

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5417452号
(P5417452)

(45) 発行日 平成26年2月12日 (2014. 2. 12)

(24) 登録日 平成25年11月22日 (2013. 11. 22)

(51) Int. Cl.

F I

CO8J 5/18 (2006.01)
 CO8G 18/38 (2006.01)
 GO2B 5/30 (2006.01)
 HO1L 51/50 (2006.01)
 HO5B 33/02 (2006.01)

CO8J 5/18 C F F
 CO8G 18/38 Z
 GO2B 5/30
 HO5B 33/14 A
 HO5B 33/02

請求項の数 13 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-540416 (P2011-540416)
 (86) (22) 出願日 平成22年11月11日 (2010. 11. 11)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/006635
 (87) 国際公開番号 W02011/058754
 (87) 国際公開日 平成23年5月19日 (2011. 5. 19)
 審査請求日 平成24年2月2日 (2012. 2. 2)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-260449 (P2009-260449)
 (32) 優先日 平成21年11月13日 (2009. 11. 13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-67563 (P2010-67563)
 (32) 優先日 平成22年3月24日 (2010. 3. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100110928
 弁理士 速水 進治
 (72) 発明者 石川 比佐子
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 松田 俊範
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 小野 陽介
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルムおよびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チオウレタン結合を有する樹脂から構成され、該樹脂に含まれる硫黄と窒素のモル比 (S / N) が 0 . 8 以上、3 未満であり、厚みが 0 . 1 ~ 1 0 0 0 μ m であるフィルムであって、

該フィルムは、チオウレタン結合を形成しうる、イソシアネート基を有する化合物およびメルカプト基を有する活性水素化合物を含む混合物から得られ、

イソシアネート基を有する前記化合物は、芳香族基、複素環基または脂環族基のいずれかを構造中に有する化合物を含み、

メルカプト基を有する前記活性水素化合物は、メルカプト基を3つ以上有する化合物を含むフィルム。

【請求項 2】

イソシアネート基を有する前記化合物は、芳香族基を構造中に有する化合物を含む請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 3】

イソシアネート基を有する前記化合物は、m - キシリレンジイソシアネート、2 , 4 - トリレンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネートから選ばれる 1 または 2 以上の化合物を含み、

メルカプト基を有する前記活性水素化合物は、4 - メルカプトメチル - 1 , 8 - ジメルカプト - 3 , 6 - ジチアオクタン、5 , 7 - ジメルカプトメチル - 1 , 1 1 - ジメルカプ

10

20

ト - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、4 , 7 - ジメルカプトメチル - 1 , 1 1 - ジメルカプト - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、4 , 8 - ジメルカプトメチル - 1 , 1 1 - ジメルカプト - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラキス (メルカプトメチルチオ) プロパンから選ばれる 1 または 2 以上の化合物を含む、請求項 1 または 2 に記載のフィルム。

【請求項 4】

ナトリウム D 線における屈折率が 1 . 6 以上、波長 5 9 0 n m における膜厚 1 ~ 2 0 0 μ m での正面方向の複屈折 Δn が $1 . 0 \times 10^{-2}$ 以下、厚み方向の複屈折 Δn が $1 . 0 \times 10^{-3}$ 以下、波長 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の光に対する光線透過率の平均値が 8 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のフィルム。

10

【請求項 5】

チオウレタン結合を部分的に有し、さらにチオウレタン結合を形成しうるイソシアネート基を有する前記化合物およびメルカプト基を有する前記活性水素化合物の混合物からキャスト法または注型重合法により得られた請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 6】

チオウレタン結合を部分的に有し、さらにチオウレタン結合を形成しうるイソシアネート基を有する前記化合物およびメルカプト基を有する前記活性水素化合物の混合物を、2 0 0 μ m 以下の間隔の面間に注入して重合硬化させることにより得られた請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のフィルム。

20

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のフィルムからなる光学フィルム。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の光学フィルムを内または外部に形成させた光学部材。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の光学フィルムを備えたディスプレイ。

【請求項 1 0】

請求項 7 に記載の光学フィルムを内または外部に形成させた発光デバイス。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の発光デバイスであって、前記光学フィルムを発光面または光取り込み面の表面に位置させてなる発光デバイス。

30

【請求項 1 2】

請求項 1 0 または 1 1 に記載の発光デバイスを用いた照明装置。

【請求項 1 3】

請求項 1 0 または 1 1 に記載の発光デバイスを用いた画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、フィルムおよびその用途に関する。

【背景技術】

40

【0 0 0 2】

特許文献 1 には、チオウレタン系樹脂からなる光学材料が記載されている。また、特許文献 2 には、所定の触媒を用いて製造されたポリチオウレタンからなる光学材料が記載されている。そして、これらの樹脂は、高屈折率および高い透明性等を有し、光学材料のうちでもプラスチックレンズに好適に用いることができると記載されている。

しかし、チオウレタン系樹脂を 1 m m 以下の厚みでフィルム・膜状を形成した場合の物性や、その薄膜形状で他の材料と接して使用し、全体として光の通過を制御する用法については開示が無い。また、これらの樹脂を薄膜化する場合には、原料の反応性の観点から塗工性に難があり、安定したフィルム・薄膜を得る手法についても検討されていなかった。

50

【 0 0 0 3 】

特許文献 3 には、ポリチオウレタン骨格をポリチオカーボネート骨格に取り込んだ構造を有する光学材料が記載されている。この光学材料から得られたフィルムは、高屈折率、高アッペ数等の光学特性、さらに引張特性、高伸縮性等の力学特性にも優れると記載されている。そして、当該文献には、樹脂溶液のキャスト（溶液流延）法により、上記光学材料からフィルムを形成した例が記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開平 2 - 2 7 0 8 5 9 号公報

10

【 特許文献 2 】 国際公開 2 0 0 7 / 9 7 1 1 6 号パンフレット

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 5 - 3 3 6 4 7 6 号公報

【 発明の概要 】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、上記文献 3 記載の樹脂は、合成のステップが多いために、これをフィルムとするには品質の維持やコスト上の問題があり、また、上記文献 3 記載の樹脂からフィルムを形成する手法も、重合を完結させてから溶液でキャスト（溶液流延）するために、製造時には、溶媒除去のための余分な手間やコストがかかり、また重合度と厚みの制御に難があり、形成されたフィルムの屈折率、複屈折、光線透過性のバランスに改良の余地があった。

20

【 0 0 0 6 】

即ち、本発明は以下に示される。

（ 1 ）チオウレタン結合を有する樹脂から構成され、該樹脂に含まれる硫黄と窒素のモル比（ S / N ）が 0 . 8 以上、3 未満であり、厚みが 0 . 1 ~ 1 0 0 0 μ m であるフィルムであって、

該フィルムは、チオウレタン結合を形成しうる、イソシアネート基を有する化合物およびメルカプト基を有する活性水素化合物を含む混合物から得られ、

イソシアネート基を有する前記化合物は、芳香族基、複素環基または脂環族基のいずれかを構造中に有する化合物を含み、

メルカプト基を有する前記活性水素化合物は、メルカプト基を 3 つ以上有する化合物を含むフィルム。

30

【 0 0 0 7 】

（ 2 ）イソシアネート基を有する前記化合物は、芳香族基を構造中に有する化合物を含む（ 1 ）に記載のフィルム。

（ 3 ）イソシアネート基を有する前記化合物は、m - キシリレンジイソシアネート、2 , 4 - トリレンジイソシアネート、m - フェレンジイソシアネートから選ばれる 1 または 2 以上の化合物を含み、

メルカプト基を有する前記活性水素化合物は、4 - メルカプトメチル - 1 , 8 - ジメルカプト - 3 , 6 - ジチアオクタン、5 , 7 - ジメルカプトメチル - 1 , 1 1 - ジメルカプト - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、4 , 7 - ジメルカプトメチル - 1 , 1 1 - ジメルカプト - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、4 , 8 - ジメルカプトメチル - 1 , 1 1 - ジメルカプト - 3 , 6 , 9 - トリチアウンデカン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパンから選ばれる 1 または 2 以上の化合物を含む、（ 1 ）または（ 2 ）に記載のフィルム。

40

【 0 0 0 8 】

（ 4 ）ナトリウム D 線における屈折率が 1 . 6 以上、波長 5 9 0 n m における膜厚 1 ~ 2 0 0 μ m での正面方向の複屈折 Δ n が 1 . 0 × 1 0 ⁻² 以下、厚み方向の複屈折 Δ n が 1 . 0 × 1 0 ⁻³ 以下、波長 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の光に対する光線透過率の平均値が 8 0 % 以上であることを特徴とする（ 1 ）乃至（ 3 ）のいずれか一つに記載のフィルム。

【 0 0 0 9 】

50

(5) チオウレタン結合を部分的に有し、さらにチオウレタン結合を形成しうるイソシアネート基を有する前記化合物およびメルカプト基を有する前記活性水素化合物の混合物からキャスト法または注型重合法により得られた (1) 乃至 (4) のいずれか一つに記載のフィルム。

(6) チオウレタン結合を部分的に有し、さらにチオウレタン結合を形成しうるイソシアネート基を有する前記化合物およびメルカプト基を有する前記活性水素化合物の混合物を、200 μm 以下の間隔の面間に注入して重合硬化させることにより得られた (1) 乃至 (5) のいずれか一つに記載のフィルム。

【 0 0 1 0 】

(7) (1) 乃至 (6) のいずれか一つに記載のフィルムからなる光学フィルム。

10

【 0 0 1 1 】

(8) (7) に記載の光学フィルムを内または外部に形成させた光学部材。

(9) (7) に記載の光学フィルムを備えたディスプレイ。

(1 0) (7) に記載の光学フィルムを内または外部に形成させた発光デバイス。

(1 1) (1 0) に記載の発光デバイスであって、前記光学フィルムを発光面または光取り込み面の表面に位置させてなる発光デバイス。

(1 2) (1 0) または (1 1) に記載の発光デバイスを用いた照明装置。

(1 3) (1 0) または (1 1) に記載の発光デバイスを用いた画像表示装置。

なお、本発明のフィルムは、シート形状のものも含み、さらに基材上で薄膜塗工・硬化させ、この基材ごとそのまま使用するものも含む。

20

【 0 0 1 2 】

本発明のフィルムは、高屈折率、低複屈折および光線透過性のバランスに優れ、さらに靱性、剛性、寸法安定性等の機械的特性のバランスに優れ加工時の変形などの影響が極めて小さく、またさらに耐溶媒性にも優れるので、様々な光学フィルムとして用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 1 4 】

【フィルム】

30

本発明のフィルムは、チオウレタン結合を有する樹脂で構成される。本発明のフィルムを構成する樹脂は、重合反応性結合であるチオウレタン結合数に対して、比較的少ない硫黄原子数で良く、重合プロセスが比較的簡便で済む。この樹脂に含まれる硫黄と窒素のモル比 (S / N) は、0 . 8 以上、3 未満、好ましくは 0 . 8 以上、2 . 8 以下、さらに好ましくは 0 . 9 以上、2 . 2 以下である。

【 0 0 1 5 】

硫黄と窒素のモル比 (S / N) が上記範囲に含まれることにより、本発明のフィルムは、高屈折率、低複屈折および光線透過性等の光学特性のバランスに優れ、さらに靱性等の機械的特性や耐溶媒性にも優れる。

【 0 0 1 6 】

40

具体的には、以下の特性を有する。

ナトリウム D 線における屈折率が 1 . 6 以上、好ましくは 1 . 6 4 以上である。

波長 590 nm における膜厚 1 ~ 200 μm での正面複屈折 $\Delta n_{x,y}$ が、 1.0×10^{-2} 、好ましくは 1.0×10^{-3} 以下、より好ましくは 2.0×10^{-5} 以下、さらに好ましくは 1.1×10^{-5} 以下である。また、厚み方向の複屈折 $\Delta n_{x,z}$ が 1.0×10^{-3} 以下、さらに好ましくは 8.0×10^{-4} 以下である。

波長 400 ~ 800 nm の光に対する平均光線透過率が 80 % 以上、好ましくは 85 % 以上、さらに好ましくは 88 % 以上である。

【 0 0 1 7 】

正面複屈折 $\Delta n_{x,y}$ は、 $n_x - n_y$ 、正面レタデーション R e は、 $\Delta n_{x,y} \times d$ として

50

定義される。

(n_x : フィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 n_y : フィルム面内の進相軸方向の屈折率、 d はフィルムの厚さ (単位 : nm))

【0018】

また、厚み方向の複屈折 Δn_{xz} は、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ 、厚み方向のレタレーション Rth は、 $\Delta n_{xz} \times d$ として定義される。

(n_x : フィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 n_y : フィルム面内の進相軸方向の屈折率、 n_z : フィルム厚み方向の屈折率、 d はフィルムの厚さ (単位 : nm))

【0019】

本発明のフィルムは、高屈折率、低複屈折および光線透過性のバランスに優れているので、光学用途に好適に用いることができる。さらに、本発明のフィルムは、強靱性に優れ、熱硬化性樹脂からなるため耐溶剤性にも優れる。なお、上記数値範囲は任意に組み合わせることができる。

【0020】

本発明のフィルムは、破断伸びが 3 ~ 6 % である。また、引張強度試験により測定された引張弾性率が、3 GPa 以上である。これらの機械的特性に優れるので、本発明のフィルムを用いた製品は、その歩留まりが向上するとともに、製品信頼性も向上する。そのため、各種光学フィルムにさらに好適に用いることができる。

また、本発明のフィルムは、その厚みを 0.1 ~ 1000 μm 、であり、1 ~ 1000 μm の物を用いることもできる。低複屈折の観点からは、0.1 ~ 200 μm が好ましく、特に、基材に薄膜塗工 - 重合硬化させた後に基材から剥がして用いる、あるいは、注型重合後に型から剥がして用いる自立フィルムの場合は、10 ~ 200 μm が好ましい。

【0021】

また、水蒸気や酸素等の各種ガスのバリア性、特に水蒸気バリア性に優れており、液晶表示素子、太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス素子などの透明基材として用いることができる。

【0022】

本発明のフィルムの水蒸気透過率は、JIS Z0208 に準拠し、温度 60、90 % RH、膜厚 100 μm の条件で測定した値が、10 $\text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{hr}$ 以下である。

【0023】

以下、本発明のフィルムを構成する、チオウレタン結合を有する樹脂について以下に説明する。

【0024】

<チオウレタン結合を有する樹脂>

本発明において用いられるチオウレタン結合を有する硫黄原子含有樹脂は、以下の重合性組成物を重合することにより得られる。

【0025】

重合性組成物は、イソシアネート化合物およびイソチオシアネート化合物からなる群より選択される一種または二種以上のイソシアネート類と、メルカプト基を有する一種または二種以上の活性水素化合物とを主成分としてなるが、ポリチオウレタン樹脂の改質を目的として、さらにヒドロキシ化合物を加えてもよい。

【0026】

本発明において、チオウレタン結合を有する樹脂の原料として用いる、イソシアネート化合物の好ましいものの具体例としては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、 n -プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、 n -ブチルイソシアネート、sec-ブチルイソシアネート、tert-ブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、ヘプチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、デシルイソシアネート、ラウリルイソシアネート、ミリスチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、3-ペンチルイソシアネート、2-エチルヘキシルイソシアネート、2,3-ジメチルシクロヘキシルイソシアネート、2-メトキシフェニルイソシアネ

10

20

30

40

50

ート、4 - メトキシフェニルイソシアネート、 α - メチルベンジルイソシアネート、フェニルエチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、o - 、m - 、p - トリルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、イソシアナトメチルビシクロヘプタン等の単官能イソシアネート化合物、及び

ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2 - ジメチルペンタンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1, 3 - ブタジエン - 1, 4 - ジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6, 11 - ウンデカトリイソシアネート、1, 3, 6 - ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、等の脂肪族ポリイソシアネート化合物及び

イソホロンジイソシアネート、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソシアネート、2, 2 - ジメチルジシクロヘキシルメタンイソシアネート、2, 5 - ビス(イソシアナトメチル)ビシクロ - [2, 2, 1] - ヘプタン、2, 6 - ビス(イソシアナトメチル)ビシクロ - [2, 2, 1] - ヘプタン、3, 8 - ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、3, 9 - ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 8 - ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 9 - ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン等の脂環族ポリイソシアネート化合物、及びフェニレンジイソシアネート、o - キシリレンジイソシアネート、p - キシリレンジイソシアネート、m - キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトプロピル)ベンゼン、 α , α , α' , α' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトメチル)ナフタリン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ピフェニルジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3 - ジメチルジフェニルメタン - 4, 4 - ジイソシアネート、ピベンジル - 4, 4 - ジイソシアネート、ビス(イソシアナトフェニル)エチレン、3, 3 - ジメトキシビフェニル - 4, 4 - ジイソシアネート、フェニルイソシアナトエチルイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン - 4, 4 - ジイソシアネート、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メシチリレントリイソシアネート、2, 6 - ジ(イソシアナトメチル)フラン等の芳香族ポリイソシアネート化合物、及び

ビス(イソシアナトエチル)スルフィド、ビス(イソシアナトプロピル)スルフィド、ビス(イソシアナトヘキシル)スルフィド、ビス(イソシアナトメチル)スルホン、ビス(イソシアナトメチル)ジスルフィド、ビス(イソシアナトプロピル)ジスルフィド、ビス(イソシアナトメチルチオ)メタン、ビス(イソシアナトエチルチオ)メタン、ビス(イソシアナトエチルチオ)エタン、ビス(イソシアナトメチルチオ)エタン、1, 5 - ジイソシアナト - 2 - イソシアナトメチル - 3 - チアペンタン等の含硫脂肪族ポリイソシアネート化合物、及び

ジフェニルスルフィド - 2, 4 - ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド - 4, 4 - ジイソシアネート、3, 3 - ジメトキシ - 4, 4 - ジイソシアナトジベンジルチオエーテル、ビス(4 - イソシアナトメチルベンゼン)スルフィド、4, 4 - メトキシベンゼンチオエチレングリコール - 3, 3 - ジイソシアネート、ジフェニルジスルフィド - 4, 4 - ジイソシアネート、2, 2 - ジメチルジフェニルジスルフィド - 5, 5 - ジイソシアネート、3, 3 - ジメチルジフェニルジスルフィド - 5, 5 - ジイソシアネート、3, 3 - ジメ

10

20

30

40

50

チルジフェニルジスルフィド - 6 , 6 - ジイソシアネート、4 , 4 - ジメチルジフェニルジスルフィド - 5 , 5 - ジイソシアネート、3 , 3 - ジメトキシジフェニルジスルフィド - 4 , 4 - ジイソシアネート、4 , 4 - ジメトキシジフェニルジスルフィド - 3 , 3 - ジイソシアネート等の含硫芳香族ポリイソシアネート化合物、及び

2 , 5 - ジイソシアナトチオフェン、2 , 5 - ビス (イソシアナトメチル) チオフェン、2 , 5 - ジイソシアナトテトラヒドロチオフェン、2 , 5 - ビス (イソシアナトメチル) テトラヒドロチオフェン、3 , 4 - ビス (イソシアナトメチル) テトラヒドロチオフェン、2 , 5 - ジイソシアナト - 1 , 4 - ジチアン、2 , 5 - ビス (イソシアナトメチル) - 1 , 4 - ジチアン、4 , 5 - ジイソシアナト - 1 , 3 - ジチオラン、4 , 5 - ビス (イソシアナトメチル) - 1 , 3 - ジチオラン、4 , 5 - ビス (イソシアナトメチル) - 2 - メチル - 1 , 3 - ジチオラン等の含硫複素環ポリイソシアネート化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】

これらの化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等を使用してもよい。これらイソシアネート化合物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 2 8 】

本発明において、チオウレタン結合を有する樹脂の原料として用いるイソチオシアネート化合物はイソチオシアネート化合物及びイソシアネート基を有するイソチオシアネート化合物より選ばれる。

本発明で使用されるイソチオシアネート化合物の好ましいものの具体例としては、メチルイソチオシアネート、エチルイソチオシアネート、n - プロピルイソチオシアネート、イソプロピルイソチオシアネート、n - ブチルイソチオシアネート、sec - ブチルイソチオシアネート、tert - ブチルイソチオシアネート、ペンチルイソチオシアネート、ヘキシルイソチオシアネート、ヘプチルイソチオシアネート、オクチルイソチオシアネート、デシルイソチオシアネート、ラウリルイソチオシアネート、ミリスチルイソチオシアネート、オクタデシルイソチオシアネート、3 - ペンチルイソチオシアネート、2 - エチルヘキシルイソチオシアネート、2 , 3 - ジメチルシクロヘキシルイソチオシアネート、2 - メトキシフェニルイソチオシアネート、4 - メトキシフェニルイソチオシアネート、 α - メチルベンジルイソチオシアネート、フェニルエチルイソチオシアネート、フェニルイソチオシアネート、o - 、m - 、p - トリルイソチオシアネート、シクロヘキシルイソチオシアネート、ベンジルイソチオシアネート、イソチオシアナトメチルビスシクロヘプタン等の単官能イソチオシアネート化合物、及び

ヘキサメチレンジイソチオシアネート、2 , 2 - ジメチルペンタレンジイソチオシアネート、2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサレンジイソチオシアネート、ブテンジイソチオシアネート、1 , 3 - ブタジエン - 1 , 4 - ジイソチオシアネート、2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソチオシアネート、1 , 6 , 1 1 - ウンデカトリイソチオシアネート、1 , 3 , 6 - ヘキサメチレントリイソチオシアネート、1 , 8 - ジイソチオシアナト - 4 - イソチオシアネートメチルオクタン、ビス (イソチオシアナトエチル) カーボネート、ビス (イソチオシアナトエチル) エーテル、リジンジイソチオシアナトメチルエステル、リジントリイソチオシアネート、キシリレンジイソチオシアネート、ビス (イソチオシアナトエチル) ベンゼン、ビス (イソチオシアナトプロピル) ベンゼン、 α , α , α' , α' - テトラメチルキシリレンジイソチオシアネート、ビス (イソチオシアナトブチル) ベンゼン、ビス (イソチオシアナトメチル) ナフタリン、ビス (イソチオシアナトメチル) ジフェニルエーテル、ビス (イソチオシアナトエチル) フタレート、メシチリレントリイソチオシアネート、2 , 6 - ジ (イソチオシアナトメチル) フラン等の脂肪族ポリイソチオシアネート化合物、及び

イソホロンジイソチオシアネート、ビス (イソチオシアナトメチル) シクロヘキサン、ジ

10

20

30

40

50

シクロヘキシルメタンジイソチオシアネート、シクロヘキサンジイソチオシアネート、メチルシクロヘキサンジイソチオシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソチオシアネート、2, 2 - ジメチルジシクロヘキシルメタンイソチオシアネート、2, 5 - ビス(イソチオシアナトメチル)ピシクロ - [2, 2, 1] - ヘプタン、2, 6 - ビス(イソチオシアナトメチル)ピシクロ - [2, 2, 1] - ヘプタン、3, 8 - ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン、3, 9 - ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 8 - ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 9 - ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン等の脂環族ポリイソチオシアネート化合物及び、フェニレンジイソチオシアネート、トリレンジイソチオシアネート、エチルフェニレンジイソチオシアネート、イソプロピルフェニレンジイソチオシアネート、ジメチルフェニレンジイソチオシアネート、ジエチルフェニレンジイソチオシアネート、ジイソチオプロピルフェニレンジイソチオシアネート、トリメチルベンゼントリイソチオシアネート、ベンゼントリイソチオシアネート、ピフェニルジイソチオシアネート、トルイジンジイソチオシアネート、4, 4 - ジフェニルメタンジイソチオシアネート、3, 3 - ジメチルジフェニルメタン - 4, 4 - ジイソチオシアネート、ビベンジル - 4, 4 - ジイソチオシアネート、ビス(イソチオシアナトフェニル)エチレン、3, 3 - ジメトキシビフェニル - 4, 4 - ジイソチオシアネート、フェニルイソチオシアナトエチルイソチオシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソチオシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン - 4, 4 - ジイソチオシアネート等の芳香族ポリイソチオシアネート化合物、及び

ビス(イソチオシアナトエチル)スルフィド、ビス(イソチオシアナトプロピル)スルフィド、ビス(イソチオシアナトヘキシル)スルフィド、ビス(イソチオシアナトメチル)スルホン、ビス(イソチオシアナトメチル)ジスルフィド、ビス(イソチオシアナトプロピル)ジスルフィド、ビス(イソチオシアナトメチルチオ)メタン、ビス(イソチオシアナトエチルチオ)メタン、ビス(イソチオシアナトエチルチオ)エタン、ビス(イソチオシアナトメチルチオ)エタン、1, 5 - ジイソチオシアナト - 2 - イソチオシアナトメチル - 3 - チアペンタン等の含硫脂肪族ポリイソチオシアネート化合物、及び

ジフェニルスルフィド - 2, 4 - ジイソチオシアネート、ジフェニルスルフィド - 4, 4 - ジイソチオシアネート、3, 3 - ジメトキシ - 4, 4 - ジイソチオシアナトジベンジルチオエーテル、ビス(4 - イソチオシアナトメチルベンゼン)スルフィド、4, 4 - メトキシベンゼンチオエチレングリコール - 3, 3 - ジイソチオシアネート、ジフェニルジスルフィド - 4, 4 - ジイソチオシアネート、2, 2 - ジメチルジフェニルジスルフィド - 5, 5 - ジイソチオシアネート、3, 3 - ジメチルジフェニルジスルフィド - 5, 5 - ジイソチオシアネート、3, 3 - ジメチルジフェニルジスルフィド - 6, 6 - ジイソチオシアネート、4, 4 - ジメチルジフェニルジスルフィド - 5, 5 - ジイソチオシアネート、3, 3 - ジメトキシジフェニルジスルフィド - 4, 4 - ジイソチオシアネート、4, 4 - ジメトキシジフェニルジスルフィド - 3, 3 - ジイソチオシアネート等の含硫芳香族ポリイソチオシアネート化合物、及び

2, 5 - ジイソチオシアナトチオフエン、2, 5 - ビス(イソチオシアナトメチル)チオフエン、2, 5 - ジイソチオシアナトテトラヒドロチオフエン、2, 5 - ビス(イソチオシアナトメチル)テトラヒドロチオフエン、3, 4 - ビス(イソチオシアナトメチル)テトラヒドロチオフエン、2, 5 - ジイソチオシアナト - 1, 4 - ジチアン、2, 5 - ビス(イソチオシアナトメチル) - 1, 4 - ジチアン、4, 5 - ジイソチオシアナト - 1, 3 - ジチオラン、4, 5 - ビス(イソチオシアナトメチル) - 1, 3 - ジチオラン、4, 5 - ビス(イソチオシアナトメチル) - 2 - メチル - 1, 3 - ジチオラン等の含硫複素環ポリイソチオシアネート化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

【0029】

これらの化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成

10

20

30

40

50

物等を使用してもよい。これらイソチオシアネート化合物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0030】

本発明において原料として用いるイソシアネート基を有するイソチオシアネート化合物としては、例えば、1-イソシアナト-3-イソチオシアナトプロパン、1-イソシアナト-5-イソチオシアナトペンタン、1-イソシアナト-6-イソチオシアナトヘキサン、イソシアナトカルボニルイソチオシアネート、1-イソシアナト-4-イソチオシアナトシクロヘキサン等の脂肪族あるいは脂環族化合物、及び

1-イソシアナト-4-イソチオシアナトベンゼン、4-メチル-3-イソシアナト-1-イソチオシアナトベンゼン等の芳香族化合物及び、

2-イソシアナト-4,5-ジイソチオシアナト-1,3,5-トリアジン等の複素環式化合物、及び

4-イソシアナト-4'-イソチオシアナトジフェニルスルフィド、2-イソシアナト-2'-イソチオシアナトジエチルジスルフィド等のイソチオシアナト基が挙げられ、さらに、これらの硫黄置換化合物が挙げられる。

さらにこれらの化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等を使用してもよい。

【0031】

本発明においては、屈折率を向上させるまた耐熱性を向上させる観点から、チオウレタン結合を有する樹脂が芳香族基、複素環基または脂環族基を構造中に有することが好ましい。つまり、イソシアネート類として、芳香族基、複素環基または脂環族基を有する化合物を用いることが好ましい。

【0032】

これらイソシアネート類は、それぞれ単独で用いても、また二種類以上を混合して使用してもよい。イソシアネート類としてより好ましくは、フェニレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、2,5-ビス(イソシアナトメチル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、であり、特に好ましくはフェニレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,5-ビス(イソシアナトメチル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタンである。

【0033】

本発明においては、屈折率を向上させる観点から、チオウレタン結合を有する樹脂が芳香族基、複素環基または脂環族基を構造中に有することが好ましい。つまり、イソシアネート類として、芳香族基、複素環基または脂環族基を有する化合物を用いることが好ましい。

【0034】

本発明において、上記イソシアネート類のうちでも、芳香環を有するイソシアネート類を用いることにより、高屈折率を有する樹脂が得られる。

【0035】

チオウレタン結合を有する樹脂の原料として用いるメルカプト基を有する活性水素化合物は、メルカプト化合物およびヒドロキシ基を有するメルカプト化合物より選ばれる。

本発明で使用されるメルカプト化合物としては、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、2,3-

10

20

30

40

50

ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、1, 1-シクロヘキサンジチオール、1, 2-シクロヘキサンジチオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジチオール、3, 4-ジメトキシブタン-1, 2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2, 3-ジチオール、1, 1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2, 3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2, 2-ビス(メルカプトメチル)-1, 3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、テトラキス(メルカプトメチル)メタン等の脂肪族ポリチオール化合物、及び

2, 3-ジメルカプトコハク酸(2-メルカプトエチルエステル)、チオリンゴ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトアセテート)、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール(3-メルカプトプロピオネート)、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、グリセリントリス(2-メルカプトアセテート)、グリセリントリス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-シクロヘキサンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1, 4-シクロヘキサンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)等のエステル結合を含む脂肪族ポリチオール化合物、及び

1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、1, 3-ジフェニルプロパン-2, 2-ジチオール、フェニルメタン-1, 1-ジチオール、2, 4-ジ(p-メルカプトフェニル)ペンタン、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、4, 5-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、9, 10-アントラセンジメタンチオール、1, 2, 3, 4-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-

10

20

30

40

50

テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビベンジル、2, 5-ジクロロベンゼン-1, 3-ジチオール、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、3, 4, 5-トリブロム-1, 2-ジメルカプトベンゼン、2, 3, 4, 6-テトラクロル-1, 5-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン等の芳香族ポリチオール化合物、及び

2-メチルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-エチルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-ホルキノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-フェノキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン等の複素環チオール化合物、及びそれらのハロゲン置換化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

さらにこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。これらメルカプト化合物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0036】

1分子中に1個以上のスルフィド結合を有するメルカプト化合物としては、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 2-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)エタン、1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2, 3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン等の脂肪族ポリチオール化合物、及び

これらのチオグリコール酸およびメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチ

ルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)等のエステル結合を含む脂肪族ポリチオール、及び

3,4-チオフエンジチオール、ビスムチオール等の複素環ポリチオール化合物及び、
1,1,3,3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,1,2,2-テトラキス(メルカプトメチルチオ)エタン、4,6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1,3-ジチアン、1,1,5,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-3-チアペンタン、1,1,6,6-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-3,4-ジチアヘキサン、2,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタンチオール、2-(4,5-ジメルカプト-2-チアペンチル)-1,3-ジチアシクロペンタン、2,5-ビス(4,4-ビス(メルカプトメチルチオ)-2-チアブチル)-1,4-ジチアン、2,2-ビス(メルカプトメチルチオ)-1,3-プロパンジチオール、3-メルカプトメチルチオ-1,7-ジメルカプト-2,6-ジチアヘプタン、3,6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1,9-ジメルカプト-2,5,8-トリチアノナン、3-メルカプトメチルチオ-1,6-ジメルカプト-2,5-ジチアヘキサン、2-(2,2-ビス(メルカプトジメチルチオ)エチル)-1,3-ジチエタン、1,1,9,9-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-5-(3,3-ビス(メルカプトメチルチオ)-1-チアプロピル)3,7-ジチアノナン、トリス(2,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)メタン、トリス(4,4-ビス(メルカプトメチルチオ)-2-チアブチル)メタン、テトラキス(2,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)メタン、テトラキス(4,4-ビス(メルカプトメチルチオ)-2-チアブチル)メタン、3,5,9,11-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-1,13-ジメルカプト-2,6,8,12-テトラチアトリデカン、3,5,9,11,15,17-ヘキサキス(メルカプトメチルチオ)-1,19-ジメルカプト-2,6,8,12,14,18-ヘキサチアノナデカン、9-(2,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-3,5,13,15-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-1,17-ジメルカプト-2,6,8,10,12,16-ヘキサチアヘプタデカン、3,4,8,9-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-1,11-ジメルカプト-2,5,7,10-テトラチアウンデカン、3,4,8,9,13,14-ヘキサキス(メルカプトメチルチオ)-1,16-ジメルカプト-2,5,7,10,12,15-ヘキサチアヘキサデカン、8-[ビス(メルカプトメチルチオ)メチル]-3,4,12,13-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-1,15-ジメルカプト-2,5,7,9,11,14-ヘキサチアペンタデカン、4,6-ビス[3,5-ビス(メルカプトメチルチオ)-7-メルカプト-2,6-ジチアヘブチルチオ]-1,3-ジチアン、4-[3,5-ビス(メルカプトメチルチオ)-7-メルカプト-2,6-ジチアヘブチルチオ]-6-メルカプトメチルチオ-1,3-ジチアン、1,1-ビス[4-(6-メルカプトメチルチオ)-1,3-ジチアニルチオ]-1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1-[4-(6-メルカプトメチルチオ)-1,3-ジチアニルチオ]-3-[2,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル]-7,9-ビス(メルカプトメチルチオ)-2,4,6,10-テトラチアウンデカン、1,5-ビス[4-(6-メルカプトメチルチオ)-1,3-ジチアニルチオ]-3-[2-(1,3-ジチエタニル)]メチル-2,4-ジチアペンタン、4,6-ビス{3-[2-(1,

10

20

30

40

50

3-ジチエタニル)] メチル-5-メルカプト-2, 4-ジチアペンチルチオ}-1, 3-ジチアン、4, 6-ビス[4-(6-メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアニルチオ]-6-[4-(6-メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアニルチオ]-1, 3-ジチアン、3-[2-(1, 3-ジチエタニル)] メチル-7, 9-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 11-ジメルカプト-2, 4, 6, 10-テトラチアウンデカン、9-[2-(1, 3-ジチエタニル)] メチル-3, 5, 13, 15-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-1, 17-ジメルカプト-2, 6, 8, 10, 12, 16-ヘキサチアヘプタデカン、3-[2-(1, 3-ジチエタニル)] メチル-7, 9, 13, 15-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-1, 17-ジメルカプト-2, 4, 6, 10, 12, 16-ヘキサチアヘプタデカン、3, 7-ビス[2-(1, 3-ジチエタニル)] メチル-1, 9-ジメルカプト-2, 4, 6, 8-テトラチアノナン、4-[3, 4, 8, 9-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-11-メルカプト-2, 5, 7, 10-テトラチアウンデシル]-5-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス[3, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-6-メルカプト-2, 5-ジチアヘキシルチオ]-1, 3-ジチオラン、4-[3, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-6-メルカプト-2, 5-ジチアヘキシルチオ]-5-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチオラン、4-[3-ビス(メルカプトメチルチオ)メチル-5, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-8-メルカプト-2, 4, 7-トリチアオクチル]-5-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチオラン、2-{ビス[3, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-6-メルカプト-2, 5-ジチアヘキシルチオ]メチル}-1, 3-ジチエタン、2-[3, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-6-メルカプト-2, 5-ジチアヘキシルチオ]メルカプトメチルチオメチル-1, 3-ジチエタン、2-[3, 4, 8, 9-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-11-メルカプト-2, 5, 7, 10-テトラチアウンデシルチオ]メルカプトメチルチオメチル-1, 3-ジチエタン、2-[3-ビス(メルカプトメチルチオ)メチル-5, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-8-メルカプト-2, 4, 7-トリチアオクチル]メルカプトメチルチオメチル-1, 3-ジチエタン、4, 5-ビス{ 1-[2-(1, 3-ジチエタニル)]-3-メルカプト-2-チアプロピルチオ}-1, 3-ジチオラン、4-{ 1-[2-(1, 3-ジチエタニル)]-3-メルカプト-2-チアプロピルチオ}-5-[1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)-4-メルカプト-3-チアブチルチオ]-1, 3-ジチオラン、2-{ビス[4-(5-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチオラニル)チオ]メチル}-1, 3-ジチエタン、4-[4-(5-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチオラニル)チオ]-5-{ 1-[2-(1, 3-ジチエタニル)]-3-メルカプト-2-チアプロピルチオ}-1, 3-ジチオラン、さらにこれらのオリゴマー等のジチオアセタールもしくはジチオケタール骨格を有するポリチオール化合物、及び

10

20

30

トリス(メルカプトメチルチオ)メタン、トリス(メルカプトエチルチオ)メタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-2, 4-ジチアペンタン、ビス[4, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアブチル]-(メルカプトメチルチオ)メタン、トリス[4, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアブチル]メタン、2, 4, 6-トリス(メルカプトメチルチオ)-1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、2, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-2-チアプロパン、ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、トリス[(4-メルカプトメチル-2, 5-ジチアシクロヘキシル-1-イル)メチルチオ]メタン、2, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアシクロペンタン、2-メルカプトエチルチオ-4-メルカプトメチル-1, 3-ジチアシクロペンタン、2-(2, 3-ジメルカプトプロピルチオ)-1, 3-ジチアシクロペンタン、4-メルカプトメチル-2-(2, 3-ジメルカプトプロピルチオ)-1, 3-ジチアシクロペンタン、4-メルカプトメチル-2-(1, 3-ジメルカプト-2-プロピルチオ)-1, 3-ジチアシクロペンタン、トリス[2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)-2-チアプロピル]メタン、トリス[4, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-3-チアブチル]メタン、2, 4, 6-トリス[3, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)-2-チアプロピル]-1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、テトラキス[3, 3-ビス(メルカ

40

50

プトメチルチオ)-2-チアプロピル]メタン、さらにこれらのオリゴマー等のオルトトリチオ蟻酸エステル骨格を有するポリチオール化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。さらにこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。これらスルフィド結合を有するメルカプト化合物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0037】

また、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物としては、例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、グルセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2,4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノール、1,3-ジメルカプト-2-プロパノール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、1,2-ジメルカプト-1,3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチル-トリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチル-トリス(メルカプトエチルチオ)メタン等が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。さらにこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。これらヒドロキシ基を有するメルカプト化合物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0038】

これら活性水素化合物はそれぞれ単独でも、または2種類以上を混合して用いてもよい。活性水素化合物として好ましくは、4-メルカプトメチル-1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン、5,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,8-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1,1,3,3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,1,2,2-テトラキス(メルカプトメチルチオ)エタン、4,6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1,3-ジチアンまたは2-(2,2-ビス(メルカプトジメチルチオ)エチル)-1,3-ジチエタンであり、さらに好ましくは、4-メルカプトメチル-1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン、5,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,8-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)である。

【0039】

本発明において、活性水素化合物は、上記の化合物から選択された、メルカプト基を3つ以上有する化合物を少なくとも1種含むことが好ましく、全てメルカプト基を3つ以上有する化合物であることがより好ましい。これにより得られる樹脂の屈折率が向上し、光学的な異方性が生じにくいために複屈折も低減され、耐衝撃性等の機械物性が向上する。

これに対し、特開2005-336476号においては、メルカプト基を2つ有する化合物のみが用いられており、メルカプト基を3つ以上有する化合物を少なくとも1種含む本件とは異なり、得られる樹脂に屈折率等の光学特性、耐衝撃性等の機械物性に改良の余地があった。

【0040】

チオウレタン結合を有する樹脂は、イソシアネート化合物およびイソチオシアネート化

合物からなる群より選択される一種または二種以上のイソシアネート類、およびメルカプト基を有する一種または二種以上の活性水素化合物を主成分としてなるが、ポリチオウレタン樹脂の改質を目的として、ヒドロキシ化合物、アミン化合物、エポキシ化合物、エビスルフィド化合物、有機酸及びその無水物、(メタ)アクリレート化合物等を含むオレフィン化合物等の樹脂改質剤を加えてもよい。ここで、樹脂改質剤とは、ポリチオウレタン樹脂の屈折率、アッペ数、耐熱性、比重等の物性や耐衝撃性等の機械強度等を調整あるいは向上させる化合物である。

【0041】

樹脂改質材として添加することができるヒドロキシ化合物としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、チオジエタノール、ジチオジエタノール、チオジブロパノール、ジチオジブロパノール、さらにこれらのオリゴマー等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらアルコール化合物は単独でも、または2種類以上を混合して使用してもよい。

【0042】

樹脂改質剤として添加することができるアミン化合物としては、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、ter-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノメチルピシクロヘプタン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、2,3-ジメチルシクロヘキシルアミン、アミノメチルシクロヘキサン、アニリン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、2,3-、あるいは4-メチルベンジルアミン、o-、m-、あるいはp-メチルアニリン、o-、m-、あるいはp-エチルアニリン、アミノモルホリン、ナフチルアミン、フルフリルアミン、α-アミノジフェニルメタン、トルイジン、アミノピリジン、アミノフェノール、アミノエタノール、1-アミノブロパノール、2-アミノブロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、メトキシエチルアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、3-エトキシブロピルアミン、3-ブロボキシブロピルアミン、3-ブトキシブロピルアミン、3-イソブロボキシブロピルアミン、3-イソブトキシブロピルアミン、2,2-ジエトキシエチルアミン等の単官能1級アミン化合物、及び

エチレンジアミン、1,2-、または1,3-ジアミノプロパン、1,2-、1,3-、または1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,2-、1,3-、または1,4-ジアミノシクロヘキサン、o-、m-、またはp-ジアミノベンゼン、3,4-、または4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4-、または4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-、または4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,7-ジアミノフルオレン、1,5-、1,8-、または2,3-ジアミノナフタレン、2,3-、2,6-、または3,4-ジアミノピリジン、2,4-、または2,6-ジアミノトルエン、m-、またはp-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノメチルピシクロヘプタン、1,3-、または1,4-ジアミノメチルシクロヘキサン、2-、または4-アミノピペリジン、2-、または4-アミノメチルピペリジン、2-、または4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノブロピルモルホリン等の1級ポリアミン化合物及び、

ジエチルアミン、ジブロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシル

10

20

30

40

50

アミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、N-メチルアリルアミン、ピペリジン、ピロリジン、ジフェニルアミン、N-メチルアミン、N-エチルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N-エチルベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジナフチルアミン、1-メチルピペラジン、モルホリン等の単官能2級アミン化合物、及び

N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジエチル-1, 7-ジアミノヘプタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ-(4-ピペリジル)メタン、1, 2-ジ-(4-ピペリジル)エタン、1, 3-ジ-(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジ-(4-ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらアミン化合物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0043】

樹脂改質剤として添加することができるエポキシ化合物としては、ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価フェノール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合反応により得られるフェノール系エポキシ化合物及び、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価アルコール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアルコール系エポキシ化合物、及び3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートや1, 2-ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の多価有機酸化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるグリシジルエステル系エポキシ化合物、及び一級及び二級ジアミン化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアミン系エポキシ化合物、及びビニルシクロヘキセンジエポキシド等の脂肪族多価エポキシ化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらエポキシ化合物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0044】

樹脂改質剤として添加することができるエピスルフィド化合物としては、例えば、ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)スルフィド、ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ジスルフィド、ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)エタン、1, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)-3-チアペンタン等の鎖状脂肪族の2, 3-エピチオプロピルチオ化合物；

1, 3-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、2, 5-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン等の環状脂肪族、複素環を有する2, 3-エピチオプロピルチオ化合物；

1, 3-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン等の芳香族2, 3-エピチオプロピルチオ化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらエピスルフィド化合物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0045】

樹脂改質剤として添加することができる有機酸及びその無水物としては、チオジグリコ

ール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルノルボルネン酸無水物、メチルノルボルネン酸無水物、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これら有機酸及びその無水物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0046】

樹脂改質剤として添加することができるオレフィン化合物としては、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルアクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクロキシジエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、1,1-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-メタクロキシジエトキシフェニル)メタン、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、メチルチオアクリレート、メチルチオメタクリレート、フェニルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート、キシリレンジチオールジアクリレート、キシリレンジチオールジメタクリレート、メルカプトエチルスルフィドジアクリレート、メルカプトエチルスルフィドジメタクリレート等の(メタ)アクリレート化合物、及び

アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のアリル化合物、及び

スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ジビニルベンゼン、3,9-ジビニルスピロピ(m-ジオキサン)等のビニル化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらオレフィン化合物は単独でも、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0047】

次に、チオウレタン結合を有する樹脂の製造方法について述べる。

本発明において、原料として用いられるイソシアネート類と活性水素化合物、さらには改質剤であるヒドロキシ化合物まで含めた原料の使用割合は、 $(\text{NCO} + \text{NCS}) / (\text{SH} + \text{OH})$ の官能基モル比が、通常、0.5以上、3.0以下の範囲内、好ましくは0.6以上、2.0以下、さらに好ましくは0.8以上、1.3以下の範囲内である。

【0048】

チオウレタン結合を有する樹脂のフィルムを成形する際には、目的に応じて公知の成形

法における手法と同様に、ジブチル錫ジクロリド、ジメチル錫ジクロリドなどの触媒、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、外部または内部離型剤、光安定剤、鎖延長剤、架橋剤、酸化防止剤、着色防止剤酸化防止剤、ラジカル反応開始剤などの反応開始剤、鎖延長剤、架橋剤、着色防止剤、油溶染料、充填剤、密着性向上剤などの種々の物質を添加してもよい。これらの添加剤は、重合性組成物にあらかじめ添加しておいてもよい。

【0049】

チオウレタン結合を有する樹脂の場合、硫黄原子またはセレン原子を有する無機化合物は著しい色相悪化の原因または濁りの原因となりやすいため、重合性組成物におけるこれらの無機化合物の含有量は1重量%以下であることが好ましい。

【0050】

次に、モノマーの調合方法について述べる。本発明において、重合前にイソシアネート類、活性水素化合物、反応触媒、離型剤、およびその他添加剤を混合して重合性組成物を調製する場合、触媒や離型剤その他の添加剤の添加順序は、モノマーへの溶解性にも左右されるが、あらかじめイソシアネート類に添加溶解させるか、活性水素化合物に添加溶解させるか、またはイソシアネート類と活性水素化合物との混合物に添加溶解させてもよい。あるいは、使用するモノマーの一部に溶解させてマスター液を調製した後、このマスター液を添加しても構わない。添加順序については、これら例示の方法に限定されず、操作性、安全性、便宜性等を踏まえ、適宜選択される。

【0051】

触媒添加の形態としては、触媒そのものの形状で加えても良いし、使用するモノマー類の一部に溶解してマスター液を調製した後、これを添加しても構わない。

【0052】

イソシアネート類と活性水素化合物および反応触媒や離型剤、およびその他添加剤を混合して重合性組成物を調製する際の温度は通常25℃以下である。組成物のポットライフの観点から、さらに低温にすると好ましい場合がある。ただし、反応触媒、離型剤、または添加剤のモノマーへの溶解性が良好でない場合は、あらかじめ加温して、モノマーであるイソシアネート類または活性水素化合物、あるいはモノマー混合物に溶解させることも可能である。

【0053】

[フィルムの製造方法]

本発明のフィルムは、通常の方法により製造することができ、上述の重合性組成物を用い、キャスト（薄膜塗工 - 重合硬化）法、スピンコート - 重合硬化法、注型重合法等により得ることができる。

キャスト法、スピンコート - 重合硬化法は、チオウレタン結合を部分的に有し、さらにチオウレタンを形成しうるイソシアネート基を有する化合物およびチオール基を有する化合物の混合物であり、粘度調節された重合性組成物をダイより押し出して基材上に流延した後、あるいは、組成物の載った基材を高速回転させて薄膜を形成した後、重合・硬化させてフィルムを得る方法である。なお、混合物のキャスト（塗工）時の粘度は、塗工方法、その用途により適宜選択される。

【0054】

注型重合法は、四辺をシールされた一対の無機ガラスまたは金属または樹脂板からなり、200μm以下の間隔を有する鋳型に、チオウレタン結合を部分的に有し、さらにチオウレタンを形成しうるイソシアネート基を有する化合物およびチオール基を有する化合物の混合物である重合性組成物を面間に注入し、重合させてフィルムを得る方法である。なお、混合物の注入時の粘度は、注入方法や硬化プロセスなどにより適宜選択される。

【0055】

なお、本発明において、得られたフィルムはアニール処理されていてもよい。また、重合性組成物に金属酸化物などの微粒子、フィラーなどを混合してフィルムを形成してもよい。

【0056】

〔フィルムの使用〕

本発明のフィルムは、高屈折率、低複屈折および光線透過性のバランスに優れ、さらに靱性、剛性、寸法安定性等の機械的特性のバランスに優れ、加工時の変形などの影響が極めて小さく、またさらに耐溶媒性にも優れるので、様々な光学フィルムとして用いることができる。

【0057】

光学フィルムとしては、偏光フィルム及びそれを構成する偏光素子と偏光板保護フィルム、位相差フィルム、配向膜（配向フィルム）、視野角拡大（補償）フィルム、拡散板（フィルム）、プリズムシート、導光板、輝度向上フィルム、近赤外吸収フィルム、反射フィルム、反射防止（AR）フィルム、反射低減（LR）フィルム、アンチグレア（AG）フィルム、透明導電（ITO）フィルム、透明導電膜用基材、異方導電性フィルム（ACF）、電磁波遮蔽（EMI）フィルム、電極基板用フィルム、カラーフィルタ基板用フィルム、バリアフィルム、カラーフィルタ層、ブラックマトリクス層などが挙げられる。このように、本発明の光学フィルムは、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、太陽電池等の各種光学部材の内または外部に形成させてもよく、本発明はこのような光学部材を提供する。

【0058】

また、本発明の光学フィルムは、特に発光面または光取り込み面の表面に位置させることにより、光を効率よく取り出すまたは取り込むことができ、これらの作用が求められる用途に最適である。例えば、本フィルムの一方の面を凹凸に加工し、そして他方の面を発光デバイスの発光面に接着させることにより、発光体内部で反射していた光が外に取り出され、発光効率が向上した発光デバイスを提供することができる。また、本フィルム自体を基板とし、その表面に発光素子を直接形成させることにより、素子内での反射を軽減され、発光効率が向上した発光デバイスを提供することができる。このように、本発明によれば、光学フィルムを内または外部に形成させた発光デバイス、さらに、この発光デバイスを用いた、照明装置（LEDランプ、ディスプレイのバックライト、カメラや携帯電話等のフラッシュライトなど）および画像表示装置（フラットパネルディスプレイなど）を提供することもできる。

【0059】

本発明の光学フィルムは、このような光学フィルムの機能を2種以上兼ね備えた1枚のフィルムであってもよく、このような光学フィルムを2種以上備えたフィルム（複合フィルム）の一部又は全部を構成してもよい。これらの光学フィルムは、ガラスや他の樹脂フィルムなどの基材上に形成させたものを、剥がすことなく用いることで、そのまま張り合わせ部材、多層構造体とすることもできる。

【実施例】

【0060】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0061】

本実施例において得られたフィルムの性能は、以下の試験法により評価した。

- ・屈折率、アッペ数：ATAGO製 多波長アッペ屈折計を用いて、20℃で測定した（ナトリウムD線；589nm）。
- ・複屈折：王子計測器械製 KOBRA-CCD/Xを用いて、590nmの波長で正面レタデーション R_e と正面複屈折 Δn_{xy} を測定した。また、大塚電子製位相差測定装置RETS-100を用い、回転検光子法により400～800nmの波長について厚み方向のレタデーション R_{th} と厚み方向の複屈折 Δn_{xz} の測定を行った。（表中の R_{th} および Δn は590nmにおける値）
- ・線膨張係数：熱分析装置（TMA-50 島津製作所社製）を用いて、長さ15mm、幅5mmに加工した試験片を用いて、5℃/minの昇温速度で測定した。また、ガラス転移温度前後でのTMA曲線の接線の交点から、TMA軟化温度を求めた。

- ・力学強度：万能材料試験機（201-5型 インテスコ社製）を用いて、長さ50mm、幅5mmに加工したダンベル型試験片を用いて、試験片両端より引っ張り速度30mm/minにて引っ張った。（厚さ80-100μm）
- ・衝撃強度：フィルムインパクトテスター（東洋精機製作所社製）を用いて、先端径1inchの振り子ハンマーを使用して測定した。
- ・全光線透過率（透過率-1）：JIS-K7105に準じてヘイズメーター（NDH2000 日本電色工業製）を用いて測定した。
- ・550nm透過率（透過率-2）：分光光度計（U-3010 日立製）550nm波長での透過率を測定した。
- ・透湿性：JIS Z0208に準じて、温度60、90%RH、膜厚100μmの条件下で透湿量を測定した。
- ・耐溶剤性：フィルム上に、各溶剤（アセトン、エタノール、シクロヘキサノン、トルエン）をそれぞれ滴下したのちベンコットで払拭し、目視により表面の溶解状態を観察した。

10

【0062】

[製造例1]

特開平7-252207実施例1記載の方法に準じて、5,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6-トリチアウンデカン、4,8-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6-トリチアウンデカンを含むポリチオール化合物（B-2）を合成した。

20

【0063】

[製造例2]

特開2004-2820号公報の製造例2記載の方法に準じて、1,1,3,3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、4,6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1,3-ジチアン、2-（2,2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1,3-ジエタンを含むポリチオール化合物（B-3）を合成した。

【0064】

[実施例1]

m-キシリレンジイソシアナート36.4gに触媒としてジブチルチンジクロライド10.5mg、内部離型剤として「ZelecUN」（商品名、Stepan社製 酸性リン酸アルキルエステル）70mg、を予め加え溶解してモノマー混合溶液としておいた。次いで、4-メルカプト-1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン33.6gを加え、よく混合し、モノマー混合溶液とした。このモノマー混合溶液を減圧下1時間脱気した。青板ガラスの四辺に80μmのカプトンテープを額縁状に貼って壁をつくり、壁の内側にモノマー混合溶液を滴下して、さらに上から同サイズのガラス基板を乗せた。カプトンテープ壁の内側がモノマー混合溶液で満たされたことを確認してから、2枚のガラスをクリップで挟んで固定した。これを20 から徐々に昇温して120 まで加熱し、20時間かけて硬化させた。冷却した後にガラスから剥がしてフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

30

40

【0065】

[実施例2]

m-キシリレンジイソシアナート36.4gに触媒としてジブチルチンジクロライド10.5mg、内部離型剤として「ZelecUN」（商品名、Stepan社製 酸性リン酸アルキルエステル）70mg、を予め加え溶解してモノマー混合溶液としておいた。次いで、4-メルカプト-1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン33.6gを加え、よく混合し、モノマー混合溶液とした。このモノマー混合溶液を減圧下で1時間脱気した。その後、塗布GAPを70μm以下に設定したアプリケーター（コーティングテスター工業製）を用いて、ポリエチレンナフタレートフィルム（帝人社製：テオネックスQ51）に塗布した。モノマー混合溶液は基材上に均一に濡れ広がった。これを20 か

50

ら徐々に昇温して120℃まで加熱し、13時間かけて硬化させた。冷却した後に基材を剥がしてフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。フィルムの各物性は、以下の通りであった。

【0066】

- ・屈折率：1.66（ナトリウムD線；589nm）
- ・アッペ数：32
- ・透過率（波長400～800nm平均）：88.7%（膜厚80μm）
 なお、波長430nmにおいて88.0%（膜厚80μm）であった。
- ・複屈折：正面レタデーション R_e （波長590nm）：0.8nm（膜厚80μm）
 複屈折 Δn_{xy} （波長590nm）： 1.0×10^{-5}
 厚み方向レタデーション R_{th} （波長590nm）：49nm
 複屈折 Δn_{xz} （波長590nm）： 6.3×10^{-4}
- ・透湿度： $7 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ （膜厚100μm換算）
- ・耐溶剤性：アセトン、エタノール、シクロヘキサノン、トルエンのいずれの溶剤に対して溶解は認められなかった。
- ・線膨張係数： $8 \times 10^{-5} / \text{K}$ （厚さ80μm）
- ・力学強度：

引張弾性率 3.8～4.1GPa

最大点応力 120MPa

破断伸び 3.1～5.7%

- ・衝撃強度：2～4kJ/m（厚さ45～55μm）

【0067】

[実施例3]

2,4-トリレンジイソシアネート6.1gに触媒としてジブチルチンジクロライド2.5mg、内部離型剤として「ZelecUN」（商品名、Stepan社製 酸性リン酸アルキルエステル）12.4mg、を予め加え溶解してモノマー混合溶液としておいた。次いで、4-メルカプト-1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン6.3gを加え、よく混合し、モノマー混合溶液とした。このモノマー混合溶液を減圧下1時間脱気した。青板ガラスの四辺に80μmのカプトンテープを額縁状に貼って壁をつくり、壁の内側にモノマー混合溶液を滴下して、さらに上から同サイズのガラス基板を乗せた。カプトンテープ壁の内側がモノマー混合溶液で満たされたことを確認してから、2枚のガラスをクリップで挟んで固定した。これを20℃から徐々に昇温して120℃まで加熱し、13時間かけて硬化させた。冷却した後にガラスから剥がしてフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

【0068】

[実施例4]

2,4-トリレンジイソシアネート5.6gに触媒としてジブチルチンジクロライド2.4mg、内部離型剤として「ZelecUN」（商品名、Stepan社製 酸性リン酸アルキルエステル）11.9mg、を予め加え溶解してモノマー混合溶液としておいた。次いで、製造例1記載の方法にて合成したポリチオール化合物（B-2）6.3gを加え、よく混合し、モノマー混合溶液とした。このモノマー混合溶液を減圧下1時間脱気した。青板ガラスの四辺に80μmのカプトンテープを額縁状に貼って壁をつくり、壁の内側にモノマー混合溶液を滴下して、さらに上から同サイズのガラス基板を乗せた。カプトンテープ壁の内側がモノマー混合溶液で満たされたことを確認してから、2枚のガラスをクリップで挟んで固定した。これを20℃から徐々に昇温して120℃まで加熱し、13時間かけて硬化させた。冷却した後にガラスから剥がしてフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

【0069】

[実施例5]

50℃の水浴下で、2,4-トリレンジイソシアネート41.3gに触媒としてジブ

チルチンジクロライド 10.0 mg、内部離型剤として「ZelecUN」（商品名、Stepan社製 酸性リン酸アルキルエステル）100 mg、を予め加え溶解してモノマー混合溶液としておいた。次いで、製造例 2 記載の方法にて合成したポリチオール化合物（B-3）58.7 gを加え、よく混合し、モノマー混合溶液とした。このモノマー混合溶液を 50 減圧下で 15 分間脱気した。青板ガラスの四辺に 80 μ m のカプトンテープを額縁状に貼って壁をつくり、壁の内側にモノマー混合溶液を滴下して、さらに上から同サイズのガラス基板を乗せた。カプトンテープ壁の内側がモノマー混合溶液で満たされたことを確認してから、2 枚のガラスをクリップで挟んで固定した。これを 50 から徐々に昇温して 120 まで加熱し、22 時間かけて硬化させた。冷却した後にガラスから剥がしてフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

10

【0070】

[実施例 6]

60 の水浴下で、加熱溶解した m-フェニレンジイソシアネート 35 g にヘキサメチレンジイソシアナート 2.3 g、触媒としてジブチルチンジクロライド 5 mg、内部離型剤としてリン酸ジブチル 225 mg およびモノブチルホスフェート 25 mg、を予め加え溶解してモノマー混合溶液としておいた。次いで、製造例 2 記載の方法にて合成したポリチオール化合物（B-3）62.7 gを加え、よく混合し、モノマー混合溶液とした。このモノマー混合溶液を 60 減圧下で 5 分間脱気した。青板ガラスの四辺に 80 μ m のカプトンテープを額縁状に貼って壁をつくり、壁の内側にモノマー混合溶液を滴下して、さらに上から同サイズのガラス基板を乗せた。カプトンテープ壁の内側がモノマー混合溶液で満たされたことを確認してから、2 枚のガラスをクリップで挟んで固定した。これを 50 から徐々に昇温して 120 まで加熱し、24 時間かけて硬化させた。冷却した後にガラスから剥がしてフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

20

【0071】

[実施例 7]

m-キシリレンジイソシアナート 44.5 g に触媒としてジブチルチンジクロライド 10.0 mg、内部離型剤として「ZelecUN」（商品名、Stepan社製 酸性リン酸アルキルエステル）100 mg、を予め加え溶解してモノマー混合溶液としておいた。次いで、製造例 2 記載の方法にて合成したポリチオール化合物（B-3）55.5 gを加え、よく混合し、モノマー混合溶液とした。このモノマー混合溶液を減圧下で 1 時間脱気した。青板ガラスの四辺に 80 μ m のカプトンテープを額縁状に貼って壁をつくり、壁の内側にモノマー混合溶液を滴下して、さらに上から同サイズのガラス基板を乗せた。カプトンテープ壁の内側がモノマー混合溶液で満たされたことを確認してから、2 枚のガラスをクリップで挟んで固定した。これを 20 から徐々に昇温して 120 まで加熱し、22 時間かけて硬化させた。冷却した後にガラスから剥がしてフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

30

【0072】

得られた各フィルムの各物性を、表 1 にまとめて示す。

【0073】

【表 1】

表 1

	実施例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
モノマー組成 (g)	A-1 (36.4) B-1 (33.6)	A-2 (6.1) B-1 (6.3)	A-2 (5.6) B-2 (6.3)	A-2 (41.3) B-3 (58.7)	A-3 (35.0) A-4 (2.3) B-3 (62.7)	A-1 (44.5) B-3 (55.5)
膜厚 (μm)	80	80	80	100	90	90
S/N	1.67	1.67	1.75	2.00	2.00	2.67
屈折率(D線)	1.66	1.68	1.68	1.71	1.73	1.69
屈折率(e線)	1.67	1.69	1.69	1.72	1.74	1.70
アッベ数 (νd)	31	25.4	24.6	25.5	24.5	31.1
透過率-1 (全光線透過率、ヘイズメーター)	89	89	89	89	88	88
透過率-2 (550nm)	89	89	88	88	88	88
正面レタデーション(Re) (nm)	0.8	0.6	0.5	0.5	0.4	0.7
耐溶剤性 (アセト、エタノール、シロキサン、トルエン)	溶解無し	溶解無し	溶解無し	溶解無し	溶解無し	溶解無し
線膨張係数 (50-90°C)	62	76	69	80	60	61
TMA軟化温度 (°C)	98	118	127	121	102	88
引張弾性率 (Pa)	3.8-4.1	2.7-3.2	2.9-3.3	2.0-3.4*	3.4-3.8	4.1-4.6
破断応力 (MPa)	90-120	15-116	15-31	14-90*	116-125	133-136
破断伸び (%)	3.1-5.7	0.6-7	0.6-1.1	0.6-3.8*	4.4-5.4	5.2-5.3

*測定に5cm×5mmの短冊片を使用

【0074】

表1のモノマー組成で使用した略語は、以下のものを示す。

A - 1 : m - キシリレンジイソシアネート

A - 2 : 2 , 4 - トリレンジイソシアネート

10

20

30

40

50

A - 3 : m - フェニレンジイソシアネート

A - 4 : ヘキサメチレンジイソシアネート

B - 1 : 4 - メルカプト - 1 , 8 - ジメルカプト - 3 , 6 - ジチアオクタン

B - 2 : 製造例1で合成したポリチオール化合物

B - 3 : 製造例2で合成した合成したポリチオール化合物

【 0 0 7 5 】

[実施例 8]

カプトンテープの壁の高さを 4 0 0 μm にした以外は、実施例 1 と同様の方法でフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

【 0 0 7 6 】

[実施例 9]

カプトンテープの壁の高さを 7 0 0 μm にした以外は、実施例 1 と同様の方法でフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

【 0 0 7 7 】

[実施例 1 0]

カプトンテープの壁の高さを 2 0 0 μm にした以外は、実施例 5 と同様の方法でフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

[実施例 1 1]

カプトンテープの壁の高さを 2 0 0 μm にした以外は、実施例 6 と同様の方法でフィルムを得た。得られたフィルムは無色透明であった。

【 0 0 7 8 】

【 表 2 】

表 2

モノマー組み合わせ			膜厚 (μm)	厚み方向複屈折 (Δn_z)
実施例1	A-1	B-1	80	7.5×10^{-4}
実施例2	A-1	B-1	80	6.9×10^{-4}
実施例8	A-1	B-1	350	8.5×10^{-4}
実施例9	A-1	B-1	670	9.3×10^{-4}
実施例3	A-2	B-1	80	5.1×10^{-4}
実施例4	A-2	B-2	80	6.0×10^{-4}
実施例5	A-2	B-3	100	4.8×10^{-4}
実施例6	A-3, A-4	B-3	90	6.1×10^{-4}
実施例10	A-2	B-3	180	5.6×10^{-4}
実施例11	A-3, A-4	B-3	190	6.6×10^{-4}
実施例7	A-1	B-3	90	4.6×10^{-4}

【 0 0 7 9 】

[実施例 1 2]

m - キシリレンジイソシアネート 3 6 . 4 g に触媒としてジブチルチンジクロライド 1 0 . 5 m g を予め加え溶解してモノマー混合溶液としておいた。次いで、4 - メルカプト - 1 , 8 - ジメルカプト - 3 , 6 - ジチアオクタン 3 3 . 6 g を加え、よく混合し、モノマー混合溶液とした。このモノマー混合溶液を減圧下で 1 時間脱気した。その後、塗布 G A P を 6 0 μm に設定したアプリケーションャーを用いて、UV オゾン洗浄装置で表面を洗浄した。このようにケイ酸ガラスに塗布した。モノマー混合溶液はガラス基材上に均一に濡れ広がった。これを 2 0 から徐々に昇温して 1 2 0 まで加熱し、1 3 時間かけて硬化させた。硬化後、1 2 0 2 時間窒素雰囲気下でアニールし、一晚減圧下に置いた。硬化樹脂膜の厚

さは $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。その後、硬化樹脂膜上にITOスパッタ膜を形成した。 SnO_2 (10wt%) のターゲット用い、アルゴンと酸素の混合雰囲気下、基板温度を室温にして、 150 nm 厚のITO膜を硬化樹脂膜上に成膜した(スパッタ薄膜形成装置 ULVAC製)。また、ほうけい酸ガラスに直接ITOを成膜したものも作成した。

【0080】

[実施例13]

m-キシリレンジイソシアナート36.4gに触媒としてジブチルチンジクロライド10.5mgを予め加え溶解してモノマー混合溶液としておいた。次いで、4-メルカプト-1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン33.6gを加え、よく混合し、モノマー混合溶液とした。このモノマー混合溶液を減圧下で1時間脱気した。その後、塗布GAPを $120\text{ }\mu\text{m}$ に設定したアプリケーションャーを用いて、UVオゾン洗浄装置で洗浄したテンパックス片磨面ガラス板(磨り#320:凹凸高さ $1\sim4\text{ }\mu\text{m}$)の磨面に塗布した。モノマー混合溶液はガラス基材上に均一に濡れ広がった。これを20 から徐々に昇温して 120 まで加熱し、13時間かけて硬化させた。硬化後、 120 2時間窒素雰囲気下でアニールし、一晩減圧下に置いた。硬化樹脂膜の厚さは $120\text{ }\mu\text{m}$ であった。その後、硬化樹脂膜上にITOスパッタ膜を形成した。 SnO_2 (10wt%) のターゲット用い、アルゴンと酸素の混合雰囲気下、基板温度を室温にして、 150 nm 厚のITO膜を硬化樹脂膜上に成膜した(スパッタ薄膜形成装置 ULVAC製)。また、ほうけい酸ガラスに直接ITOを成膜したものも作成した。

【0081】

この出願は、2009年11月13日に提出された日本出願特願2009-260449号および2010年3月24日に提出された日本出願特願2010-067563号を基礎とする優先権を主張し、その開示の総てをここに取り込む。

【0082】

本出願は以下の態様を含む。

(1) チオウレタン結合を有する樹脂から構成され、該樹脂に含まれる硫黄と窒素のモル比(S/N)が0.8以上、3未満であることを特徴とするフィルム。

(2) ナトリウムD線における屈折率が1.6以上、波長 590 nm における膜厚 $1\sim200\text{ }\mu\text{m}$ での正面レタデーションReが 10 nm 以下、波長 $400\sim800\text{ nm}$ の光に対する光線透過率の平均値が80%以上であることを特徴とする(1)に記載のフィルム。

【0083】

(3) チオウレタン結合を有する樹脂が、芳香族基、複素環基または脂環族基を構造中に有することを特徴とする(1)または(2)に記載のフィルム。

【0084】

(4) キャスト法で得られた(1)乃至(3)のいずれかに記載のフィルム。

【0085】

(5) (1)乃至(4)のいずれかに記載のフィルムからなる光学フィルム。

【0086】

(6) (5)に記載の光学フィルムを備えた光学部材。

(7) (5)に記載の光学フィルムを備えたディスプレイ。

(8) (5)に記載の光学フィルムを備えた発光デバイス。

(9) (8)に記載の発光デバイスを用いた照明装置。

(10) (8)に記載の発光デバイスを用いた画像表示装置。

なお、本発明のフィルムは、シート形状のものも含む。

以下、本発明の参考形態の一例を付記する。

[1]

チオウレタン結合を有する樹脂から構成され、該樹脂に含まれる硫黄と窒素のモル比(S/N)が0.8以上、3未満であることを特徴とするフィルム。

[2]

ナトリウムD線における屈折率が1.6以上、波長 590 nm における膜厚 $1\sim200\text{ }\mu$

10

20

30

40

50

mでの正面複屈折 R_e が 1.0×10^{-2} 以下、厚み方向の複屈折 Δn が 1.0×10^{-3} 以下、波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の光に対する光線透過率の平均値が 80% 以上であることを特徴とする [1] に記載のフィルム。

[3]

チオウレタン結合を有する樹脂が、芳香族基、複素環基または脂環族基を構造中に有することを特徴とする [1] または [2] に記載のフィルム。

[4]

キャスト法で得られた [1] 乃至 [3] のいずれかに記載のフィルム。

[5]

チオウレタン結合を部分的に有し、さらにチオウレタンを形成しうるイソシアネート基を有する化合物およびチオール基を有する化合物の混合物からキャスト法により得られた [1] 乃至 [3] のいずれかに記載のフィルム。

10

[6]

チオウレタン結合を部分的に有し、さらにチオウレタンを形成しうるイソシアネート基を有する化合物およびチオール基を有する化合物の混合物を、 $200 \mu\text{m}$ 以下の間隔の面間に注入して重合硬化させることにより得られた [1] 乃至 [3] のいずれかに記載のフィルム。

[7]

前記チオールを有する化合物は、メルカプト基を3つ以上有する化合物を少なくとも1種含む、[5] または [6] に記載のフィルム。

20

[8]

[1] 乃至 [7] のいずれかに記載のフィルムからなる光学フィルム。

[9]

[8] に記載の光学フィルムを内または外部に形成させた光学部材。

[10]

[8] に記載の光学フィルムを備えたディスプレイ。

[11]

[8] に記載の光学フィルムを内または外部に形成させた発光デバイス。

[12]

[11] に記載の発光デバイスを用いた照明装置。

30

[13]

[11] に記載の発光デバイスを用いた画像表示装置。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 2 F 1/1335

(72)発明者 八木 和雄
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 加賀山 陽史
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

審査官 岡▲崎▼ 忠

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 7 5 2 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 2 4 6 6 9 0 (J P , A)
特開平 0 9 - 3 2 4 0 2 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 1 4 8 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 3 8 1 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 5 / 1 8
C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7
G 0 2 B 5 / 0 0 - 5 / 3 2
G 0 2 F 1 / 0 0 - 1 / 3 9
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8