

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5756678号
(P5756678)

(45) 発行日 平成27年7月29日(2015.7.29)

(24) 登録日 平成27年6月5日(2015.6.5)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 18/08 (2006.01) CO8G 18/08
GO2B 6/00 (2006.01) GO2B 6/00 331
CO8K 5/05 (2006.01) CO8K 5/05

請求項の数 2 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-120207 (P2011-120207)	(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
(22) 出願日	平成23年5月30日(2011.5.30)	(74) 代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(65) 公開番号	特開2012-246410 (P2012-246410A)	(72) 発明者	佐藤 裕司 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内
(43) 公開日	平成24年12月13日(2012.12.13)	(72) 発明者	森田 裕史 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内
審査請求日	平成26年3月13日(2014.3.13)	(72) 発明者	村田 尚洋 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導光性ポリウレタン樹脂および導光部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物との反応により得られ、
 前記ポリイソシアネートは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として、
トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、および/または、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートと、
4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールとを含んでおり、
 ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、ポリイソシアネート100質量部に対して、0.05~10質量部含有されており、
 波長500nmにおける全光線透過率が、90%以上であり、
 120で72時間加熱後の、波長320nmの光透過率が、50%以上であることを特徴とする、導光性ポリウレタン樹脂。

【請求項2】

請求項1に記載の導光性ポリウレタン樹脂から形成されることを特徴とする、導光部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導光性ポリウレタン樹脂および導光部材、詳しくは、導光性ポリウレタン樹脂

脂、および、その導光性ポリウレタン樹脂から形成される導光部材に関する。

【背景技術】

【0002】

各種電子機器においては、操作性を向上させるため、操作部に設けられる可動接点体を発光素子などにより照光するとともに、その照射される光を透過できる導光性シートにより被覆および保護することが、よく知られている。

【0003】

このような導光性シートは、従来、光透過性に優れるポリカーボネートなどにより形成されているが、ポリカーボネートは柔軟性が十分ではなく、可動接点体の操作性（クリック感などのキー操作性）を損なう場合がある。また、そのような導光性シートには、光透過性および柔軟性に加え、例えば、薄層として形成するための加工性などが要求される場合がある。そのため、例えば、導光性シートを、光透過性、加工性および柔軟性に優れるポリウレタン樹脂により形成することが、提案されている。

10

【0004】

具体的には、例えば、平均分子量500～1500のポリプロピレングリコールエーテルおよび脂環式ジイソシアネートとからなるプレポリマーと、平均分子量350～800のポリカプロラクトントリオールとを反応させて得られるポリウレタン樹脂を、シート状に成形して得られる導光板材料用ポリウレタンシートが、提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

このような導光板材料用ポリウレタンシートは、光透過性に優れるとともに、柔軟性にも優れるため、導光性シート、とりわけ、携帯電話やノートパソコンのテンキー下に敷設されるテンキーバックライトとして、好適に用いることができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開パンフレットWO2010/109983号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

一方、導光性シートは、用途によっては、例えば、耐熱性が要求される場合があり、高温下に曝しても透明性、とりわけ、短波長領域の光透過性を確保することが、要求される場合がある。

30

【0008】

しかしながら、特許文献1に記載の導光板材料用ポリウレタンシートは、耐熱性が十分ではなく、高温下に曝すと光透過性が低下するという不具合がある。

【0009】

本発明の目的は、光透過性に優れるとともに、高温下に曝しても短波長領域の光に対して優れた透過性を確保することができる導光性ポリウレタン樹脂、および、その導光性ポリウレタン樹脂から得られる導光部材を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的を達成するため、本発明の導光性ポリウレタン樹脂は、波長500nmにおける全光線透過率が、90%以上であり、120で72時間加熱後の、波長320nmの光透過率が、50%以上であることを特徴としている。

【0011】

また、本発明の導光性ポリウレタン樹脂は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、ポリイソシアネート100質量部に対して、0.05～10質量部含有されていることが好適である。

【0012】

50

また、本発明の導光性ポリウレタン樹脂は、種類の異なる２種類以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有することが好適である。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の導光性ポリウレタン樹脂は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、および / または、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを含むことが好適である。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の導光部材は、上記の導光性ポリウレタン樹脂から形成されることを特徴としている。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の導光性ポリウレタン樹脂によれば、波長 5 0 0 n m における全光線透過率が 9 0 % 以上という優れた光透過性を確保するとともに、1 2 0 で 7 2 時間加熱後も、波長 3 2 0 n m の光透過率が 5 0 % 以上であり、高温下に曝しても短波長領域の光に対して優れた透過性を確保することができる。

【 0 0 1 6 】

そのため、本発明の導光性ポリウレタン樹脂から形成される本発明の導光部材は、光透過性に優れるとともに、高温下に曝しても短波長領域の光に対して優れた透過性を確保することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

本発明の導光性ポリウレタン樹脂は、例えば、ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物との反応により得られる。

【 0 0 1 8 】

ポリイソシアネートとしては、例えば、ポリイソシアネート単量体、ポリイソシアネート誘導体、イソシアネート基末端プレポリマーなどが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

ポリイソシアネート単量体としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートなどのポリイソシアネートなどが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート (2 , 4 - または 2 , 6 - トリレンジイソシアネートもしくはその混合物) (T D I)、フェニレンジイソシアネート (m - 、 p - フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物)、4 , 4 ' - ジフェニルジイソシアネート、1 , 5 - ナフタレンジイソシアネート (N D I)、ジフェニルメタンジイソシアネート (4 , 4 ' - 、 2 , 4 ' - または 2 , 2 ' - ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物) (M D I)、4 , 4 ' - トルイジンジイソシアネート (T O D I)、4 , 4 ' - ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート (1 , 3 - または 1 , 4 - キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物) (X D I)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (1 , 3 - または 1 , 4 - テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物) (T M X D I)、 , ' - ジイソシアネート - 1 , 4 - ジエチルベンゼンなどの芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、1 , 2 - プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、1 , 2 - ブチレンジイソシアネート、2 , 3 - ブチレンジイソシアネート、1 ,

10

20

30

40

50

3 - ブチレンジイソシアネート)、1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネート (PDI)、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、2, 4, 4 - または 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアネートメチルカプエートなどの脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0023】

また、脂肪族ポリイソシアネートには、脂環族ポリイソシアネートが含まれる。脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 3 - シクロペンテンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート (1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサンジイソシアネート)、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (イソホロジイソシアネート) (IPDI)、メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) (4, 4' - 、2, 4' - または 2, 2' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート、これらの Trans, Trans - 体、Trans, Cis - 体、Cis, Cis - 体、もしくはその混合物)) (H₁₂MDI)、メチルシクロヘキサンジイソシアネート (メチル - 2, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2, 6 - シクロヘキサンジイソシアネート)、ノルボルナンジイソシアネート (各種異性体もしくはその混合物) (NBDI)、ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (1, 3 - または 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンもしくはその混合物) (H₆XDI) などの脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

【0024】

これらポリイソシアネート単量体は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0025】

ポリイソシアネート単量体として、好ましくは、脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。

【0026】

ポリイソシアネート誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート単量体の多量体 (例えば、2量体、3量体 (例えば、イソシアヌレート変性体、イミノオキサジアジンジオン変性体)、5量体、7量体など)、アロファネート変性体 (例えば、上記したポリイソシアネート単量体と、後述する低分子量ポリオールとの反応より生成するアロファネート変性体など)、ポリオール変性体 (例えば、ポリイソシアネート単量体と後述する低分子量ポリオールとの反応より生成するポリオール変性体 (アルコール付加体) など)、ビウレット変性体 (例えば、上記したポリイソシアネート単量体と、水やアミン類との反応により生成するビウレット変性体など)、ウレア変性体 (例えば、上記したポリイソシアネート単量体とジアミンとの反応により生成するウレア変性体など)、オキサジアジントリオン変性体 (例えば、上記したポリイソシアネート単量体と炭酸ガスとの反応により生成するオキサジアジントリオンなど)、カルボジイミド変性体 (上記したポリイソシアネート単量体の脱炭酸縮合反応により生成するカルボジイミド変性体など)、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体などが挙げられる。

【0027】

これらポリイソシアネート誘導体は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0028】

ポリイソシアネート誘導体として、好ましくは、イソシアヌレート変性体、ビウレット変性体が挙げられる。

【0029】

イソシアネート基末端プレポリマーは、少なくとも2つのイソシアネート基を分子末端に有するウレタンプレポリマーであって、ポリイソシアネート (ポリイソシアネート単量体、ポリイソシアネート誘導体およびイソシアネート基末端プレポリマーから選択されるポリイソシアネート、好ましくは、ポリイソシアネート単量体およびポリイソシアネート

10

20

30

40

50

誘導体から選択されるポリイソシアネート)と、ポリオール成分(後述)とを、ポリオール成分(後述)の水酸基に対するポリイソシアネートの当量比(NCO/OH)が、1より大きくなる割合、好ましくは、1.5~50の割合でウレタン化反応させることにより、得ることができる。

【0030】

ウレタン化反応は、公知の方法に準拠することができる。ウレタン化反応における反応温度は、例えば、50~120、好ましくは、50~100であり、反応時間は、例えば、0.5~15時間、好ましくは、1~10時間である。

【0031】

また、ウレタン化反応では、必要により、有機溶媒を配合し、その存在下において、イソシアネート基末端プレポリマーを調製することができる。

10

【0032】

有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのアルキルエステル類、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性非プロトン類などが挙げられる。

20

【0033】

これら有機溶媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0034】

なお、有機溶媒の配合割合は、目的および用途により、適宜設定される。

30

【0035】

また、上記ウレタン化反応においては、必要に応じて、例えば、有機酸系、スズ系、鉛系、アミン系などの、後述するウレタン化触媒を添加することができる。

【0036】

さらに、必要により、得られるイソシアネート基末端プレポリマーから遊離の(未反応の)ポリイソシアネートを、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により除去してもよい。

【0037】

イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基当量は、例えば、84~840、好ましくは、140~420である。また、未反応のポリイソシアネートの含有量は、例えば、80質量%以下、好ましくは、60質量%以下、さらに好ましくは、40質量%以下である。

40

【0038】

なお、イソシアネート基当量は、アミン当量と同義であり、JIS K 1603-1(2007)のA法またはB法により、求めることができる。未反応のポリイソシアネートの含有量は、例えば、HPLC測定により求めることができる。

【0039】

これらポリイソシアネートは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0040】

50

ポリイソシアネートとして、好ましくは、ポリイソシアネート単量体とポリイソシアネート誘導体の併用や、また、ポリイソシアネート単量体とポリイソシアネート誘導体とイソシアネート基末端プレポリマーとの併用が挙げられる。

【0041】

ポリイソシアネート単量体とポリイソシアネート誘導体とを併用する場合において、それらの配合割合は、ポリイソシアネートの総量100質量部に対して、ポリイソシアネート単量体が、例えば、80質量部以下、好ましくは、20～60質量部であり、ポリイソシアネート誘導体が、例えば、20質量部以上、好ましくは、40～80質量部である。

【0042】

また、ポリイソシアネート単量体とポリイソシアネート誘導体とイソシアネート基末端プレポリマーとを併用する場合において、それらの配合割合は、ポリイソシアネートの総量100質量部に対して、ポリイソシアネート単量体が、例えば、60質量部以下、好ましくは、40質量部以下であり、ポリイソシアネート誘導体が、例えば、100質量部未満、好ましくは、20～80質量部であり、イソシアネート基末端プレポリマーが、例えば、100質量部未満、好ましくは、20～80質量部である。

【0043】

また、ポリイソシアネートは、上記した溶剤の溶液として調製することもでき、その場合には、その固形分濃度は、例えば、10～90質量%、好ましくは、20～80質量%である。

【0044】

また、ポリイソシアネートのイソシアネート基含有率(JIS K 1603-1(2007)に準拠)は、例えば、5～50質量%、好ましくは、10～30質量%である。また、このウレタンプレポリマーのアミン当量(JIS K 1603-1(2007)に準拠)は、例えば、84～840、好ましくは、140～420である。

【0045】

活性水素基含有化合物としては、例えば、ポリオール成分(水酸基を2つ以上有するポリオールを主として含有する成分)、ポリアミン成分(アミノ基を2つ以上有するポリアミンを主として含有する化合物)などが挙げられる。

【0046】

ポリオール成分としては、例えば、低分子量ポリオールおよび高分子量ポリオールが挙げられる。

【0047】

低分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量300未満、好ましくは、400未満の化合物であって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,2-トリメチルペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、アルカン(C7～20)ジオール、1,3-または1,4-シクロヘキサジメタノールおよびそれらの混合物、1,3-または1,4-シクロヘキサジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノールA、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオール、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール、例えば、テトラメチロールメタン(ペンタエリスリトール)、ジグリセリンなどの4価アルコール、例えば、キシリトールなどの5価アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、アリトール、イジトール、ダルシトール、アルトリトール、イノシトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコール、例えば、ペルセイトールなどの7価アルコール、例えば、ショ糖などの8価アルコールなどが挙げられる。

【0048】

これら低分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

高分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量300以上、好ましくは、400以上の化合物であって、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、および、ビニルモノマー変性ポリオールが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオールなどのポリオキシアルキレンポリオールなどが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

ポリプロピレンポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールまたは芳香族/脂肪族ポリアミンを開始剤とするプロピレンオキサイドの付加重合物(プロピレンオキサイドと、エチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドとのランダムおよび/またはブロック共重合体を含む。)が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

ポリテトラメチレンエーテルポリオールとしては、例えば、テトラヒドロフランのカチオン重合により得られる開環重合体や、テトラヒドロフランの重合単位に上記した2価アルコールを共重合した非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと多塩基酸とを、公知の条件下、反応させて得られる重縮合物が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,1-ジメチル-1,3-ジカルボキシプロパン、3-メチル-3-エチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、その他の飽和脂肪族ジカルボン酸(C11~13)、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、その他の不飽和脂肪族ジカルボン酸、例えば、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、その他の芳香族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、その他の脂環族ジカルボン酸、例えば、ダイマー酸、水添ダイマー酸、ヘット酸などのその他のカルボン酸、および、それらカルボン酸から誘導される酸無水物、例えば、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水2-アルキル(C12~C18)コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、さらには、これらのカルボン酸などから誘導される酸ハライド、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライドなどが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

また、ポリエステルポリオールとして、例えば、植物由来のポリエステルポリオール、具体的には、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、ヒドロキシ基含有植物油脂肪酸(例えば、リシノレイン酸を含有するひまし油脂肪酸、12-ヒドロキシステアリン酸を含有する水添ひまし油脂肪酸など)などのヒドロキシカルボン酸を、公知の条件下、縮合反応させて得られる植物油系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

また、ポリエステルポリオールとして、例えば、上記した低分子量ポリオール(好ましくは、2価アルコール)を開始剤として、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンなどのラクトン類や、例えば、L-ラクチド、D-ラクチドなどのラクチド類などを開環重合して得られる、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、さらには、それらに上記した2価アルコールを共重合したラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオール(好ましくは、2価アルコール)を開始剤とするエチレンカーボネートの開環重合体や、例えば、

10

20

30

40

50

1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールや1, 6 - ヘキサジオールなどの2価アルコールと、開環重合体とを共重合した非晶性ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

【0058】

また、ポリウレタンポリオールは、上記により得られたポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび/またはポリカーボネートポリオールを、イソシアネート基(NCO)に対する水酸基(OH)の当量比(OH/NCO)が1を超過する割合で、ポリイソシアネートと反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリウレタンポリオール、あるいは、ポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオールなどとして得ることができる。

10

【0059】

エポキシポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと、例えば、エピクロルヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリンなどの多官能ハロヒドリンとの反応により得られるエポキシポリオールが挙げられる。

【0060】

植物油ポリオールとしては、例えば、ひまし油、やし油などのヒドロキシル基含有植物油などが挙げられる。例えば、ひまし油ポリオール、または、ひまし油脂肪酸とポリプロピレンポリオールとの反応により得られるエステル変性ひまし油ポリオールなどが挙げられる。

【0061】

ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエンポリオール、部分ケン価エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

20

【0062】

アクリルポリオールとしては、例えば、ヒドロキシル基含有アクリレートと、ヒドロキシル基含有アクリレートと共重合可能な共重合性ビニルモノマーとを、共重合させることによって得られる共重合体が挙げられる。

【0063】

ヒドロキシル基含有アクリレートとしては、例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2, 2 - ジヒドロキシメチルブチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシアルキルマレエート、ポリヒドロキシアルキルフマレエートなどが挙げられる。好ましくは、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

30

【0064】

共重合性ビニルモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、s - ブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート(炭素数1~12)、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニル、例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボキシル基を含むビニルモノマー、または、そのアルキルエステル、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどのアルカンポリオールポリ(メタ)アクリレート、例えば、3 - (2 - イソシアネート - 2 - プロピル) - α -メチルスチレンなどのイソシアネート基を含むビニルモノマーなどが挙げられる。

40

【0065】

50

そして、アクリルポリオールは、これらヒドロキシル基含有アクリレート、および、共重合性ビニルモノマーを、適当な溶剤および重合開始剤の存在下において共重合させることにより得ることができる。

【0066】

また、アクリルポリオールには、例えば、シリコンポリオールやフッ素ポリオールが含まれる。

【0067】

シリコンポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合性ビニルモノマーとして、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのビニル基を含むシリコン化合物が配合されたアクリルポリオールが挙げられる。

10

【0068】

フッ素ポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合性ビニルモノマーとして、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどのビニル基を含むフッ素化合物が配合されたアクリルポリオールが挙げられる。

【0069】

ビニルモノマー変性ポリオールは、上記した高分子量ポリオールと、ビニルモノマーとの反応により得ることができる。

【0070】

これら高分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

20

【0071】

これらポリオール成分は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0072】

ポリオール成分の水酸基当量は、例えば、45~2500、好ましくは、45~1000であり、数平均分子量は、例えば、90~5000、好ましくは、90~3000であり、平均官能基数は、例えば、2~6、好ましくは、2~4である。

【0073】

ポリアミン成分としては、例えば、芳香族ポリアミン、芳香脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、脂肪族ポリアミン、アミノアルコール、第1級アミノ基、または、第1級アミノ基および第2級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物、ポリオキシエチレン基含有ポリアミンなどが挙げられる。

30

【0074】

芳香族ポリアミンとしては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジアミン、トリレンジアミンなどが挙げられる。

【0075】

芳香脂肪族ポリアミンとしては、例えば、1,3-または1,4-キシリレンジアミンもしくはその混合物などが挙げられる。

【0076】

脂環族ポリアミンとしては、例えば、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン(別名:イソホロンジアミン)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、2,5(2,6)-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、1,4-シクロヘキサンジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ジアミノシクロヘキサン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1,3-および1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンおよびそれらの混合物などが挙げられる。

40

【0077】

脂肪族ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘ

50

キサメチレンジアミン、ヒドラジン（水和物を含む。）、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 2 - ジアミノエタン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノペンタンなどが挙げられる。

【0078】

アミノアルコールとしては、例えば、N - (2 - アミノエチル) エタノールアミンなどが挙げられる。

【0079】

第1級アミノ基、または、第1級アミノ基および第2級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物としては、例えば、
- アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル -
- アミノプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシリル基含有モノアミン、N -
(アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル)
- アミノプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

10

【0080】

ポリオキシエチレン基含有ポリアミンとしては、例えば、ポリオキシエチレンエーテルジアミンなどのポリオキシアルキレンエーテルジアミンが挙げられる。より具体的には、例えば、日本油脂製のPEG # 1000ジアミンや、ハンツマン社製のジェファーマンED 2003、EDR - 148、XTJ - 512などが挙げられる。

【0081】

これらポリアミン成分は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0082】

また、これら活性水素基含有化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

20

【0083】

また、活性水素基含有化合物は、上記した溶剤の溶液として調製することもでき、その場合には、その固形分濃度は、例えば、10 ~ 90質量%、好ましくは、20 ~ 80質量%である。

【0084】

これら、ポリイソシアネートおよび活性水素基含有化合物は、それらの反応により、光透過性を示す導光性ポリウレタン樹脂が得られるように、それぞれ選択的に組み合わせる用いられる。

30

【0085】

ポリイソシアネートおよび活性水素基含有化合物の組み合わせとしては、例えば、ポリイソシアネートとして、脂肪族ポリイソシアネート単量体（好ましくは、HDI、H₁₂MDI、NBDI、H₆XDI）、芳香脂肪族ポリイソシアネート単量体（好ましくは、XDI、TMXDI）、脂肪族ポリイソシアネート誘導体（イソシアヌレート変性体、ピウレット変性体、アロファネート変性体）などを用い、また、活性水素基含有化合物として、ポリオール成分（好ましくは、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール、ひまし油、ポリカプロラクトンポリオール）を用いる組み合わせが挙げられる。

【0086】

また、ポリイソシアネートおよび活性水素基含有化合物の組み合わせとして、好ましくは、脂肪族ポリイソシアネート単量体およびポリエーテルポリオールから得られるイソシアネート基末端プレポリマーと、ポリイソシアネート単量体と、ポリイソシアネート誘導体を併用し、また、活性水素基含有化合物として、ポリエーテルポリオールを用いる組み合わせが挙げられる。

40

【0087】

さらに、その他の組み合わせとして、例えば、国際公開パンフレットWO 2010 / 109983号に記載される組み合わせ、すなわち、ポリイソシアネートとして、平均分子量500 ~ 1500のポリプロピレングリコール（ポリエーテルポリオール）および脂環族ジイソシアネートとからなるイソシアネート基末端プレポリマーを用いるとともに、活

50

性水素基含有化合物として、ポリカプロラクトントリオールを用いる組み合わせなどが挙げられる。

【0088】

なお、ポリイソシアネートおよび活性水素基含有化合物の組み合わせは、上記に限定されず、目的および用途に応じて、種々のポリイソシアネートおよび活性水素基含有化合物を組み合わせ用いることができる。また、そのような場合において、ポリイソシアネートの数平均分子量や平均官能基数、活性水素基含有化合物の数平均分子量や平均官能基数、水酸基価などは、目的および用途に応じて、適宜選択される。

【0089】

また、本発明の導光性ポリウレタン樹脂は、好ましくは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含んでいる。

【0090】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(BHT)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](商品名:イルガノックス245、チバ・ジャパン製)、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](商品名:イルガノックス259、チバ・ジャパン製)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](商品名:イルガノックス1010、チバ・ジャパン製)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名:イルガノックス1076、チバ・ジャパン製)、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)(商品名:イルガノックス1098、チバ・ジャパン製)、イソオクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名:イルガノックス1135、チバ・ジャパン製)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネート-ジエチルエステル(商品名:イルガノックス1222、チバ・ジャパン製)、2,4,-ビス[(オクチルチオ)メチル]-O-クレゾール(商品名:イルガノックス1520L、チバ・ジャパン製)、トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート(商品名:イルガノックス3790、チバ・ジャパン製)、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(商品名:ADK STAB AO-80、アデカ製)などが挙げられる。

【0091】

これらヒンダードフェノール系酸化防止剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0092】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤として、好ましくは、種類の異なる2種類以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤が用いられる。

【0093】

種類の異なる2種類以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いれば、加熱後における光透過性の向上を図ることができる。

【0094】

また、このような場合において、好ましくは、種類の異なる2種類以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤のうちの1種類として、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(BHT)が用いられる。

【0095】

種類の異なる2種類以上のヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いる場合において、1種類が4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(BHT)であれば、とりわけ、加熱後における光透過性の向上を図ることができる。

10

20

30

40

50

【0096】

また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として、好ましくは、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、および/または、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートを用いることが挙げられる。

【0097】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤として、これらを用いれば、全光線透過率の向上を図ることができる。

【0098】

また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、および/または、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートが用いられる場合において、好ましくは、さらに、4 - メチル - 2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール (BHT) を併用することが挙げられる。

【0099】

トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、および/または、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートと、4 - メチル - 2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール (BHT) とを併用すれば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤およびポリイソシアネートの析出を抑制することができる。

【0100】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有割合は、ポリイソシアネート100質量部に対して、例えば、0.05 ~ 10質量部、好ましくは、0.1 ~ 8質量部、より好ましくは、0.5 ~ 6質量部である。

【0101】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有割合が上記範囲であれば、とりわけ、加熱後における光透過性の向上を図ることができる。

【0102】

一方、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有割合が上記範囲を超過すると、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が析出する場合がある。

【0103】

また、本発明の導光性ポリウレタン樹脂は、さらに、その他の酸化防止剤 (ヒンダードフェノール系酸化防止剤を除く酸化防止剤) を含むことができる。

【0104】

その他の酸化防止剤としては、例えば、トリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト (商品名 : イルガフォス 168、チバ・ジャパン製)、ビス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト (商品名 : アデカスタブ PEP - 24G、アデカ製)、トリ - ノニルフェノールホスファイト (商品名 : アデカスタブ 1178、アデカ製)、トリデシルホスファイト (商品名 : アデカスタブ 3010、アデカ製) などのリン系酸化防止剤、例えば、2 , 5 - チオフェンジイルビス (5 - t - ブチル - 1 , 3 - ベンゾキサゾール) (商品名 : チノパール OB、チバ・ジャパン製) などのチオフェン系酸化防止剤などが挙げられる。

【0105】

これらその他の酸化防止剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0106】

なお、その他の酸化防止剤の配合割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0107】

また、導光性ポリウレタン樹脂には、その目的および用途などにより、好ましくは、スルホンアミド基を有する化合物を含有させる。

10

20

30

40

50

【0108】

スルホンアミド基を含有する化合物を含有させることにより、導光性ポリウレタン樹脂の熱安定性を向上させることができる。そのため、導光性ポリウレタン樹脂にスルホンアミド基を含有する化合物を含有させれば、熱安定性に優れるフィルムやシートなどを得ることができる。

【0109】

スルホンアミド基を含有する化合物としては、例えば、芳香族スルホンアミド類、脂肪族スルホンアミド類などが挙げられる。

【0110】

芳香族スルホンアミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、ジメチルベンゼンスルホンアミド、スルファニルアミド、*o*-および*p*-トルエンスルホンアミド、ヒドロキシナフタレンスルホンアミド、ナフタレン-1-スルホンアミド、ナフタレン-2-スルホンアミド、*m*-ニトロベンゼンスルホンアミド、*p*-クロロベンゼンスルホンアミドなどが挙げられる。

10

【0111】

脂肪族スルホンアミド類としては、例えば、メタンスルホンアミド、*N,N*-ジメチルメタンスルホンアミド、*N,N*-ジメチルエタンスルホンアミド、*N,N*-ジエチルメタンスルホンアミド、*N*-メトキシメタンスルホンアミド、*N*-ドデシルメタンスルホンアミド、*N*-シクロヘキシル-1-ブタンスルホンアミド、2-アミノエタンスルホンアミドなどが挙げられる。

20

【0112】

これらスルホンアミド基を含有する化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0113】

スルホンアミド基を含有する化合物として、好ましくは、芳香族スルホンアミド類が挙げられ、さらに好ましくは、*o*-トルエンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0114】

また、導光性ポリウレタン樹脂がスルホンアミド基含有化合物を含有する場合、導光性ポリウレタン樹脂に対するスルホンアミド基含有化合物の含有量は、質量基準で、例えば、好ましくは、1~10000ppmであり、さらに好ましくは、10~8000ppmであり、とりわけ好ましくは、10~3000ppmである。

30

【0115】

なお、本発明の導光性ポリウレタン樹脂には、必要に応じて、他の公知の添加剤、例えば、可塑剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、耐光安定剤、離型剤、さらには、顔料、染料、滑剤、フィラー、加水分解防止剤などを添加することができる。

【0116】

なお、以下において、導光性ポリウレタン樹脂の製造方法について説明するが、この製造方法において、上記した酸化防止剤、スルホンアミド基含有化合物などの添加剤を添加する場合には、その添加のタイミングは、特に制限されず、各成分の合成時に添加してもよく、あるいは、各成分の混合・溶解時に添加してもよく、さらには、導光性ポリウレタン樹脂の分離・乾燥後に添加することもできる。

40

【0117】

本発明の導光性ポリウレタン樹脂は、例えば、バルク重合や溶液重合などの重合方法により、製造することができる。

【0118】

バルク重合では、例えば、窒素気流下において、ポリイソシアネートを攪拌しつつ、これに、活性水素基含有化合物を加えて、反応温度50~250、さらに好ましくは50~200で、0.5~15時間程度反応させる。

【0119】

50

溶液重合では、有機溶剤に、ポリイソシアネートおよび活性水素基含有化合物を加えて、反応温度 50 ~ 120 、さらに好ましくは 50 ~ 100 で、0.5 ~ 1.5 時間程度反応させる。

【0120】

有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのアルキルエステル類、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性非プロトン類などが挙げられる。

10

【0121】

さらに、有機溶剤としては、例えば、非極性溶剤（非極性有機溶剤）が挙げられ、これら非極性溶剤としては、脂肪族、ナフテン系炭化水素系有機溶剤を含む、アニリン点が、例えば、10 ~ 70 、好ましくは、12 ~ 65 の、低毒性で溶解力の弱い非極性有機溶剤や、ターペン油に代表される植物性油などが挙げられる。

20

【0122】

さらに、上記重合反応においては、必要に応じて、例えば、アミン類や有機金属化合物などの公知のウレタン化触媒を添加することができる。

【0123】

アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N-メチルモルホリンなどの3級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウムなどの4級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。

30

【0124】

有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロリドなどの有機錫化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物などが挙げられる。

40

【0125】

さらに、ウレタン化触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウムなどのカリウム塩が挙げられる。

【0126】

これらウレタン化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0127】

ウレタン化触媒として、好ましくは、有機金属化合物、より好ましくは、有機錫化合物、有機ビスマス化合物が挙げられる。

50

【0128】

また、上記重合反応においては、（未反応の）ポリイソシアネートを、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により除去することができる。

【0129】

バルク重合および溶液重合では、例えば、ポリイソシアネートと、活性水素基含有化合物とを、活性水素基含有化合物中の活性水素基（水酸基、アミノ基）に対するポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比（NCO/活性水素基）が、例えば、0.75～1.3、好ましくは、0.9～1.1となるように配合する。

【0130】

また、上記重合反応をより工業的に実施する場合には、導光性ポリウレタン樹脂は、その用途に応じて、例えば、ワンショット法およびプレポリマー法などの公知の方法により、得ることができる。

10

【0131】

ワンショット法では、例えば、ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物とを、活性水素基含有化合物中の活性水素基（水酸基、アミノ基）に対するポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比（NCO/活性水素基）が、例えば、0.75～1.3、好ましくは、0.9～1.1となるように処方（混合）した後、例えば、室温～250、好ましくは、室温～200で、例えば、5分～72時間、好ましくは、4～24時間硬化反応させる。なお、硬化温度は、一定温度であってもよく、あるいは、段階的に昇温または冷却することもできる。

20

【0132】

また、プレポリマー法では、例えば、まず、ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物の一部（好ましくは、高分子量ポリオール）とを反応させて、分子末端にイソシアネート基を有するイソシアネート基末端プレポリマーを合成する。次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、活性水素基含有化合物の残部（好ましくは、低分子量ポリオールおよび/またはポリアミン成分）とを反応させて、硬化反応させる。なお、プレポリマー法において、活性水素基含有化合物の残部は、鎖伸長剤として用いられる。

【0133】

イソシアネート基末端プレポリマーを合成するには、ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物の一部とを、活性水素基含有化合物の一部中の活性水素基に対するポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比（NCO/活性水素基）が、例えば、1.1～2.0、好ましくは、1.3～1.0、さらに好ましくは、1.3～6となるように処方（混合）し、反応容器中にて、例えば、室温～150、好ましくは、50～120で、例えば、0.5～18時間、好ましくは、2～10時間反応させる。なお、この反応においては、必要に応じて、上記したウレタン化触媒を添加してもよく、また、反応終了後には、必要に応じて、未反応のポリイソシアネートを、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により、除去することもできる。

30

【0134】

次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、活性水素基含有化合物の残部とを反応させるには、イソシアネート基末端プレポリマーと、活性水素基含有化合物の残部とを、活性水素基含有化合物の残部中の活性水素基に対するイソシアネート基末端プレポリマー中のイソシアネート基の当量比（NCO/活性水素基）が、例えば、0.75～1.3、好ましくは、0.9～1.1となるように処方（混合）し、例えば、室温～250、好ましくは、室温～200で、例えば、5分～72時間、好ましくは、1～24時間硬化反応させる。

40

【0135】

そして、このようにして得られる導光性ポリウレタン樹脂は、波長500nmにおける全光線透過率が、90%以上、好ましくは、91%以上、より好ましくは、92%以上、通常、99%以下である。

【0136】

50

全光線透過率が上記範囲に満たない場合には、光学特性に劣る場合がある。

【0137】

なお、全光線透過率は、JIS K 7361-1(1997)に準拠して、ヘイズメーター(日本電色工業社、「NDH2000」や、村上色彩技術研究所社の「HM-150型」)により測定される。

【0138】

また、導光性ポリウレタン樹脂のヘイズ値は、例えば、0~5%、好ましくは、0~3%、より好ましくは、0~2%である。

【0139】

ヘイズ値が上記範囲内であれば、より透明性に優れた導光性ポリウレタン樹脂を得ることができる。一方、ヘイズ値が上記範囲を超える場合には、散乱光が増加し、白濁して見える場合がある。

10

【0140】

なお、ヘイズ値は、JIS K 7136(2000)に準拠して、ヘイズメーター(日本電色工業社の「NDH2000」や、村上色彩技術研究所社の「HM-150型」)により測定される。

【0141】

また、このようにして得られる導光性ポリウレタン樹脂は、120で72時間加熱後の、波長320nmの光透過率が、50%以上、好ましくは、60%以上、より好ましくは、70%以上、通常、99%以下である。

20

【0142】

加熱後の光透過率が上記範囲に満たない場合には、耐熱性が十分ではなく、高温下における光学特性に劣る場合がある。

【0143】

なお、光透過率は、JIS K 7105(1981)に準拠して、分光光度計などにより測定される。

【0144】

そして、このような導光性ポリウレタン樹脂によれば、波長500nmにおける全光線透過率が90%以上という優れた光透過性を確保するとともに、120で72時間加熱した後にも、波長320nmの光透過率が50%以上であり、高温下に曝しても短波長領域の光に対して優れた透過性を確保することができる。

30

【0145】

そのため、導光性ポリウレタン樹脂は、例えば、とりわけ、導光性フィルム、導光性シートなどの光学シートなど、導光部材として、好適に用いることができる。

【0146】

導光性ポリウレタン樹脂を導光部材として用いる場合には、例えば、上記したワンショット法やプレポリマー法において、各成分を所望の成形型にて反応させた後、脱型することにより、所望形状に成形することができる。

【0147】

そして、導光性ポリウレタン樹脂から形成される導光部材は、光透過性に優れるとともに、高温下に曝しても短波長領域の光に対して優れた透過性を確保することができる。

40

【実施例】

【0148】

次に、本発明を、製造例、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。

【0149】

製造例1(ポリイソシアネートAの製造)

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌機を備えた4つ口フラスコ中に、ジオール2000(ポリプロピレンジオール、開始剤:グリセリン、数平均分子量2000)260質量部、トリオール3000(ポリプロピレントリオール、数平均分子量3000)44質

50

量部、および、ジプロピレングリコール 80 質量部を仕込み、窒素雰囲気下、80 で均一混合し、これに、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート 415 質量部を加えて、80 で反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー a および遊離の 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを得た。

【0150】

さらに、タケネート D-170N (1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、固形分濃度 100%、三井化学製) 200 質量部と、BYK-A535 (消泡剤、ビッケミージャパン製) 0.025 質量部と、オクチル酸錫 0.025 質量部と、o-トルエンスルホンアミド 0.04 質量部とを配合し、ポリイソシアネート A (イソシアネート基含有率：18.5 質量%) を得た。

10

【0151】

製造例 2 (ポリイソシアネート B の製造)

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌機を備えた 4 つ口フラスコ中に、ジオール 2000 (ポリプロピレングリコール、開始剤：グリセリン、数平均分子量 2000) 183 質量部、トリオール 3000 (ポリプロピレントリオール、数平均分子量 3000) 55 質量部、および、ジプロピレングリコール 57 質量部を仕込み、窒素雰囲気下、80 で均一混合し、これに、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート) 705 質量部を加えて、80 で反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマー b および遊離の 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート) を得た。

【0152】

20

さらに、タケネート D-170N (1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、固形分濃度 100%、三井化学製) 200 質量部と、BYK-A535 (消泡剤、ビッケミージャパン製) 0.025 質量部と、オクチル酸錫 0.025 質量部と、o-トルエンスルホンアミド 0.04 質量部とを配合し、ポリイソシアネート B (イソシアネート基含有率：18.5 質量%) を得た。

【0153】

製造例 3 (ポリイソシアネート C の製造)

ノルボルナンジイソシアネート 275.9 質量部と、タケネート D-165N (1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット変性体、固形分濃度 100%、三井化学製) 724.2 質量部とを均一混合し、ポリイソシアネート C (イソシアネート基含有率：28.3 質量%) を得た。

30

【0154】

製造例 4 (ポリイソシアネート D の製造)

ノルボルナンジイソシアネート 275.9 質量部と、タケネート D-170N (1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、固形分濃度 100%、三井化学製) 724.2 質量部とを均一混合し、ポリイソシアネート D (イソシアネート基含有率：26.2 質量%) を得た。

【0155】

製造例 5 (ポリオール A の製造)

トリオール 300 (分子末端が 2 級水酸基のポリプロピレントリオール、開始剤：グリセリン、数平均分子量 300) 998.8 質量部と、オクチル酸錫 0.1 質量部と、BYK-A535 (消泡剤、ビッケミージャパン製) 0.02 質量部とを、50 において均一に混合し、ポリオール A (水酸基価：550 mg KOH/g) を得た。

40

【0156】

製造例 6 (ポリオール B の製造)

アクトコール GR16A (平均官能基数 3.8 のポリエーテルポリオール、開始剤：ソルビトール/グリセリン、数平均分子量 400、三井化学製) 998.9 質量部と、オクチル酸ビスマス 1 質量部と、dispersbyk-111 (消泡剤、ビッケミージャパン製) 0.1 質量部とを、50 において均一に混合し、ポリオール B (水酸基価：550 mg KOH/g) を得た。

50

【 0 1 5 7 】

実施例 1 ~ 3、6、10、12 ~ 15、参考例 4 ~ 5、7 ~ 9、11、16 ~ 20 および比較例 1 ~ 3

表 1 ~ 表 3 に示す配合処方で、ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物と、酸化防止剤（比較例 1 を除く）とを、23 にて、活性水素基含有化合物中の活性水素基に対するポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比（NCO / 活性水素基）が 1.05 となる割合で投入し、混合しながら減圧下にて脱泡した。

【 0 1 5 8 】

その後、これを、注型モールドに流し込み、80 にて、12 時間、硬化させた。これにより、厚み 0.5 mm のシート状の導光性ポリウレタン樹脂を得た。

【 0 1 5 9 】

物性評価

< 全光線透過率 >

各実施例、各参考例および各比較例で得られた導光性ポリウレタン樹脂の、波長 500 nm における全光線透過率を、ヘイズメーター（型番 NDH - 2000、日本電色製）により測定した。その結果を、表 1 ~ 表 3 に示す。

< 光透過率 >

各実施例、各参考例および各比較例で得られた導光性ポリウレタン樹脂を、120 の熱風乾燥機中で 72 時間加熱し、耐熱試験を実施した。耐熱試験後の導光性ポリウレタン樹脂の、波長 320 nm の光透過率を、分光光度計（型番 U - 2000、日立製）により測定した。その結果を、表 1 ~ 表 3 に示す。

【 0 1 6 0 】

【 表 1 】

表 1

No.		実施例 1	実施例 2	実施例 3	参考例 4	参考例 5	実施例 6	参考例 7	参考例 8	
配合 処方 (質量部)	ポリイソシアネート	ポリイソシアネート A	100	100	100	100	100	100	100	100
		ポリイソシアネート B	-	-	-	-	-	-	-	-
		ポリイソシアネート C	-	-	-	-	-	-	-	-
		ポリイソシアネート D	-	-	-	-	-	-	-	-
	活性水素基 含有化合物	ポリオール A	42	42	42	42	42	42	42	42
		ポリオール B	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸化防止剤	BHT	0.01	0.5	0.1	-	-	0.5	-	-
		IRG1076	0.2	0.2	5	5	10	-	0.2	0.2
IRG245		-	-	-	-	-	0.2	0.5	-	
IRG1222		-	-	-	-	-	-	-	0.5	
評価	全光線透過率 (%)	91.4	90.7	93.3	93.3	90.9	92.7	92.3	90.8	
	耐熱試験後光透過率 (%)	76.9	81.2	71.4	70.8	56.5	82	78.9	83.1	
	透過性維持率 (%)	84.1	89.5	76.5	75.9	62.2	88.5	85.5	91.5	

【 0 1 6 1 】

【表 2】

表2

No.		参考例9	実施例10	参考例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	参考例16	
配合処方 (質量部)	ポリイソシアネート	ポリイソシアネートA	100	100	-	-	-	100	100	100
		ポリイソシアネートB	-	-	100	-	-	-	-	-
		ポリイソシアネートC	-	-	-	100	-	-	-	-
		ポリイソシアネートD	-	-	-	-	100	-	-	-
	活性水素基 含有化合物	ポリオールA	42	42	42	-	-	42	42	42
		ポリオールB	-	-	-	68.2	63.3	-	-	-
	酸化防止剤	BHT	-	5	-	0.5	0.5	0.01	0.01	-
		IRG1076	-	5	-	0.2	0.2	0.05	0.1	1
IRG245		0.2	-	-	-	-	-	-	-	
IRG1222		0.5	-	-	-	-	-	-	-	
評価	全光線透過率(%)	91.9	91.3	92.3	90.8	91.1	92	90.4	90.6	
	耐熱試験後光透過率(%)	85	72.7	77.7	79.5	76.6	53.4	70.9	74.0	
	透過性維持率(%)	92.5	79.6	84.2	87.6	84.1	58.0	78.4	81.7	

10

【 0 1 6 2 】

【表 3】

表3

No.		参考例17	参考例18	参考例19	参考例20	比較例1	比較例2	比較例3	
配合処方 (質量部)	ポリイソシアネート	ポリイソシアネートA	100	100	100	100	100	100	
		ポリイソシアネートB	-	-	-	-	-	-	
		ポリイソシアネートC	-	-	-	-	-	-	
		ポリイソシアネートD	-	-	-	-	-	-	
	活性水素基 含有化合物	ポリオールA	42	42	42	42	42	42	
		ポリオールB	-	-	-	-	-	-	
	酸化防止剤	BHT	-	-	-	-	-	0.5	0.01
		IRG1076	2	-	-	0.2	-	-	0.01
IRG245		-	1	5	0.25	-	-	-	
IRG1222		-	-	-	0.25	-	-	-	
評価	全光線透過率(%)	91.9	91.7	92.1	90.1	90.2	93.5	91.1	
	耐熱試験後光透過率(%)	70.7	83.6	71.6	82.9	3.8	4.3	4.2	
	透過性維持率(%)	76.9	91.2	77.7	92.0	4.2	4.6	4.6	

20

30

【 0 1 6 3 】

なお、表 1 ~ 表 3 に記載する略号の詳細を、下記する。

BHT : 4 - メチル - 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール

IRG1076 : イルガノックス1076、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート

IRG245 : イルガノックス245、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]

IRG1222 : イルガノックス1222、3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスフォネート - ジエチルエステル

40

フロントページの続き

(72)発明者 清水 兵衛
千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開平7-286027(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/08

C08K 5/05

G02B 6/00