁻)、硫酸根離子(SO₄²⁻)及高氯酸根離子(ClO₄⁻)組成之群之陰離子。

[8]如[1]至[7]中任一項之金屬粒子分散結構，其特徵性地為具有0.1 μm至10,000 μm厚度之膜或薄膜塗層。

[9]如[1]至[7]中任一項之金屬粒子分散結構，其特徵性地為如立體顯微鏡觀測或動態光散射粒度分布量測所得具有0.01至1000 μm 範圍內之平均粒度的微粒金屬粒子分散結構。

[10]一種製造[9]之微粒金屬粒子分散結構之方法，其包含：

使該(a1)每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷，該(a2)每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，該(b2)至少一種具有以下所示之組成式(1)之有機金屬化合物，該(b3)在25°C下具有不超過1000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷，及該(a3)矽氫化反應催化劑於水中在(C)乳化劑存在下乳化；及

於水中引發交聯反應，

組成式(1)： L_nM 、 $[L_nM]^{p+}(Q^{q-})_r$ 或 $(Q^{q+})_r[L_nM]^{p-}$

其中

M為具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬的陽離子，

L為有機配位基，

Q為平衡離子，

n為每金屬原子所配位之有機配位基L數；且

p、q及r為滿足關係 $p=q\times r$ 之數。

[11]一種物件，其係以如請求項1至7中任一項之金屬粒子分散結構塗覆。"

本發明之作用：

本發明可提供金屬粒子分散結構，其中具有3至1,000 nm之平均粒度之金屬奈米粒子均勻分散於包含聚合物之結構(聚合物基質)中。本發明亦可提供包含含有此金屬奈米粒子之金屬粒子分散結構之膜材料及包含含有此金屬奈米粒子之金屬粒子分散結構的微粒材料且可另外提供表面經金屬粒子分散結構塗覆之物件。不同於藉由金屬沈澱產生之表面塗層，此等金屬粒子分散結構具有不喪失源於金屬奈米粒子之粒子效應之功能(例如光學功能(例如產生顏色)、表面改質功能、熱特徵等)的優勢。本發明之製造主題金屬粒子分散結構之方法具有能夠於工業製造過程中便利地大規模製造此金屬粒子分散結構之優勢且因其能夠使產物穩定且能夠向市場提供穩定產物而極為適用。

本發明之最佳實施方式：

首先詳細描述本發明之金屬粒子分散結構，同時提供其最佳實施例。

本發明之金屬粒子分散結構特徵性地包含具有以下特徵之金屬粒子分散結構：

(B)0.005至100重量份如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm範圍內之平均初始粒度之金屬粒子係分散於如下(A)中：

(A)100重量份由如下(a)交聯而產生之聚合物：

(a)含有可交聯結構之聚合前驅物，

其中該等金屬粒子為藉由將如下(b1)及如下(b2)於如下(b3)中混合至均勻而獲得之金屬粒子：

(b1)至少一種每分子具有至少一個與矽鍵結之氫原子之有機矽化合物，

(b2)至少一種具有以下組成式之有機金屬化合物：

組成式： L_nM 、 $[L_n-M]^{p+}(Q^{q-})_r$ 或 $(Q^{q+})_r[L_n-M]^{p-}$

(其中M為具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬的陽離子，L為有機配位基，Q為平衡離子，n為每金屬原子所配位之有機配位基L數；且p、q及r為滿足關係 $p=q \times r$ 之數)，

(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷或至少一種有機溶劑。

組份(A)為藉由(a)含有反應性官能基之聚合前驅物聚合而產生之聚合物，且在如下文所述之本發明金屬粒子分散結構中形成聚合結構(聚合物基質)，該聚合物結構在其表面上及其內部載有且支撐(B)如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm範圍內之平均初始粒度之金屬粒子。

組份(A)為藉由一或多種以下單體聚合而產生之聚合物，但在聚合類型、聚合度或分子量方面不受限制。對由(a)含有反應性官能基之聚合前驅物形成聚合物期間進行之聚合反應亦無限制，且此聚合可為(例如)下列反應中之任一者：加成聚合反應，例如藉由矽氫化反應；伴隨脫水或脫醇之縮聚反應；(例如)環氧環之開環聚合反應；或自由基聚合反應。

組份(A)可例示為聚有機矽氧烷；聚醯胺；聚胺基甲酸酯；丙烯酸樹脂，諸如聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙

烯酸酯等；聚酯，諸如聚對苯二甲酸烷二酯、聚萘二甲酸烷二酯等；聚碳酸酯；聚烯烴；聚醯亞胺；聚苯乙烯；苯乙烯-丁二烯橡膠及環氧樹脂。組份(A)亦可為此等聚合物所衍生之聚合物混合體，或藉由以已知官能基改變上述各物末端位置或側鏈位置之一部分而產生之經改質聚合物。對於本發明之組份(A)而言，聚有機矽氧烷特別較佳。

組份(a)為用於獲得組份(A)之含有反應性官能基之聚合前驅物，且於下文連同各組份(A)一起詳細論述。然而，在本發明中組份(A)可在一定程度上含有在不破壞獲得特定組份(A)之聚合反應機制之範圍內的已知可共聚單體，且組份(a)亦可包括該可共聚單體。

上述聚醯胺特別例示為聚己內醯胺(耐綸6)、聚己二醯己二胺(耐綸66)、聚己二醯丁二胺(耐綸46)、聚癸二醯己二胺(耐綸610)、聚十二醯己二胺(耐綸612)、聚十一醯胺(耐綸11)及聚十二醯胺(耐綸12)。此聚醯胺可藉由胺基酸(=組份(a))縮聚或藉由以已知方法使二羧酸與二胺或內醯胺(=組份(a))共聚而獲得。

用於獲得聚醯胺之含有反應性官能基之聚合前驅物(組份(a))可例示為胺基酸，諸如6-胺基己酸、11-胺基十一酸、12-胺基十二酸、對胺基甲基苯甲酸等；內醯胺，諸如 ϵ -己內醯胺、 ω -十二內醯胺等；二胺，諸如丁二胺、己二胺、2-甲基五甲基二胺、壬二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、三甲基己二胺、5-甲基壬二胺、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、1,3-雙(胺基甲基)環己烷等；及二羧酸，諸

如己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、2-氯對苯二甲酸、2-甲基對苯二甲酸、5-甲基間苯二甲酸、5-磺基苯二甲酸鈉、2,6-萘二甲酸、六氫對苯二甲酸、六氫間苯二甲酸等。

上述聚胺基甲酸酯可藉由以已知方法使多羥基化合物(多元醇)及二異氰酸酯化合物及視情況短鏈二醇(=組份(a))反應而獲得。此組份(a)可例示為多元醇，諸如聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯二醇等；二異氰酸酯化合物，諸如芳族二異氰酸酯(例如2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、二苯甲烷二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯等)、脂族二異氰酸酯(例如四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2-甲基-1,5-戊烷二異氰酸酯、3-甲基-1,5-戊烷二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯等)及脂環族二異氰酸酯(例如環己基二異氰酸酯等)及二醇，諸如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等。

上述丙烯酸系樹脂可特別例示為聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯。此等丙烯酸系樹脂可藉由以已知方法使丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(=組份(a))自由基聚合而獲得。此組份(a)可例示為丙烯酸酯，諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十八酯等；及甲基丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基

丙烯酸十八酯等。

上述聚酯可藉由多價羧酸(較佳二羧酸化合物)與多元醇(二醇)(=組份(a))縮聚而獲得；聚合反應亦可在視情況添加另一可共聚單體下進行。此組份(a)可例示為二羧酸化合物，諸如間苯二甲酸、萘二甲酸、二苯基二甲酸、蒽二甲酸、菲二甲酸、二苯醚二甲酸、二苯氧基乙烷二甲酸、二苯基乙烷二甲酸、己二酸、1,4-環己烷二甲酸等；及二醇，諸如乙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、1,4-環己烷二甲醇、萘二醇、蒽二醇、菲二醇、雙酚S等。

上述聚碳酸酯可藉由使二羥基二芳基化合物(=化合物(a))與碳醯氯反應之碳醯氯法獲得，或藉由使二羥基二芳基化合物與碳酸酯(諸如碳酸二苯酯)反應之酯交換法獲得。此組份(a)可例示為二羥基二芳基化合物，例如雙(羥基芳基)烷烴，諸如2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(通用名：雙酚A)、雙(4-羥苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷等；雙(羥基芳基)環烷烴，諸如1,1-雙(4-羥苯基)環戊烷、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷等；二羥基二芳基醚，諸如4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基醚等；二羥基二芳基亞砷；及二羥基二芳基砷。

上述聚烯烴可特別例示為聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物及聚氯異戊二烯。此聚烯烴可藉由在已知金屬催化劑存在下烯烴(=組份(a))聚合而獲得。此組份(a)可例示為乙烯、丙烯、丁二烯、異戊二烯、氯異戊二烯、

丙烯、1-丁烯、1-己烯、二環戊二烯、1,4-己二烯及乙烯- α -烯烴共聚物。

上述聚醯亞胺可藉由使用諸如加熱之程序使聚醯胺酸發生醯亞胺化反應而獲得，該聚醯胺酸係藉由以已知方法使二胺化合物與四羧酸二酐(=化合物(a))聚合而獲得。聚醯亞胺可類似地藉由二異氰酸酯化合物與四羧酸二酐(=組份(a))反應而獲得。構成組份(a)之四羧酸二酐可例示為二苯基四甲酸二酐、苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基碓四甲酸二酐、萘-2,3,6,7-四甲酸二酐、萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、3,3'',4,4''-對聯三苯四甲酸二酐、4,4'-氧雙苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐及雙(2,3-二羧基苯基)碓二酐。二胺化合物較佳為芳族二胺，且可例示為4,4'-二胺基二苯醚、對苯二胺、4,6-二甲基間苯二胺、2,5-二甲基對苯二胺、2,4-二胺基均三甲苯、4,4'-亞甲基二鄰甲苯胺、4,4'-亞甲基二-2,6-二甲苯胺、4,4'-亞甲基-2,6-二乙基苯胺、2,4-甲苯二胺、間苯二胺、4,4'-二胺基二苯基丙烷、2,4-二胺基甲苯、間二甲苯-2,5-二胺、對二甲苯-2,5-二胺、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、2,6-二胺基吡啶、2,5-二胺基吡啶、2,5-二胺基-1,3,4-噁二唑及哌嗪。構成組份(a)之二異氰酸酯化合物例示為與以上已提供者相同之化合物。

上述聚苯乙烯可藉由以已知方法使苯乙烯(=組份(a))自由基聚合而獲得。上述苯乙烯-丁二烯橡膠可藉由以已知方法使1,3-丁二烯及苯乙烯(=組份(a))自由基聚合且硫化

(若需要)而獲得。

上述環氧樹脂可藉由以已知方法使預聚物開環聚合(接枝聚合)而獲得，該預聚物自身係藉由表鹵醇與酚(=組份(a))共聚而獲得。酚可例示為二羥酚，諸如氫醌、兒茶酚、聯苯酚等；2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(通用名：雙酚A)及獲自甲醛及酚之酚醛清漆樹脂，例如苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、雙酚酚醛清漆等。表鹵醇可例示為表氯醇、表溴醇及 β -甲基表氯醇。

有機聚矽氧烷及含有矽氧烷單元之交聯聚合物對於本發明之組份(A)而言較佳，且組份(a)較佳為至少一種於分子中具有可交聯反應性官能基之有機聚矽氧烷或有機矽烷。獲得該有機聚矽氧烷之有機聚矽氧烷或有機矽烷之交聯反應機制可為已知交聯反應機制且不受特別限制；此交聯反應可為以下反應中之任一者：使用有機過氧化物(例如過氧化苯甲醯)作為引發劑之基於過氧化物之交聯反應；在諸如錫化合物之縮聚催化劑存在下進行之基於縮合之交聯反應；在諸如氯鉑酸之矽氫化催化劑存在下之加成型交聯反應；基於曝露於紫外線輻射之基於紫外線之交聯反應及作為上述交聯反應之組合之交聯反應。

本發明之較佳組份(A)為藉由在矽氫化催化劑存在下基於加成固化之交聯反應而獲得之有機聚矽氧烷。更詳言之，組份(A)較佳為藉由在(a3)矽氫化反應催化劑存在下(a1)每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷與(a2)每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷之間

的交聯反應產生之有機聚矽氧烷；此有機聚矽氧烷於下文詳細描述。

組份(a1)為每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷且可為在室溫(25°C)下可成滴的液體至在室溫(25°C)下在重力影響下不可流動之橡膠形式不等的有機聚矽氧烷。此有機聚矽氧烷之黏度在25°C下較佳為1至100,000 mPa·s，而就操作觀點而言400至10,000 mPa·s更佳。然而，亦可使用可溶於溶劑中之固體或膠狀物(例如醇、甲苯、二甲苯等)。

對組份(a1)之分子結構無限制，且分子結構可為以下結構中之任一者：直鏈、分支鏈(此處及下文，其包括每分子含有至少一個T單元($\text{SiO}_{3/2}$)之分支鏈結構及每分子含有至少一個Q單元($\text{SiO}_{4/2}$)之分支鏈結構)、樹脂或環狀。

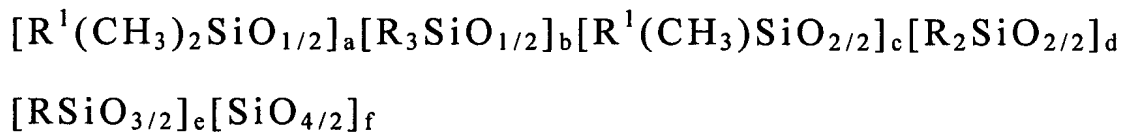
更詳言之，每一分子組份(a1)含有至少兩個選自 $[\text{R}^1(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]$ 給出之M單元及 $[\text{R}^1(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}]$ 給出之D單元的烯基官能性矽氧烷單元。此等式中之 R^1 為烯基且較佳為 C_{2-20} 烯基且特別較佳為 C_{2-6} 烯基，例如乙烯基或5-己烯基。

此外，構成組份(a1)之有機聚矽氧烷可含有由 $[\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}]$ 給出之M單元、由 $[\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}]$ 給出之D單元、由 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 給出之T單元及由 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 給出之Q單元。式中之R為獨立地選自經取代及未經取代之單價烴基之基團，除構成 R^1 之烯基以外。此單價烴基例示為 C_{1-8} 烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基及辛基；芳基，諸如苯基及甲苯基；芳烷基，諸

如苄基及苯乙基；及鹵烷基，諸如氯丙基及三氯丙基，其中此等基團總數之至少50莫耳%較佳為C₁₋₈烷基或苯基。

在甚至更特定之形式中，可使用由以下平均組成式表示之有機聚矽氧烷作為組份(a1)。

平均組成式：



式中，此式中之a、b、c、d、e及f各自表示具有大於或等於0且小於1之值之正數，且滿足關係a+b+c+d+e+f=1。

R及R¹為與以上所述相同之基團。

組份(a1)較佳為包含選自下列單元之矽氧烷單元之鏈狀有機聚矽氧烷或有機聚矽氧烷樹脂：由[(CH₃)₃SiO_{1/2}]給出之M單元，由[(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO_{1/2}]給出之^{Vi}M單元，由[(CH₂=CH)(CH₃)SiO_{2/2}]給出之^{Vi}D單元，由[(CH₃)₃SiO_{1/2}]給出之M單元，由[(CH₃)₂SiO_{2/2}]給出之D單元，由[(CH₃)SiO_{3/2}]給出之T單元及由[(C₆H₅)SiO_{3/2}]給出之^{Ph}T單元，且更特定例示為包含^{Vi}M單元及T單元之有機聚矽氧烷樹脂，包含^{Vi}M單元及^{Ph}T單元之有機聚矽氧烷樹脂及包含M、^{Vi}D、D及^{Ph}T單元之有機聚矽氧烷樹脂。此等有機聚矽氧烷樹脂在本發明中特別較佳用作金屬粒子分散結構中金屬奈米粒子之載劑，因為其藉由加成反應形成具有三維交聯結構之聚矽氧烷基質。

組份(a1)可另外例示為以下各物：

以三甲基矽氧基終止之二甲基聚矽氧烷-甲基乙烯基聚

矽氧烷共聚物、以乙烯基二甲基矽烷氧基終止之二甲基聚矽氧烷、以乙烯基二甲基矽烷氧基終止之二甲基聚矽氧烷-甲基乙烯基聚矽氧烷共聚物、以三甲基矽烷氧基終止之二甲基聚矽氧烷-甲基己烯基聚矽氧烷共聚物、以己烯基二甲基矽烷氧基終止之二甲基聚矽氧烷、以己烯基二甲基矽烷氧基終止之二甲基聚矽氧烷-甲基己烯基聚矽氧烷共聚物、以三甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、以乙烯基二甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、以乙烯基二甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、以三甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、以三甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-甲基己烯基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、以己烯基二甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-甲基己烯基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、以己烯基二甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、以己烯基二甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物及以三甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-甲基己烯基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物。

組份(a2)，每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，用作組份(a1)之交聯劑，其中其與矽鍵結之氫原子與組份(A)及(B)中之烯基發生矽氫化反應。此

外，由於組份(a2)在其分子中含有Si-H鍵，故其亦在(b1)展現還原活性之矽型化合物(參見下文)之附屬概念中。

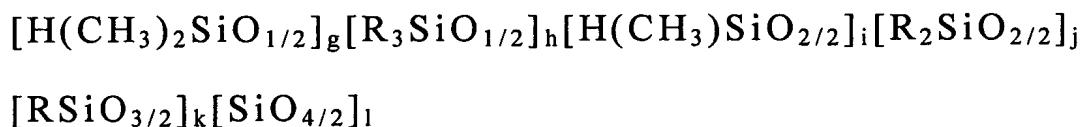
組份(a2)必須在每一分子中含有至少兩個與矽鍵結之氫原子以使用作組份(a1)之交聯劑，且較佳在每一分子中含有至少三個與矽鍵結之氫原子。

就易於與其他組份混合之觀點而言，組份(a2)在周圍溫度下較佳為液體。其在25°C下之黏度較佳為1至1,000 mPa·s且更佳為5至500 mPa·s。組份(a2)之分子結構不受限制，且其可為(例如)直鏈、分支鏈、樹脂質或環狀。組份(a2)分子中與矽鍵結之氫之鍵結位置不受特別限制，且與矽鍵結之氫可鍵結於(例如)分子鏈末端位置或側鏈位置或兩個位置處。

更詳言之，每一分子組份(a2)較佳含有至少兩個選自由[H(CH₃)₂SiO_{1/2}]給出之M單元及由[H(CH₃)SiO_{2/2}]給出之D單元的SiH官能性矽氧烷單元。此外，構成組份(a1)之有機聚矽氧烷可含有由[R₃SiO_{1/2}]給出之M單元，由[R₂SiO_{2/2}]給出之D單元，由[RSiO_{3/2}]給出之T單元及由[SiO_{4/2}]給出之Q單元。式中之R涵蓋與以上所述相同之基團，其中此等基團總數之至少50莫耳%較佳為C₁₋₈烷基或苯基。

在甚至更特定之形式中，可使用由以下平均組成式表示之有機聚矽氧烷作為組份(a2)。

平均組成式：



式中，此式中之 g 、 h 、 i 、 j 、 k 及 l 各自表示具有大於或等於0且小於1之值之正數，且滿足關係 $g+h+i+j+k+l=1$ 。R涵蓋與上所述相同之基團。

組份(a2)較佳為包含選自下列單元之矽氧烷單元之鏈狀有機聚矽氧烷或有機聚矽氧烷樹脂：由 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]$ 給出之M單元，由 $[H(CH_3)_2SiO_{1/2}]$ 給出之 $^H M$ 單元、由 $[H(CH_3)SiO_{2/2}]$ 給出之 $^H D$ 單元，由 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]$ 給出之M單元，由 $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]$ 給出之D單元，由 $[(C_6H_5)_2SiO_{2/2}]$ 給出之 $^{Ph^2} D$ 單元，由 $[(CH_3)SiO_{3/2}]$ 給出之T單元，及由 $[(C_6H_5)SiO_{3/2}]$ 給出之 $^{Ph} T$ 單元且更特定例示為包含 $^{Vi} M$ 單元及T單元之有機聚矽氧烷樹脂，包含 $^H M$ 單元及 $^{Ph} T$ 單元之有機聚矽氧烷樹脂，包含 $^H M$ 、M、 $^H D$ 、D、 $^{Ph^2} D$ 及 $^{Ph} T$ 單元之有機聚矽氧烷樹脂及包含M、 $^H D$ 及D單元之鏈狀有機聚矽氧烷。

組份(a2)可另外例示為以下各物：

兩個末端均以三甲基矽烷氧基封端之甲基氫聚矽氧烷、兩個末端均以三甲基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、兩個末端均以二甲基氫矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、環狀甲基氫寡矽氧烷、環狀甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物、二氫四甲基二矽氧烷、參(二甲基氫矽烷氧基)甲基矽烷及四(二甲基氫矽烷氧基)矽烷。

組份(a2)係以使組份(a2)中與矽鍵結之氫(SiH)與組份(a1)中每1莫耳烯基的莫耳比(亦即 $[SiH/烯基]$ 莫耳比)值為1

至60的量併入，且較佳係以使此莫耳比值為10至40之量併入。

組份(a3)為矽氫化反應催化劑且為促進組份(a1)與組份(a2)之間的加成反應之催化劑。組份(a3)可例示為鉑型催化劑、銦型催化劑及鈀型催化劑且較佳為鉑型催化劑。鉑型催化劑可例示為氯鉑酸、經醇改質之氯鉑酸、鉑之烯烴錯合物、鉑之酮錯合物、鉑之乙烯基矽氧烷錯合物、四氯化鉑、細粉狀鉑粉、支撐於諸如氧化鋁或二氧化矽之載體上之固體鉑、鉑黑、鉑之烯基矽氧烷錯合物、鉑之羰基錯合物及併有如上所述鉑型催化劑之粉末狀熱塑性有機樹脂(例如甲基丙烯酸甲酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚矽氧樹脂等)。以下為上述各物中特別較佳者：氯鉑酸/二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物；氯鉑酸/四甲基四乙烯基環四矽氧烷錯合物；及鉑/烯基矽氧烷錯合物，諸如鉑/二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑/四甲基四乙烯基環四矽氧烷錯合物等。

組份(a3)係以已知為催化量之量併入。更詳言之，其為以鉑族金屬重量計1至1,000 ppm，且更佳為5至200 ppm。在以鉑族金屬重量計小於1 ppm下固化速率實質性減慢。對於以鉑族金屬重量計超過1,000 ppm而言預計不會有在促進所需反應方面之額外效應，因而其在大多數情況下不具有經濟性。

構成組份(a3)之矽氫化催化劑較佳係分散於非反應性有機溶劑中且以此形式添加至系統中，且特別較佳係分散於

非反應性有機溶劑中且接著逐滴添加至系統中。此有機溶劑可例示為醇溶劑，諸如異丙醇；芳族烴溶劑，諸如甲苯及二甲苯；醚溶劑，諸如二噁烷及THF；脂族烴溶劑；酯溶劑；酮溶劑及氯化烴溶劑。在一最佳實施例中，可藉由逐滴添加至系統中來使用鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物之甲苯溶液。此逐滴添加所需時間將隨反應規模而變化，然而就防止過度劇烈反應之觀點而言，經0.5至5小時以恆定速率逐滴添加較佳。

組份(B)為如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm範圍內之平均初始粒度的金屬粒子。在本發明中，此等金屬粒子特徵性地為藉由將如下(b1)及如下(b2)於如下(b3)中混合至均勻而獲得之金屬粒子：

(b1)至少一種每分子具有至少一個與矽鍵結之氫原子之有機矽化合物，

(b2)至少一種具有組成式 L_n-M 、 $[L_n-M]^{p+}(Q^{q-})_r$ 或 $(Q^{q+})_r[L_n-M]^{p-}$ 之有機金屬化合物(其中M為具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬的陽離子，L為有機配位基，Q為平衡離子，n為每金屬原子所配位之有機配位基L數；且p、q及r為滿足關係 $p=q \times r$ 之數)，

(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷或至少一種非反應性有機溶劑。

此等金屬粒子所產生之優勢為其可在工業製造過程中容易地製得。詳言之，不僅此等金屬粒子可自組份(A)獨立製得，而且當上述聚合前驅物(=組份(a))可溶於組份(b3)中

時，可於藉由將組份(b1)至(b3)與組份(a)混合至均勻來使組份(a)聚合而產生的聚合物中形成金屬粒子。因此，金屬粒子均勻分散於聚合結構(聚合物基質)中且由聚合結構(聚合物基質)支撐，且因此可相當容易地製造具有3至1,000 nm平均粒度之金屬奈米粒子均勻分散於聚合物中的金屬粒子分散結構。

組份(B)為如電子顯微鏡觀測所測定平均初始粒度在3至1,000 nm範圍內之金屬粒子(後文中亦稱為"金屬奈米粒子")，且構成此等金屬粒子之金屬為至少一種具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬。此金屬可特別例示為至少一種選自由銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、鈀(Pd)及鉑(Pt)組成之群之金屬。

此等金屬粒子之平均初始粒度係藉由電子顯微鏡觀測來量測。藉由電子顯微法觀測初始粒子可藉由放大100,000倍至300,000倍以已知方法進行。詳言之，對於觀測粒度及粒子形狀而言，較佳使用透射電子顯微法。基於對稱為金屬奈米粒子之粒子效應之考慮，本發明金屬粒子之平均粒度在3至1,000 nm之範圍內，且基於對光學功能、表面改質功能、熱特性等之考慮，較佳在5至500 nm之範圍內。在本發明中甚至可容易地製造10-100 nm之金屬粒子。

藉由將至少一種含有Si-H鍵之有機矽化合物(組份(b1))及有機金屬化合物(組份(b2))於二甲基聚矽氧烷或非反應性有機溶劑(組份(b3))中混合至均勻來進行組份(b2)經組份(b1)之還原可容易地獲得所研究之金屬粒子。

此還原反應可與形成聚合結構(聚合物基質)之反應同時進行。此外，組份(b1)至(b3)與疏水性聚合前驅物之混合物在藉由使用乳化劑及機械力於水中乳化而形成之乳液粒子存在時亦可藉由此還原反應形成金屬粒子(組份(B))。

組份(b1)為至少一種每一分子中含有至少一個與矽鍵結之氫原子且由於分子中存在Si-H鍵而展現還原活性之有機矽化合物。因此，組份(b1)為還原劑。在本發明中，至少一種含有特定有機配位基之有機金屬化合物(組份(b2))係在組份(b3)(=介質)中經組份(b1)還原，藉此形成零價金屬粒子。

除在每一分子中具有至少兩個與矽鍵結之原子之有機氫矽氧烷(組份(a2))以外，組份(b1)可選自聚矽烷、聚碳矽烷、聚矽氧烷及聚矽氫烷(其在各情況下具有至少一個Si-H鍵)。

組份(b1)之合適實例為與關於組份(a2)所述相同之有機氫聚矽氧烷；包含^HM單元及^{Ph}T單元之有機聚矽氧烷樹脂；包含^HM單元、M單元、^HD單元、D單元、^{Ph2}D單元及^{Ph}T單元之有機聚矽氧烷樹脂及包含M單元、^HD單元及D單元之鏈狀有機聚矽氧烷；兩個末端均以三甲基矽烷氧基封端之甲基氫聚矽氧烷；兩個末端均以三甲基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物及二氫四甲基二矽氧烷。

組份(b2)為本發明之特徵組份之一，且為至少一種具有由組成式 L_n-M 、 $[L_n-M]^{p+}(Q^{q-})_r$ 或 $(Q^{q+})_r[L_n-M]^{p-}$ 給出之結構

之有機金屬化合物，其中 n 為有機配位基， L 係與具有特定標準氧化還原電位之金屬 M 配位。經由使用此特定有機金屬化合物作為組份 (b2)，在還原前帶正電荷之金屬離子可如下所述以金屬錯合物形式溶解於介質 (= 組份 (b3)) 中。可容易地製造具有 3-1,000 nm 平均粒度之金屬粒子且藉由以組份 (b1) 使此經溶解之金屬錯合物還原而將其精製為於組份 (b3) 中之均勻分散液。其亦可容易地實現金屬粒子均勻分散於聚合結構 (聚合物基質) 中，且由聚合結構 (聚合物基質) 支撐。

上述組成式中之 M 為具有超過 0.00 V 之標準氧化還原電位之金屬的陽離子。此處，標準氧化還原電位為將半反應方程式 $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ 所示之標準氫電極之電極電位定義為 0.00 V，且 M 經組份 (b1) 中之 Si-H 鍵之還原活性還原為零價金屬的標準氧化還原電位。因此，只要 M 具有比氫 (H_2) 大之標準氧化還原電位，則對其類型或陽離子之氧化態無限制，且 M 可例示為選自由銻 (Sb)、鉍 (Bi)、銅 (Cu)、汞 (Hg)、銀 (Ag)、金 (Au)、鈀 (Pd) 及鉑 (Pt) 組成之群之一或多種金屬的單價至五價陽離子。 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pt^{5+} 及此等金屬離子之混合物甚至更合適，而銅離子 (Cu^{2+}) 最合適。

L 為有機配位基，且其係 (經由形成金屬陽離子 M 及 n 個配位基之金屬錯合物 (由 $[L_n-M]$ 、 $[L_n-M]^{p+}$ 或 $[L_n-M]^{p-}$ 表示之結構)) 用以實現金屬陽離子 M 於組份 (b3) 中之均勻溶解。對於有機配位基 L ，可選擇提供可溶於有機溶劑中之

金屬錯合物之有機配位基，且其實例為C₂₋₂₀醇、硫醇、脂族鏈狀胺、芳族胺、脂族環狀胺、芳族胺、二酮、酮酯、羥基酮及羧酸根陰離子，但不限於上述各物。配位基數n將隨M之特性及L之齒性(denticity)而變化，但一般為1至6。

本發明中之L較佳為羧酸根陰離子或脂族胺，因為其避免與組份(b2)之二級反應且提供對金屬錯合物之極佳穩定性及於組份(b3)中之極佳溶解性。

以下為對於L而言特別合適者：由R¹-COO⁻(式中之R¹為C₁₋₂₀烷基)給出之C₂₋₂₁羧酸根陰離子；由R²-NH₂(式中之R²為C₄₋₂₀烷基)給出之C₄₋₂₀烷基胺；由H₂N-R³-NH₂(式中之R³為C₂₋₂₀伸烷基)給出之烷二胺；二酮及二酮之共軛鹼。

L可更特定例示為胺基醇，諸如胺基乙醇；第一烷基胺，諸如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺及十二烷基胺；芳族胺，諸如苯胺及苄胺；多元胺，諸如乙二胺、丙二胺、己二胺、戊烷-1,2,5-三胺及苯-1,2,4,5-四胺；脂族環狀胺，諸如吡啶、4-甲基吡啶、噻嗪、嘧啶、甲基哌啶、喹啉、異喹啉、吡咯、吡唑、咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、吲哚、嘌呤、聯吡啶、三甲基吡啶及β-甲基吡啶；二酮，諸如乙醯丙酮、丁二酮及苯甲醯丙酮及其共軛鹼；酮酯，諸如乙醯乙酸乙酯、丙酮酸乙酯、苯甲醯乙酸乙酯及苯甲醯甲酸乙酯；羥基酮，諸如羥丙酮、1-羥基-3-丁酮及二丙酮醇；及C₅₋₁₀烷基羧酸根陰離子(R¹-COO⁻)。

Q在[L_n-M]帶有電荷的情況下為平衡離子且為所帶電荷

與如上所述由金屬陽離子M與有機配位基L組成之金屬錯合物上之電荷相反的無機或有機離子。一般而言，帶正電荷之平衡離子Q可例示為選自由質子(H⁺)、銨離子(NH₄⁺)、鈉離子(Na⁺)及鉀離子(K⁺)組成之群之陽離子，而帶負電荷之平衡離子Q可例示為選自由硝酸根離子(NO₃⁻)、氯離子(Cl⁻)、硫酸根離子(SO₄²⁻)及高氯酸根離子(ClO₄⁻)組成之群之陰離子，然而Q不限於上述各物。Q亦可例示為如下所述金屬鹽中之平衡離子。

假定Q為平衡離子，在組成式[L_n-M]^{p+}(Q^{q-})_r或(Q^{q-})_r[L_n-M]^{p+}中組成式整體電荷之和為0。因此，p、q及r為滿足關係p=q×r之數。當[L_n-M]不帶電時，不需要Q。

由L_nM給出之金屬錯合物可例示為乙醯丙酮鉑(II)(Pt(C₅H₇O₂)₂)及月桂酸銀(I)(AgOCOC₁₀H₂₁)。

最合適地藉由將如下文之組份(b3)中含有Cu²⁺、Ag⁺、Au³⁺、Pt⁵⁺或此等金屬離子之混合物之金屬鹽與由R¹-COOH(式中之R¹為C₁₋₂₀烷基)給出之C₂₋₂₁羧酸，由R²-NH₂(式中之R²為C₄₋₂₀烷基)給出之C₄₋₂₀第一烷基胺，由R²¹R²²NH(式中之R²¹及R²²各自獨立選自C₂₋₂₀烷基)給出之C₂₋₂₀第二烷基胺，由R²²R²³R²⁴N(式中之R²²、R²³及R²⁴各自獨立選自C₂₋₂₀烷基)給出之第三烷基胺，由H₂N-R³-NH₂(式中之R³為C₄₋₂₀伸烷基)給出之烷二胺或二酮(例如乙醯丙酮、丁二酮、苯甲醯基丙酮)混合可容易地獲得如上所述之組份(b2)。

含有上述鉑(Pt)、金(Au)、鈀(Pd)、銀(Ag)或銅(Cu)之金

屬離子M之金屬鹽為已知的且不受特別限制。銅鹽可例示為氯化銅、氫氧化銅、溴化銅、碘化銅、硫酸銅、硝酸銅及乙酸銅。類似地，銀鹽可例示為氯化銀、硝酸銀、乙酸銀、 AgBF_4 、 AgClO_4 、 AgPF_6 、 $\text{AgB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及 $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 。鈮鹽可例示為氯化鈮、溴化鈮、碘化鈮、乙酸鈮、硫酸鈮、硝酸鈮及 $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ 。鉑鹽可例示為氯化亞鉑、氯化鉑、氯鉑酸及氯鉑酸鉀。金鹽可例示為 NaAuCl_4 、 HAuCl_4 、 NaAuCl_2 、 $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ 、 $\text{NaAu}(\text{CN})_4$ 等。在本發明中乙酸銅、硝酸銀及 NaAuCl_4 最佳。

組份(b3)為在 25°C 下具有不超過 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷或至少一種非反應性有機溶劑。組份(b3)為藉由實現組份(b1)及(b2)之均勻溶解而支持藉由還原反應形成均勻金屬微粒子之介質。

此組份(b3)可為非反應性有機溶劑，例如醇溶劑，諸如甲醇、乙醇、異丙醇等；芳族烴溶劑，諸如甲苯、二甲苯等；醚溶劑，諸如二噁烷、THF等；脂族烴溶劑；酯溶劑；酮溶劑或氯化烴溶劑。

組份(b3)亦可為在 25°C 下具有不超過 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷，其可例示為八甲基環四矽氧烷(D4)、十甲基環五矽氧烷(D5)、分子鏈之兩個末端均以三甲基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷、分子鏈之兩個末端均以三甲基矽烷氧基封端之甲基苯基聚矽氧烷、 α,ω -二羥基聚二甲基矽氧烷、 α,ω -二甲氧基聚二甲基矽氧烷、六甲基二矽氧烷及八甲基三矽氧烷。

組份(b1)併入量不受特別限制，只要組份(b1)係以可將組份(b2)中之金屬陽離子還原為零價金屬之量併入即可；然而組份(b1)之量較佳關於組份(b2)之量過量。因此，組份(b1)中與矽鍵結之氫(Si-H)與組份(b2)中1莫耳金屬陽離子的莫耳比較佳至少為10，且此莫耳比更佳為100至100,000。組份(b3)併入量不受特別限制，只要組份(b3)係以可使組份(b1)及(b2)均勻溶解之量併入即可；然而組份(b3)較佳係以每100重量份組份(b1)與(b2)重量總和，25至1,000重量份使用。就所得金屬奈米粒子均勻性之觀點而言，組份(b1)與(b2)之反應特別較佳係藉由將此等組份各自獨立溶解於組份(b3)中且接著混合至均質來進行。藉由還原反應產生之反應後組合物為金屬粒子分散流體，其中具有3至1,000 nm平均粒度之金屬粒子穩定分散於組份(b3)中，且其可直接併入組份(A)中。

本發明之金屬粒子分散結構之特徵為0.005至100重量份如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm平均初始粒度之金屬粒子分散於100重量份組份(A)(其為聚合物)中，但對將藉由上述方法獲得之金屬粒子併入組份(A)中之程序無特定限制。然而，在一極合適之程序中，將金屬粒子分散結構(預先於至少一種在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之非反應性有機溶劑或環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷(組份(b3))中製備)混合於組份(a)(組份(A)之前驅物)中且使組份(a)聚合產生金屬粒子分散於組份(A)聚合物中之金屬粒子分散結構。

本發明之金屬粒子分散結構(其中0.005至100重量份(B)如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm範圍內之平均初始粒度之金屬粒子係分散於100重量份組份(A)(聚合物)中)可藉由將所有組份(a)及(b1)至(b3)混合且使之反應而獲得。本發明之金屬粒子分散結構較佳為0.1至50重量份(B)如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm範圍內之平均初始粒度的金屬粒子均勻分散於100重量份組份(A)(聚合物)中之金屬粒子分散結構。在一更佳金屬粒子分散結構中，0.2至30重量份(B)如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm範圍內之平均初始粒度的金屬粒子均勻分散於100重量份組份(A)(聚合物)中。

在組份(A)為藉由在矽氫化催化劑存在下之加成固化型交聯反應獲得之有機聚矽氧烷的特定情況下，(B)如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm範圍內之平均初始粒度之金屬粒子均勻分散於包含有機聚矽氧烷之聚合物基質中的金屬粒子分散結構可藉由將上述組份(a1)、(a2)、(b2)、(b3)及(a3)混合至均質且藉由進行加成固化型交聯反應形成有機聚矽氧烷而獲得。

因此，本發明之金屬粒子分散結構可藉由將下列各物混合至均質：

(a1)每分子具有至少兩個烯基之有機矽烷及/或每分子具有至少兩個烯基之有機矽氧烷，

(a2)每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，

(b2)至少一種由組成式(1)給出之有機金屬化合物，及

(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷及/或至少一種有機溶劑，

且在(a3)矽氫化反應催化劑存在下引發交聯反應而獲得。

對於本發明之金屬粒子分散結構而言，組份(a2)之合適添加量在使組份(a2)中與矽鍵結之氫(Si-H)與組份(a1)中每1莫耳烯基之莫耳比值為0.1至10的範圍內。組份(b2)之合適添加量為每100重量份組份(a1)0.1至10重量份。組份(b3)之合適添加量為每100重量份組份(a1)10至100重量份，但對組份(b3)之添加量無特定限制，只要此組份係以足以均勻溶解各組份之量添加即可。組份(a3)之合適添加量為提供關於組合物整體量5至500 ppm之量。

本發明之金屬粒子分散結構可藉由以下步驟獲得。在第一步驟中，將均勻溶解於組份(b3)中之組份(b2)添加至組份(a1)中，混合至均勻。在第二步驟中，添加組份(a2)，混合至均勻。此時，金屬奈米粒子於混合物中形成均勻分散狀態，但其亦視金屬類型而定。在最終步驟中，向混合物中添加組份(a3)，混合隨後加熱來實現固化；在此步驟中(例如)藉由加熱且降低壓力來移除諸如組份(b3)之揮發物。此金屬粒子分散結構產生能夠於工業製造過程中便利地大規模製造之優勢。

直至因組合物固化而形成金屬粒子分散結構之可用期可得以延長，且可藉由向包含組份(a1)、(a2)、(b2)、(b3)及

(a3)之組合物中添加矽氫化反應延遲劑來改良儲存穩定性。該組合物可用以製造具有包含金屬粒子分散結構之塗膜之物件，且因此極適用作塗覆劑。

矽氫化反應延遲劑可例示為炔系化合物、烯-炔化合物、有機氮化合物、有機磷化合物及肟化合物。特定實例為炔醇，諸如3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、1-乙炔基-1-環己醇及苯基丁炔醇；烯-炔化合物，諸如3-甲基-3-戊烯-1-炔及3,5-二甲基-1-己炔-3-烯；甲基烯基環矽氧烷，諸如1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基環四矽氧烷；苯并三唑及甲基參(2-甲基-2-丁炔氧基)矽烷。

對本發明之金屬粒子分散結構之形狀無特定限制，且其可為薄片狀、丸粒狀、微粒狀、纖維狀或膜狀。可將金屬粒子分散結構模製為特定形狀，隨後固化或可在固化後模製。對於本發明之金屬粒子分散結構而言，膜狀及微粒狀為特別合適的形狀。

膜狀金屬粒子分散結構可藉由將預固化金屬粒子分散結構塗開成薄膜且接著固化而獲得且亦可藉由在固化後模製金屬粒子分散結構而獲得。膜狀金屬粒子分散結構較佳為具有0.1 μm 至10,000 μm 厚度之膜，更佳為具有0.1至1,000 μm 厚度之膜，且最佳為具有0.1至100 μm 厚度之膜。

膜狀金屬粒子分散結構可藉由將包含組份(a1)、(a2)、(b2)、(b3)及(a3)之組合物(下文稱為可交聯有機聚矽氧烷

組合物)塗覆成薄膜形式且在室溫下或藉由施加熱固化而獲得。塗佈此組合物之方法不受特別限制且在工業層級上可例示為凹板印刷式塗覆、平版印刷式塗覆、照相凹板印刷式塗覆、滾塗法、逆向滾塗法、氣刀塗覆、簾幕式塗覆及刮刀式塗覆。

可藉由將上述可交聯有機聚矽氧烷組合物塗佈於帶狀基板或薄片狀基板上且在室溫下或藉由施加50至200°C溫度之熱固化來以金屬粒子分散結構塗覆基板之全部或一部分表面。基板類型可例示為紙板、硬紙板、經黏土塗覆之紙、聚烯烴層壓紙及特別聚乙烯層壓紙、合成樹脂膜、天然纖維織物及紡織品、合成纖維織物及紡織品、人造革織物及金屬箔。合成樹脂膜特別較佳且合成樹脂可例示為聚醯亞胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯及耐綸。在特別需要耐熱性之情況下，耐熱合成樹脂膜較佳，諸如聚醯亞胺、聚醚醚酮(PEEK)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、液晶聚芳酯化合物、聚醯胺醯亞胺(PAI)、聚酯砜(PES)等。

現將描述微粒金屬粒子分散結構。可藉由使用以(例如)研磨機、Hobart混合器等施加機械力來研磨本發明之金屬粒子分散結構而製造具有所需粒度之微粒金屬粒子分散結構。

當組份(A)為藉由在矽氫化反應催化劑存在下之加成固化型交聯反應獲得之有機聚矽氧烷時，藉由將聚合前驅物與金屬粒子分散結構之混合物(見下文)於水中乳化且接著

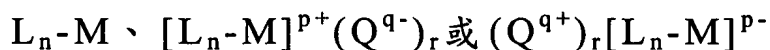
進行交聯反應之方法亦可容易地獲得本發明之微粒金屬粒子分散結構。

因此，將包含以下各物之混合物於(D)水中在(C)乳化劑存在下乳化：

(a1)每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷，

(a2)每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，

(b2)至少一種如由以下組成式表示之有機金屬化合物：



(其中M為具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬的陽離子，L為有機配位基，Q在 $[L_n-M]$ 帶有電荷之情況下為平衡離子，n為每金屬原子所配位之有機配位基L數；且p、q及r為滿足關係 $p=q \times r$ 之數)，

(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷，及

(a3)矽氫化反應催化劑，

且接著可藉由於水中進行交聯反應來獲得含有本發明之微粒金屬粒子分散結構之基於水的分散液。

組份(a1)、(a2)、(b2)、(b3)及(a3)與先前所述之組份相同。在上述製造微粒金屬粒子分散結構之方法中，使包含組份(a1)、(a2)、(b2)及(b3)之混合物於(D)水中在(C)乳化劑存在下乳化；添加組份(a3)且接著藉由以加熱分散於水中之可交聯有機聚矽氧烷組合物或藉由將其固持於室溫下而引發矽氫反應來獲得含有微粒金屬粒子分散結構之基於

水的分散液。

在製造本發明之微粒金屬粒子分散結構之此方法中，對用以使可交聯有機聚矽氧烷組合物於水(D)中在乳化劑(C)存在下分散之方法無限制；然而為有效地實現分散(其中分散於水中之可交聯有機聚矽氧烷組合物之平均粒度在0.1 μm 至1,000 μm 之範圍內且較佳在0.2至500 μm 之範圍內)，較佳使用以下混合裝置：均質混合機、槳式混合機、Henschel混合機、膠體混合機、螺旋槳式攪拌機、均質分散機、均質機、線內連續乳化機、超音乳化機、真空型混合機等。

組份(C)為乳化劑，且對組份(C)無特定限制，只要其為常用於產生(尤其)水中油乳液之乳化劑即可。其可為離子型界面活性劑或非離子型界面活性劑或離子型界面活性劑與非離子型界面活性劑之組合。就藉由將水與可交聯有機聚矽氧烷組合物混合而製備之水中油乳液之穩定性及均勻分散性的觀點而言，組合使用至少一種離子型界面活性劑與至少一種非離子型界面活性劑較佳。

離子型界面活性劑可為陰離子型界面活性劑、陽離子型界面活性劑或兩性界面活性劑。陰離子型界面活性劑可例示為飽和及不飽和高碳脂族酸鹽(例如月桂酸鈉、硬脂酸鈉、油酸鈉、亞麻酸鈉等)、長鏈烷基硫酸鹽、烷基苯磺酸(例如己基苯磺酸、辛基苯磺酸、十二烷基苯磺酸等)及其鹽、聚氧化烯烷基醚硫酸鹽、聚氧化烯烯基醚硫酸鹽、聚氧化乙烯烷基硫酸酯之鹽、磺基丁二酸烷酯之鹽、聚氧

化烯磺基丁二酸鹽、聚氧化烯磺基丁二酸烷酯之鹽、經聚氧化烯改質之磺基丁二酸二甲基聚矽氧烷酯之鹼金屬鹽、聚氧化烯烷基苯基醚硫酸鹽、長鏈烷磺酸鹽、長鏈烷基磺酸酯、聚氧化乙烯烷基苯基醚硫酸鹽、聚氧化烯烷基醚乙酸鹽、長鏈烷基磷酸鹽、聚氧化烯烷基醚磷酸鹽、醯基麩胺酸鹽、 α -醯基磺酸鹽、長鏈烷基磺酸鹽、烷基芳基磺酸鹽、長鏈 α -烯烴磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、長鏈烷磺酸鹽、長鏈烷基或烯基硫酸鹽、長鏈烷基醯胺硫酸鹽、長鏈烷基或烯基磷酸鹽、烷基醯胺磷酸鹽、烷醯基烷基牛磺酸鹽、N-醯基胺基酸鹽、磺基丁二酸鹽、烷基烷基醚羧酸鹽、醯胺醚羧酸鹽、 α -磺基脂肪酸酯之鹽、丙胺酸衍生物、甘胺酸衍生物及精胺酸衍生物。該等鹽可例示為鹼金屬鹽，諸如鈉鹽及鉀鹽；烷醇胺鹽，諸如三乙醇胺鹽及鉍鹽，其中鈉鹽較佳。

陽離子型界面活性劑可例示為氯化烷基三甲基銨、氯化硬脂醯基三甲基銨、氯化月桂基三甲基銨、氯化十六烷基三甲基銨、氯化牛脂烷基三甲基銨、氯化二十二烷基三甲基銨、氫氧化辛基三甲基銨、氫氧化十二烷基三甲基銨、溴化硬脂醯基三甲基銨、溴化二十二烷基三甲基銨、氯化二硬脂醯基二甲基銨、氯化二椰油醯基二甲基銨、氯化二辛基二甲基銨、氯化二(POE)油基甲基銨(2EO)、氯化苯甲烴銨、氯化烷基苯甲烴銨、氯化烷基二甲基苯甲烴銨、苜索氣銨、氯化硬脂醯基二甲基苜基銨、羊毛脂產生之第四銨鹽、硬脂酸之二乙基胺基乙醯胺、硬脂酸之二甲基胺基

丙醯胺、氯化山嶺酸醯胺基丙基二甲基羥基丙基銨、氯化硬脂醯基膽胺基甲醯基甲基吡錠、氯化十六烷基吡錠、氯化松油烷基苜基羥基乙基咪唑啉鎊及苜基銨鹽。

兩性界面活性劑可例示為磷脂(其為較佳的)。磷脂可例示為卵磷酯、磷脂醯乙醇胺、磷脂酸、磷脂醯肌醇、磷脂醯絲胺酸、磷脂醯膽鹼、磷脂醯甘油、鞘磷脂及心磷脂及上述各物之氫化物。特別較佳為藉由(例如)大豆卵磷脂、蛋黃卵磷脂、玉米卵磷脂、棉籽油卵磷脂、油菜籽卵磷脂等氫化而產生之氫化天然卵磷脂。

非離子型界面活性劑可例示為聚氧化烯醚、聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯脂肪酸酯、聚氧化烯脂肪酸二酯、聚氧化烯樹脂酸酯、聚氧化烯(硬化)蓖麻油、聚氧化烯烷基酚、聚氧化烯烷基苯基醚、聚氧化烯苯基苯基醚、聚氧化烯烷基酯、聚氧化烯烷基酯、脫水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化烯脫水山梨糖醇烷基酯、聚氧化烯脫水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧化烯甘油脂肪酸酯、聚甘油烷基醚、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、脂肪酸烷醇醯胺、烷基葡糖苷、聚氧化烯脂肪酸雙苯基醚、聚丙二醇、經聚醚改質之聚矽氧(例如經聚氧化烯改質之二有機聚矽氧烷、經聚甘油改質之聚矽氧、經甘油改質之聚矽氧、經醣類改質之聚矽氧)、全氟聚醚型界面活性劑、聚氧化乙烯·聚氧化丙烯嵌段共聚物及烷基聚氧化乙烯·聚氧化丙烯嵌段共聚物醚。

組份(D)為水，其理想地為純的且可例示為自來水、純

水及礦泉水。水溶性組份(例如水溶性界面活性劑等)可經由其預先分散於水中而併入。

組份(a2)合適地以使組份(a2)中與矽鍵結之氫(Si-H)與組份(a1)中每莫耳烯基之莫耳比值為0.1至10的量併入含有本發明之微粒金屬粒子分散結構之基於水的分散液中。組份(b2)合適地以每100重量份組份(a1)0.1至10重量份併入。組份(b3)合適地以每100重量份組份(a1)10至100重量份併入。組份(C)較佳以在各情況下每100重量份包含組份(a1)、(a2)、(b2)及(b3)之混合物0.1至20重量份且特別較佳0.5至10重量份使用。組份(D)可以任何量併入，且因此其併入量不受特別限制，但其較佳以整個基於水之分散液之5至99重量%且特別較佳10至80重量%併入。催化劑組份(a3)較佳係以提供關於基於水之分散液總量1至1000 ppm之量併入。

可藉由在界面活性劑(C)存在下於水(D)中乳化上述可交聯有機聚矽氧烷組合物；添加組份(a3)且接著藉由在30至90°C下加熱或保持在室溫下(10至25°C)引發矽氫化反應來獲得含有微粒金屬粒子分散結構之基於水之分散液形式的本發明之微粒金屬粒子分散結構。

自藉由上述方法獲得之基於水之分散液(含有微粒金屬粒子分散結構)移除水產生包含金屬粒子分散結構之均勻球狀粒子，其具有金屬粒子(組份(B))均勻分散於交聯有機聚矽氧烷中之結構。

本發明之微粒金屬粒子分散結構如立體顯微鏡觀測或動

態光散射粒度分布量測所得具有0.01至1000 μm 範圍內之平均粒度，且較佳如雷射繞射·散射所量測具有0.1至10 μm 之平均粒度。亦即，當將包含分散於分散介質中之微粒金屬粒子分散結構之量測樣本填充於樣本單元中且將量測樣本曝露於雷射光時，對於藉由基於自粒子散射之光之頻率強度分布產生粒度分布的粒度分布量測測定之平均粒度，獲得0.1至10 μm 之值。

藉由本發明之製造方法提供之微粒金屬粒子分散結構及其基於水之分散液極其適用作電子材料；適用作化妝品、油漆及塗覆劑之起始材料；適用作熱塑性樹脂之添加組份且適用作纖維及紡織品之起始材料。

【實施方式】

實例

以下提供實例及比較實例來更具體描述本發明，但本發明不限於以下實例。

藉由參考實例、實例及比較實例中之以下方法來進行對金屬奈米粒子之分析及其光學性質之量測。此外，藉由以下方法來量測微粒金屬粒子分散結構之粒度及金屬粒子分散結構中金屬奈米粒子之分析及光學性質。

[金屬奈米粒子之粒度及分散結構]

於參考實例、實例及比較實例中藉由如下透射電子顯微法來鑑別金屬奈米粒子之粒度及分散結構。

透射電子顯微鏡(型號)：JEOL 2100F TEM。

觀測法：將觀測樣本在 -60°C 下使用低溫切片機薄切片

且置放於碳膜塗覆之銅TEM柵格上以提供電子透射試樣。接著使用在200 keV下操作之明場透射電子顯微鏡(JEOL 2100F TEM)來觀測此觀測試樣之狀況。

[金屬粒子分散結構中金屬奈米粒子之電子態]

藉由x線光電子光譜(XPS)分析，藉由量測在樣本表面曝露於x線時所產生之光電子的能量來觀測金屬粒子分散結構中金屬奈米粒子之電子態。

x線光電子光譜(XPS)儀器：Kratos Analytical AXIS 165 ESCA(Shimadzu)

x線源：單色Al K α x線(260 W)

量測條件：藉由三點法來量測金屬光譜及O 1s、C 1s及Si 2p。藉由低能量電子泛射器來進行樣本表面之電荷補償。

[金屬奈米粒子之狀態]

在參考實例、實例及比較實例中，金屬奈米粒子之微粒狀態及層狀結構之缺乏係藉由紫外(UV)光譜分析藉由UV-Vis光譜中存在金屬奈米粒子表面電漿共振所產生之尖銳光吸收而證實。

UV/VIS表面·介面分光光度計：UV 3100PC分光光度計(Shimadzu)

量測條件：含有金屬奈米粒子之聚矽氧樹脂膜，或分散於有機溶劑中之金屬奈米粒子之光譜透射率係使用所述分光光度計來量測；採用合成石英作為參照。

[黏度]

個別有機聚矽氧烷之黏度係在25°C下使用安裝於數位顯

示黏度計(來自 Shibaura Systems Co., Ltd.之 Vismetron VDA 2)中之1號轉子在特定轉子旋轉速率(6轉/分鐘)下量測。

實例1

將藉由將(b2)0.05 g月桂酸銀($\text{AgOCOC}_{10}\text{H}_{21}$)分散於(b3-2)2.0 g甲苯中製備之金屬錯合物甲苯溶液添加至包含下列各物之可交聯有機聚矽氧烷組合物中：

(a1-1) 5.11 g由以下平均組成式給出之乙烯基官能性有機聚矽氧烷樹脂： $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}]_{0.1}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}]_{0.15}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}]_{0.75}$ ，

(a1-2) 2.02 g由以下分子式給出之乙烯基官能性有機三矽氧烷 $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}]_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}]$ ，

(a1-3) 2.02 g由以下分子式給出之乙烯基官能性有機四矽氧烷 $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}]$ ，

(a2) 5.74 g由以下平均式給出之有機氫聚矽氧烷樹脂 $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.6}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}]_{0.4}$ ，

(a3) 0.002 g鉑·二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物

(b3-1) 5.11 g甲苯，及

0.02 g甲基三(2-甲基-2-丁炔氧基)矽烷，

且藉由攪拌混合至均質。

將所得混合物於氧化鋁杯上塗覆至4 mm之厚度且藉由在 150°C 下加熱1小時固化以產生具有銀奈米粒子均勻分散於有機聚矽氧烷中之結構的本發明之金屬分散結構。此金屬分散結構為深黃色 $2\ \mu\text{m}$ 厚之膜(膜1)。

量測膜1之UV光譜：結果展示存在銀粒子電漿中所產生

之吸收(波長=420 nm)。圖1展示以透射電子顯微鏡觀測膜1之結果。根據透射電子顯微鏡觀測之結果，觀測到具有20 nm平均初始粒度之銀奈米粒子均勻分布於膜1中聚矽氧烷樹脂之表面及內部。根據XPS，觀測到展示銀原子之3d電子結合能之光譜在368 eV附近，而觀測到展示矽原子2p電子結合能之光譜在103 eV附近。

實例2

對於組份(A)而言，

將以下各物混合至均質：

(a1-1) 20.0 g由以下平均式給出之乙烯基官能性有機聚矽氧烷樹脂 $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1/2}]_{0.25}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}]_{0.75}$ ，

(a2-1) 3.93 g由以下分子式給出之有機氫三矽氧烷 $[\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}]_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}]$ 及

(a2-2) 3.93 g由以下分子式給出之有機氫三矽氧烷 $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}]$ 。

向此混合物中添加獨立製備之含有金(III)-己胺錯合物之甲苯溶液(藉由添加(b3-1)10.0 g甲苯至(b2)0.25 g NaAuCl_4 及0.14 g己胺($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$)中，溶解至均質而製備)且藉由攪拌混合至均質。將所得流體混合物在80°C下保持2小時，且接著恢復至室溫。接著在充分混合下向所得混合物中添加(a3)0.01 g鉑·二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物，(b3-2)10.0 g甲苯及0.1 g甲基三(2-甲基-2-丁炔氧基)矽烷。

將所得混合物於氧化鋁杯上塗覆至4 mm之厚度且藉由

在150°C下加熱1小時固化以產生具有金奈米粒子均勻分散於有機聚矽氧烷中之結構的本發明之金屬分散結構。此金屬分散結構為淡紫色2 μm厚之膜(膜2)。

量測膜2之UV光譜：結果展示存在金粒子電漿中所產生之吸收(波長=520 nm)。以透射電子顯微鏡觀測膜2展示具有10 nm之平均初始粒度之金奈米粒子均勻分布於聚矽氧烷樹脂之表面及內部。根據XPS，觀測到展示金原子4f電子結合能之光譜在84 eV附近，而觀測到展示矽原子2p電子結合能之光譜在103 eV附近。

實例3

將以下各物混合至均質：

(a1-1) 5.11 g由以下平均組成式給出之乙烯基官能性有機聚矽氧烷樹脂 $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}]_{0.1}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}]_{0.15}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}]_{0.75}$ ，

(a1-2) 2.02 g由以下分子式給出之乙烯基官能性有機三矽氧烷 $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}]_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}]$ ，

(a1-3) 2.02 g由以下分子式給出之乙烯基官能性有機四矽氧烷 $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_3[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}]$ 及

(a2) 5.74 g由以下平均式給出之有機氫聚矽氧烷樹脂 $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.6}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}]_{0.4}$ 。

向此混合物中添加獨立製備之含有銅(II)-己胺錯合物之甲苯溶液(藉由添加(b3-1)5 g甲苯至(b2)0.05 g氯化銅(CuCl_2)及0.10 g己胺($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$)中，溶解至均質而製備)且藉由在氮氣下攪拌混合至均質。將所得混合物在80°C下保持3小

時且接著恢復至室溫。接著向所得混合物中添加(a3)0.002 g 鉑·二乙基四甲基二矽氧烷錯合物，(b3-2)5.11 g 甲苯及 0.02 g 甲基三(2-甲基-2-丁炔氧基)矽烷；混合產生可交聯有機聚矽氧烷組合物。

將所得混合物於氧化鋁杯上塗覆至 4 mm 之厚度且藉由在 150°C 下加熱 1 小時固化以產生具有銅奈米粒子均勻分散於有機聚矽氧烷中之結構的本發明之金屬分散結構。此金屬分散結構為深褐色且 2 μm 厚之膜(膜 3)。

量測膜 3 之 UV 光譜：結果展示存在銅粒子電漿中所產生之吸收(波長=570 nm)。以透射電子顯微鏡觀測膜 3 展示具有 10 nm 之平均初始粒度之銅奈米粒子均勻分布於聚矽氧烷樹脂之表面及內部。

實例 4

將 1.4 重量份分子鏈兩個末端均以三甲基矽烷氧基終止之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物(黏度=30 mPa·s，與矽鍵結之氫含量=0.5 重量%)作為組份(a2)添加至下列各物之混合物中：

- (a1) 18.8 重量份分子鏈之兩個末端均以二甲基乙基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷(黏度=400 mPa·s)，
- (b1) 0.15 重量份乙酸銀(AgOCOCH₃)，及
- (b3) 80 重量份分子鏈之兩個末端均以三甲基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷(黏度=100 mPa·s)，

且藉由攪拌 1 小時混合至均質。所得混合物為深黃色的

含有銀奈米粒子之可交聯有機聚矽氧烷組合物。

接著將 53 重量份 3 重量 % 聚氧化乙烯壬基苯基醚 (HLB=13.1) 水溶液 (C 及 D-1) 添加至全部量之上述可交聯聚矽氧組合物中且以膠體研磨機進行乳化。藉由以額外 50 重量份純水 (D) 稀釋來獲得可交聯有機聚矽氧烷組合物之基於水之乳液。

將獨立製備之主要組份為 (a3) 鉑 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲氧基二矽氧烷錯合物的鉑型催化劑之基於水之乳液 (鉑型催化劑之平均粒度 = 0.05 μm , 鉑金屬濃度 = 0.05 重量 %) 以於基於水之可交聯聚矽氧組合物乳液中提供關於以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷 20 重量 ppm 之鉑金屬的量均勻混合於上述基於水之可交聯聚矽氧組合物乳液中。

在室溫下所得基於水之乳液中之交聯產生含有銀奈米粒子之交聯聚矽氧粒子 (微粒金屬粒子分散結構) 分散於 (b3) 以三甲基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷 (黏度 = 100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) 液滴 (其自身分散於水中) 中的基於水之乳液。

藉由蒸發移除水產生黃色乳膏形式之二甲基聚矽氧烷組合物。以立體顯微鏡觀測此二甲基聚矽氧烷組合物展示交聯聚矽氧粒子均勻分散於聚矽氧油 (組份 (b3)) 中且此等交聯聚矽氧粒子具有球形。

以透射電子顯微鏡更詳細觀測揭示已形成銀奈米粒子均勻分散於球形交聯聚矽氧粒子表面及內部之結構。

實例 5

藉由使 1.00 g(b1) $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 1.01 g均質溶解於 15 g(b2) 甲苯中來製備含有銅(II)-己胺錯合物之甲苯溶液。將甲苯溶液添加至 93.8 g(a1)分子鏈之兩個末端均以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷(黏度=400 mPa·s)中，且藉由在氮氣下攪拌混合至均質。將下列各物混合至所得混合物中來製備可交聯聚矽氧組合物：6.2 g分子鏈兩個末端均以三甲基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物(黏度=45 mPa·s，與矽鍵結之氫含量=0.3重量%)及 1.0 g 1,3-二氫-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。其後在 80°C 下保持 3 小時且接著恢復至室溫。接著添加 87 g 2.3重量%聚氧化乙烯第二烷基醚水溶液(HLB=14.5，Sanyo Chemical Industries, Ltd., Sannonic SS120)，隨後以均質分散機(轉速=500 rpm)乳化產生可交聯聚矽氧組合物之基於水之乳液。

將獨立製備之主要組份為(a3)鉑 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲氧基二矽氧烷錯合物的鉑型催化劑之基於水之乳液(鉑型催化劑之平均粒度=0.05 μm ，鉑金屬濃度=0.05重量%)以於基於水之可交聯聚矽氧組合物乳液中提供關於以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷 20 重量 ppm 之鉑金屬的量均勻混合於上述基於水之可交聯聚矽氧組合物乳液中。

收集此基於水之分散液之一部分，且藉由移除水來獲得交聯聚矽氧粒子。此等交聯聚矽氧粒子為深褐色的，具有約 50 μm 之平均粒度。彼等粒子具有銅奈米粒子均勻分散

之均勻結構且不黏。

比較實例 1

根據實例 1 之程序，但省略添加 (b2)0.05 g 月桂酸銀 ($\text{AgOCOC}_{10}\text{H}_{21}$) 溶解於 (b3-2)2.0 g 甲苯中之甲苯金屬錯合物溶液；將所得可交聯有機聚矽氧烷組合物固化以產生 2 μm 厚之不含有銀奈米粒子之膜。藉由將該膜以藉由 US 3,615,272 中所述之方法製備之三氧化矽烷樹脂 $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ 塗覆，隨後浸沒於包含乙二胺及硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液之混合液體中來對膜進行無電極電鍍。在此過程中，膜表面呈現銀金屬色且銀 (Ag) 沈積於膜上。圖 2 展示使用掃描電子顯微鏡 (FESEM JEOL JSM-6335F 場致發射掃描電子顯微鏡，來自 JEOL Ltd.，加速電壓 = 15 kV) 觀測之外觀。此膜上之銀呈現非晶形態。此外，不同於實例 1，未觀測到歸屬為來自銀奈米粒子電漿之吸收 (波長 = 420 nm)。

工業應用性

本發明所述之金屬粒子分散結構 (因為其具有平均粒度為 3 至 1,000 nm 之金屬奈米粒子均勻分散且支撐於聚合結構 (聚合物基質) 中之結構) 可提供具有金屬微粒子所固有之各種功能中之任何功能的聚合物，例如，諸如抗菌作用、防黴作用、消臭作用、阻燃性、截取紫外線之能力、改良表面特性之能力、賦予美觀品質之能力、賦予化妝或催化功能之能力、導電性、防銹能力、潤滑性、磁性、發光活性、選擇性吸收光之能力、吸熱能力、導熱能力、散熱能力等功能。具備該等功能性之高效能聚合物材料可用於可

利用技術特性之各種領域中，諸如纖維、膜、黏合劑、油漆、黏著劑、感應器、樹脂、電氣及電子產品、化妝品、汽車領域、玻璃塗層、食物容器、衛生產品等。製造本發明所述之金屬粒子分散結構之方法具有能夠於工業製造過程中便利地大規模製造此金屬粒子分散結構之優勢且因其使得利用本發明所述之金屬粒子分散結構之生產線能夠以穩定且可靠之方式供應市場而極為適用。

【圖式簡單說明】

圖1為以透射電子顯微鏡(TEM)獲取之實例1中所獲得之聚矽氧樹脂膜中銀奈米粒子的照片。

圖2為使用掃描電子顯微鏡(SEM)獲取之比較實例1中藉由無電極電鍍藉由浸沒於包含乙二胺及硝酸銀(AgNO_3)水溶液之混合流體中產生之聚矽氧樹脂膜上銀沈積層表面的照片。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種金屬粒子分散結構，其特徵性地包含分散於(A)100重量份經聚合之聚合物中之(B)0.005至100重量份金屬奈米粒子，其中該等金屬奈米粒子為藉由將(b1)有機氫聚矽氧烷及(b2)至少一種可溶於組份(b3)中之有機金屬化合物於(b3)環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷或至少一種有機溶劑中混合至均勻而獲得之金屬粒子。

六、英文發明摘要：

A metal particle dispersion structure characteristically comprising (B) 0.005 to 100 weight parts of metal nanoparticles dispersed in (A) 100 weight parts of polymerized polymer, wherein the metal nanoparticles are metal particles obtained by mixing (b1) organohydrogenpolysiloxane and (b2) at least one organometal compound soluble in component (b3) to uniformity in (b3) cyclic or chain dimethylpolysiloxane or at least one organic solvent.

十、申請專利範圍：

1. 一種金屬粒子分散結構，其特徵性地包含：

(B)0.005至100重量份之金屬粒子，其如電子顯微鏡觀測所測定具有3至1,000 nm範圍內之平均初始粒度，其係分散於如下(A)中：

(A)100重量份藉由如下(a)聚合而產生之聚合物：

(a)含有反應性官能基之聚合前驅物，

其中該等金屬粒子為藉由將如下(b1)及如下(b2)於如下(b3)中混合至均勻而獲得之金屬粒子：

(b1)至少一種每分子具有至少一個與矽鍵結之氫原子之有機矽化合物，

(b2)至少一種具有以下所示之組成式(1)之有機金屬化合物，

組成式(1)： L_nM ， $[L_nM]^{p+}(Q^{q-})_r$ 或 $(Q^{q+})_r[L_nM]^{p-}$

(其中M為具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬的陽離子，

L為有機配位基，

Q為平衡離子，

n為每金屬原子所配位之有機配位基L數；且

p、q及r為滿足關係 $p=q \times r$ 之數)，

(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷或至少一種有機溶劑。

2. 如請求項1之金屬粒子分散結構，其中組份(a)為至少一種選自可交聯有機矽烷及/或有機矽氧烷之有機矽化合

物，且組份(A)為藉由該或該等有機矽化合物交聯而產生之有機矽型聚合物。

3. 如請求項1之金屬粒子分散結構，其特徵在於組份(b2)之組成式(1)中之M為選自由銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、鈦(Pd)及鉑(Pt)組成之群之至少一種金屬的陽離子，且其特徵在於組份(b2)之組成式(1)中之L為選自由C₂₋₂₀醇、硫醇、脂族鏈狀胺、脂族環狀胺、芳族胺、吡啶衍生物、二酮、酮酯、羥基酮及羧酸根陰離子組成之群之至少一種有機配位基。
4. 一種製造如請求項1之金屬粒子分散結構之方法，其特徵性地包含：

將該(a)含有反應性官能基之聚合前驅物，該(b1)至少一種每分子具有至少一個與矽鍵結之氫之有機矽化合物及該(b2)至少一種具有以下所示之組成式(1)之有機金屬化合物於該(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷或至少一種有機溶劑中混合至均勻，及

使組份(a)進行交聯反應，

組成式(1)： L_nM 、 $[L_nM]^{p+}(Q^{q-})_r$ 或 $(Q^{q+})_r[L_nM]^{p-}$

其中

M為具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬的陽離子，

L為有機配位基，

Q為平衡離子，

n 為每金屬原子所配位之有機配位基L數；且

p 、 q 及 r 為滿足關係 $p=q \times r$ 之數。

5. 如請求項1或2之金屬粒子分散結構，其中組份(A)為藉由在如下(a3)存在下，如下(a1)與如下(a2)之間交聯而獲得之有機聚矽氧烷：

(a1)每分子具有至少兩個烯基之有機矽烷及/或每分子具有至少兩個烯基之有機矽氧烷，

(a2)每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，

(a3)矽氫化反應催化劑。

6. 一種製造如請求項1之金屬粒子分散結構之方法，其包含：

將該(a1)每分子具有至少兩個烯基之有機矽烷及/或每分子具有至少兩個烯基之有機矽氧烷，該(a2)每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，該(b2)至少一種具有以上所示之組成式(1)之有機金屬化合物，及該(b3)在25°C下具有不超過1000 mPa·s之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷及/或至少一種有機溶劑均勻混合；及

在該(a3)矽氫化反應催化劑存在下引發交聯反應。

7. 如請求項1之金屬粒子分散結構，其中組份(b2)為具有以下特徵之有機金屬化合物：上述組成式中之M為選自由鉑(Pt)、金(Au)、銀(Ag)及銅(Cu)組成之群之至少一種金屬的陽離子；上述組成式中之L為由 R^1 -COO-(式中之 R^1

為經取代或未經取代之 C_{1-20} 烷基)表示之單價羧酸根陰離子，由 R^2-NH_2 (式中之 R^2 為經取代或未經取代之 C_{4-20} 烷基)表示之胺，或具有式 $H_2N-R^3-NH_2$ (式中之 R^3 為經取代或未經取代之 C_{4-20} 伸烷基)之烷二胺；上述組成式中之 Q 在作為帶正電荷之平衡離子出現時為選自由質子(H^+)、銨離子(NH_4^+)、鈉離子(Na^+)及鉀離子(K^+)組成之群之陽離子；且上述組成式中之 Q 在作為帶負電荷之平衡離子出現時為選自由硝酸根離子(NO_3^-)、氯離子(Cl^-)、硫酸根離子(SO_4^{2-})及高氯酸根離子(ClO_4^-)組成之群之陰離子。

8. 如請求項1至7中任一項之金屬粒子分散結構，其特徵性地為具有 $0.1\ \mu m$ 至 $10,000\ \mu m$ 厚度之膜或薄膜塗層。
9. 如請求項1至7中任一項之金屬粒子分散結構，其特徵性地為如立體顯微鏡觀測或動態光散射粒度分布量測所得具有 0.01 至 $1000\ \mu m$ 範圍內之平均粒度的微粒金屬粒子分散結構。
10. 一種製造如請求項9之微粒金屬粒子分散結構之方法，其包含：

使該(a1)每分子具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷，該(a2)每分子具有至少兩個與矽鍵結之氫原子之有機氫聚矽氧烷，該(b2)至少一種具有以下所示之組成式(1)之有機金屬化合物，該(b3)在 $25^\circ C$ 下具有不超過 $1000\ mPa \cdot s$ 之黏度之環狀或鏈狀二甲基聚矽氧烷，及該(a3)矽氫化反應催化劑於水中在(C)乳化劑存在下乳化；及

於水中引發交聯反應，

組成式(1)： L_nM 、 $[L_nM]^{p+}(Q^{q-})_r$ 或 $(Q^{q+})_r[L_nM]^{p-}$

其中M為具有大於0.00 V之標準氧化還原電位之金屬的陽離子，

L為有機配位基，

Q為平衡離子，

n為每金屬原子所配位之有機配位基L數；且

p、q及r為滿足關係 $p=q \times r$ 之數。

11. 一種物件，其係以如請求項1至7中任一項之金屬粒子分散結構塗覆。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)