I582148

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I582148 B**

(45)公告日： 中華民國 106 (2017) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：102109177 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl.： *C08K5/3492 (2006.01)* *C08K3/22 (2006.01)*
C08L101/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/30 日本 2012-079934

(71)申請人：尼德克股份有限公司 (日本) NIDEK CO., LTD. (JP)
日本
國立大學法人京都工藝纖維大學 (日本) NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KYOTO INSTITUTE OF TECHNOLOGY (JP)
日本

(72)發明人：山田保治 YAMADA, YASUHARU (JP)；磯貝尚秀 ISOGAI, NAOHIDE (JP)；小出茂弘 KOIDE, SHIGEHIRO (JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：
JP 2002-19011A

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

塗布用材料

(57)摘要

本發明提供之多分支高折射材料為可得到較佳折射率之有機材料。

本發明之多分支高折射材料，可以三咔系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物，與二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐反應而得到。

公告本

發明摘要

※ 申請案號：102109177　　C08K 5/3492 (2006.01)
※ 申請日：102.3.15　　※IPC 分類：　3/22 (=)
C08L 101/00 (=)

【發明名稱】（中文/英文）

塗布用材料

【中文】

本發明提供之多分支高折射材料為可得到較佳折射率之有機材料。

本發明之多分支高折射材料，可以三咔系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物，與二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐反應而得到。

【英文】

無。

105年11月14日修正替換頁(本)

【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】（中文/英文）

塗布用材料

【技術領域】

【0001】 本發明為關於多分支高折射材料、及有機-無機複合物之多分支高折射材料。

【先前技術】

【0002】 先前，在使樹脂主體材料及塗布材料可高折射率化方面，已知有在低折射率之有機材料中添加高折射率之無機氧化物微粒及金屬烷氧化物以提高折射率之技術（參考專利文獻 1）。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0003】

【專利文獻 1】日本專利特開 2007-270099 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】 然而，當中為提高有機材料之折射率，卻有大量添加無機氧化物微粒等之必要。然而此類無機氧化物微粒一般係高價，因此又成為材料費提高之原因。

【0005】 鑑於上述先前技術之問題點，本發明之技術課題在於提供可得到具有較佳折射率之有機材料的多分支高折射

105年11月14日修正替換頁(本)

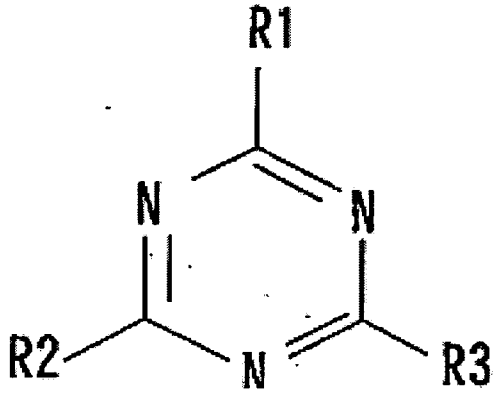
材料。同時，本發明之技術課題亦在以此類可獲得高折射率之多分支高折射材料與無機氧化物微粒混合，以使其形成化學鍵，因此在抑制無機氧化物微粒添加量的同時可得到具有較佳折射率的有機-無機複合物之多分支高折射材料。

[解決課題之手段]

【0006】 本發明人等，為解決上述課題經過再三檢討之結果，發現以三吡系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物，與二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐反應所得到之多分支高折射率材料，可賦予先前之有機材料以高折射率（折射率1.6以上）。

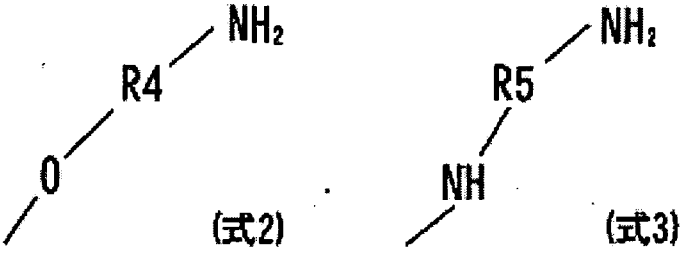
【0007】 本發明之多分支高折射材料中所使用之三吡系三元胺化合物，為下述通式（1）所示之化合物。

【0008】



(式1)

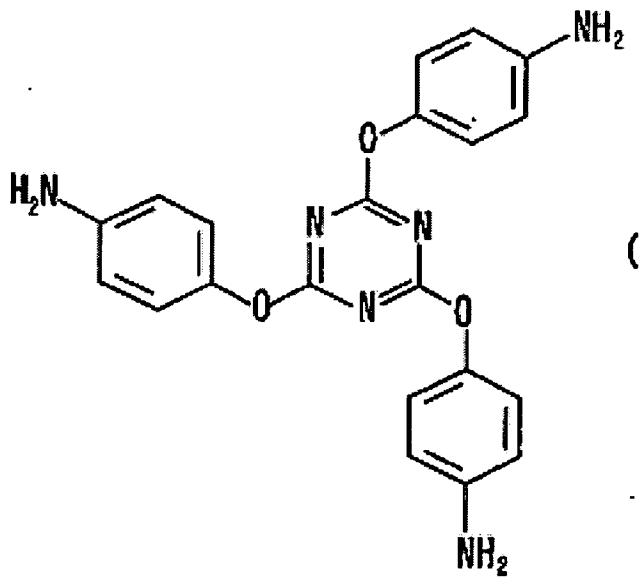
【0009】



(式2) (式3)

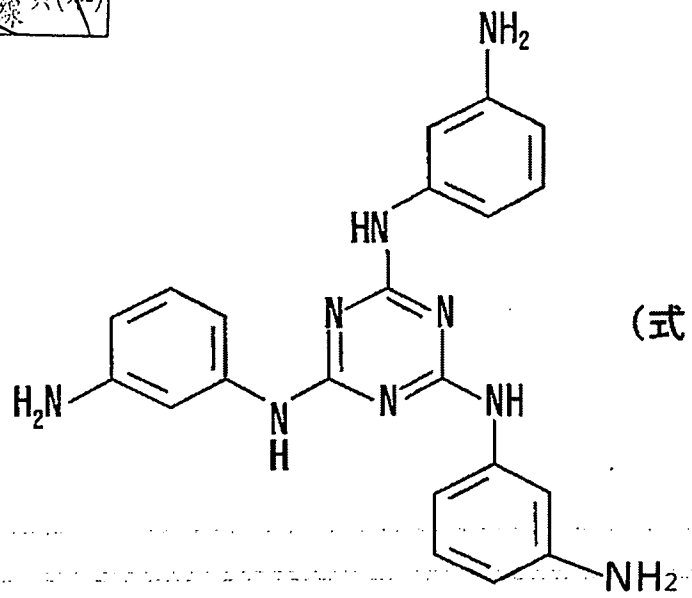
當中，通式（1）中，R1、R2、R3，為通式（2）、或通式（3）所示之基，通式（2）、或通式（3）中，R4 及 R5，表示 2 價之有機基。並且，所謂 2 價之有機基係指將烴之二個氫原子去除所生成，而遊離原子價係與雙鍵無關之二價基的亞烴基（hydrocarbylene），其例可舉如碳數 1 至 10 之亞烷基、亞苯基等。而且，碳數 1 至 10 之亞烷基，直鏈、分支、環狀之任意者均可。此類，三咔系三元胺化合物之具體例，可舉如以下通式（6）所示之 1,3,5-三(4-胺基苯氧基)三咔、及以下通式（7）所示之 1,3,5-三[(3-胺基苯基)胺基]三咔。

【0010】



(式6)

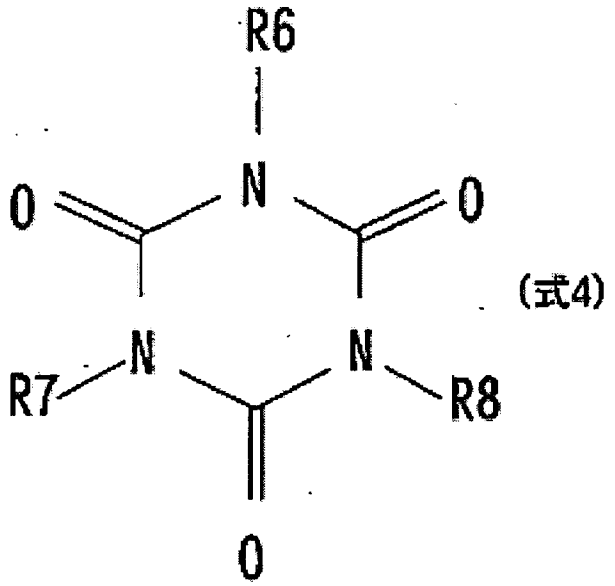
105年11月14日修正劃線頁(本)



(式7)

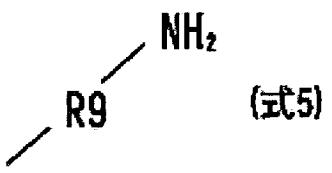
再者，本發明之多分支高折射材料中所使用之異三聚氰酸酯系三元胺化合物係下述通式（4）所示之化合物。

【0011】



(式4)

【0012】

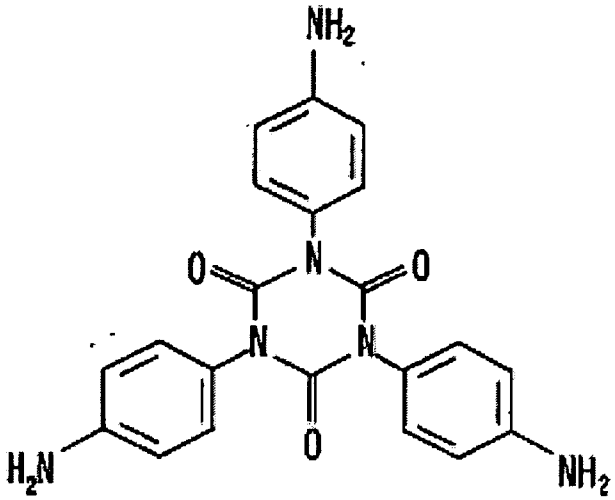


(式5)

當中，通式（4）中，R6至R8，為通式（5）所示之基，通

式（5）中，R9，表示2價之有機基。

【0013】 如當中所述，異三聚氰酸酯系三元胺化合物之具體例，可舉下述通式（8）所示之1,3,5-三(4-胺基苯氧基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮。



(式8)

【0014】 再者，本發明之多分支高折射材料中所使用之二異氰酸酯化合物，可例舉如:4,4'-二異氰酸亞甲基二苯酯（MDI）、二異氰酸對苯酯、二異氰酸間苯酯、二異氰酸對二甲苯酯、二異氰酸間二甲苯酯、二異氰酸-2,4-甲苯酯、二異氰酸-2,6-甲苯酯、甲烷異氰酸-4,4'-二苯酯、二異氰酸萘酯等之芳族二異氰酸酯類;異佛酮二異氰酸酯、六亞甲二異氰酸酯、甲烷二異氰酸-4,4'-二環己酯、氫化二異氰酸二甲苯酯、二異氰酸降莰烯酯、離胺酸二異氰酸酯等之脂族、或脂環構造之二異氰酸酯類;異氰酸酯單體之一種以上的縮二脲（biuret）化合物、或上述異氰酸酯化合物之3元化異氰酸酯化物等之聚異氰酸酯等。

【0015】 再者，本發明之多分支高折射率材料中所使用之芳族酸二酐，可例舉如:(4,4'-(六氟異亞丙基)二苯二甲酸酐

（6FAD）、苯四甲酸酐（PMDA）、氧二苯二甲酸酐（ODPA）、3,3′,4,4′-二苯甲酮四甲酸二酐（BTDA）、3,3′,4,4′-二苯基四甲酸二酐（DSDA）、去水 2,2′-二[(二羧基苯氧基)苯基]丙烷（BSAA）等之化合物。

【0016】 此類三咔系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物，與二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐之反應，可在反應溫度0至200℃，或更好是室溫至100℃下，以反應時間30分鐘至5小時，或更好是1小時至3小時進行。

【0017】 同時，三咔系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物（單體）與二異氰酸酯化合物（單體）、或芳族酸二酐（單體）反應之莫耳比，可在1.0:0.3以至1.0:1.2，或更好是1.0:0.4以至1.0:1.1之範圍下任意變化。而且，單體添加之順序並無特別之限定，在合成二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐單體末端多分支聚合物之情形時，可在二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐之單體中添加三咔系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物之單體；在合成三咔系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物單體末端多分支聚合物之情形時，可在三咔系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物之單體中添加二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐之單體。

【0018】 又，本發明中之多分支高折射率材料在製造時，又以在選定之溶劑內進行爲佳。此類溶劑，可例舉如:甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、苯、甲苯、二甲苯、甲基賽路蘇（cellosolve)、乙基賽路蘇、正丙基賽路蘇、甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、甲基異丁酮、丙二醇單甲醚、乙酸乙酯、

乙酸丙酯、丙二醇單甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、N,N-二甲基乙醯胺等，以此等物種混合使用亦可。

【0019】 在以三咔系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物，與二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐反應，以得到本發明之多分支高折射率材料時，可將三咔系、或異三聚氰酸酯系三元胺化合物溶解在上述溶劑中，並同時將二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐溶解在上述溶劑中，將兩者混合而以選定之溫度反應後，再將溶劑去除。

【0020】 同時，亦可以本發明之多分支高折射材料與無機氧化物微粒混合，得到有機-無機複合物之多分支高折射率材料，或更好以多分支高折射材料與無機氧化物微粒混合，以形成共軛鍵而得到混合有機-無機複合物之多分支高折射材料。此類有機-無機複合物之多分支高折射材料，可以比先前在調整折射率時所必要之無機氧化物微粒更少之添加量，得到所須要之折射率。而且，此類可使用在本發明之有機-無機複合物的多分支高折射材料中之無機氧化物微粒，可以平均粒徑爲次微米層級者使用。當中又以100nm以下者爲佳，但只要具有物理上之大小，對下限並無特別之限定。此可依照可取得之無機氧化物微粒的粒徑而決定。該可使用之無機氧化物微粒，可例舉如高折射率而表面可修飾之金屬氧化物溶膠。例如:氧化鋁（Al_2O_3）、氧化鋯（ZrO_2）、氧化鈦（TiO_2）、ITO（摻錫氧化銦）、氧化錫（SnO_2）、氧化鋅（ZnO）、氧化銻（Sb_2O_3、Sb_2O_5等）及其複合微粒等。而且，此類金屬氧化物微粒係表面具有羥基者。再者，無機成分，除添加無機微粒以外，以sol-gel法

102年9月12日修正替換頁(本)

亦可導入無機成分。而且，以偶合劑修飾，可在任意高分子鏈末端、無機粒子表面上進行。當中偶合劑之例，可舉如：γ-環氧丙基氧丙基三甲氧矽烷或γ-氯丙基三甲氧矽烷等之矽烷偶合劑；二(二-十三碳烷基)亞磷酸基鈦酸四(2,2-二烯丙氧甲基-1-丁)酯、亞乙基鈦酸二(焦磷酸二辛酯)酯等之鈦酸酯偶合劑；二異丙酸乙醯烷氧基鋁等之鋁系偶合劑；乙醯丙酮/鋯錯合物等之鋯系偶合劑；甲基丙烯酸-2-異氰酸基乙酯、丙烯酸-2-異氰酸基乙酯、乙基異氰酸-1,1-(二丙烯醯氧甲)酯等。該修飾之反應比例、反應溫度條件，以0℃至200℃爲佳，10℃至100℃更佳。當中之反應比例，在高分子鏈末端上，高分子鏈與修飾偶合劑之反應比例，係以1.0：0.3至1.0：1.2爲佳，1.0：0.4至1.0：1.1更佳。同時無機粒子表面之改質，改質率以1至100mol%爲佳，5至70mol%更佳；反應溫度以0℃至100℃爲佳，室溫至50℃更佳；反應時間可在1分鐘至24小時之範圍下任意變化。無機成分之含量，可在最好爲1至90wt%，更好爲5至70%下任意地變化。

【0021】 以此進行所得之多分支高折射率材料，可利用在樹脂主體材料及塗布材料等方面，而可得到1.6以上之高折射率。此可先將本發明之多分支高折射率材料、或有機-無機複合物之多分支高折射材料以溶劑形成溶液，再以該溶液在光學組成材料之表面上以旋塗、噴塗、含浸塗布、棒塗、流塗、毛細管塗布、刀式塗布、壓鑄模塗布、輥塗、凹版塗布法等塗布成設定之厚度後使其硬化，即可在光學組成材料上形成高折射率之塗布層。而且，以射出成型機及壓出成型機等，亦可由本

發明之多分支高折射率材料或有機-無機複合物之多分支高折射材料得到機械性質優異之薄膜狀、片狀的樹脂成型物。此類樹脂成型物更特別適用於光學用途方面。

[發明效果]

【0022】 本發明之多分支高折射材料，不惟使用考慮環境之低負擔化的植物材料之聚乳酸，亦可提高耐擦傷性及表面硬度等機械性質。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0023】 以下，再舉本發明相關之實施例，加以說明，惟本發明並不限定於此。

實施例

（實施例 1）

先將三咔系三元胺化合物之 TAPOTZ（1,3,5-tris(4-aminophenoxy)triazine）（和歌山精化工業公司訂製品）4.0mmol 置入三口三角瓶中，並溶解於 DMAc（N,N-dimethylacetamide）10ml 中。再將該溶液攪拌，並同時緩緩滴入溶解於 15ml 之 DMAc 中的 4.0mmol 之 MDI（methylenediphenyl 4,4′-diisocyanate）（東京化成工業公司 D0897），之後於 80℃之油浴中攪拌反應 3 小時。攪拌後，再將該混合溶液滴入甲醇中並精製聚合物，並以抽氣過濾回收白色之固體。之後將此於 85℃下真空乾燥一夜，即可得到目的多分支高折射率材料（多分支聚脲）之樹脂組成物。該所得到之

樹脂組成物並以 OLYMPUS 製造之反射率測定裝置 USPM-RUⅢ測定折射率。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 2）

將實施例 1 中得到之多分支高折射率材料再次溶解於 DMAc 中，並在該溶液中以相對於多分支高折射率材料爲 10wt%添加 GTMS 修飾膠體氧化鋯（表面修飾率 25mol%）（日產化學工業公司），再於室溫下攪拌 15 分鐘。之後將得到之溶液再延流（casting）於 PET（聚對苯二甲酸乙二酯）薄片上，以 85℃乾燥 3 小時，即可得到在 PET 薄片上爲目的之有機-無機複合物的多分支高折射材料。該所得到之多分支高折射材料的折射率再如實施例 1 同樣地測定。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 3）

除以 GTMS 修飾膠體氧化鋯（表面修飾率 25mol%）以相對於實施例 1 所得到之多分支高折射率材料爲 30wt%添加以外，進行與實施例 2 同樣之操作，即可得到在 PET 薄片上爲目的之有機-無機複合物的多分支高折射材料。該所得到之多分支高折射材料的折射率再如實施例 1 同樣地測定。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 4）

除以 GTMS 修飾膠體氧化鋯（表面修飾率 50mol%）以相對於實施例 1 所得到之多分支高折射率材料爲 10wt%添加以外，進行與實施例 2 同樣之操作，即可得到在 PET 薄片上爲目的之有機-無機複合物的多分支高折射材料。該所得到之多分

支高折射材料的折射率再如實施例 1 同樣地測定。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 5）

除以 GTMS 修飾膠體氧化鋯（表面修飾率 50mol%）以相對於實施例 1 所得到之多分支高折射率材料爲 30wt%添加以外，進行與實施例 2 同樣之操作，即可得到在 PET 薄片上爲目的之有機-無機複合物的多分支高折射材料。該所得到之多分支高折射材料的折射率再如實施例 1 同樣地測定。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 6）

除以 GTMS 修飾膠體氧化鋯（表面修飾率 50mol%）以相對於實施例 1 所得到之多分支高折射率材料爲 50wt%添加以外，進行與實施例 2 同樣之操作，即可得到在 PET 薄片上爲目的之有機-無機複合物的多分支高折射材料。該所得到之多分支高折射材料的折射率再如實施例 1 同樣地測定。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 7）

除以 GTMS 修飾膠體氧化鈦（日揮觸媒化成工業公司 表面修飾型商品）以相對於實施例 1 所得到之多分支高折射率材料爲 30wt%添加以外，進行與實施例 2 同樣之操作，即可得到在 PET 薄片上爲目的之有機-無機複合物的多分支高折射材料。該所得到之多分支高折射材料的折射率再如實施例 1 同樣地測定。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 8）

除以 GTMS 修飾膠體氧化鈦（日揮觸媒化成工業公司 表面修飾型商品）以相對於實施例 1 所得到之多分支高折射率材料爲 50wt%添加以外，進行與實施例 2 同樣之操作，即可得到在 PET 薄片上爲目的之有機-無機複合物的多分支高折射材料。該所得到之多分支高折射材料的折射率再如實施例 1 同樣地測定。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 9）

先將苯四甲酸酐（PMDA）（東京化成工業股份有限公司:B0040）3.0mmol 置入三口三角瓶中，並溶解於 DMAc 中。之後再將該溶液攪拌，並同時緩緩滴入預先溶解於 DMAc 中之 1.6mmol 之 TAPOTZ，再於室溫下攪拌約 3 小時。攪拌後，再將該混合溶液滴入甲醇中並精製聚合物，並以抽氣過濾回收白色之固體。之後將此於 85℃下真空乾燥一夜，即可得到多分支高折射率材料之樹脂組成物。該所得到之樹脂組成物並與實施例 1 同樣以 OLYMPUS 製造之反射率測定裝置 USPM-RUⅢ測定折射率。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 10）

先將氧二苯二甲酸酐（ODPA）（東京化成工業股份有限公司:O0237）3.0mmol 置入三口三角瓶中，並溶解於 DMAc 中。之後再將該溶液攪拌，並同時緩緩滴入預先溶解於 DMAc 中之 1.6mmol 之 TAPOTZ，再於室溫下攪拌約 3 小時。攪拌後，再將該混合溶液滴入甲醇中並精製聚合物，並以抽氣過濾回收白色之固體。之後將此於 85℃下真空乾燥一夜，即可得到多分支高折射率材料之樹脂組成物。之後將所得到之多分支高折射率

材料再次以 DMAc 溶解，並於該溶液中將氧化鈦（日揮觸媒化成工業公司 商品）以相對於多分支高折射率材料爲 10wt%添加，再於室溫下攪拌 15 分鐘。之後將得到之溶液再延流於 PET（聚對苯二甲酸乙二酯）薄片上，以 85℃乾燥 3 小時，即可得到在 PET 薄片上之有機-無機複合物的多分支高折射材料。之後，再自 PET 薄片上剝取聚醯胺酸（polyamic acid）-氧化鈦混合之薄膜，在固定在金屬架之後，各再以 100℃、200℃、300℃在氮氣下加熱處理 1 小時，即可得到多分支聚醯亞胺-氧化鈦混合之薄膜。該得到之有機-無機複合物的多分支高折射材料的折射率再如實施例 1 同樣地測定。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 11）

除以 GTMS 修飾膠體氧化鈦（日揮觸媒化成工業公司 表面修飾型商品）以相對於實施例 10 得到之多分支高折射率材料爲 30wt%添加以外，進行與實施例 10 同樣之操作，即可得到目的之有機-無機複合物的多分支高折射材料。該所得到之多分支高折射材料的折射率再如實施例 1 同樣地測定。所測定之結果即如表 1 所示。

（實施例 12）

先將異三聚氰酸酯系三元胺化合物 TAATZ（1,3,5-三(4-胺基苯氧基)-1,3,5-三咔-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮（和歌山精化工業公司 訂製品）4.0mmol 置入三口三角瓶中，並溶解於 DMAc（N,N-dimethylacetamide）10ml 中。再將該溶液攪拌，並同時緩緩滴入溶解於 15ml 之 DMAc 中之 4.0mmol 之 MDI

（methylenediphenyl 4,4'-diisocyanate）（東京化成工業股份有限公司 D0897），之後於 80℃之油浴中攪拌反應 3 小時。攪拌後，再將該混合溶液滴入甲醇中並精製聚合物，並以抽氣過濾回收白色之固體。之後將此於 85℃下真空乾燥一夜，即可得到目的多分支高折射率材料（多分支聚脲）之樹脂組成物。該所得到之樹脂組成物並以 OLYMPUS 製造之反射率測定裝置 USPM-RUⅢ測定折射率。所測定之結果即如表 1 所示。

【0024】

【表 1】

	有機材料		無機氧化物微粒		結果	
	組成（1）	組成（2）	材料	表面修飾率	含量	折射率
實施例 1	TAPOTZ	MDI	—	—	—	1.688
實施例 2	TAPOTZ	MDI	ZrO_2	25mol%	10wt%	1.693
實施例 3	TAPOTZ	MDI	ZrO_2	25mol%	30wt%	1.704
實施例 4	TAPOTZ	MDI	ZrO_2	50mol%	10wt%	1.687
實施例 5	TAPOTZ	MDI	ZrO_2	50mol%	30wt%	1.698
實施例 6	TAPOTZ	MDI	ZrO_2	50mol%	50wt%	1.699
實施例 7	TAPOTZ	MDI	TiO_2	商品修飾品	30wt%	1.720
實施例 8	TAPOTZ	MDI	TiO_2	商品修飾品	50wt%	1.823
實施例 9	TAPOTZ	PMDA	—	—	—	1.684
實施例 10	TAPOTZ	ODPA	TiO_2	—	—	1.697
實施例 11	TAPOTZ	ODPA	TiO_2	商品修飾品	30wt%	1.721
實施例 12	TAATZ	MDI	—	—	—	1.688

所有在實施例 1 至 12 中得到之多分支高折射材料的折射率均可提高至 1.65，顯示可得到具有高折射率之材料。

【符號說明】

無。

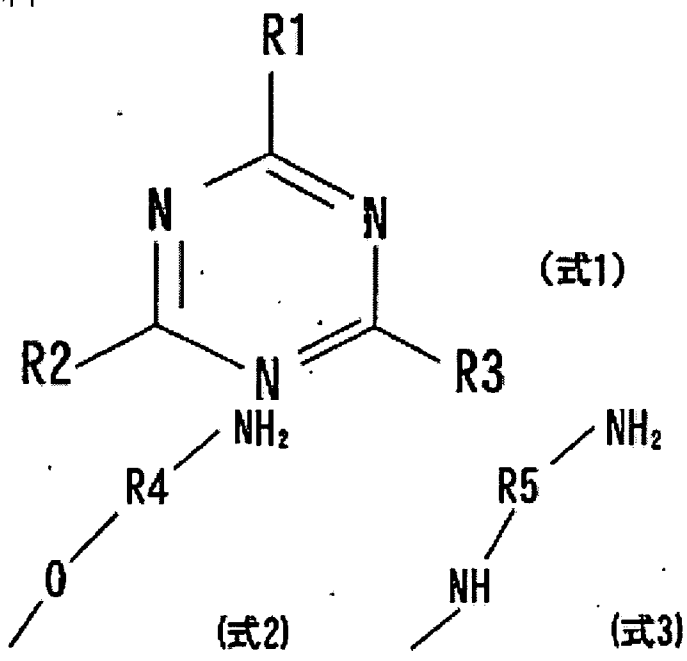
申請專利範圍

1. 一種塗布用材料，其係用以在光學組成材料上形成塗布層的塗布用材料，其特徵在於，包含：以下述通式（1）所示之三咔系三元胺化合物，或下述通式（4）所示之異三聚氰酸酯系三元胺化合物化合物，與二異氰酸酯化合物、或芳族酸二酐反應而得到之具有 1.6 以上之折射率的多分支高折射材料，

與耦合劑，

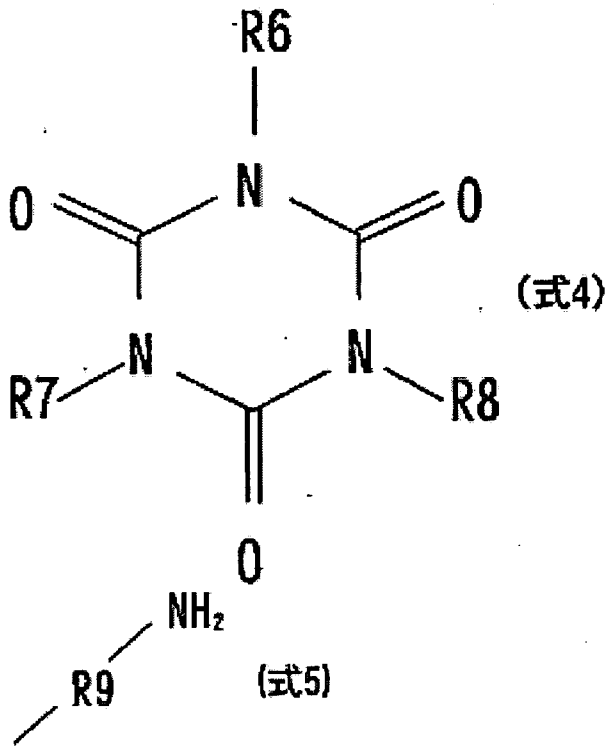
與表面具有羥基之金屬氧化物微粒，

形成共軛鍵而一體化之有機-無機複合物的多分支高折射材料：



(式1)

其中，通式（1）中，R1、R2、R3，為通式（2）、或通式（3）所示之基，通式（2）、通式（3）中，R4 及 R5，表示 2 價之有機基；



其中，通式（4）中，R6 至 R8，為通式（5）所示之基，通式（5）中，R9，表示 2 價之有機基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之塗布用材料，其中前述二異氰酸酯化合物為芳族二異氰酸酯、或脂族之二異氰酸酯、或及脂環構造之二異氰酸酯類。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之塗布用材料，其中前述芳族酸二酐為選自 4,4′-(六氟異亞丙基)苯二甲酸酐、苯四甲酸酐、氧二苯二甲酸酐、3,3′,4,4′-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3′,4,4′-二苯基四甲酸二酐、去水 2,2′-二[(二羧基苯氧基)苯基]丙烷之化合物。

圖式

無。