(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月4日(04.04.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/070537 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 319/28 (2006.01) *C07D 251/52* (2006.01)
C07C 321/14 (2006.01) *C08G 18/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/032430

(22) 国際出願日： 2023年9月5日(05.09.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-153094 2022年9月26日(26.09.2022) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (**MITSUI CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 仲井 進之介 (**NAKAI, Shinnosuke**); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町３０ 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/070537 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING POLYTHIOL COMPOSITION, AND USE APPLICATION THEREOF

(54) 発明の名称： ポリチオール組成物の製造方法及びその応用

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a polythiol composition, the method comprising: a preparation step for preparing a crude polythiol composition that is a polythiol composition that is not purified yet; and a purification step for purifying the crude polythiol composition with a solvent X comprising an alkylene glycol to produce a polythiol composition.

(57) 要約：精製前のポリチオール組成物である粗ポリチオール組成物を準備する準備工程と、粗ポリチオール組成物を、アルキレングリコールを含む溶剤Ｘによって精製することにより、ポリチオール組成物を得る精製工程と、を含む、ポリチオール組成物の製造方法。

明　細　書

発明の名称 ： ポリチオール組成物の製造方法及びその応用

技術分野

[0001] 本開示は、ポリチオール組成物の製造方法及びその応用に関する。

背景技術

[0002] 樹脂を含むレンズであるプラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能なため、近年、メガネレンズ、カメラレンズ等の用途に急速に普及してきている。

[0003] レンズ用樹脂の一つとして、チオウレタン樹脂が知られている。

特許文献１及び２には、チオウレタン樹脂の原料の一つであるポリチオール化合物を製造するためのポリチオール化合物の製造方法、及び、ポリチオール化合物を含む光学材料用重合性組成物（例えば、レンズ用重合性組成物）について開示されている。

また、特許文献３及び４には、品質に優れたレンズを製造できるポリチオール組成物として、ポリチオール化合物を含有し、かつ、窒素含有化合物の含有量が低減されたポリチオール組成物が開示されている。特許文献３及び４には、ポリチオール組成物を含む光学材料用重合性組成物（例えば、レンズ用重合性組成物）についても開示されている。

[0004] 特許文献１：国際公開第２０１４／０２７４２７号

特許文献２：国際公開第２０１４／０２７４２８号

特許文献３：国際公開第２０１６／０１００６５号

特許文献４：国際公開第２０２０／４１１８３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、チオウレタン樹脂の製造に用いられ、ポリチオール組成物を含む重合性組成物のポットライフをより向上させることが求められる場合がある。

[0006] 本開示の一態様の目的は、ポリチオール組成物を含む重合性組成物のポットライフを向上させることができるポリチオール組成物を製造できるポリチオール組成物の製造方法及びその応用を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決する手段には、以下の態様が含まれる。

＜１＞ 精製前のポリチオール組成物である粗ポリチオール組成物を準備する準備工程と、

前記粗ポリチオール組成物を、アルキレングリコールを含む溶剤Ｘによって精製することにより、ポリチオール組成物を得る精製工程と、

を含む、

ポリチオール組成物の製造方法。

＜２＞ 前記粗ポリチオール組成物が、下記式（５）で表されるポリチオール化合物であるポリチオール成分Ａ１と、前記ポリチオール成分Ａ１におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを下記式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ１）と、を含むこと、

並びに、

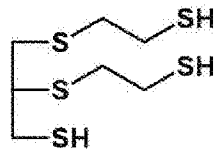
前記粗ポリチオール組成物が、下記式（６）で表されるポリチオール化合物、下記式（７）で表されるポリチオール化合物、及び下記式（８）で表されるポリチオール化合物からなる群から選択される少なくとも１種であるポリチオール成分Ａ２と、前記ポリチオール成分Ａ２におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを下記式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ２）と、を含むこと

の少なくとも一方を満足する、

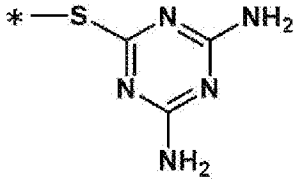
＜１＞に記載のポリチオール組成物の製造方法。

[0008]

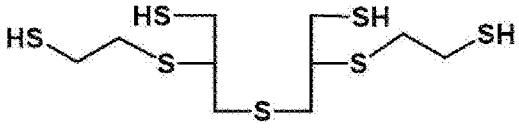
[化1]



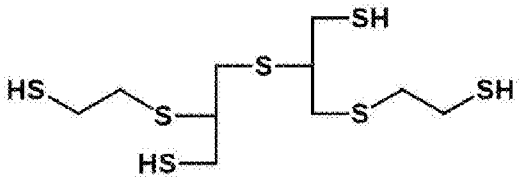
(5)



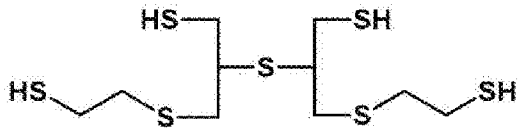
(N1)



(6)



(7)



(8)

[0009] 式（Ｎ１）中、＊は、結合位置を表す。

[0010] ＜３＞ 前記粗ポリチオール組成物が、前記ポリチオール成分Ａ１及び前記化合物（ＮＡ１）を含み、

前記準備工程が、

２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物とを反応させて下記式（２）で表されるポリアルコール化合物を得ることと、

前記式（２）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、酸性条件下で反応させてイソチウロニウム塩を含む反応液を得ることと、

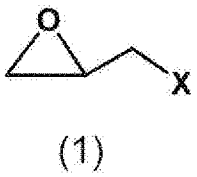
前記イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物を加え、前記イソチウロニウム塩を加水分解し、前記粗ポリチオール組成物を得ることと、

を含む、

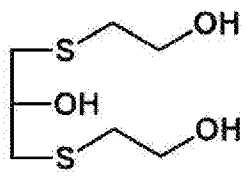
＜２＞に記載のポリチオール組成物の製造方法。

[0011]

[化2]



(1)



(2)

[0012] 式（１）中、Ｘは、ハロゲン原子を表す。

[0013] ＜４＞ 前記粗ポリチオール組成物が、前記ポリチオール成分Ａ２及び前記化合物（ＮＡ２）を含み、

前記準備工程が、

２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物とを反応させて下記式（３）で表される化合物を得ることと、

前記式（３）で表される化合物と硫化ナトリウムとを反応させて下記式（４）で表されるポリアルコール化合物を得ることと、

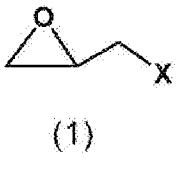
前記式（４）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、酸性条件下で反応させてイソチウロニウム塩を含む反応液を得ることと、

前記イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物を加え、前記イソチウロニウム塩を加水分解し、前記粗ポリチオール組成物を得ることと、

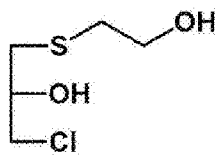
を含む、

＜２＞に記載のポリチオール組成物の製造方法。

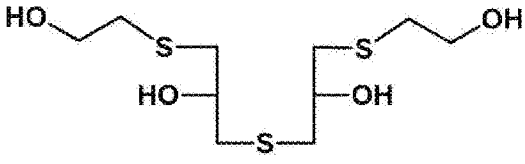
[0014] [化3]



(1)



(3)



(4)

[0015] 式（１）中、Ｘは、ハロゲン原子を表す。

[0016] ＜５＞ 前記溶剤Ｘが、エチレングリコール及びプロピレングリコールからなる群から選択される少なくとも１種を含む、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のポリチオール組成物の製造方法。

＜６＞　前記準備工程は、前記粗ポリチオール組成物のトルエン溶液を準備し、

前記精製工程は、前記トルエン溶液と前記溶剤Ｘとを混合することにより、前記トルエン溶液中の前記粗ポリチオール組成物を前記溶剤Ｘによって精製する、

＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のポリチオール組成物の製造方法。

＜７＞　前記精製工程は、

前記粗ポリチオール組成物を、前記溶剤Ｘによって精製することにより、ポリチオール組成物を得ることと、

得られた前記ポリチオール組成物を酸洗浄することと、

を含む、

＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のポリチオール組成物の製造方法。

＜８＞　＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載のポリチオール組成物の製造方法によってポリチオール組成物を製造する工程と、

前記ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合することにより、前記ポリチオール組成物及び前記ポリイソシアネート化合物を含有する重合性組成物を得る工程と、

を含む重合性組成物の製造方法。

[0017] ＜９＞　前記重合性組成物を得る工程が、前記ポリチオール組成物と、前記ポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物と、を混合することにより、前記ポリチオール組成物及び前記ポリイソシアネート組成物を含有する重合性組成物を得る工程であり、

前記ポリイソシアネート組成物が、

キシリレンジイソシアネートと、

下記化合物（Ｎ１）、下記化合物（Ｎ２）、及び下記化合物（Ｎ３）からなる群から選択される少なくとも１種と、

を含み、

前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ１）を含む場合には、高

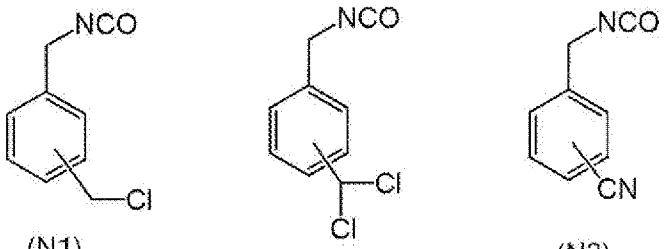
速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ１）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．２０ｐｐｍ以上であり、

前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ２）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ２）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．０５ｐｐｍ以上であり、

前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ３）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ３）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．１０ｐｐｍ以上である、

＜８＞に記載の重合性組成物の製造方法。

[0018] [化4]



(N1) (N2) (N3)

[0019] ＜１０＞　＜８＞に記載の重合性組成物の製造方法によって重合性組成物を製造する工程と、

前記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を得る工程と、

を含む樹脂の製造方法。

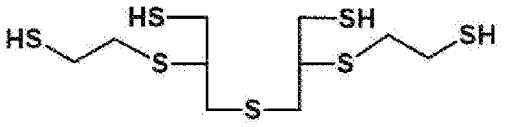
[0020] ＜１１＞　下記式（６）で表されるポリチオール化合物と下記式（７）で表されるポリチオール化合物と下記式（８）で表されるポリチオール化合物とからなる群から選択される少なくとも１種であるポリチオール成分Ａ２を主成分として含有し、かつ、

前記ポリチオール成分Ａ２におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを下記式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ２）を含有し、

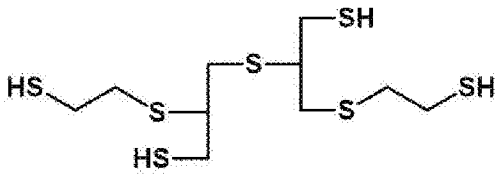
高速液体クロマトグラフィー測定において、前記化合物（ＮＡ２）のピーク面積が、ポリチオール組成物に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対して、０．５０～１．５０である、

ポリチオール組成物。

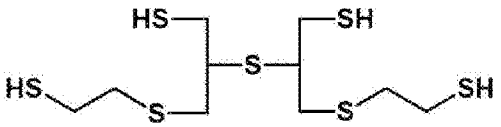
[0021] [化5]



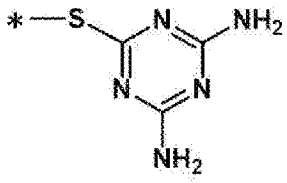
(6)



(7)



(8)



(N1)

[0022] 式（Ｎ１）中、＊は、結合位置を表す。

[0023] ＜１２＞ ＜１１＞に記載のポリチオール組成物と、

ポリイソシアネート化合物と、

を含む重合性組成物。

＜１３＞ 前記ポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物を含み、

前記ポリイソシアネート組成物が、

キシリレンジイソシアネートと、

下記化合物（Ｎ１）、下記化合物（Ｎ２）、及び下記化合物（Ｎ３）からなる群から選択される少なくとも１種と、

を含み、

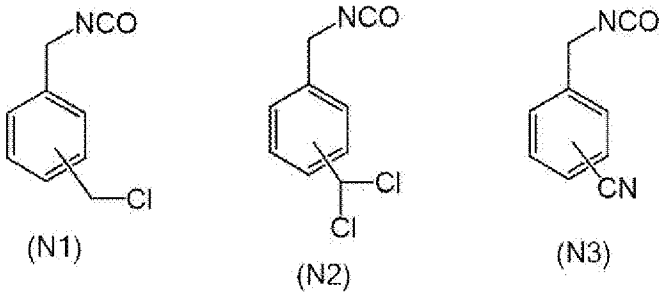
前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ１）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ１）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．２０ｐｐｍ以上であり、

前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ２）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ２）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．０５ｐｐｍ以上であり、

前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ３）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ３）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．１０ｐｐｍ以上である、

＜１２＞に記載の重合性組成物。

[0024] [化6]



発明の効果

[0025] 本開示の一態様によれば、重合性組成物のポットライフを向上させることができるポリチオール組成物を製造できるポリチオール組成物の製造方法及びその応用が提供される。

発明を実施するための形態

[0026] 本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において、組成物に含まれる各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する

当該複数の物質の合計量を意味する。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示における複数の実施形態間に重複部分が存在していてもよい。即ち、一の実施形態における特徴を、他の実施形態が備えていてもよい。

[0027] 〔ポリチオール組成物の製造方法〕

本開示のポリチオール組成物の製造方法は、

精製前のポリチオール組成物である粗ポリチオール組成物を準備する準備工程と、

粗ポリチオール組成物を、アルキレングリコールを含む溶剤Ｘによって精製することにより、ポリチオール組成物を得る精製工程と、

を含む。

本開示のポリチオール組成物の製造方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでいてもよい。

[0028] 本開示のポリチオール組成物の製造方法によれば、ポリチオール組成物を含む重合性組成物のポットライフを向上させることができるポリチオール組成物を製造できる。

かかる効果が奏される理由は、以下のように推測される。

[0029] ポリチオール組成物を含む重合性組成物では、その保管中に、重合性モノマー（例えば、ポリチオール組成物中のポリチオール化合物、及び、後述のポリイソシアネート化合物等）の意図しない重合が進行すると、重合性組成物の粘度が保管中に上昇する場合、即ち、重合性組成物のポットライフが低下する場合がある。

重合性モノマーの意図しない重合は、重合性組成物中に意図せずに含まれることがある不純物（例えば、後述の化合物（ＮＡ１）又は化合物（ＮＡ２

））が、重合触媒として作用することによって生じると考えられる。

この問題に関し、本開示のポリチオール組成物の製造方法は、精製前のポリチオール組成物である粗ポリチオール組成物を、アルキレングリコールを含む溶剤Ｘによって精製（以下、「溶剤Ｘによる精製」又は単に「精製」ともいう）することにより、ポリチオール組成物を得る精製工程を含む。

これにより、溶剤Ｘによる精製によって、粗ポリチオール組成物から不純物の少なくとも一部が除去され、不純物の含有量が低減されたポリチオール組成物が得られると考えられる。その結果、得られたポリチオール組成物を含む重合性組成物において、保管中の粘度の上昇が抑制される（即ち、重合性組成物のポットライフが向上する）と考えられる。

[0030] 本開示のポリチオール組成物の製造方法における精製によれば、ポリチオール組成物並びにポリチオール組成物を用いて得られる重合性組成物及び樹脂の性能の劣化を抑制しつつ、上述した効果（重合性組成物のポットライフ向上）が得られる。

即ち、溶剤Ｘによる精製では、ポリチオール組成物に含まれるポリチオール化合物への影響を低減しつつ、不純物を選択的に除去することができると考えられる。

[0031] 以下、本開示のポリチオール組成物の製造方法に含まれ得る各工程について説明する。

[0032] ＜準備工程＞

本開示のポリチオール組成物の製造方法は、精製前のポリチオール組成物である粗ポリチオール組成物を準備する準備工程を含む。

準備工程は、予め製造された粗ポリチオール組成物を単に準備するだけの工程であってもよいし、粗ポリチオール組成物を製造する工程であってもよい。

[0033] （粗ポリチオール組成物、ポリチオール組成物）

本開示において、粗ポリチオール組成物は、精製前のポリチオール組成物である。

[0034] 本開示において、ポリチオール組成物（粗ポリチオール組成物を包含する。以下同じ。）とは、少なくとも１種のポリチオール化合物を含有する組成物を意味する。

ポリチオール化合物としては、チオール基（別名：メルカプト基）を２つ以上含む化合物であればよく、その他には特に限定されない。

[0035] ポリチオール組成物には、不純物として、ポリチオール化合物以外の成分が含有されていてもよい。

ポリチオール組成物は、少なくとも１種のポリチオール化合物を主成分として含むことが好ましい。

[0036] ここで、「ポリチオール組成物は、少なくとも１種のポリチオール化合物を主成分として含む」とは、ポリチオール組成物の全量に対する少なくとも１種のポリチオール化合物の総含有量が、５０％以上であることを意味する。

ポリチオール組成物の全量に対する少なくとも１種のポリチオール化合物の総含有量は、好ましくは６０％以上であり、より好ましくは７０％以上であり、更に好ましくは８０％以上である。

[0037] 同様に、本開示において、組成物が、ある成分（以下、「成分Ｘ」とする）を「主成分として含む」とは、成分Ｘの含有量（成分Ｘが２種以上の化合物からなる場合には、２種以上の化合物の総含有量）が、組成物の全量に対し、５０％以上であることを意味する。

主成分である成分Ｘの含有量は、組成物の全量に対し、好ましくは６０％以上であり、より好ましくは７０％以上であり、更に好ましくは８０％以上である。

[0038] 上記の「主成分として含む」との語の説明中における「％」は、高速液体クロマトグラフィーによって求められる、組成物（例えばポリチオール組成物）の全ピークの合計面積に対する成分Ｘ（例えば少なくとも１種のポリチオール化合物）の全ピークの合計面積の比率（面積％）を意味する。

[0039] 以下では、ポリチオール組成物に含有されるポリチオール化合物を、「ポ

リチオール成分」とも称する。

ポリチオール組成物は、

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、

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、

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、

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、

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）、

２，５－ジメルカプトメチル－１，４－ジチアン、

ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、及び

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）

からなる群から選択される少なくとも１種（以下、「ポリチオール成分Ａ」ともいう）を含むことが好ましい。

ポリチオール組成物は、ポリチオール成分Ａを主成分として含むことがより好ましい。

この場合、ポリチオール組成物は、ポリチオール成分Ａ以外のその他の成分（例えば、その他のポリチオール化合物、ポリチオール化合物以外の成分、等）を少なくとも１種含有していてもよい。

[0040] その他のポリチオール化合物としては、例えば、メタンジチオール、１，２－エタンジチオール、１，２，３－プロパントリチオール、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、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、等が挙げられる。

[0041] チオウレタン樹脂の原料としてのポリチオール組成物のより具体的な態様としては、例えば；

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（以下、「ポリチオール成分Ａ１」ともいう）を主成分として含む態様；

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、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、及び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からなる群から選択される少なくとも１種（以下、「ポリチオール成分Ａ２」ともいう）を主成分として含む態様；

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）（以下、「ポリチオール成分Ａ３」ともいう）を主成分として含む態様；

ポリチオール成分Ａ１及びポリチオール成分Ａ３を主成分として含む態様；

ポリチオール成分Ａ２及びポリチオール成分Ａ３を主成分として含む態様；

等が挙げられる。

各態様のポリチオール組成物は、主成分以外のその他の成分（例えば、その他のポリチオール化合物、ポリチオール化合物以外の成分、等）を少なくとも１種含有していてもよい。

その他の成分としては、例えば、後述の化合物（ＮＡ１）及び化合物（ＮＡ２）が挙げられる。

[0042] 準備工程は、粗ポリチオール組成物のトルエン溶液を準備してもよい。

この場合、後述の精製工程では、上記トルエン溶液と溶剤Ｘ（即ち、アルキレングリコールを含む溶剤Ｘ）とを混合することにより、上記トルエン溶液中の粗ポリチオール組成物を溶剤Ｘで精製する。

これにより、溶剤Ｘを用いた精製の効果がより効果的に発揮される場合が

ある。

粗ポリチオール組成物のトルエン溶液は、粗ポリチオール組成物及びトルエンを含むが、必要に応じ、その他の成分を含んでいてもよい。

また、粗ポリチオール組成物をトルエン溶液の状態にせずに、粗ポリチオール組成物及び溶剤Ｘを直接混合して精製することも可能である。

[0043] ＜精製工程＞

本開示のポリチオール組成物の製造方法は、粗ポリチオール組成物を、アルキレングリコールを含む溶剤Ｘによって精製することにより、ポリチオール組成物を得る精製工程を含む。

溶剤Ｘによる精製により、粗ポリチオール組成物中における不純物（例えば、後述の化合物（ＮＡ１）及び化合物（ＮＡ２））が除去され、上記不純物の量が低減されたポリチオール組成物が得られる。これにより、重合性組成物のポットライフを向上させることができるポリチオール組成物が得られる。

[0044] （溶剤Ｘによる精製）

溶剤Ｘによる精製の具体的な操作としては、例えば、液状の組成物を溶剤Ｘによって洗浄する操作を適用することができる。

溶剤Ｘによる精製時の粗ポリチオール組成物及び溶剤Ｘの混合物の温度は、好ましくは１０℃～６０℃、より好ましくは２０℃～６０℃、更に好ましくは２０℃～５０℃である。

溶剤Ｘによる精製の時間は、好ましくは１分間～１２０分間、より好ましくは１０分間～９０分間、更に好ましくは２０分間～６０分間である。

[0045] 前述のとおり、溶剤Ｘは、アルキレングリコールを含む。

精製による不純物除去性の観点から、溶剤Ｘは、エチレングリコール及びプロピレングリコールの少なくとも一方を含むことが好ましい

[0046] 溶剤Ｘは、アルキレングリコール以外の溶剤成分を含んでいてもよい。

アルキレングリコール以外の溶剤成分としては、例えば、モノアルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等の

、炭素数１～６のモノアルコール）が挙げられる。

溶剤Ｘ中におけるアルキレングリコールの割合（例えば、エチレングリコール及びプロピレングリコールの合計の割合）は、好ましくは２０質量％～１００質量％、より好ましくは５０質量％～１００質量％、更に好ましくは５０質量％～１００質量％、更に好ましくは８０質量％～１００質量％である。

[0047]（酸洗浄）

精製工程は、

粗ポリチオール組成物を、溶剤Ｘによって精製することにより、ポリチオール組成物を得ることと、

得られたポリチオール組成物を酸洗浄することと、

を含むことが好ましい。

[0048] 酸洗浄に用いる酸としては、塩酸が好ましい。

酸洗浄時のポリチオール組成物及び酸の混合物の温度は、好ましくは１０℃～６０℃、より好ましくは２０℃～６０℃、更に好ましくは２０℃～５０℃である。

酸洗浄の時間は、好ましくは１分間～１２０分間、より好ましくは５分間～９０分間、更に好ましくは１０分間～７０分間である。

塩酸の濃度は、好ましくは２５質量％～３６質量％、より好ましくは３０質量％～３６質量％である。

[0049] 精製工程は、ポリチオール組成物の酸洗浄に加え、更に、ポリチオール組成物の水洗浄及び／又はアルカリ洗浄を含んでもよい。

水洗浄及び／又はアルカリ洗浄は、好ましくは酸洗浄後に行う。

水洗浄は、好ましくは酸素濃度が５ｍｇ／Ｌ以下である脱気水を用いることができる。

アルカリ洗浄は、アルカリ性水溶液を加え、好ましくは２０℃～５０℃の範囲で、好ましくは１０分～３時間撹拌することにより行うことができる。

アルカリ性水溶液としてはアンモニア水が好ましい。

アンモニア水の濃度は、好ましくは０．１質量％～１０質量％、より好ましくは０．１質量％～１質量％、更に好ましくは０．１質量％～０．５質量％である。

[0050] ＜その他の工程＞

本開示のポリチオール組成物の製造方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでいてもよい。

その他の工程としては、精製工程の後に設けられる、溶媒除去工程、濾過工程、蒸留工程等が挙げられる。

[0051] ＜第１実施形態及び第２実施形態＞

以下、本開示のポリチオール組成物の製造方法における、第１実施形態及び第２実施形態について説明する。

第１実施形態及び第２実施形態は、互いに重複する部分を有していてもよい。即ち、第１実施形態及び第２実施形態の一方が、他方の特長を備えていてもよい。

[0052] 本開示のポリチオール組成物の製造方法は、下記第１実施形態及び下記第２実施形態の少なくとも一方を満足することが好ましい。

第１実施形態は、粗ポリチオール組成物が、

下記式（５）で表されるポリチオール化合物（即ち、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）であるポリチオール成分Ａ１と、

ポリチオール成分Ａ１におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを下記式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ１）と、

を含む実施形態である。

第２実施形態は、粗ポリチオール組成物が、

下記式（６）で表されるポリチオール化合物（即ち、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）、

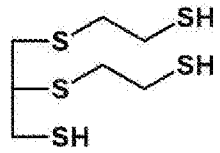
下記式（７）で表されるポリチオール化合物（即ち、４，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン）、及

び下記式（８）で表されるポリチオール化合物（即ち、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）からなる群から選択される少なくとも１種であるポリチオール成分Ａ２と、

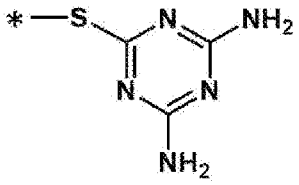
ポリチオール成分Ａ２におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを下記式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ２）と、

を含む実施形態である。

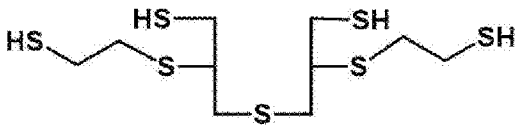
[0053] [化7]



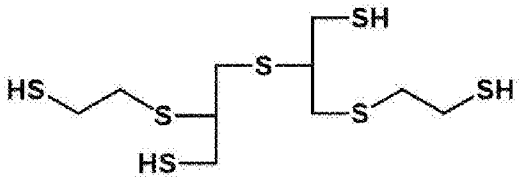
(5)



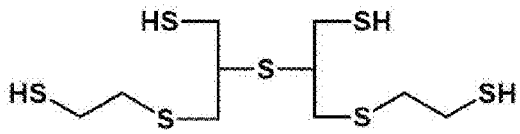
(N1)



(6)



(7)



(8)

[0054] 式（Ｎ１）中、＊は、結合位置を表す。

[0055] （第１実施形態）

第１実施形態は、粗ポリチオール組成物が、ポリチオール成分Ａ１と、化合物（ＮＡ１）と、を含む実施形態である。

第１実施形態における粗ポリチオール組成物は、ポリチオール成分Ａ１を、主成分として含むことが好ましい。

[0056] 第１実施形態における化合物（ＮＡ１）は、ポリチオール成分Ａ１におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物である。

化合物（ＮＡ１）は、ポリチオール成分Ａ１を製造する過程で生じる反応副生成物であり、ポリチオール成分Ａ１を主成分とする粗ポリチオール組成物中に不純物として混入し得る化合物であると考えられる。

化合物（ＮＡ１）は、後述の「実施例」の項に示すＨＰＬＣ（高速液体クロマトグラフィー）測定における保持時間が４．３分～４．８分である化合物である。

化合物（ＮＡ１）は、重合性組成物において、モノマーの重合を促進させる触媒作用を有する不純物であると考えられる。

化合物（ＮＡ１）については、国際公開第２０１６／０１００６５号（特に、「含窒素化合物（ｂ）」に関する記載）及び国際公開第２０２０／４１１８３号（特に、「含窒素化合物（Ｂ）」に関する記載）を参照することができる。

[0057] 第１実施形態では、後述の精製工程において、溶剤Ｘによる精製により、粗ポリチオール組成物から化合物（ＮＡ１）が除去され、化合物（ＮＡ１）の含有量が低減されたポリチオール組成物が得られる。

これにより、ポリチオール組成物を含む重合性化合物の保管中の粘度上昇が抑制される。

[0058] 上述したＨＰＬＣ測定において、化合物（ＮＡ１）のピーク面積は、精製工程によって得られるポリチオール組成物に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対し、好ましくは０．０１～０．３０であり、より好ましくは０．０１～０．２０である。

[0059] 第１実施形態における準備工程は、

２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物とを反応させて下記式（２）で表されるポリアルコール化合物を得ることと、

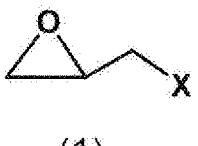
式（２）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、酸性条件下で反応させてイソチウロニウム塩を含む反応液を得ることと、

イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物を加え、イソチウロニウム

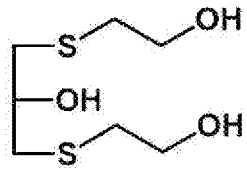
塩を加水分解し、粗ポリチオール組成物を得ることと、

を含むことが好ましい。

[0060] [化8]



(1)



(2)

[0061] 式（１）中、Ｘは、ハロゲン原子を表す。

[0062] 第１実施形態における準備工程の上記好ましい態様については、国際公開第２０１４／０２７４２７号（特に、ポリチオール化合物の製造方法に関する記載）を参照できる。

[0063] 第１実施形態における準備工程の上記好ましい態様は、２－メルカプトエタノールと式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物とを反応させて下記式（２）で表されるポリアルコール化合物を得ることを含む。

[0064] 式（１）中、Ｘとして、好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

[0065] ２－メルカプトエタノールと式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物との反応温度は、好ましくは１０℃～５０℃、より好ましくは１５℃～５０℃、更に好ましくは２５℃～４５℃である。

[0066] ２－メルカプトエタノールの使用量は、式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物１モルに対し、好ましくは１．８モル～３モル、より好ましくは１．９モル～２．１モルである。

[0067] ２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物との反応は、好ましくは、水性溶媒中で行う。

水性溶媒としては、水、又は、水と低級アルコール（例えば、メタノール又はエタノール）との混合溶媒が挙げられる。

[0068] ２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物との反応は、好ましくは塩基の存在下で行う。

塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の金属炭酸塩；トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第三級アミン；等が挙げられる。

中でも水酸化ナトリウムが特に好ましい。

塩基の使用量は、１価塩基の場合、式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物１モルに対し、好ましくは０．５モル～２モル、より好ましくは０．９モル～１．１モルである。

２価塩基の場合は１価塩基の使用量の半分の量が好ましい。

[0069] 第１実施形態における準備工程の上記好ましい態様は、式（２）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、酸性条件下で反応させてイソチウロニウム塩を含む反応液を得ることを含む。

チオ尿素の使用量は、式（２）で表されるポリアルコール化合物１モルに対し、好ましくは２．７モル以上、より好ましくは２．７モル～６．０モル、更に好ましくは２．９～３．２モルである。

酸性条件下としては、塩酸の存在下であることが好ましい。

塩酸の使用量は、式（２）で表されるポリアルコール化合物１モルに対し、好ましくは３モル以上、より好ましくは３モル～１２モル、更に好ましくは３モル～５モルである。

式（２）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素との反応温度は、好ましくは室温（２５℃）～還流温度、より好ましくは９０℃～１２０℃である。

反応時間は、好ましくは１時間～１０時間である。

[0070] 第１実施形態における準備工程の上記好ましい態様は、イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物を加え、イソチウロニウム塩を加水分解し、粗ポリチオール組成物を得ることを含む。

塩基化合物として、好ましくはアンモニアである。

この加水分解では、イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物の水溶液（例えばアンモニア水）を加えてもよい。

イソチウロニウム塩を加水分解の反応温度は、好ましくは１５℃～６０℃、より好ましくは２５℃～５５℃である。

塩基化合物又はその水溶液は、イソチウロニウム塩を含む反応液に、好ましくは８０分以下、より好ましくは７０分以下、更に好ましくは２０分～６０分かけて加える。

イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物又はその水溶液を加えた後、好ましくは室温～還流温度（より好ましくは３０℃～８０℃）にて、好ましくは１時間～８時間、加水分解反応を行う。

[0071] イソチウロニウム塩を含む反応液を得る過程で、式（２）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、塩酸の存在下で反応させ、かつ、イソチウロニウム塩を加水分解時に塩基化合物としてアンモニアを用いる場合、塩酸の使用量１モルに対するアンモニアの使用量は、好ましくは１モル以上、より好ましくは１モル～３モルである。

[0072] イソチウロニウム塩を含む反応液に、塩基化合物又はその水溶液を加える前に、有機溶媒を加えることが好ましい。

有機溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。

中でも、トルエンが好ましい。

有機溶媒としてトルエンを加えることにより、粗ポリチオール組成物のトルエン溶液が得られる。これにより、前述したとおり、溶剤Ｘによる精製の効果がより効果的に発揮される。

[0073] ＜第２実施形態＞

第２実施形態は、粗ポリチオール組成物が、ポリチオール成分Ａ２と、化合物（ＮＡ２）と、を含む実施形態である。

第２実施形態における粗ポリチオール組成物は、ポリチオール成分Ａ２を、主成分として含むことが好ましい。

[0074] 第２実施形態における化合物（ＮＡ２）は、ポリチオール成分Ａ２におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを式（Ｎ１）で表される基に置き換

えた化合物である。

化合物（ＮＡ２）は、ポリチオール成分Ａ２を製造する過程で生じる反応副生成物であり、ポリチオール成分Ａ２を主成分とする粗ポリチオール組成物中に不純物として混入し得る化合物であると考えられる。

化合物（ＮＡ２）は、後述の「実施例」の項に示すＨＰＬＣ（高速液体クロマトグラフィー）測定における保持時間が６．５分～８．０分である化合物である。

化合物（ＮＡ２）は、重合性組成物において、モノマーの重合を促進させる触媒作用を有する不純物であると考えられる。

[0075] 第２実施形態では、後述の精製工程において、溶剤Ｘによる精製により、粗ポリチオール組成物から化合物（ＮＡ２）が除去され、化合物（ＮＡ２）の含有量が低減されたポリチオール組成物が得られる。

これにより、ポリチオール組成物を含む重合性化合物の保管中の粘度上昇が抑制される（即ち、ポリチオール組成物を含む重合性化合物のポットライフが向上する）。

[0076] ＨＰＬＣ測定において、化合物（ＮＡ２）のピーク面積は、精製工程によって得られるポリチオール組成物に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対し、好ましくは０．０４～１．５０であり、より好ましくは０．５０～１．５０であり、更に好ましくは０．５０～１．００である。

化合物（ＮＡ２）のピーク面積が、ポリチオール組成物に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対して０．０４以上（より好ましくは０．５０以上）である場合には、ポリチオール組成物を用いて製造される樹脂の耐熱性（例えば、ガラス転移温度（Ｔｇ））がより向上する。

化合物（ＮＡ２）のピーク面積が、ポリチオール組成物に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対して１．５０以下である場合には、ポリチオール組成物を含む重合性化合物の保管中の粘度上昇がより抑制される（即ち、ポリチオール組成物を含む重合性化合物のポットライフがより向上する）。

[0077] 第２実施形態における準備工程は、

２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物とを反応させて下記式（３）で表される化合物を得ることと、

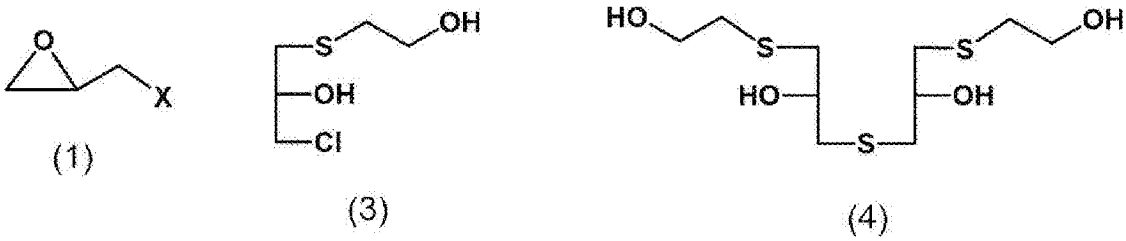
式（３）で表される化合物と硫化ナトリウムとを反応させて下記式（４）で表されるポリアルコール化合物を得ることと、

式（４）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、酸性条件下で反応させてイソチウロニウム塩を含む反応液を得ることと、

イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物を加え、イソチウロニウム塩を加水分解し、ポリチオール成分Ａ２を含む粗ポリチオール組成物を得ることと、

を含むことが好ましい。

[0078] [化9]



[0079] 式（１）中、Ｘは、ハロゲン原子を表す。

[0080] 第２実施形態における準備工程の上記好ましい態様については、国際公開第２０１４／０２７４２８号（特に、ポリチオール化合物の製造方法に関する記載）を参照できる。

[0081] 第２実施形態における準備工程の上記好ましい態様は、２－メルカプトエタノールと式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物とを反応させて式（３）で表される化合物を得ることを含む。

[0082] 式（１）中、Ｘとして、好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

[0083] ２－メルカプトエタノールと式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物との反応温度は、好ましくは２℃～３０℃、より好ましくは５℃～２０℃、更に好ましくは５℃～１５℃である。

反応時間は、好ましくは２時間～１０時間である。

[0084] ２－メルカプトエタノールの使用量は、式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物１モルに対し、好ましくは０．５モル～３モル、より好ましくは０．７モル～２．０モルであり、更に好ましくは０．９モル～１．１モルである。

[0085] ２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物との反応は、好ましくは、水性溶媒中で行う。

水性溶媒としては、水、又は、水と低級アルコール（例えば、メタノール又はエタノール）との混合溶媒が挙げられる。

[0086] ２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物との反応は、好ましくは塩基の存在下で行う。

塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の金属炭酸塩；トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第三級アミン；等が挙げられる。

中でも水酸化ナトリウムが特に好ましい。

塩基の使用量は、１価塩基の場合、式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物１モルに対し、好ましくは０．００１モル～０．１モルである。

２価塩基の場合は１価塩基の使用量の半分の量が好ましい。

[0087] 第２実施形態における準備工程の上記好ましい態様は、式（３）で表される化合物と硫化ナトリウムとを反応させて式（４）で表されるポリアルコール化合物を得ることを含む。

硫化ナトリウムの使用量は、式（３）で表されるポリアルコール化合物１モルに対し、好ましくは０．４モル～０．６モルである。

反応温度は、好ましくは１０℃～５０℃、より好ましくは２０℃～４０℃である。

反応時間は、好ましくは１時間～１０時間である。

[0088] 第２実施形態における準備工程の上記好ましい態様は、式（４）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、酸性条件下で反応させてイソチウロニウム塩を含む反応液を得ることを含む。

チオ尿素の使用量は、式（４）で表されるポリアルコール化合物１モルに対し、好ましくは３．０モル以上、より好ましくは３．０モル～６．０モル、更に好ましくは４．６～５．０モルである。

酸性条件下としては、塩酸の存在下であることが好ましい。

塩酸の使用量は、式（４）で表されるポリアルコール化合物１モルに対し、好ましくは３モル以上、より好ましくは３モル～１２モルである。

式（４）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素との反応温度は、好ましくは室温（２５℃）～還流温度、より好ましくは９０℃～１２０℃である。

反応時間は、好ましくは１時間～１０時間である。

[0089] 第２実施形態における準備工程の上記好ましい態様は、イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物を加え、イソチウロニウム塩を加水分解し、粗ポリチオール組成物を得ることを含む。

塩基化合物として、好ましくはアンモニアである。

この加水分解では、イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物の水溶液（例えばアンモニア水）を加えてもよい。

イソチウロニウム塩を加水分解の反応温度は、好ましくは２０℃～６０℃、より好ましくは２５℃～５５℃である。

塩基化合物又はその水溶液は、イソチウロニウム塩を含む反応液に、好ましくは８０分以下、より好ましくは７０分以下、更に好ましくは２０分～６０分かけて加える。

イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物又はその水溶液を加えた後、好ましくは室温～還流温度（より好ましくは３０℃～８０℃）にて、好ましくは１時間～８時間、加水分解反応を行う。

[0090] イソチウロニウム塩を含む反応液を得る過程で、式（４）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、塩酸の存在下で反応させ、かつ、イソチウロニウム塩を加水分解時に塩基化合物としてアンモニアを用いる場合、塩酸の使用量１モルに対するアンモニアの使用量は、好ましくは１モル以上、

より好ましくは１モル～３モルである。

[0091] イソチウロニウム塩を含む反応液に、塩基化合物又はその水溶液を加える前に、有機溶媒を加えることが好ましい。

有機溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。

中でも、トルエンが好ましい。

有機溶媒としてトルエンを加えることにより、粗ポリチオール組成物のトルエン溶液が得られる。これにより、前述したとおり、溶剤Ｘによる精製の効果がより効果的に発揮される。

[0092]〔重合性組成物の製造方法〕

本開示の重合性組成物の製造方法は、

前述した本開示のポリチオール組成物の製造方法によってポリチオール組成物を製造する工程と、

少なくとも上記ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合することにより、上記ポリチオール組成物及びポリイソシアネート化合物を含有する重合性組成物を得る工程と、

を含む。

本開示の重合性組成物の製造方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでもよい。

[0093] 本開示の重合性組成物の製造方法では、前述した本開示のポリチオール組成物の製造方法によってポリチオール組成物を製造するので、本開示のポリチオール組成物の製造方法と同様の効果が奏される。

即ち、本開示の重合性組成物の製造方法によれば、保管中における、ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物との重合反応が抑制され、これにより、保管中における粘度上昇が抑制される（即ち、ポットライフの低下が抑制される）。

[0094]＜ポリチオール組成物を製造する工程＞

本開示の重合性組成物の製造方法におけるポリチオール組成物を製造する

工程については、前述した本開示のポリチオール組成物の製造方法を適宜参照できる。

[0095] ＜重合性組成物を得る工程＞

重合性組成物を得る工程では、少なくとも上記ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合することにより、上記ポリチオール組成物及びポリイソシアネート化合物を含有する重合性組成物を得る。

[0096] 重合性組成物を得る工程に用いるポリイソシアネート化合物の好ましい態様は、「ポリチオール組成物の製造方法」の項で説明した、「チオウレタン樹脂の原料としてのイソシアネート化合物」の好ましい態様と同様である。

[0097] 重合性組成物を得る工程において、ポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物と、の混合割合は特に限定されない。

重合性組成物を得る工程において、ポリイソシアネート化合物の仕込み質量に対するポリチオール組成物の仕込み質量の比（即ち、仕込み質量〔ポリチオール組成物／ポリイソシアネート化合物〕）は、好ましくは０．１０～１０．０であり、より好ましくは０．２０～５．００であり、更に好ましくは０．５０～１．５０であり、更に好ましくは０．７０～１．３０である。

また、ポリチオール組成物に含まれるポリチオール化合物のメルカプト基とポリイソシアネート化合物のイソシアナト基のモル比（メルカプト基／イソシアナト基）が０．５～３．０であることが好ましく、０．６～２．０であることがより好ましく、０．８～１．３であることがさらに好ましい。

[0098] 重合性組成物を得る工程において、ポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物と、の総仕込み質量は特に限定されないが、製造される重合性組成物の全量に対し、好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは８０質量％以上であり、更に好ましくは９０質量％以上である。

[0099] 重合性組成物を得る工程は、ポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物と、を混合することにより、ポリチオール組成物及びポリイソシアネート組成物を含有する重合性組成物を得る工程であってもよい。

[0100] ここで、ポリイソシアネート組成物とは、少なくとも１種のポリイソシアネート化合物を含有する組成物を意味する。

[0101] ポリイソシアネート組成物には、不純物として、ポリイソシアネート化合物以外の成分が含有されていてもよい。

ポリイソシアネート組成物は、少なくとも１種のポリイソシアネート化合物を主成分として含むことが好ましい。

「主成分として含む」の意味については前述したとおりである。

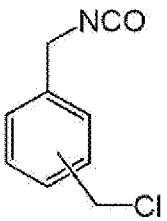
[0102] ポリイソシアネート組成物は、キシリレンジイソシアネートを含むことが好ましい。

[0103] 以下、キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を、ＸＤＩ組成物ともいう。

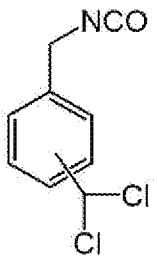
ＸＤＩ組成物は、キシリレンジイソシアネートを主成分として含むことが好ましい

[0104] ＸＤＩ組成物は、下記化合物（Ｎ１）、下記化合物（Ｎ２）、及び下記化合物（Ｎ３）からなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

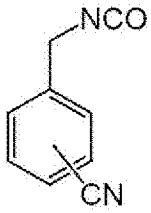
[0105] [化10]



(N1)



(N2)



(N3)

[0106] 以下、ポリイソシアネート組成物の安定性、及び、ポリイソシアネート組成物を用いて形成された樹脂の透明性により優れる観点から見た、ＸＤＩ組成物の好ましい態様を示す。

[0107] ＸＤＩ組成物が化合物（Ｎ１）を含む場合には、下記ＧＣ条件１でのガスクロマトグラフィー測定における化合物（Ｎ１）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対して０．２０ｐｐｍ以上であること

が好ましい。

－ＧＣ条件１－

充填剤；ＤＢ－１（膜厚）１．５μｍ

カラム；内径０．５３ｍｍ×長さ６０ｍ（Ａｇｉｌｅｎｔ社製）

オーブン温度；１３０℃から２２０℃まで３℃／ｍｉｎで昇温、２２０℃到達後３００℃まで１０℃／ｍｉｎで昇温。

スプリット比；パルスドスプリットレス法

注入口温度；２８０℃

検出器温度；３００℃

キャリアガス；N_2　１５８ｋＰａ、H_2　５５ｋＰａ、Ａｉｒ　４５ｋＰａ（定圧制御）

溶媒；クロロホルム

サンプル濃度：２．０質量％クロロホルム溶液

注入量；２μＬ

検出方法；ＦＩＤ

[0108] 上記化合物（Ｎ１）のピーク面積は、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対し、より好ましくは５．０ｐｐｍ以上、更に好ましくは５０ｐｐｍ以上、更に好ましくは１００ｐｐｍ以上である。

上記化合物（Ｎ１）のピーク面積は、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対し、好ましくは４０００ｐｐｍ以下、より好ましくは３０００ｐｐｍ以下、更に好ましくは２０００ｐｐｍ以下、更に好ましくは１５００ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０００ｐｐｍ以下である。

上記化合物（Ｎ１）のピーク面積は、特許第６３７３５３６号公報の段落０３７７に記載の方法に準拠して測定できる。

[0109] ＸＤＩ組成物が化合物（Ｎ２）を含む場合には、下記ＧＣ条件２でのガスクロマトグラフィー測定における化合物（Ｎ２）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対して０．０５ｐｐｍ以上であることが好ましい。

－ＧＣ条件２－

カラム；ＨＰ－５０＋、内径０．２５ｍｍ×長さ３０ｍ×膜厚０．２５μｍ（ヒューレットパッカード社製）

オーブン温度；５０℃から２８０℃まで１０℃／ｍｉｎで昇温、２８０℃到達後６ｍｉｎホールド。

スプリット比；パルスドスプリットレス法

注入口温度；２００℃

検出器温度；２８０℃

キャリアガス；Ｈｅ

キャリアガス流量；１．０ｍｌ／ｍｉｎ（定流量制御）

サンプル濃度：１．０質量％ジクロロメタン溶液

注入量；１．０μＬ

検出方法；ＳＩＭ（モニタリングイオン：ｍ／ｚ　１８０、２１５）（キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）の含有割合）

[0110] 上記化合物（Ｎ２）のピーク面積は、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対し、より好ましくは０．１ｐｐｍ以上、更に好ましくは０．３ｐｐｍ以上、更に好ましくは０．６ｐｐｍ以上である。

上記化合物（Ｎ２）のピーク面積は、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対し、好ましくは２００ｐｐｍ以下、より好ましくは１５０ｐｐｍ以下、更に好ましくは１００ｐｐｍ以下、更に好ましくは８０ｐｐｍ以下、更に好ましくは７０ｐｐｍ以下、更に好ましくは６０ｐｐｍ以下である。

上記化合物（Ｎ２）のピーク面積は、特許第６３７３５３６号公報の段落０３７５及び０３７６に記載の方法に準拠して測定できる。

[0111] ＸＤＩ組成物が化合物（Ｎ３）を含む場合には、前述のＧＣ条件１でのガスクロマトグラフィー測定における化合物（Ｎ３）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対して０．１０ｐｐｍ以上であることが好ましい。

上記化合物（Ｎ３）のピーク面積は、キシリレンジイソシアネートのピー

ク面積１に対し、より好ましくは０．１ｐｐｍ以上、更に好ましくは３．０ｐｐｍ以上、更に好ましくは５．０ｐｐｍ以上である。

上記化合物（Ｎ３）のピーク面積は、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対し、好ましくは１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは５００ｐｐｍ以下、更に好ましくは３００ｐｐｍ以下、更に好ましくは１００ｐｐｍ以下、更に好ましくは７５ｐｐｍ以下である。

上記化合物（Ｎ３）のピーク面積は、特許第６３７３５３６号公報の段落０３７７に記載の方法に準拠して測定できる。

[0112] ＸＤＩ組成物の酸分は、好ましくは３０００ｐｐｍ以下、より好ましくは２０００ｐｐｍ以下、更に好ましくは１０００ｐｐｍ以下、更に好ましくは１００ｐｐｍ以下、更に好ましくは５０ｐｐｍ以下、更に好ましくは３０ｐｐｍ以下、更に好ましくは１５ｐｐｍ未満である。

ＸＤＩ組成物の酸分の下限値は特に限定されないが、下限値は、例えば、１ｐｐｍである。

ＸＤＩ組成物の酸分は、国際公開第２０２１／２５６４１７号の段落００９１に記載の方法に準拠して測定できる。

また、ＸＤＩ組成物は、安定剤を含んでいてもよい。

[0113] 重合性組成物を得る工程では、少なくとも上記ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合するが、必要に応じ、上記ポリチオール組成物及びポリイソシアネート化合物と、その他の成分と、を混合してもよい。

また、重合性組成物を得る工程では、少なくとも上記ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合した後、混合物に対し、その他の成分を添加してもよい。

これらのその他の成分としては、重合触媒、内部離型剤、樹脂改質剤、鎖延長剤、架橋剤、ラジカル捕捉剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤、密着性向上剤、抗菌剤、帯電防止剤、染料、蛍光増白剤、蛍光顔料、無機顔料、等が挙げられる。

[0114] 重合触媒としては、３級アミン化合物、その無機酸塩又は有機酸塩、金属

化合物、４級アンモニウム塩、有機スルホン酸等を挙げることができる。

[0115] 内部離型剤としては、酸性リン酸エステルを用いることができる。酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルを挙げることができ、それぞれ単独又は２種類以上混合して使用することできる。

[0116] 樹脂改質剤としては、例えば、エピスルフィド化合物、アルコール化合物、アミン化合物、エポキシ化合物、有機酸、有機酸の無水物、（メタ）アクリレート化合物等を含むオレフィン化合物、等が挙げられる。ここで、（メタ）アクリレート化合物とは、アクリレート化合物及びメタクリレート化合物の少なくとも一方を意味する。

[0117] 重合性組成物を得る工程において、上述した成分の混合は、常法に従って行うことができ、混合の方法は特に制限されない。

[0118]〔樹脂の製造方法〕

本開示の樹脂の製造方法は、

上述した本開示の重合性組成物の製造方法によって重合性組成物を製造する工程と、

上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を得る工程と、

を含む。

本開示の樹脂の製造方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでいてもよい。

[0119] 樹脂を得る工程では、上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を得る。

上記重合性組成物の硬化は、上記重合性組成物中のモノマー（具体的には、ポリチオール組成物及びポリイソシアネート化合物。以下同じ。）を重合させることによって行うことができる。重合の前処理として、重合性組成物に対し、濾過、脱気等の処理を施してもよい。

上記重合性組成物中のモノマーを重合させるための重合条件（例えば、重合温度、重合時間等）は、組成物の組成、組成物中のモノマーの種類及び使用量、組成物中の重合触媒の種類及び使用量、後述のモールドを用いる場合

にはモールドの性状、等を考慮し、適宜設定される。

重合温度として、例えば、－５０℃～１５０℃、１０℃～１５０℃、等が挙げられる。

重合時間として、例えば、１時間～２００時間、１時間～８０時間、等が挙げられる。

[0120] 樹脂を得る工程は、モノマーの重合によって得られた重合体に対し、アニール等の処理を施して樹脂を得てもよい。

アニールの温度としては、５０℃～１５０℃、９０℃～１４０℃、１００℃～１３０℃、等が挙げられる。

[0121] 〔成形体の製造方法〕

本開示の成形体の製造方法は、樹脂を含む成形体（以下、「樹脂成形体」ともいう）を製造する方法であって、

上述した本開示の重合性組成物の製造方法によって重合性組成物を製造する工程と、

上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を含む成形体を得る工程と、

を含む。

本開示の成形体の製造方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでいてもよい。

[0122] 樹脂を含む成形体を得る工程では、上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を含む成形体を得る。

上記重合性組成物の硬化、即ち、上記重合性組成物中のモノマーの重合の好ましい条件は、「樹脂の製造方法」の項を適宜参照できる。

[0123] 本工程における重合の一例として、注型重合が挙げられる。

注型重合では、はじめに、ガスケット又はテープ等で保持された成型モールド間に、上記重合性組成物を注入する。この際、必要に応じ、脱泡処理、濾過処理等を行ってもよい。

次に、成型モールド間に注入された重合性組成物中のモノマーを重合させ

ることにより、成型モールド間で組成物を硬化させて硬化物を得る。次いで、硬化物を成型モールドから外し、樹脂を含む成形体を得る。

上記モノマーの重合は、重合性組成物を加熱することによって行ってもよい。この加熱は、例えば、オーブン中、水中等で加熱対象物を加熱する機構を備えた加熱装置を用いて行うことができる。

[0124] 〔光学材料の製造方法、レンズの製造方法〕

本開示の光学材料（例えばレンズ）の製造方法は、樹脂を含む成形体を含む光学材料（例えばレンズ）を製造する方法であって、

上述した本開示の重合性組成物の製造方法によって重合性組成物を製造する工程と、

上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を含む成形体を得る工程と、

を含む。

本開示の光学材料（例えばレンズ。以下同じ。）の製造方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでいてもよい。

[0125] 本開示の光学材料の製造方法は、本開示の成形体の製造方法の応用である。

例えば、本開示の成形体の製造方法において、前述した注型重合に用いる成型モールドの形状を適宜選択することにより、光学材料（例えばレンズ）に適用可能な成形体を得ることができる。

[0126] 光学材料としては、レンズ（例えば、眼鏡レンズ、カメラレンズ、偏光レンズ）、発光ダイオード（ＬＥＤ）、等が挙げられる。

[0127] 本開示の光学材料（例えばレンズ）の製造方法は、樹脂を含む成形体に対し、片面又は両面にコーティング層を形成する工程を含んでいてもよい。

[0128] コーティング層として、具体的には、プライマー層、ハードコート層、反射防止層、防曇コート層、防汚染層、撥水層等が挙げられる。

これらのコーティング層はそれぞれ単独で形成してもよいし、複数のコーティング層を多層化して形成してもよい。両面にコーティング層を形成する

場合、それぞれの面に同様なコーティング層を形成してもよいし、異なるコーティング層を形成してもよい。

[0129] コーティング層の成分は、目的に応じて適宜選択できる。

コーティング層の成分としては、例えば、樹脂（例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、等）、赤外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、フォトクロ化合物、染料、顔料、帯電防止剤等が挙げられる。

[0130] メガネレンズ及びコーティング層については、例えば、国際公開第２０１７／０４７７４５号等の公知文献の記載を適宜参照できる。

[0131] 〔重合性組成物〕

本開示の重合性組成物は、前述した本開示のポリチオール組成物の製造方法によって得られたポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。

[0132] 本開示の重合性組成物は、上記ポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物を含んでいてもよい。

ポリイソシアネート組成物は、キシリレンジイソシアネートを含むこと（即ち、前述のＸＤＩ組成物であること）が好ましい。

ＸＤＩ組成物の好ましい態様（例えば、化合物（Ｎ１）、化合物（Ｎ２）、及び化合物（Ｎ３）からなる群から選択される少なくとも１種を含むこと等）については、前述した本開示の重合性組成物の製造方法における「＜重合性組成物を得る工程＞」の項において示したとおりである。

[0133] 本開示の重合性組成物は、前述した本開示の重合性組成物の製造方法によって製造することができる。

本開示の重合性組成物の好ましい態様は、前述した本開示の重合性組成物の製造方法を適宜参照できる。

但し、仕込み質量〔ポリチオール組成物／ポリイソシアネート化合物〕は、含有質量比〔ポリチオール組成物／ポリイソシアネート化合物〕と読み替え、ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物との総仕込み質量は、

ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物との総含有質量と読み替える。

[0134] 〔樹脂、成形体、光学材料（例えばレンズ）〕

本開示の樹脂は、上述した本開示の重合性組成物の硬化物である。

本開示の成形体は、上述した本開示の樹脂を含む成形体である。

本開示の光学材料（例えばレンズ）は、上述した本開示の樹脂を含む光学材料（例えばレンズ）である。

[0135] 本開示の樹脂、本開示の成形体、及び本開示の光学材料（例えばレンズ）は、それぞれ、前述した本開示の樹脂の製造方法、本開示の成形体の製造方法、及び本開示の光学材料（例えばレンズ）の製造方法によって製造できる。

本開示の樹脂、本開示の成形体、及び本開示の光学材料（例えばレンズ）の好ましい態様は、それぞれ、前述した本開示の樹脂の製造方法、本開示の成形体の製造方法、及び本開示の光学材料（例えばレンズ）の製造方法の好ましい態様を参照できる。

[0136] ＜樹脂又は成形体の好ましい性能＞

本開示の樹脂（又は成形体）のガラス転移温度Ｔｇは、耐熱性の観点から、好ましくは７０℃以上、より好ましくは８０℃以上であり、更に好ましくは８５℃以上である。

上記ガラス転移温度Ｔｇは、１３０℃以下であってもよく、１２０℃以下であってもよく、１１０℃以下であってもよい。

[0137] 本開示の樹脂（又は成形体）の屈折率（ｎｅ）は、光学材料への適用の観点から、好ましくは１．５００以上であり、より好ましくは１．５４０以上であり、更に好ましくは１．５９０以上である。

上記屈折率（ｎｅ）の上限は特に制限はないが、上限は例えば１．７５０である。

[0138] 本開示の樹脂（又は成形体）のアッベ数は、光学材料への適用の観点から、好ましくは２８以上であり、より好ましくは３０以上である。

上記アッベ数の上限は特に制限はないが、上限は例えば５０であり、好ましくは４５である。

[0139] 本開示の樹脂（又は成形体）の比重ｄは、光学材料への適用の観点から、好ましくは１．１０以上であり、より好ましくは１．２０以上である。

上記比重ｄの上限は特に制限はないが、上限は例えば１．５０であり、好ましくは１．４０である。

[0140] 本開示の一例に係るポリチオール組成物は、

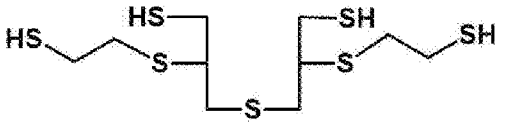
下記式（６）で表されるポリチオール化合物と下記式（７）で表されるポリチオール化合物と下記式（８）で表されるポリチオール化合物とからなる群から選択される少なくとも１種であるポリチオール成分Ａ２を主成分として含有し、かつ、

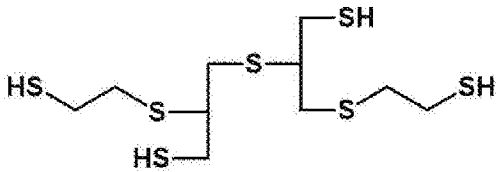
ポリチオール成分Ａ２におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを下記式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＸＣ）を含有し、

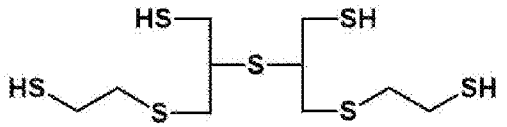
高速液体クロマトグラフィー測定において、化合物（ＮＡ２）のピーク面積が、ポリチオール組成物に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対して、０．５０～１．５０である、

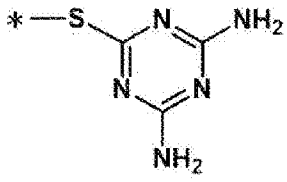
ポリチオール組成物である。

[0141] [化11]


(6)


(7)


(8)


(N1)

[0142] 式（Ｎ１）中、＊は、結合位置を表す。

[0143] 本開示の一例に係るポリチオール組成物は、前述の第２実施形態を参照で

きる。

ＨＰＬＣ測定において、化合物（ＮＡ２）のピーク面積は、精製工程によって得られるポリチオール組成物に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対し、好ましくは０．０４～１．５０であり、より好ましくは０．５０～１．５０であり、更に好ましくは０．５０～１．００である。

化合物（ＮＡ２）のピーク面積が、ポリチオール組成物に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対して０．０４以上（より好ましくは０．５０以上）である場合には、ポリチオール組成物を用いて製造される樹脂の耐熱性（例えば、ガラス転移温度（Ｔｇ））がより向上する。

[0144] 本開示の一例に係る重合性組成物は、上記一例に係るポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。

本開示の一例に係る重合性組成物は、上記一例に係るポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物を含んでいてもよい。

ポリイソシアネート組成物は、キシリレンジイソシアネートを含むこと（即ち、前述のＸＤＩ組成物であること）が好ましい。

ＸＤＩ組成物の好ましい態様（例えば、化合物（Ｎ１）、化合物（Ｎ２）、及び化合物（Ｎ３）からなる群から選択される少なくとも１種を含むこと等）については、前述した本開示の重合性組成物の製造方法における「＜重合性組成物を得る工程＞」の項において示したとおりである。

[0145] 本開示の一例に係る重合性組成物は、前述した本開示の重合性組成物の製造方法によって製造することができる。

本開示の一例に係る重合性組成物の好ましい態様は、前述した本開示の重合性組成物の製造方法を適宜参照できる。

但し、仕込み質量〔ポリチオール組成物／ポリイソシアネート化合物〕は、含有質量比〔ポリチオール組成物／ポリイソシアネート化合物〕と読み替え、ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物との総仕込み質量は、ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物との総含有質量と読み替え

る。

[0146] 本開示の一例に係る樹脂は、上述した本開示の一例に係る重合性組成物の硬化物である。

本開示の一例に係る成形体は、上述した本開示の一例に係る樹脂を含む成形体である。

本開示の一例に係る光学材料（例えばレンズ）は、上述した本開示の樹脂を含む光学材料（例えばレンズ）である。

本開示の一例に係る樹脂、本開示の一例に係る成形体、及び本開示の一例に係る光学材料の好ましい態様は、前述した、本開示の樹脂、本開示の成形体、及び本開示の光学材料の好ましい態様と同様である。

実施例

[0147] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

以下、特に断りのない限り、「部」は質量基準であり、「室温」は２５℃である。

[0148] 〔比較例１〕

＜粗ポリチオール組成物（Ａ１）の調製＞

国際公開第２０１４／０２７４２７号の実施例Ａ－１における製造方法に従い、ポリチオール成分Ａ１（即ち、式（５）で表されるポリチオール化合物（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））を主成分とする粗ポリチオール組成物（Ａ１）のトルエン溶液を得た。

以下、詳細を示す。

[0149] 反応器内に、２－メルカプトエタノール１２５．４質量部、及び脱気水１８．３質量部を装入した。ここに、１２℃～３５℃にて、３２質量％の水酸化ナトリウム水溶液９９．８質量部を４０分かけて滴下装入した後、式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物としてのエピクロルヒドリン７３．８

質量部を２９℃～３６℃にて４時間かけて滴下装入し、引き続き３０分撹拌を行った。その結果、ＮＭＲデータから、式（２）で表されるポリアルコール化合物としての１，３－ビス（２－ヒドロキシエチルチオ）－２－プロパノールの生成を確認した。

１，３－ビス（２－ヒドロキシエチルチオ）－２－プロパノールの生成が確認された液体に対し、３６質量％の塩酸３３２．０質量部を装入し、次に、純度９９．９％のチオ尿素１８３．８質量部を装入し、１１０℃還流下にて３時間撹拌して、チウロニウム塩化反応を行い、イソチウロニウム塩を含む反応液を得た。

得られた反応液を４５℃まで冷却した後、ここに、トルエン３５５．０質量部を加え、３０℃まで冷却し、２５質量％のアンモニア水溶液２４４．６質量部を３０℃～４０℃で４４分掛けて装入し、５４℃～６２℃で３時間撹拌により加水分解反応を行い、ポリチオール成分Ａ１を主成分とする粗ポリチオール組成物（Ａ１）のトルエン溶液を得た。

[0150] ＜粗ポリチオール組成物（Ａ１）の精製＞

上記で得られた粗ポリチオール組成物（Ａ１）のトルエン溶液に対し、３６質量％塩酸１４７．８質量部を用い、３５℃～４０℃で１時間の酸洗浄を施した。

酸洗浄後のトルエン溶液に対し、脱気水１４７．８質量部を用い、３５℃～４０℃で１０分間の洗浄を１回施した。

脱気水による１回の洗浄後のトルエン溶液に対し、０．１質量％アンモニア水１４７．８質量部を用い、１０分間の洗浄を施した。

アンモニア水による洗浄後のトルエン溶液に対し、脱気水１４７．８質量部を用いて３５℃～４０℃で１０分間洗浄する操作を、２回施した。

以上の操作により、粗ポリチオール組成物（Ａ１）の精製を行い、この精製により、精製された粗ポリチオール組成物（Ａ１）であるポリチオール組成物（Ａ１）のトルエン溶液を得た。

[0151] 上記精製によって得られたポリチオール組成物（Ａ１）のトルエン溶液に

対し、加熱減圧下で、トルエン及び微量の水分の除去を施した後、３．０μｍのＰＴＦＥタイプメンブランフィルターを用いて減圧濾過を施すことにより、ポリチオール組成物（Ａ１）２００．０質量部を得た。

[0152] ＜ポリチオール組成物（Ａ１）の評価＞

上記で得られたポリチオール組成物（Ａ１）について、以下の評価を実施した。

結果を表１に示す。

[0153] （外観確認）

ポリチオール組成物（Ａ１）の外観を目視で観察した。

[0154] （黄色度（Yellow Index；ＹＩ））

ポリチオール組成物（Ａ１）を１０ｍｍ圧のガラスセルに充填し、透過度により、黄色度を求めた。

透過度は、コニカミノルタ株式会社製分光測色計ＣＭ－５によって測定した。

[0155] （チオール価）

０．０５Ｍヨウ素水溶液を用いた酸化還元滴定により、ポリチオール組成物（Ａ１）のチオール価〔ｍｍｏｌ／ｇ〕を求めた。

[0156] （屈折率）

京都電子工業社製の液体屈折率計ＲＡ６００を用い、ポリチオール組成物（Ａ１）の屈折率を測定した。

[0157] （ＨＰＬＣ測定）

上記で得られたポリチオール組成物（Ａ１）の高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）測定を、以下のＨＰＬＣ測定条件にて行った。

このＨＰＬＣ測定では、

主成分であるポリチオール成分Ａ１と、

ポリチオール成分Ａ１におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを前述の式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ１）と、

のそれぞれの含有量（詳細には、ポリチオール組成物（Ａ１）に含まれる化

合物の合計ピーク面積に対する面積率（ａｒｅａ％））を求めた。

化合物（ＮＡ１）は、この測定における保持時間は４．３分～４．８分の化合物である。

[0158] －ＨＰＬＣ測定条件－

カラムとして、関東化学株式会社製Ｍｉｇｈｔｙｓｉｌ　ＲＰ－１８　ＧＰ（登録商標）（粒子径Ｓ：５μｍ、カラム形状：Φ６ｍｍ×１５０ｍｍ、製品番号：２５４７７－９）を用い、

移動相として、アセトニトリル／０．０１ｍｏｌ／Ｌ－リン酸二水素カリウム水溶液＝６０／４０（ｖｏｌ／ｖｏｌ）の混合溶液を用い、

測定溶液として、ポリチオール組成物１６０ｍｇとアセトニトリル１０ｍＬとの混合溶液を用い、

検出器として、測定波長２３０ｎｍの紫外線検出器を用い、

カラム温度を４０℃とし、

流量を１．０ｍＬ／ｍｉｎとし、

注入量を２μＬとする条件。

[0159] ＜重合性組成物の調製＞

攪拌子のついたフラスコ中に、

重合触媒である二塩化ジブチルスズ（ポリイソシアネート化合物とポリチオール組成物（Ａ）との合計量に対して１５０質量ｐｐｍ）と、

離型剤であるＺｅｌｅｃ－ＵＮ（Ｓｔｅｐａｎ社製；酸性リン酸エステル）（ポリイソシアネート化合物とポリチオール組成物（Ａ）との合計量に対して１０００質量ｐｐｍ）と、

紫外線吸収剤であるＴｉｎｕｖｉｎ３２９（ＢＡＳＦジャパン社製、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール）（ポリイソシアネート化合物とポリチオール組成物（Ａ）との合計量に対して０．０５質量％）と、

ポリイソシアネート化合物であるｍ－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）（５２質量部）と、

上記ポリチオール組成物（Ａ１）（４８質量部）と、

を加えて２０℃で５分撹拌混合し、重合性組成物を得た。

[0160] ＜重合性組成物の粘度変化＞

得られた重合性組成物の２０℃での粘度（ｍＰａ・ｓ）を、ブルックフィールド社製Ｂ型粘度計を使用して測定した。

粘度の測定は、

５分の撹拌混合直後（以下、「０ｈ」とする）、

５分の撹拌混合から２０℃で１時間静置後（以下、「１ｈ」とする）、

５分の撹拌混合から２０℃で３時間静置後（以下、「１ｈ」とする）、

５分の撹拌混合から２０℃で５時間静置後（以下、「１ｈ」とする）、及び

５分の撹拌混合から２０℃で７時間静置後（以下、「１ｈ」とする）

のそれぞれのタイミングで実施し、これにより、粘度の時間的な変化を観測した。

粘度の変化が少ないほど、重合性組成物のポットライフに優れる。

[0161] ＜無触媒重合性組成物の調製及び粘度＞

撹拌子のついたフラスコ中に、

ポリイソシアネート化合物であるｍ－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）（５２質量部）と、

上記ポリチオール組成物（Ａ１）（４８質量部）と、

を加えて３０℃で８時間撹拌混合し、無触媒重合性組成物を得た。

得られた無触媒重合性組成物の３０℃での粘度（ｍＰａ・ｓ）を、ブルックフィールド社製Ｂ型粘度計を使用して測定した。

結果を表１に示す。

[0162] ＜樹脂成形体の製造＞

ｍ－キシリレンジイソシアネート５２質量部、

硬化触媒として二塩化ジブチルスズ０．０１５質量部、

ゼレックＵＮ（商品名Ｓｔｅｐａｎ社製品；酸性リン酸エステル）０．１０質量部、及びバイオソーブ５８３（共同薬品社製；紫外線吸収剤）０．０５

質量部

を、２０℃にて混合溶解させた。ここに、ポリチオール組成物（Ａ）４８質量部を装入混合し、均一液として、樹脂成形体製造用の重合性組成物を得た。得られた重合性組成物を、６００Ｐａにて１時間脱泡させた後、１μｍテフロン（登録商標）フィルターによってろ過した。ろ過後の重合性組成物を、テープで固定された一対のガラスモールド間に注入し、次いでこの一対のガラスモールドをオーブンに入れ、オーブン内温度を１０℃に設定した。次に、オーブン内温度を１０℃から１２０℃まで、３８時間かけて昇温した。以上の過程により、重合性組成物中のモノマー（ポリイソシアネート化合物及びポリチオール組成物）を重合させ、一対のガラスモールド間で、チオウレタン樹脂を含む樹脂成形体（即ち、重合性組成物の硬化物）を形成させた。

続いて、オーブン内を冷却し、冷却後、オーブンから一対のガラスモールドを取り出し、次いで一対のガラスモールドから樹脂成形体を外し、厚さ９ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

得られた樹脂成形体に対し、１２０℃で１時間のアニールを施した。

[0163] ＜樹脂成形体の評価＞

上記アニール後の樹脂成形体について、以下の評価を実施した。

結果を表１に示す。

[0164] （外観確認）

樹脂成形体の外観を目視で観察した。

[0165] （黄色度（Yellow Index；YI）、Ｌ＊、ａ＊、及びｂ＊）

コニカミノルタ株式会社製分光測色計ＣＭ－５を用い、樹脂成形体の、黄色度（ＹＩ）、Ｌ＊、ａ＊、及びｂ＊を測定した。

[0166] （屈折率（ｎｅ）及びアッベ数（νｅ））

島津製作所社製プルフリッヒ屈折計ＫＰＲ－３０を用いて、２０℃で、波長５４６．１ｎｍ（水銀ｅ線）、波長４８０．０ｎｍ（Ｃｄ　Ｆ’線）、及び波長６４３．９ｎｍ（Ｃｄ　Ｃ’線）の各波長における成形体の屈折率（

ｎｅ、ｎＦ’、ｎＣ’）をそれぞれ測定した。これらの測定結果に基づき、成形体の屈折率（ｎｅ）及びアッベ数（νｅ）をそれぞれ求めた。

[0167]（耐熱性）

島津製作所製熱機械分析装置ＴＭＡ－６０を用い、ＴＭＡペネートレーション法（５０ｇ荷重、ピン先０．５ｍｍφ、昇温速度１０℃／ｍｉｎ）によって、樹脂成形体のガラス転移温度（Ｔｇ）測定し、耐熱性の指標とした。

[0168]（比重ｄ）

２０℃にてアルキメデス法により、成形体の比重ｄを測定した。

[0169]〔実施例１〕

「粗ポリチオール組成物（Ａ１）の精製」において、塩酸による酸洗浄の前に、以下の溶剤Ｘによる精製の操作を追加したこと以外は比較例１と同様の操作を行った。

結果を表１に示す。

[0170]－溶剤Ｘによる精製－

「粗ポリチオール組成物（Ａ１）の調製」で得られた粗ポリチオール組成物（Ａ１）のトルエン溶液に対し、溶剤Ｘとしてのエチレングリコール１４７．８質量部による３５～４０℃での１５分間の洗浄を、３回施した。

[0171]〔実施例２〕

実施例１で得られたポリチオール組成物（Ａ１）（５０質量部）と比較例１で得られたポリチオール組成物（Ａ１）（５０質量部）とをブレンドし、実施例２におけるポリチオール組成物（Ａ１）（１００質量部）を得た。

比較例１におけるポリチオール組成物（Ａ１）を、実施例２におけるポリチオール組成物（Ａ１）に変更したこと以外は比較例１と同様の操作（詳細には、「ポリチオール組成物（Ａ１）の評価」以降の操作）を行った。

結果を表１に示す。

[0172]

[表1]

			ポリチオール組成物(A1)		
			比較例１	実施例２	実施例１
溶剤Xによる精製			無し	有り (実施例１と比較例１ とのブレンド)	有り
ポリチオール 組成物(A1) の評価	外観		無色透明	無色透明	無色透明
	黄色度		0.38	0.38	0.40
	チオール価 [mmol/g]		11.315	11.305	11.215
	屈折率		1.6309	1.6311	1.6313
	HPLC結果 [area%]	ポリチオール 成分A1	93.21	93.64	94.07
		化合物 (NA1)	0.34	0.19	0.02
重合性組成物 の評価	重合性組成物 の粘度変化 [mPa·s]	0 h	12.5	12.5	12.5
		1 h	20.0	18.5	17.5
		3 h	32.5	27.5	25.0
		5 h	87.5	67.5	50.0
		7 h	225.0	150.0	100.0
	無触媒重合性組成物 の粘度 [mPa·s]		13.80	11.80	9.7
樹脂成形体 の評価 [9mm平板]	外観		無色透明	無色透明	無色透明
	L*		95.46	95.49	95.52
	a*		-0.38	-0.39	-0.37
	b*		1.08	1.09	1.11
	黄色度		1.81	1.83	1.85
	Tg [℃]		90.6	90.7	90.7
	屈折率 ne		1.665	1.665	1.665
	アッベ数 ve		31	31	31
	比重 d		1.36	1.36	1.36

[0173] 表１に示すように、粗ポリチオール組成物（Ａ１）の溶剤Ｘによる精製を行って得られた実施例１及び２のポリチオール組成物（Ａ１）では、粗ポリチオール組成物（Ａ１）の溶剤Ｘによる精製を行わずに得られた比較例１のポリチオール組成物（Ａ１）と比較して、ポリチオール組成物（Ａ１）を含む重合性組成物の粘度変化を抑制する効果（即ち、ポットライフを向上させる効果）が確認された。

実施例１及び２のポリチオール組成物（Ａ１）では、比較例１のポリチオール組成物（Ａ１）と比較して、不純物である化合物（ＮＡ１）の含有量が

低減されていることが確認された。

これらの結果から、比較例１の重合性組成物中では、不純物である化合物（ＮＡ１）が重合触媒として機能することにより、ポリチオール組成物（Ａ１）とポリイソシアネート化合物との重合が促進され、この重合により、粘度上昇が引き起こされていると考えられる。比較例１に対し、実施例１及び２では、ポリチオール組成物（Ａ１）における化合物（ＮＡ１）の含有量が低減されたことにより、ポリチオール組成物（Ａ１）とポリイソシアネート化合物との重合が抑制され、その結果、粘度上昇が低減されたと考えられる。

[0174] また、ポリチオール組成物（Ａ１）の各評価結果及び樹脂成形体の各評価結果より、実施例１及び２では、比較例１と比較して、ポリチオール組成物（Ａ１）の性能及び樹脂成形体の性能が同程度に維持されていることが確認された。

[0175] 以上のように、実施例１及び２では、比較例１と比較して、ポリチオール組成物（Ａ１）の性能及び樹脂成形体の性能が同程度に維持されたまま、重合性組成物のポットライフが改善されたことが確認された。

[0176] ［実施例１Ｘ］

実施例１Ｘでは、成形体の製造を、以下のように変更したこと以外は実施例１と同様の操作を行ったところ、実施例１の結果（表１）と同様の結果が得られた。

[0177] －実施例１からの変更点－

実施例１では、成形体の製造において、ｍ－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）（５２質量部）を用いたが、実施例１Ｘでは、このＸＤＩ（５２質量部）を、前述したＸＤＩ組成物としてのＸＤＩ組成物Ｘ１（含有されるＸＤＩの量が５２質量部となる量）に変更した。

ＸＤＩ組成物Ｘ１は、主成分であるＸＤＩに対し、微量の化合物（Ｎ１）、微量の化合物（Ｎ２）、及び微量の化合物（Ｎ３）を添加し、これらを混合して製造した。

ＸＤＩ組成物Ｘ１において、前述したＧＣ条件１及びＧＣ条件２の各々により、ガスクロマトグラフィー測定を行った結果、

化合物（Ｎ１）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対して０．２０ｐｐｍ以上（具体的には６００ｐｐｍ）であり、

化合物（Ｎ２）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対して０．０５ｐｐｍ以上（具体的には１８ｐｐｍ）であり、

化合物（Ｎ３）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対して０．１０ｐｐｍ以上（具体的には１００ｐｐｍ）であった。

[0178] 〔比較例１０１〕

＜粗ポリチオール組成物（Ａ２）の調製＞

国際公開第２０１４／０２７４２８号の実施例Ｃ－１における製造方法に従い、ポリチオール成分Ａ２を主成分とする粗ポリチオール組成物（Ａ２）のトルエン溶液を得た。

以下、詳細を示す。

[0179] ここで、ポリチオール成分Ａ２は、

式（６）で表されるポリチオール化合物（即ち、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）、

式（７）で表されるポリチオール化合物（即ち、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）、及び、

式（８）で表されるポリチオール化合物（即ち、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）からなる群から選択される少なくとも１種である。

[0180] 反応器内に、２－メルカプトエタノール８９．２５質量部、脱気水４４．６１質量部、及び３０．７質量％の水酸化ナトリウム水溶液０．５８質量部を装入し、１０℃に冷却した。次いでここに、式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物としてのエピクロルヒドリン１０７．６８質量部を、９℃～１１℃にて、３．９時間かけて滴下装入し、引き続き６０分撹拌して熟成を行った。その結果、ＮＭＲデータから、式（３）で表される化合物の生成を

確認した。

次いでここに、１７．３質量％の硫化ナトリウム水溶液２６２．０９質量部を、２８℃～３０℃にて、１．０時間かけて滴下装入し、引き続き３．０時間撹拌して熟成を行った。その結果、ＮＭＲデータから、式（４）で表されるポリアルコール化合物の生成を確認した。

次いでここに、３６質量％の塩酸４８４．６質量部を装入し、次に、純度９９．９％のチオ尿素２１４．０質量部を装入し、１１０℃還流下にて３時間撹拌して、チウロニウム塩化反応を行い、イソチウロニウム塩を含む反応液を得た。

得られた反応液を４５℃に冷却した後、ここに、トルエン３７３．０質量部を加え、３２℃まで冷却し、２４．６質量％のアンモニア水溶液３５４．２質量部を３０℃～３８℃で２５分かけて装入し、次いで６０℃に昇温し、６０℃にて１時間撹拌することにより加水分解反応を行い、ポリチオール成分Ａ２を主成分とする粗ポリチオール組成物（Ａ２）のトルエン溶液を得た。

[0181] ＜粗ポリチオール組成物（Ａ２）の精製＞

上記で得られた粗ポリチオール組成物（Ａ２）のトルエン溶液に対し、４質量％塩酸１０１．１質量部を用い、３５℃～４０℃で１５分間の酸洗浄を施し、次いで、３５質量％塩酸１０１．１質量部を用い３５℃～４０℃で３０分間の酸洗浄を施した。

３５質量％塩酸による酸洗浄後のトルエン溶液に対し、脱気水１０１．１質量部を用いた３５℃～４０℃での３０分間の洗浄を、５回施した。

以上の操作により、粗ポリチオール組成物（Ａ２）の精製を行い、この精製により、精製された粗ポリチオール組成物（Ａ２）であるポリチオール組成物（Ａ２）のトルエン溶液を得た。

[0182] 上記精製によって得られたポリチオール組成物（Ａ２）のトルエン溶液に対し、加熱減圧下で、トルエン及び微量の水分の除去を施した後、３．０μｍのＰＴＦＥタイプメンブランフィルターを用いて減圧濾過を施すことによ

り、ポリチオール組成物（Ａ２）２００．０質量部を得た。

[0183] ＜ポリチオール組成物（Ａ２）の評価＞

上記で得られたポリチオール組成物（Ａ２）について、比較例１においてポリチオール組成物（Ａ１）に対して行った評価と同様の評価を実施した。

結果を表２に示す。

[0184] 比較例１０１におけるＨＰＬＣ測定では、

主成分であるポリチオール成分Ａ２と、

ポリチオール成分Ａ２におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを前述の式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ２）と、

のそれぞれの含有量（詳細には、ポリチオール組成物（Ａ２）に含まれる化合物の合計ピーク面積に対する面積率（ａｒｅａ％））を求めた。

化合物（ＮＡ２）は、このＨＰＬＣ測定における保持時間が６．５分～８．０分である化合物である。

[0185] ＜重合性組成物の調製及び粘度変化＞

ポリチオール組成物（Ａ１）をポリチオール組成物（Ａ２）に変更したこと以外は比較例１と同様の操作を行った。

結果を表２に示す。

[0186] ＜無触媒重合性組成物の調製及び粘度＞

ポリチオール組成物（Ａ１）をポリチオール組成物（Ａ２）に変更したこと以外は比較例１と同様の操作を行った。

結果を表２に示す。

[0187] ＜樹脂成形体の製造及び評価＞

ポリチオール組成物（Ａ１）をポリチオール組成物（Ａ２）に変更したこと以外は比較例１と同様の操作を行った。

結果を表２に示す。

[0188] 〔実施例１０１〕

「粗ポリチオール組成物（Ａ２）の精製」において、４質量％塩酸による酸洗浄の前に、以下のアルコール精製の操作を追加したこと以外は比較例１

０１と同様の操作を行った。

結果を表２に示す。

[0189] －溶剤Ｘによる精製－

「粗ポリチオール組成物（Ａ２）の調製」で得られた粗ポリチオール組成物（Ａ２）のトルエン溶液に対し、エチレングリコール７５．８質量部及びメタノール２４．３質量部の混合溶剤による３５℃～４０℃での１５分間の洗浄を、３回施した。

[0190] 〔実施例１０２〕

実施例１０１で得られたポリチオール組成物（Ａ２）（５０質量部）と比較例１０１で得られたポリチオール組成物（Ａ２）（５０質量部）とをブレンドし、実施例１０２におけるポリチオール組成物（Ａ２）（１００質量部）を得た。

比較例１０１におけるポリチオール組成物（Ａ２）を、実施例１０２におけるポリチオール組成物（Ａ１）（ブレンド品）に変更したこと以外は比較例１０１と同様の操作（詳細には、「ポリチオール組成物（Ａ２）の評価」以降の操作）を行った。

結果を表２に示す。

[0191] 〔実施例１０３〕

実施例１０１で得られたポリチオール組成物（Ａ２）（７０質量部）と比較例１０１で得られたポリチオール組成物（Ａ２）（３０質量部）とをブレンドし、実施例１０３におけるポリチオール組成物（Ａ２）（１００質量部）を得た。

比較例１０１におけるポリチオール組成物（Ａ２）を、実施例１０３におけるポリチオール組成物（Ａ１）（ブレンド品）に変更したこと以外は比較例１０１と同様の操作（詳細には、「ポリチオール組成物（Ａ２）の評価」以降の操作）を行った。

結果を表２に示す。

[0192]

[表2]

			ポリオール組成物（A2）			
			比較例101	実施例102	実施例103	実施例101
溶剤Xによる精製			無し	有り (実施例101と比較例101 とのブレンド（1：1）)	有り (実施例101と比較例101 とのブレンド（7：3）)	有り
ポリオール組成物(A2)の評価	外観		無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
	黄色度		0.38	0.42	0.41	0.45
	水酸基価 [mmol/g]		10.325	10.255	10.241	10.235
	屈折率		1.6472	1.6473	1.6473	1.6474
	HPLC結果 [area%]	ポリオール成分A2	85.05	86.54	87.10	88.50
		化合物(NA2)	1.56	0.75	0.51	0.04
重合性組成物の評価	粘度 [mPa·s]	0 h	20.0	20.0	20.0	20.0
		1 h	25.0	22.5	22.5	22.5
		3 h	37.5	35.0	35.0	35.0
		5 h	70.0	65.0	62.5	60.0
		7 h	150.0	130.0	120.0	115.0
	無触媒重合性組成物の粘度 [mPa·s]		17.9	16.9	16.1	15.6
樹脂成形体の評価 [3mm平板]	外観		無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
	L*		95.41	95.42	95.41	95.42
	a*		-0.31	-0.33	-0.31	-0.34
	b*		1.05	1.05	1.03	1.05
	黄色度		1.76	1.77	1.75	1.77
	Tg [℃]		104.5	103.8	103.1	101.3
	屈折率 ne		1.668	1.668	1.668	1.668
	アッベ数 ve		31	31	31	31
	比重 d		1.37	1.37	1.37	1.37

[0193] 表２に示すように、粗ポリチオール組成物（Ａ２）の溶剤Ｘによる精製を行って得られた実施例１０１～１０３のポリチオール組成物（Ａ２）では、粗ポリチオール組成物（Ａ２）の溶剤Ｘによる精製を行わずに得られた比較例１のポリチオール組成物（Ａ２）と比較して、ポリチオール組成物（Ａ２）を含む重合性組成物の粘度変化を抑制する効果（即ち、ポットライフを向上させる効果）が確認された。

実施例１０１～１０３のポリチオール組成物（Ａ２）では、比較例１０１のポリチオール組成物（Ａ２）と比較して、不純物である化合物（ＮＡ２）の含有量が低減されていることが確認された。

これらの結果から、比較例１０１の重合性組成物中では、不純物である化合物（ＮＡ２）が重合触媒として機能することにより、ポリチオール組成物

（Ａ２）とポリイソシアネート化合物との重合が促進され、この重合により、粘度上昇が引き起こされていると考えられる。比較例１０１に対し、実施例１０１～１０３では、ポリチオール組成物（Ａ２）における化合物（ＮＡ２）の含有量が低減されたことにより、ポリチオール組成物（Ａ２）とポリイソシアネート化合物との重合が抑制され、その結果、粘度上昇が低減されたと考えられる。

[0194] また、ポリチオール組成物（Ａ２）の各評価結果及び樹脂成形体の各評価結果より、実施例１０１～１０３では、比較例１０１と比較して、ポリチオール組成物（Ａ２）の性能の劣化及び樹脂成形体の性能の劣化が抑制されていること（即ち、ポリチオール組成物（Ａ２）の性能の劣化及び樹脂成形体の性能の劣化を起こすことなく、重合性組成物のポットライフが改善されたこと）が確認された。

[0195] 実施例１０１～１０３の中でも、ＨＰＬＣ測定において、化合物（ＮＡ２）のピーク面積が、ポリチオール組成物（Ａ２）に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対して、０．５０～１．５０である実施例１０２及び１０３における樹脂成形体では、化合物（ＮＡ２）のピーク面積が、ポリチオール組成物（Ａ２）に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対して、０．５０未満である実施例１０１の樹脂成形体と比較して、Ｔｇが高く維持されており、耐熱性に優れることが確認された。

[0196] ［実施例１０１Ｘ］

実施例１０１Ｘでは、成形体の製造を、以下のように変更したこと以外は実施例１０１と同様の操作を行ったところ、実施例１０１の結果（表２）と同様の結果が得られた。

[0197] －実施例１０１からの変更点－

実施例１０１では、成形体の製造において、ｍ－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）（５２質量部）を用いたが、実施例１０１Ｘでは、このＸＤＩ（５２質量部）を、前述したＸＤＩ組成物としてのＸＤＩ組成物Ｘ１（含有されるＸＤＩの量が５２質量部となる量）に変更した。

ＸＤＩ組成物Ｘ１は、主成分であるＸＤＩに対し、微量の化合物（Ｎ１）、微量の化合物（Ｎ２）、及び微量の化合物（Ｎ３）を添加し、これらを混合して製造した。

ＸＤＩ組成物Ｘ１において、前述したＧＣ条件１及びＧＣ条件２の各々により、ガスクロマトグラフィー測定を行った結果、

化合物（Ｎ１）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対して０．２０ｐｐｍ以上（具体的には６００ｐｐｍ）であり、

化合物（Ｎ２）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対して０．０５ｐｐｍ以上（具体的には１８ｐｐｍ）であり、

化合物（Ｎ３）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１に対して０．１０ｐｐｍ以上（具体的には１００ｐｐｍ）であった。

[0198] ２０２２年９月２６日に出願された日本国特許出願２０２２－１５３０９４の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 精製前のポリチオール組成物である粗ポリチオール組成物を準備する準備工程と、

前記粗ポリチオール組成物を、アルキレングリコールを含む溶剤Ｘによって精製することにより、ポリチオール組成物を得る精製工程と、

を含む、

ポリチオール組成物の製造方法。

[請求項2] 前記粗ポリチオール組成物が、下記式（５）で表されるポリチオール化合物であるポリチオール成分Ａ１と、前記ポリチオール成分Ａ１におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを下記式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ１）と、を含むこと、

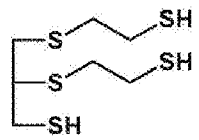
並びに、

前記粗ポリチオール組成物が、下記式（６）で表されるポリチオール化合物、下記式（７）で表されるポリチオール化合物、及び下記式（８）で表されるポリチオール化合物からなる群から選択される少なくとも１種であるポリチオール成分Ａ２と、前記ポリチオール成分Ａ２におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを下記式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ２）と、を含むこと

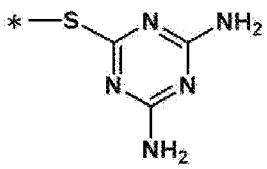
の少なくとも一方を満足する、

請求項１に記載のポリチオール組成物の製造方法。

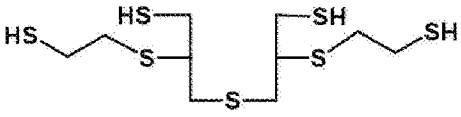
[化1]



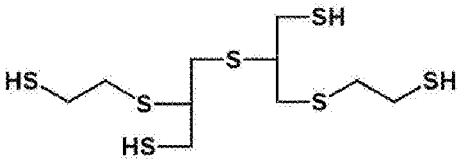
(5)



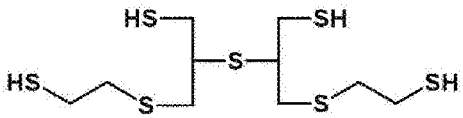
(N1)



(6)



(7)



(8)

〔式（Ｎ１）中、＊は、結合位置を表す。〕

[請求項3] 前記粗ポリチオール組成物が、前記ポリチオール成分Ａ１及び前記化合物（ＮＡ１）を含み、

前記準備工程が、

２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物とを反応させて下記式（２）で表されるポリアルコール化合物を得ることと、

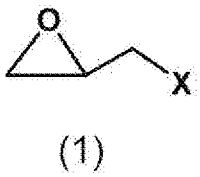
前記式（２）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、酸性条件下で反応させてイソチウロニウム塩を含む反応液を得ることと、

前記イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物を加え、前記イソチウロニウム塩を加水分解し、前記粗ポリチオール組成物を得ることと、

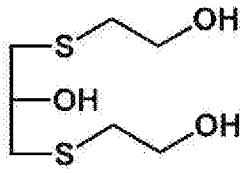
を含む、

請求項２に記載のポリチオール組成物の製造方法。

[化2]



(1)



(2)

〔式（１）中、Ｘは、ハロゲン原子を表す。〕

[請求項4] 前記粗ポリチオール組成物が、前記ポリチオール成分Ａ２及び前記化合物（ＮＡ２）を含み、

前記準備工程が、

２－メルカプトエタノールと下記式（１）で表されるエピハロヒドリン化合物とを反応させて下記式（３）で表される化合物を得ることと、

前記式（３）で表される化合物と硫化ナトリウムとを反応させて下記式（４）で表されるポリアルコール化合物を得ることと、

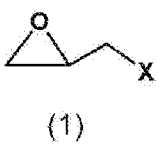
前記式（４）で表されるポリアルコール化合物とチオ尿素とを、酸性条件下で反応させてイソチウロニウム塩を含む反応液を得ることと、

前記イソチウロニウム塩を含む反応液に塩基化合物を加え、前記イソチウロニウム塩を加水分解し、前記粗ポリチオール組成物を得ることと、

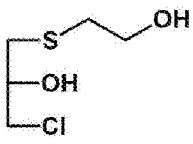
を含む、

請求項２に記載のポリチオール組成物の製造方法。

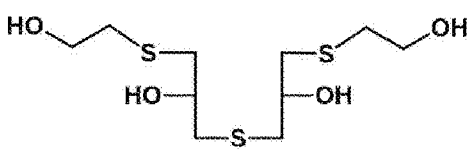
[化3]



(1)



(3)



(4)

〔式（１）中、Ｘは、ハロゲン原子を表す。〕

[請求項5] 前記溶剤Ｘが、エチレングリコール及びプロピレングリコールからなる群から選択される少なくとも１種を含む、
請求項１に記載のポリチオール組成物の製造方法。

[請求項6] 前記準備工程は、前記粗ポリチオール組成物のトルエン溶液を準備し、
前記精製工程は、前記トルエン溶液と前記溶剤Ｘとを混合することにより、前記トルエン溶液中の前記粗ポリチオール組成物を前記溶剤Ｘによって精製する、
請求項１に記載のポリチオール組成物の製造方法。

[請求項7] 前記精製工程は、
前記粗ポリチオール組成物を、前記溶剤Ｘによって精製することにより、ポリチオール組成物を得ることと、
得られた前記ポリチオール組成物を酸洗浄することと、
を含む、
請求項１に記載のポリチオール組成物の製造方法。

[請求項8] 請求項１～請求項７のいずれか１項に記載のポリチオール組成物の製造方法によってポリチオール組成物を製造する工程と、
前記ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合することにより、前記ポリチオール組成物及び前記ポリイソシアネート化合物を含有する重合性組成物を得る工程と、
を含む重合性組成物の製造方法。

[請求項9] 前記重合性組成物を得る工程が、前記ポリチオール組成物と、前記ポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物と、を混合することにより、前記ポリチオール組成物及び前記ポリイソシアネート組成物を含有する重合性組成物を得る工程であり、
前記ポリイソシアネート組成物が、
キシリレンジイソシアネートと、
下記化合物（Ｎ１）、下記化合物（Ｎ２）、及び下記化合物（Ｎ３

）からなる群から選択される少なくとも１種と、

を含み、

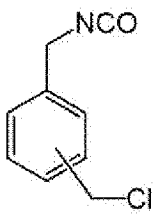
前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ１）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ１）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．２０ｐｐｍ以上であり、

前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ２）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ２）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．０５ｐｐｍ以上であり、

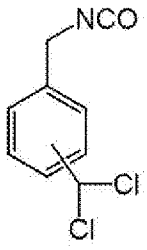
前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ３）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ３）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．１０ｐｐｍ以上である、

請求項８に記載の重合性組成物の製造方法。

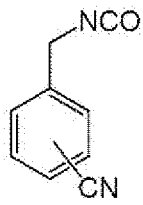
[化4]



(N1)



(N2)



(N3)

[請求項10] 請求項８に記載の重合性組成物の製造方法によって重合性組成物を製造する工程と、

前記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を得る工程と、

を含む樹脂の製造方法。

[請求項11] 下記式（６）で表されるポリチオール化合物と下記式（７）で表されるポリチオール化合物と下記式（８）で表されるポリチオール化合物とからなる群から選択される少なくとも１種であるポリチオール成

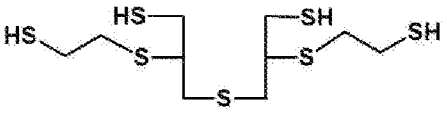
分Ａ２を主成分として含有し、かつ、

前記ポリチオール成分Ａ２におけるメルカプト基のうちの少なくとも１つを下記式（Ｎ１）で表される基に置き換えた化合物（ＮＡ２）を含有し、

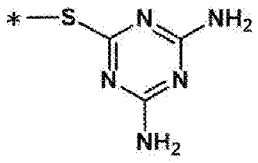
高速液体クロマトグラフィー測定において、前記化合物（ＮＡ２）のピーク面積が、ポリチオール組成物に含まれる化合物の合計ピーク面積１００に対して、０．５０～１．５０である、

ポリチオール組成物。

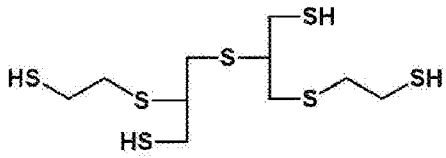
[化5]



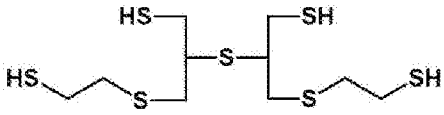
(6)



(N1)



(7)



(8)

〔式（Ｎ１）中、＊は、結合位置を表す。〕

[請求項12] 請求項１１に記載のポリチオール組成物と、

ポリイソシアネート化合物と、

を含む重合性組成物。

[請求項13] 前記ポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物を含み、

前記ポリイソシアネート組成物が、

キシリレンジイソシアネートと、

下記化合物（Ｎ１）、下記化合物（Ｎ２）、及び下記化合物（Ｎ３）からなる群から選択される少なくとも１種と、

を含み、

前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ１）を含む場合に

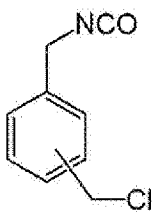
は、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ１）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．２０ｐｐｍ以上であり、

前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ２）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ２）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．０５ｐｐｍ以上であり、

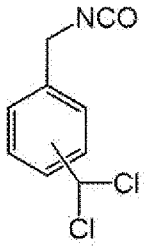
前記ポリイソシアネート組成物が前記化合物（Ｎ３）を含む場合には、高速液体クロマトグラフィー測定における前記化合物（Ｎ３）のピーク面積が、キシリレンジイソシアネートのピーク面積１００に対して０．１０ｐｐｍ以上である、

請求項１２に記載の重合性組成物。

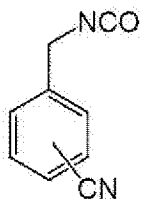
[化6]



(N1)



(N2)



(N3)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/032430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 319/28(2006.01)i; ***C07C 321/14***(2006.01)i; ***C07D 251/52***(2006.01)i; ***C08G 18/38***(2006.01)i
FI: C07C319/28; C07C321/14; C07D251/52 B; C08G18/38 076

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C319/28; C07C321/14; C07D251/52; C08G18/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/138865 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 30 June 2022 (2022-06-30) claims, paragraphs [0001]-[0005], [0033]-[0039], [0098]-[0108], etc.	11-12
Y		13
A		1-10
Y	WO 2018/190290 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 18 October 2018 (2018-10-18) claims, paragraphs [0002]-[0007], [0027]-[0053], examples	13
A		1-12
A	JP 2022-61763 A (HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 19 April 2022 (2022-04-19) entire text	1-13
A	JP 2018-58772 A (HOYA LENS THAILAND LTD.) 12 April 2018 (2018-04-12) entire text	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 November 2023	**21 November 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/032430

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/138865 A1	30 June 2022	EP 4198617 A1 claims, paragraphs [0001]-[0005], [0029]-[0035], [0107]-[0153] CN 116157721 A KR 10-2023-0051571 A	
WO 2018/190290 A1	18 October 2018	US 2019/0292304 A1 claims, paragraphs [0002]-[0007], [0032]-[0051], examples US 2020/0190249 A1 EP 3470393 A1 EP 3825301 A1 KR 10-2018-0127517 A CN 109153637 A	
JP 2022-61763 A	19 April 2022	(Family: none)	
JP 2018-58772 A	12 April 2018	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/032430

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 319/28(2006.01)i; C07C 321/14(2006.01)i; C07D 251/52(2006.01)i; C08G 18/38(2006.01)i
FI: C07C319/28; C07C321/14; C07D251/52 B; C08G18/38 076

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C319/28; C07C321/14; C07D251/52; C08G18/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2022/138865 A1（三井化学株式会社）30.06.2022 (2022-06-30) 請求の範囲, [0001]-[0005], [0033]-[0039], [0098]-[0108]等	11-12
Y		13
A		1-10
Y	WO 2018/190290 A1（三井化学株式会社）18.10.2018 (2018-10-18) 請求の範囲, [0002]-[0007], [0027]-[0053], 実施例	13
A		1-12
A	JP 2022-61763 A（本州化学工業株式会社）19.04.2022 (2022-04-19) 全文	1-13
A	JP 2018-58772 A（ホヤ レンズ タイランド リミテッド）12.04.2018 (2018-04-12) 全文	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
08.11.2023	21.11.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
藤代　亮 4H 3850

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/032430

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/138865 A1	30.06.2022	EP 4198617 A1 Claims, [0001]-[0005], [0029]-[0035], [0107]-[0153] CN 116157721 A KR 10-2023-0051571 A	
WO 2018/190290 A1	18.10.2018	US 2019/0292304 A1 Claims, [0002]-[0007], [0032]-[0051], Examples US 2020/0190249 A1 EP 3470393 A1 EP 3825301 A1 KR 10-2018-0127517 A CN 109153637 A	
JP 2022-61763 A	19.04.2022	（ファミリーなし）	
JP 2018-58772 A	12.04.2018	（ファミリーなし）	