

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年9月4日 (04.09.2008)

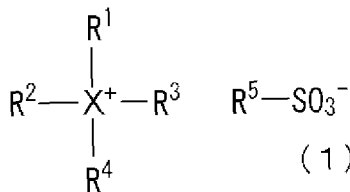
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/105138 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 18/16 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)  
C08G 18/38 (2006.01) G02C 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/000136 (74) 代理人: 速水進治, 外(HAYAMI, Shinji et al.); 〒1410031 東京都品川区西五反田7-9-2 五反田TGビル9階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2008年2月4日 (04.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2007-047902 2007年2月27日 (27.02.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩住正典 (IWAZUMI, Masanori) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 河戸伸雄 (KAWATO, Nobuo) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 田中守 (TANAKA, Mamoru) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 林秀俊 (HAYASHI, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田
- (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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: POLYMERIZATION CATALYST FOR POLYTHIOURETHANE OPTICAL MATERIAL, POLYMERIZABLE COMPOSITION CONTAINING THE CATALYST, OPTICAL MATERIAL OBTAINED FROM THE COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING THE OPTICAL MATERIAL

(54) 発明の名称: ポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、それを含む重合性組成物、それより得られる光学材料、およびその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a polymerization catalyst for polythiourethane optical material, which contains a sulfonate salt represented by the general formula (1) below. In the formula (1) below, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently represent an alkyl group having 1-18 carbon atoms, or R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> may combine together to form a ring; R<sup>5</sup> represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1-18 carbon atoms; and X represents a nitrogen atom or a phosphorus atom. (1)

(57) 要約: 本発明のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒は、下記一般式(1)で表されるスルホン酸塩を含有する。なお、式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~18のアルキル基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ結合して環を構成してもよい。R<sup>5</sup>は水素原子または炭素数1~18のアルキル基を表し、Xは窒素またはリン原子を表す。

WO 2008/105138 A1

## 明 細 書

### ポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、それを含む重合性組成物、それより得られる光学材料、およびその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、ならびに該触媒を含んでなるポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物、および該組成物を重合させて得られる光学材料および該光学材料の製造方法に関するものである。本発明によって得られるポリチオウレタン樹脂は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター、発光ダイオード等の光学材料等に用いられ、特に眼鏡用プラスチックレンズ材料として好適に使用される。

#### 背景技術

[0002] 近年、地球環境との調和、環境負荷低減が産業界において大きな課題となっていており、環境に配慮した製品や技術の開発が加速されつつある。本発明の技術分野にもその動きは見られ、特にポリチオウレタン樹脂用触媒として汎用されている有機スズ触媒はその毒性の高さと環境ホルモン等の理由で、人体への有害性が問題となっており、有機スズ化合物の使用規制が先進国を中心に強化されつつある。ポリチオウレタン樹脂を使用する眼鏡レンズ業界において、有機スズ触媒に代わる触媒の開発が求められている。一般的な熱硬化性樹脂が得られる、スズフリーの非金属触媒としては、アミン化合物、アミンカルボン酸塩、ホスフィン等が知られている（特許文献1、2、3、4、5）。また、カルボン酸金属化合物と併用されるものとして4級アンモニウム塩化合物が知られている（特許文献6）。

[0003] また、プラスチックレンズ用材料としてのポリチオウレタン樹脂を製造するには、一般的に重合性組成物をモールドの中に注入して加熱硬化させる注型重合法がとられる。このとき、低温から高温に徐々に昇温しながら数時間から数十時間かけて重合反応を行う。その際、光学的に均質なプラスチック

レンズを得るために、熱に支配されるポリチオウレタン化反応を触媒の添加により徐々に進行させ、昇温中に熱的な不均一を生じないようにすることが必要である。また光学物性、耐熱性、強度といった樹脂物性を十分に引き出すためには重合を完結させることが必要である。重合を完結させるためには、重合活性の強い触媒を使用する、あるいは触媒量を増やす方法が挙げられる。しかしながら、このような方法では調合した重合性組成物をモールドに注入するまでの間に重合反応が進行してしまう、即ち十分なポットライフが確保できないという問題点があり、さらに重合中に局所的な発熱が起こりレンズに光学的不均一が生じ易いという問題があった。その問題を解消する方法として例えば、活性の強い三級アミンにルイス酸を併用することで低温活性を抑制する例が報告されている（特許文献6）。

[0004] しかしながら、従来知られている非金属触媒をポリチオウレタン化の触媒として用いた場合、低温域での触媒活性が強すぎ重合暴走がおり、硬化させる樹脂によっては十分な耐熱性が得られず、また、得られる樹脂に白濁が生じる等、眼鏡用プラスチックレンズなどの光学用透明樹脂用の触媒としては十分ではなかった。

特許文献1：特開平03-084021号公報

特許文献2：特開昭63-077918号公報

特許文献3：特開昭62-016484号公報

特許文献4：特開平09-077850号公報

特許文献5：特開2000-256571号公報

特許文献6：特開2005-105084号公報

### 発明の開示

[0005] 本発明は、ポリチオウレタン樹脂用触媒として従来から使用されている有機スズ化合物等の金属化合物を含まず、且つ安定した品質が得られる光学用透明樹脂として好適に使用されるポリチオウレタン樹脂が得られる非金属の重合触媒を提供することである。

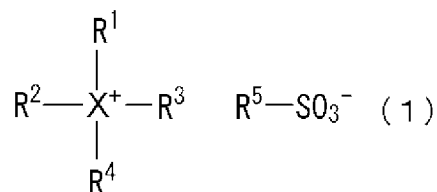
[0006] 本発明者等は、前記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、4級ア

ンモニウム塩または4級ホスホニウム塩のアニオンがスルホン酸基である化合物が、ポリイソ（チオ）シアナート類に安定に溶解することが可能であり、ポリイソ（チオ）シアナート類と活性水素化合物類から製造されるポリチオウレタン樹脂製光学材料製造用触媒として使用されている有機スズ系触媒と同様またはそれ以上の優れた触媒活性を有することを見出した。すなわち、本発明の触媒を用いた場合、モールドに注入するまでの低温でのモノマー混合物の粘度の増加が遅いため、モノマー混合物を冷却することなくポットライフを非常に長くすることが可能であり、さらに低温域での粘度上昇が有機スズ触媒よりも遅い触媒添加量でも、中～高温域で十分な触媒活性を発現して重合が完結し、得られる樹脂の耐熱性が有機スズ触媒の場合と同等以上となることが判明した。4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩のアニオンがスルホン酸基である化合物が有機スズ系触媒に代わる優れた非金属触媒として使用可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 即ち、本発明は、

[1] 一般式（1）：

[0008] [化1]

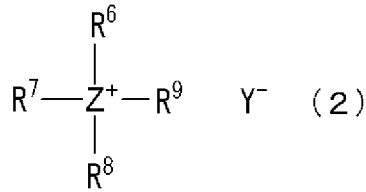


[0009] （式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ結合して環を構成してもよい。 $\text{R}^5$ は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、 $\text{X}$ は窒素または磷原子を表す）で表されるスルホン酸塩を含有する、ポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、

[2] さらに一般式（2）

[0010]

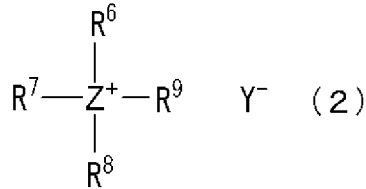
[化2]



[0011] (式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ はそれぞれ結合して環を構成してもよい。Yはカルボン酸、燐酸エステル、テトラフェニルホウ素から選択される有機酸およびその誘導体から誘導される有機酸基、またはハロゲン化水素酸、過塩素酸、炭酸、炭化水素酸、リン酸、硼酸から選択される無機酸から誘導される無機酸基を表す。Zは窒素または燐原子を表す) で表される化合物を含有する、[1]に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、

[3] 一般式(2)

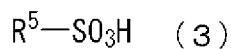
[0012] [化3]



[0013] (式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ はそれぞれ結合して環を構成してもよい。Yはカルボン酸、燐酸エステル、テトラフェニルホウ素から選択される有機酸およびその誘導体から誘導される有機酸基、またはハロゲン化水素酸、過塩素酸、炭酸、炭化水素酸、リン酸、硼酸から選択される無機酸から誘導される無機酸基を表す。Zは窒素または燐原子を表す) で表される化合物と、

一般式(3)

[0014] [化4]

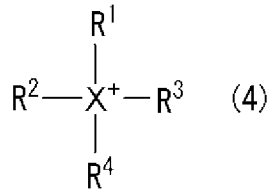


[0015] (式中、 $\text{R}^5$ は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表す) で表され

る化合物とを、前記一般式（3）で表される化合物に対する前記一般式（2）で表される化合物のモル比が1以上で混合することで得られる、ポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、

[4] 一般式（4）

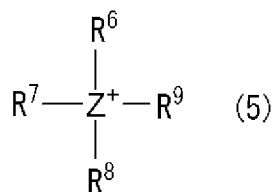
[0016] [化5]



[0017] で表される、前記一般式（1）で表される化合物のカチオン部分が、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオン、およびテトラブチルホスホニウムイオンからなる群より選択される1種または2種以上である、[1]または[2]に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、

[5] 一般式（5）

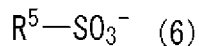
[0018] [化6]



[0019] で表される、前記一般式（2）で表される化合物のカチオン部分が、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオン、およびテトラブチルホスホニウムイオンからなる群より選択される1種または2種以上である、[2]または[3]に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、

[6] 一般式 (6)

[0020] [化7]



[0021] で表される、前記一般式 (1) で表される化合物のアニオン部分が、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、およびドデシルベンゼンスルホン酸イオンからなる群より選択される1種または2種以上である、[1] または [2] に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、

[0022] [7] 前記一般式 (3) で表される化合物が、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、およびドデシルベンゼンスルホン酸からなる群より選択される1種または2種以上である、[3] に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、

[0023] [8] 前記一般式 (1) で表される化合物が、テトラブチルアンモニウムメタンスルホナート、テトラブチルアンモニウムベンゼンスルホナート、テトラブチルアンモニウムトルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート、トリオクチルメチルアンモニウムメタンスルホナート、トリオクチルメチルアンモニウムベンゼンスルホナート、トリオクチルメチルアンモニウムトルエンスルホナート、およびトリオクチルメチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナートからなる群より選択される1種または2種以上である、[1] または [2] に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、

[0024] [9] ポリイソ (チオ) シアネート類と活性水素化合物類とを含むモノマー混合物であって、前記ポリイソ (チオ) シアネート類に含有されるイソ (チオ) シアネート基の、前記活性水素化合物類に含有される水酸基および/またはメルカプト基に対する、官能基モル比が0.5~3.0の範囲内である前記モノマー混合物と、

前記モノマー混合物100重量部に対して、0.0005重量部以上、5重量部以下である [1] 乃至 [8] の何れかに記載のポリチオウレタン系光学

材料用重合触媒と、

を含有する、ポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物、

[0025] [10] 前記ポリイソ（チオ）シアナート類が、*m*-キシリレンジイソシアナート、2, 5-ビス（イソシアナトメチル）-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 6-ビス（イソシアナトメチル）-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、およびヘキサメチレンジイソシアナートからなる群より選択される1種または2種以上であり、

前記活性水素化合物類が、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、1, 1, 2, 2-テトラキス（メルカプトメチルチオ）エタン、4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、および2-（2, 2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1, 3-ジチエタンからなる群より選択される1種または2種以上である、[9]に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物、

[0026] [11] [9] または [10] に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物を、-50~200℃の温度で1~100時間かけて加熱硬化することにより得られるポリチオウレタン系光学材料、

[0027] [12] [11] に記載のポリチオウレタン系光学材料からなるプラスチックレンズ、

[0028] [13] [9] または [10] に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物を注型重合する、ポリチオウレタン系光学材料の製造方法、である。

[0029] 本発明の触媒は、ポリチオウレタン系光学材料製造用触媒として従来から使

用されている有機スズ触媒に代わる、優れた触媒活性を有した非金属の触媒であり、近年、使用規制が強化されつつある有機スズ触媒に替わる新規な触媒として有用である。本発明の触媒は、有機スズ触媒と比較して特に低温活性が低く、モールドに注入するまでの粘度の増加が遅いためモノマー混合物を冷却することなくポットライフを非常に長くすることが可能である。また、本発明の触媒により得られたポリチオウレタン樹脂は光学材料としての物性を十分に満たしており、有機スズ系触媒に代わる優れた非金属触媒として有用である。

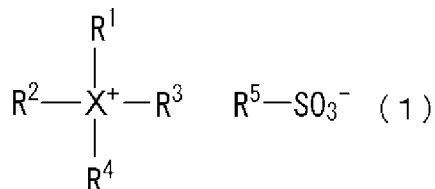
### 発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明は、ポリチオウレタン系光学材料用重合触媒に関する。

本発明に用いるスルホン酸塩とは、一般式（１）

[0031] [化8]



[0032] (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数 1～18 のアルキル基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ結合して環を構成してもよい。 $\text{R}^5$ は水素原子または炭素数 1～18 のアルキル基を表し、 $\text{X}$ は窒素または燐原子を表す) で表される化合物である。

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、炭素数 1～18 の分岐していても良いアルキル基であり、芳香環、ヒドロキシル基、アミノ基を含んでも良い。好ましくは芳香環、ヒドロキシル基で任意に置換されていても良い炭素数 1～18 のアルキル基であり、さらに好ましくは、芳香環で任意に置換されていても良い炭素数 1～18 のアルキル基である。

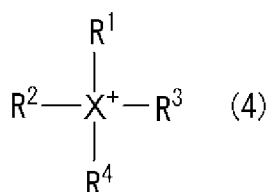
[0033]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ としては例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*

tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、sec-ヘプチル基、1-プロピルブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、sec-オクチル基、n-ノニル基、1-ブチルペンチル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、1-ペンチルヘキシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、1-ヘキシルヘプチル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、1-ヘプチルオクチル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、1-オクチルノニル基、n-オクタデシル基、フェニル基、およびベンジル基が挙げられる。一般式(1)の化合物において、後述するポリソ(チオ)シアナート類または活性水素化合物類への溶解性の観点から、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の炭素数の合計は8~72であることが好ましく、なかでも一般式(1)の化合物の分子量を小さくして添加重量を少なくするために、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>の炭素数の合計は8~32であることはより好ましい。

Xは窒素または燐原子を表し、好ましくは窒素原子である。

[0034] 一般式(1)の化合物のカチオン部分は、一般式(4)

[0035] [化9]



[0036] で表される。一般式(4)で表されるカチオン部分は、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオン、およびテトラブチルホスホニウムイオンからなる群より選択される1種または2種以上であることが好ましい。

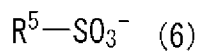
[0037] R<sup>5</sup>は水素原子、または炭素数1~18のアルキル基であり芳香環、ヒドロキシル基を含んでいても良い。好ましくは芳香環で任意に置換されていても

良い炭素数 1 ~ 18 のアルキル基である。

[0038] R<sup>5</sup>としては例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、1-プロピルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*sec*-オクチル基、*n*-ノニル基、1-ブチルペンチル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、1-ペンチルヘキシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、1-ヘキシルヘプチル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、1-ヘプチルオクチル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、1-オクチルノニル基、*n*-オクタデシル基、フェニル基、およびトシル基が挙げられる。

[0039] 一般式 (1) の化合物のアニオン部分は、一般式 (6)

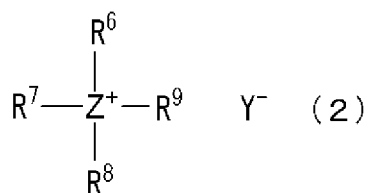
[0040] [化10]



[0041] で表される。一般式 (6) で表されるアニオン部分は、メタンサルホン酸イオン、ベンゼンサルホン酸イオン、トルエンサルホン酸イオン、およびドデシルベンゼンサルホン酸イオンからなる群より選択される 1 種または 2 種以上であることが好ましい。

[0042] さらに本発明にかかるポリチオウレタン系光学材料用重合触媒には、一般式 (2)

[0043] [化11]



[0044] (式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はそれぞれ結合して環を構成してもよい。Y はカルボン酸、燐酸エステル、テトラフェニルホウ素から選択される有機酸

およびその誘導体から誘導される有機酸基、またはハロゲン化水素酸、過塩素酸、炭酸、炭化水素酸、リン酸、硼酸から選択される無機酸から誘導される無機酸基を表す。Zは窒素または燐原子を表す)で表される化合物を含有してもよい。

[0045] R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は、炭素数1~18の分岐していても良いアルキル基であり、芳香環、ヒドロキシル基、アミノ基を含んでいても良い。好ましくは芳香環またはヒドロキシル基で任意に置換されていても良い炭素数1~18のアルキル基であり、さらに好ましくは、芳香環で任意に置換されていても良い炭素数1~18のアルキル基である。

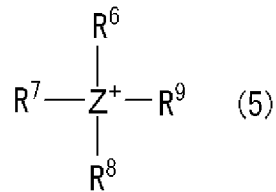
[0046] R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>としては例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、sec-ヘプチル基、1-プロピルブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、sec-オクチル基、n-ノニル基、1-ブチルペンチル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、1-ペンチルヘキシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、1-ヘキシルヘプチル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、1-ヘプチルオクチル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、1-オクチルノニル基、n-オクタデシル基、フェニル基、およびベンジル基が挙げられる。一般式(2)の化合物において、後述するポリソ(チオ)シアナート類または活性水素化合物類への溶解性の観点から、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>の炭素数の合計は8~72であることが好ましく、なかでも一般式(2)の化合物の分子量を小さくして添加重量を少なくするために、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>の炭素数の合計は8~32であることはより好ましい。

[0047] Zは窒素または燐原子を表し、Xと同一でも異なっても良く、好ましくは窒素原子である。

[0048] 一般式(2)で表される化合物のカチオン部分は、一般式(5)

[0049]

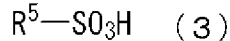
[化12]



[0050] で表される。一般式（5）で表されるカチオン部分は、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオン、およびテトラブチルホスホニウムイオンからなる群より選択される1種または2種以上であることが好ましい。

[0051] さらに本発明にかかるポリチオウレタン系光学材料用重合触媒は、上記一般式（2）で示される化合物と一般式（3）

[0052] [化13]



[0053] で示される化合物を混合したものを用いることができる。式中、 $\text{R}^5$ は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表す。一般式（3）で表される化合物としては、例えば、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、およびドデシルベンゼンスルホン酸からなる群より選択される1種または2種以上である。

[0054] 一般式（2）で示される化合物と一般式（3）で示される化合物とを混合して本発明のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒を得る場合、一般式（3）に対する一般式（2）の化合物のモル比が1以上であることが好ましく、さらに好ましくは1以上、100以下であり、より好ましくは1以上、30以下である。この範囲内で得られる光学材料の色相、耐熱性に優れる。

[0055] また、一般式（2）の化合物と一般式（3）の化合物を混合する際には、溶媒を使用しても良い。混合後、溶媒を取り除いて、一般式（2）の化合物と一般式（3）の化合物とがそのまま残存する形で使用しても良い。その際

使用する溶媒は、特に限定されないが、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、水、アセトニトリルが好適に用いられ、好ましくはイソプロピルアルコールである。

[0056] 一般式(1)の化合物の使用量は、後述するポリイソ(チオ)シアナート類と活性水素化合物類との混合物の100重量部に対して、一般に、0.0005重量部以上、5重量部以下、好ましくは0.005重量部以上、2重量部以下である。

[0057] ここで、本発明のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒が、さらに一般式(2)の化合物を含有する場合、一般式(1)の化合物および一般式(2)の化合物の使用量は、特に限定されないが、好ましくは以下の通りである。一般式(1)の化合物の使用量は、後述するポリイソ(チオ)シアナート類と活性水素化合物類との混合物の100重量部に対して、一般に、0.0002重量部以上、2重量部以下、好ましくは0.002重量部以上、0.8重量部以下である。また、一般式(2)の化合物の使用量は、後述するポリイソ(チオ)シアナート類と活性水素化合物類との混合物の100重量部に対して、一般に、0.0003重量部以上、3重量部以下、好ましくは0.003重量部以上、1.2重量部以下である。

[0058] 本発明のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒は、一般式(2)および一般式(3)の化合物の混合したものを用いる場合、一般式(2)の化合物および一般式(3)の化合物の使用量は、特に限定されないが、好ましくは以下の通りである。一般式(2)の化合物の使用量は、後述するポリイソ(チオ)シアナート類と活性水素化合物類との混合物の100重量部に対して、一般に、0.0004重量部以上、4重量部以下、好ましくは0.004重量部以上、1.6重量部以下である。一般式(3)の化合物の使用量は、後述するポリイソ(チオ)シアナート類と活性水素化合物類との混合物の100重量部に対して、一般に、0.0001重量部以上、1重量部以下、好ましくは0.001重量部以上、0.4重量部以下である。一般式(2)の化合物および一般式(3)の化合物を混合した場合、これらが反応すること

により、一般式（１）の化合物を含有するポリチオウレタン系光学材料用重合触媒が得られる。

[0059] 一般式（１）乃至（３）の化合物の上記使用量の範囲は、使用するモノマーの組み合わせや、反応触媒種、内部離型剤等の添加剤の種類、使用量、成形物の形により適宜決められる。

[0060] 本発明で示すポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物とは、ポリイソ（チオ）シアナート類と活性水素化合物類を主成分としてなる。また他の成分として、ポリチオウレタン樹脂の改質を目的として、ヒドロキシ化合物、アミン化合物、エポキシ樹脂、有機酸およびその無水物、（メタ）アクリレート化合物等を含むオレフィン化合物等の樹脂改質剤を加えてもよい。ここで、樹脂改質剤とは、ポリチオウレタン樹脂の屈折率、アッベ数、耐熱性、比重等の物性や耐衝撃性等の機械強度等を調整あるいは向上させる化合物である。

[0061] 本発明において、ポリチオウレタン樹脂の原料として用いる、ポリイソ（チオ）シアナート類とは、分子内に少なくとも合計２以上のイソシアナト基および／またはイソチオシアナト基を有する炭素数２～３２の分岐していても良い脂肪族化合物、環状脂肪族化合物、芳香族化合物である。アルキル基、脂環式基および芳香族基で置換されていても良く、イソシアナト基およびイソチオシアナト基以外の官能基を有していても良い。好ましくは、２～４のイソシアナト基を有する炭素数６～１４の化合物である。

[0062] 具体的には、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環族ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物、含硫脂肪族ポリイソシアネート化合物、含硫芳香族ポリイソシアネート化合物、含硫複素環ポリイソシアネート化合物、脂肪族ポリイソチオシアネート化合物、脂環族ポリイソチオシアネート化合物、芳香族ポリイソチオシアネート化合物、含硫脂肪族ポリイソチオシアネート化合物、含硫芳香族ポリイソチオシアネート化合物、含硫複素環ポリイソチオシアネート化合物、イソシアナート基を有するポリイソチオシアネート化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみ

に限定されるものではない。これらの化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用することができる。これらポリイソシアネート化合物は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0063] 脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2-ジメチルペンタンジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルヘキサジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアナート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアナート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアナート等が挙げられる。

[0064] 脂環族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアナート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキサジイソシアナート、メチルシクロヘキサジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソシアナート、2, 2-ジメチルジシクロヘキシルメタンイソシアナート、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、3, 8-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、3, 9-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 8-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 9-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン等が挙げられる。

[0065] 芳香族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、*m*-キシリレンジイソシアナート、*o*-キシリレンジイソシアナート、*p*-キシリレンジイソ

アナート、ビス（イソシアナトエチル）ベンゼン、ビス（イソシアナトプロピル）ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス（イソシアナトブチル）ベンゼン、ビス（イソシアナトメチル）ナフタリン、ビス（イソシアナトメチル）ジフェニルエーテル、フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、トルイジンジイソシアナート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアナート、3, 3-ジメチルジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアナート、ビベンジル-4, 4-ジイソシアナート、ビス（イソシアナトフェニル）エチレン、3, 3-ジメトキシビフェニル-4, 4-ジイソシアナート、フェニルイソシアナトエチルイソシアナート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアナート、ビス（イソシアナトエチル）フタレート、メシチリレントリイソシアナート、2, 6-ジ（イソシアナトメチル）フラン等が挙げられる。

[0066] 含硫脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ビス（イソシアナトエチル）スルフィド、ビス（イソシアナトプロピル）スルフィド、ビス（イソシアナトヘキシル）スルフィド、ビス（イソシアナトメチル）スルホン、ビス（イソシアナトメチル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトプロピル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトメチルチオ）メタン、ビス（イソシアナトエチルチオ）メタン、ビス（イソシアナトエチルチオ）エタン、ビス（イソシアナトメチルチオ）エタン、1, 5-ジイソシアナト-2-イソシアナトメチル-3-チアペンタン等が挙げられる。

[0067] 含硫芳香族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルスルフィド-2, 4-ジイソシアナート、ジフェニルスルフィド-4, 4-ジイソシアナート、3, 3-ジメトキシ-4, 4-ジイソシアナトジベンジルチ

オエーテル、ビス（４－イソシアナトメチルベンゼン）スルフィド、４，４－メトキシベンゼンチオエチレングリコール－３，３－ジイソシアナート、ジフェニルジスルフィド－４，４－ジイソシアナート、２，２－ジメチルジフェニルジスルフィド－５，５－ジイソシアナート、３，３－ジメチルジフェニルジスルフィド－５，５－ジイソシアナート、３，３－ジメチルジフェニルジスルフィド－６，６－ジイソシアナート、４，４－ジメチルジフェニルジスルフィド－５，５－ジイソシアナート、３，３－ジメトキシジフェニルジスルフィド－４，４－ジイソシアナート、４，４－ジメトキシジフェニルジスルフィド－３，３－ジイソシアナート等が挙げられる。

[0068] 含硫複素環ポリイソシアネート化合物としては、例えば、２，５－ジイソシアナトチオフェン、２，５－ビス（イソシアナトメチル）チオフェン、２，５－ジイソシアナトテトラヒドロチオフェン、２，５－ビス（イソシアナトメチル）テトラヒドロチオフェン、３，４－ビス（イソシアナトメチル）テトラヒドロチオフェン、２，５－ジイソシアナト－１，４－ジチアン、２，５－ビス（イソシアナトメチル）－１，４－ジチアン、４，５－ジイソシアナト－１，３－ジチオラン、４，５－ビス（イソシアナトメチル）－１，３－ジチオラン、４，５－ビス（イソシアナトメチル）－２－メチル－１，３－ジチオラン等が挙げられ、脂肪族ポリイソチオシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソチオシアナート、２，２－ジメチルペンタンジイソチオシアナート、２，２，４－トリメチルヘキサレンジイソチオシアナート、ブテンジイソチオシアナート、１，３－ブタジエン－１，４－ジイソチオシアナート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソチオシアナート、１，６，１１－ウンデカトリイソチオシアナート、１，３，６－ヘキサメチレントリイソチオシアナート、１，８－ジイソチオシアナト－４－イソチオシアナトメチルオクタン、ビス（イソチオシアナトエチル）カーボネート、ビス（イソチオシアナトエチル）エーテル、リジンジイソチオシアナトメチルエステル、リジントリイソチオシアナート、キシリレンジイソチオシアナト、ビス（イソチオシアナトエチル）ベンゼン、ビス（イソチ

オシアナトプロピル) ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$  -テトラメチルキシリレンジイソチオシアナート、ビス (イソチオシアナトブチル) ベンゼン、ビス (イソチオシアナトメチル) ナフタリン、ビス (イソチオシアナトメチル) ジフェニルエーテル、ビス (イソチオシアナトエチル) フタレート、メチリレントリイソチオシアナート、2, 6-ジ (イソチオシアナトメチル) フラン等が挙げられる。

[0069] 脂環族ポリイソチオシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソチオシアナート、ビス (イソチオシアナトメチル) シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソチオシアナート、シクロヘキサンジイソチオシアナート、メチルシクロヘキサンジイソチオシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソチオシアナート、2, 2-ジメチルジシクロヘキシルメタンイソチオシアナート、2, 5-ビス (イソチオシアナトメチル) ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス (イソチオシアナトメチル) ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、3, 8-ビス (イソチオシアナトメチル) トリシクロデカン、3, 9-ビス (イソチオシアナトメチル) トリシクロデカン、4, 8-ビス (イソチオシアナトメチル) トリシクロデカン、4, 9-ビス (イソチオシアナトメチル) トリシクロデカン等が挙げられる。

[0070] 芳香族ポリイソチオシアネート化合物としては、例えば、フェレンジイソチオシアナート、トリレンジイソチオシアナート、エチルフェレンジイソチオシアナート、イソプロピルフェレンジイソチオシアナート、ジメチルフェレンジイソチオシアナート、ジエチルフェレンジイソチオシアナート、ジイソプロピルフェレンジイソチオシアナート、トリメチルベンゼントリイソチオシアナート、ベンゼントリイソチオシアナート、ビフェンジイソチオシアナート、トルイジンジイソチオシアナート、4, 4-ジフェニルメタンジイソチオシアナート、3, 3-ジメチルジフェニルメタン-4, 4-ジイソチオシアナート、ビベンジル-4, 4-ジイソチオシアナート、ビス (イソチオシアナトフェニル) エチレン、3, 3-ジメトキシビフェニル-4, 4-ジイソチオシアナート、フェニルイソチオシアナトエチルイ

ソチオシアナート、ヘキサヒドロベンゼンジイソチオシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4-ジイソチオシアナート等が挙げられる。

[0071] 含硫脂肪族ポリイソチオシアネート化合物としては、例えば、ビス（イソチオシアナトエチル）スルフィド、ビス（イソチオシアナトプロピル）スルフィド、ビス（イソチオシアナトヘキシル）スルフィド、ビス（イソチオシアナトメチル）スルホン、ビス（イソチオシアナトメチル）ジスルフィド、ビス（イソチオシアナトプロピル）ジスルフィド、ビス（イソチオシアナトメチルチオ）メタン、ビス（イソチオシアナトエチルチオ）メタン、ビス（イソチオシアナトエチルチオ）エタン、ビス（イソチオシアナトメチルチオ）エタン、1, 5-ジイソチオシアナト-2-イソチオシアナトメチル-3-チアペンタン等が挙げられ、含硫芳香族ポリイソチオシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルスルフィド-2, 4-ジイソチオシアナート、ジフェニルスルフィド-4, 4-ジイソチオシアナート、3, 3-ジメトキシ-4, 4-ジイソチオシアナトジベンジルチオエーテル、ビス（4-イソチオシアナトメチルベンゼン）スルフィド、4, 4-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3, 3-ジイソチオシアナート、ジフェニルジスルフィド-4, 4-ジイソチオシアナート、2, 2-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5-ジイソチオシアナート、3, 3-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5-ジイソチオシアナート、3, 3-ジメチルジフェニルジスルフィド-6, 6-ジイソチオシアナート、4, 4-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5-ジイソチオシアナート、3, 3-ジメトキシジフェニルジスルフィド-4, 4-ジイソチオシアナート、4, 4-ジメトキシジフェニルジスルフィド-3, 3-ジイソチオシアナート等が挙げられる。

[0072] 含硫複素環ポリイソチオシアネート化合物としては、例えば、2, 5-ジイソチオシアナトチオフエン、2, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）チオフエン、2, 5-ジイソチオシアナトテトラヒドロチオフエン、2, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）テトラヒドロチオフエン、3, 4-ビス（イソチオシアナトメチル）テトラヒドロチオフエン、2, 5-ジイソチオシ

アナト-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）-1, 4-ジチアン、4, 5-ジイソチオシアナト-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）-2-メチル-1, 3-ジチオラン等が挙げられる。イソシアナート基を有するポリイソチオシアネート化合物としては、例えば、1-イソシアナト-3-イソチオシアナトプロパン、1-イソシアナト-5-イソチオシアナトペンタン、1-イソシアナト-6-イソチオシアナトヘキサン、イソシアナトカルボニルイソチオシアナート、1-イソシアナト-4-イソチオシアナトシクロヘキサン等の脂肪族あるいは脂環族化合物および、1-イソシアナト-4-イソチオシアナトベンゼン、4-メチル-3-イソシアナト-1-イソチオシアナトベンゼン等の芳香族化合物および、2-イソシアナト-4, 5-ジイソチオシアナト-1, 3, 5-トリアジン等の複素環式化合物および、4-イソシアナト-4'-イソチオシアナトジフェニルスルフィド、2-イソシアナト-2'-イソチオシアナトジエチルジスルフィド等が挙げられる。

[0073] 以上のうち、ポリイソ（チオ）シアナート類として、好ましくは、*m*-キシリレンジイソシアナート、2, 5-ビス（イソシアナトメチル）-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、2, 6-ビス（イソシアナトメチル）-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、およびヘキサメチレンジイソシアナートからなる群より選択される1種または2種以上が挙げられる。

[0074] 本発明のポリチオウレタン樹脂の原料として用いる活性水素化合物類とは、分子内に少なくとも合計2以上の水酸基および／またはメルカプト基を有する炭素数1～50の分岐していても良い脂肪族化合物、環状脂肪族化合物、および芳香族化合物である。該活性水素化合物類はアルキル基、脂環式基および芳香族基で置換されていても良く、水酸基およびメルカプト基以外の官能基を有していても良い、好ましくは、2～5のメルカプト基を有する炭

素数 2 ~ 15 の化合物である。

- [0075] 具体的には脂肪族ポリチオール化合物、エステル結合を含む脂肪族ポリチオール化合物、芳香族ポリチオール化合物、複素環チオール化合物、1分子中に1個以上のスルフィド結合を有する脂肪族ポリチオール化合物、1分子中に1個以上のスルフィド結合を有するエステル結合を含む脂肪族ポリチオール、複素環ポリチオール化合物、ジチオアセタールもしくはジチオケタール骨格を有する1分子中に1個以上のスルフィド結合を有するポリチオール化合物、オルトトリチオ蟻酸エステル骨格を有する1分子中に1個以上のスルフィド結合を有する活性水素化合物、1つ以上の水酸基を有しても良いポリチオール化合物、等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。さらにこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。これら活性水素化合物類は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。
- [0076] 脂肪族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, 1-プロパンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、2, 2-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、1, 1-シクロヘキサンジチオール、1, 2-シクロヘキサンジチオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジチオール、3, 4-ジメトキシブタン-1, 2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2, 3-ジチオール、1, 1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2, 3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2, 2-ビス(メルカプトメチル)-1, 3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、テトラキス(メルカプトメチル)メタン等が挙げられる。
- [0077] エステル結合を含む脂肪族ポリチオール化合物としては、例えば、2, 3-ジメルカプトコハク酸(2-メルカプトエチルエステル)、チオリンゴ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール

(2-メルカプトアセテート)、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール (3-メルカプトプロピオネート)、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールジ (2-メルカプトアセテート)、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールジ (3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス (2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス (2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス (2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス (2-メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、グリセリントリス (2-メルカプトアセテート)、グリセリントリス (3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-シクロヘキサンジオールビス (2-メルカプトアセテート)、1, 4-シクロヘキサンジオールビス (3-メルカプトプロピオネート) 等が挙げられる。

[0078] 芳香族ポリチオール化合物としては、例えば、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2-ビス (メルカプトエチル) ベンゼン、1, 3-ビス (メルカプトエチル) ベンゼン、1, 4-ビス (メルカプトエチル) ベンゼン、1, 2-ビス (メルカプトメチレンオキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (メルカプトメチレンオキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (メルカプトメチレンオキシ) ベンゼン、1, 2-ビス (メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス (メルカプトメチル) ベンゼン、

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

ルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビベンジル、2, 5-ジクロロベンゼン-1, 3-ジチオール、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2, 2-ジチオール、3, 4, 5-トリブロム-1, 2-ジメルカプトベンゼン、2, 3, 4, 6-テトラクロル-1, 5-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン等が挙げられる。

[0079] 複素環チオール化合物としては、例えば、2-メチルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-エチルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-モルホリノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-フェノキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン等が挙げられる。

[0080] 1分子中に1個以上のスルフィド結合を有する脂肪族ポリチオール化合物としては、例えば、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 2-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)エタン、1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタ、ン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-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-メルカプト-3, 6, 9-

トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-メルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2, 3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン等が挙げられる。

[0081] 1分子中に1個以上のスルフィド結合を有するエステル結合を含む脂肪族ポリチオールとしては、例えば、チオグリコール酸およびメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4, 4-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4, 4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2, 3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオ

ジプロピオン酸ビス（２，３-ジメルカプトプロピルエステル）、ジチオジグリコール酸ビス（２，３-ジメルカプトプロピルエステル）、チオジプロピオン酸ビス（２，３-ジメルカプトプロピルエステル）、ジチオジプロピオン酸ビス（２，３-ジメルカプトプロピルエステル）等が挙げられる。

[0082] 複素環ポリチオール化合物としては例えば、３，４-チオフェンジチオール、ビスムチオール等が挙げられる。

[0083] ジチオアセタールもしくはジチオケタール骨格を有する１分子中に１個以上のスルフィド結合を有するポリチオール化合物としては、例えば、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-ジチアシクロヘキサン、１，１，５，５-テトラキス（メルカプトメチルチオ）-３-チアペンタン、１，１，６，６-テトラキス（メルカプトメチルチオ）-３，４-ジチアヘキサン、２，２-ビス（メルカプトメチルチオ）エタンチオール、２-（４，５-ジメルカプト-２-チアペンチル）-１，３-ジチアシクロペンタン、２，５-ビス（４，４-ビス（メルカプトメチルチオ）-２-チアブチル）-１，４-ジチアン、２，２-ビス（メルカプトメチルチオ）-１，３-プロパンジチオール、３-メルカプトメチルチオ-１，７-ジメルカプト-２，６-ジチアヘプタン、３，６-ビス（メルカプトメチルチオ）-１，９-ジメルカプト-２，５，８-トリチアノナン、３-メルカプトメチルチオ-１，６-ジメルカプト-２，５-ジチアヘキサン、２-（２，２-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-１，３-ジチエタン、１，１，９，９-テトラキス（メルカプトメチルチオ）-５-（３，３-ビス（メルカプトメチルチオ）-１-チアプロピル）３，７-ジチアノナン、トリス（２，２-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）メタン、トリス（４，４-ビス（メルカプトメチルチオ）-２-チアブチル）メタン、テトラキス（２，２-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）メタン、テトラキス（４，４-ビス（メルカプトメチルチオ）-２-チアブチル）メタン、３，５，９，１１-テトラキス（メルカプトメチルチオ）-１，１３-ジメルカプト-２，６，８，１２-テトラチアトリデカン、３，

5, 9, 11, 15, 17-ヘキサキス (メルカプトメチルチオ) -1, 19-ジメルカプト-2, 6, 8, 12, 14, 18-ヘキサチアノナデカン、9- (2, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) エチル) -3, 5, 13, 15-テトラキス (メルカプトメチルチオ) -1, 17-ジメルカプト-2, 6, 8, 10, 12, 16-ヘキサチアヘプタデカン、3, 4, 8, 9-テトラキス (メルカプトメチルチオ) -1, 11-ジメルカプト-2, 5, 7, 10-テトラチアウンデカン、3, 4, 8, 9, 13, 14-ヘキサキス (メルカプトメチルチオ) -1, 16-ジメルカプト-2, 5, 7, 10, 12, 15-ヘキサチアヘキサデカン、8- [ビス (メルカプトメチルチオ) メチル] -3, 4, 12, 13-テトラキス (メルカプトメチルチオ) -1, 15-ジメルカプト-2, 5, 7, 9, 11, 14-ヘキサチアペンタデカン、4, 6-ビス [3, 5-ビス (メルカプトメチルチオ) -7-メルカプト-2, 6-ジチアヘプチルチオ] -1, 3-ジチアン、4- [3, 5-ビス (メルカプトメチルチオ) -7-メルカプト-2, 6-ジチアヘプチルチオ] -6-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチアン、1, 1-ビス [4- (6-メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアニルチオ] -1, 3-ビス (メルカプトメチルチオ) プロパン、1- [4- (6-メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアニルチオ] -3- [2, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) エチル] -7, 9-ビス (メルカプトメチルチオ) -2, 4, 6, 10-テトラチアウンデカン、1, 5-ビス [4- (6-メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアニルチオ] -3- [2- (1, 3-ジチエタニル) ] メチル-2, 4-ジチアペンタン、4, 6-ビス [3- [2- (1, 3-ジチエタニル) ] メチル-5-メルカプト-2, 4-ジチアペンチルチオ] -1, 3-ジチアン、4, 6-ビス [4- (6-メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアニルチオ] -6- [4- (6-メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアニルチオ] -1, 3-ジチアン、3- [2- (1, 3-ジチエタニル) ] メチル-7, 9-ビス (メルカプトメチルチオ) -1, 11-ジメルカプト-2, 4, 6, 10-テトラチアウンデカン、9- [2- (1, 3-ジチエタニル) ] メチル-3, 5, 13, 15-テトラキス (メルカプトメチルチオ) -1, 17-ジメルカプト-2, 6, 8, 10, 12,

16-ヘキサチアヘプタデカン、3-[2-(1,3-ジチエタニル)]メチル-  
 7,9,13,15-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-1,17-ジメル  
 カプト-2,4,6,10,12,16-ヘキサチアヘプタデカン、3,7-ビ  
 ス[2-(1,3-ジチエタニル)]メチル-1,9-ジメルカプト-2,4,6  
 ,8-テトラチアノナン、4-[3,4,8,9-テトラキス(メルカプトメチ  
 ルチオ)-11-メルカプト-2,5,7,10-テトラチアウンデシル]-5-  
 メルカプトメチルチオ-1,3-ジチオラン、4,5-ビス[3,4-ビス(メ  
 ルカプトメチルチオ)-6-メルカプト-2,5-ジチアヘキシルチオ]-1,3  
 -ジチオラン、4-[3,4-ビス(メルカプトメチルチオ)-6-メルカプト-  
 2,5-ジチアヘキシルチオ]-5-メルカプトメチルチオ-1,3-ジチオラン  
 、4-[3-ビス(メルカプトメチルチオ)メチル-5,6-ビス(メルカプト  
 メチルチオ)-8-メルカプト-2,4,7-トリチアオクチル]-5-メルカプ  
 トメチルチオ-1,3-ジチオラン、2-[ビス[3,4-ビス(メルカプトメ  
 チルチオ)-6-メルカプト-2,5-ジチアヘキシルチオ]メチル]-1,3-  
 ジチエタン、2-[3,4-ビス(メルカプトメチルチオ)-6-メルカプト-2  
 ,5-ジチアヘキシルチオ]メルカプトメチルチオメチル-1,3-ジチエタン  
 、2-[3,4,8,9-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-11-メルカ  
 プト-2,5,7,10-テトラチアウンデシルチオ]メルカプトメチルチオ  
 メチル-1,3-ジチエタン、2-[3-ビス(メルカプトメチルチオ)メチル-  
 5,6-ビス(メルカプトメチルチオ)-8-メルカプト-2,4,7-トリチア  
 オクチル]メルカプトメチルチオメチル-1,3-ジチエタン、4,5-ビス[  
 1-[2-(1,3-ジチエタニル)]-3-メルカプト-2-チアプロピルチオ]  
 -1,3-ジチオラン、4-[1-[2-(1,3-ジチエタニル)]-3-メルカ  
 プト-2-チアプロピルチオ]-5-[1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)-  
 4-メルカプト-3-チアブチルチオ]-1,3-ジチオラン、2-[ビス[4-(  
 5-メルカプトメチルチオ-1,3-ジチオラニル)チオ]メチル]-1,3-ジ  
 チエタン、4-[4-(5-メルカプトメチルチオ-1,3-ジチオラニル)チオ  
 ]-5-[1-[2-(1,3-ジチエタニル)]-3-メルカプト-2-チアプロピ

ルチオ} -1, 3-ジチオラン、さらにこれらのオリゴマー等が挙げられる。

[0084] オルトトリチオ蟻酸エステル骨格を有する1分子中に1個以上のスルフィド結合を有する活性水素化合物としては、例えば、トリス(メルカプトメチルチオ)メタン、トリス(メルカプトエチルチオ)メタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-2, 4-ジチアペンタン、ビス[4, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアブチル]-(メルカプトメチルチオ)メタン、トリス[4, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアブチル]メタン、2, 4, 6-トリス(メルカプトメチルチオ)-1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、2, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)-2-チアプロパン、ビス(メルカプトメチル)メチルチオ-1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、トリス[(4-メルカプトメチル-2, 5-ジチアシクロヘキシル-1-イル)メチルチオ]メタン、2, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアシクロペンタン、2-メルカプトエチルチオ-4-メルカプトメチル-1, 3-ジチアシクロペンタン、2-(2, 3-ジメルカプトプロピルチオ)-1, 3-ジチアシクロペンタン、4-メルカプトメチル-2-(2, 3-ジメルカプトプロピルチオ)-1, 3-ジチアシクロペンタン、4-メルカプトメチル-2-(1, 3-ジメルカプト-2-プロピルチオ)-1, 3-ジチアシクロペンタン、トリス[2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)-2-チアプロピル]メタン、トリス[4, 4-ビス(メルカプトメチルチオ)-3-チアブチル]メタン、2, 4, 6-トリス[3, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)-2-チアプロピル]-1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、テトラキス[3, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)-2-チアプロピル]メタン、さらにこれらのオリゴマー等が挙げられる。

[0085] また、1つ以上の水酸基を有しても良いポリチオール化合物としては、例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グルセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2, 4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプト

ハイドロキノン、4-メルカプトフェノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1, 2-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールモノ（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールビス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールトリス（チオグリコレート）、ペンタエリスリトールペンタキス（3-メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシメチルトリリス（メルカプトエチルチオメチル）メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-（2-メルカプトエチルチオ）エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ（3-メルカプトプロピオネート）、ジメルカプトエタンモノ（サルチレート）、ヒドロキシエチルチオメチルトリリス（メルカプトエチルチオ）メタン等が挙げられる。

[0086] 本発明のポリチオウレタン樹脂の樹脂改質剤として用いるヒドロキシ化合物としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、チオジエタノール、ジチオジエタノール、チオジプロパノール、ジチオジプロパノール、さらにこれらのオリゴマー等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらヒドロキシ化合物は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0087] 樹脂改質剤として添加することができるアミン化合物としては、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*ter*-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミ

リスチルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1, 2-ジメチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノメチルピシクロヘプタン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、2, 3-ジメチルシクロヘキシルアミン、アミノメチルシクロヘキサノール、アニリン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、2, 3-, あるいは4-メチルベンジルアミン、o-, m-, あるいはp-メチルアニリン、o-, m-, あるいはp-エチルアニリン、アミノモルホリン、ナフチルアミン、フルフリルアミン、 $\alpha$ -アミノジフェニルメタン、トルイジン、アミノピリジン、アミノフェノール、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、メトキシエチルアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、2, 2-ジエトキシエチルアミン等の単官能1級アミン化合物および、

エチレンジアミン、1, 2-, あるいは1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-, 1, 3-, あるいは1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサノール、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 2-, 1, 3-, あるいは1, 4-ジアミノシクロヘキサノール、o-, m-あるいはp-ジアミノベンゼン、3, 4-あるいは4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4-あるいは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-, あるいは4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 7-ジアミノフルオレン、1, 5-, 1, 8-, あるいは2, 3-ジアミノナフタレン、2, 3-, 2, 6-, あるいは3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-, あるいは2, 6-ジアミノトルエン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ジアミノメチルピシクロヘプタン、1, 3-, あるいは1, 4-ジアミノメチルシクロヘキサノール、2-, あるいは4-アミノピペリジン、2-, ある

いは4-アミノメチルピペリジン、2-、あるいは4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン等の1級ポリアミン化合物および、

ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、N-メチルアリルアミン、ピペリジン、ピロリジン、ジフェニルアミン、N-メチルアミン、N-エチルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N-エチルベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジナフチルアミン、1-メチルピペラジン、モルホリン等の単官能2級アミン化合物および、

N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジエチル-1, 7-ジアミノヘプタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ-(4-ピペリジル)メタン、1, 2-ジ-(4-ピペリジル)エタン、1, 3-ジ-(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジ-(4-ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン化合物等を挙げ

ることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらアミン化合物は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0088] 樹脂改質剤として添加することができるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価フェノール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合反応により得られるフェノール系エポキシ化合物および、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価アルコール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアルコール系エポキシ化合物および、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートや1, 2-ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の多価有機酸化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるグリシジルエステル系エポキシ化合物および、一級および二級ジアミン化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアミン系エポキシ化合物および、ビニルシクロヘキセンジエポキシド等の脂肪族多価エポキシ化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらエポキシ樹脂は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0089] 樹脂改質剤として添加することができる有機酸およびその無水物としては、チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルノルボルネン酸無水物、メチルノルボルナン酸無水物、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これら有機酸およびその無水物は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0090] 樹脂改質剤として添加することができるオレフィン化合物としては、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ブチキシエチルアクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘ

キシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルアクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクロキシジエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、1, 1-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-メタクロキシジエトキシフェニル)メタン、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、メチルチオアクリレート、メチルチオメタクリレート、フェニルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート、キシリレンジチオールジアクリレート、キシリレンジチオールジメタクリレート、メルカプトエチルスルフィドジアクリレート、メルカプト

エチルスルフィドジメタクリレート等の（メタ）アクリレート化合物および、

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

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

[0091] 次に、本発明のポリチオウレタン樹脂の製造方法について述べる。

本発明において、ポリイソ（チオ）シアナート類と活性水素化合物類とを含むモノマー混合物において、ポリイソ（チオ）シアナート類に含有されるイソ（チオ）シアナート基と活性水素化合物類に含有される水酸基および／またはメルカプト基との官能基モル比は、通常、0.5～3.0の範囲内、好ましくは0.6～2.0、さらに好ましくは0.8～1.3の範囲内である。

[0092] また、モノマー混合物100重量部に対して、本発明のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒の含有量は、例えば、0.0005重量部以上、5重量部以下であり、好ましくは0.005重量部以上、2重量部以下である。

[0093] 本発明のポリチオウレタン樹脂成形の際には、目的に応じて公知の成形法における手法と同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、油溶染料、充填剤、外部または内部離型剤、密着性向上剤などの種々の物質を添加してもよい。本発明のポリチオウレタン樹脂で、プラスチックレンズを製造する場合は通常、注型重合により得られるが、重合後、モールドとレンズの離型を促すために燐酸エステル類に代表される内部離型剤を本発明における重合組成物にあらかじめ添加しておくことが好ましい。また、モールドを外部離型剤であらかじめ処理しておくこともできる。

[0094] 次に、モノマーの調合方法について述べる。

本発明において、重合前にポリイソ（チオ）シアナート類と活性水素化合物類および反応触媒や離型剤、その他添加剤を混合して重合組成物を調製する場合、触媒や離型剤その他の添加剤の添加順序は、モノマーへの溶解性にも左右されるが、あらかじめポリイソ（チオ）シアナート類に添加溶解させるか、活性水素化合物類に添加溶解させるか、またはポリイソ（チオ）シアナート類と活性水素化合物類の混合物に添加溶解させてもよい。あるいは、使用するモノマーの一部に触媒や離型剤その他の添加剤を溶解させてマスター液を調製した後、これをモノマー混合物に添加しても構わない。一般式（2）で表される化合物と一般式（3）で表されるスルホン酸誘導体との混合は、あらかじめ混合してモノマーまたはその一部に添加溶解しても良いし、使用するモノマーまたはその一部の中で混合溶解してもよい。添加順序については、これら例示の方法に限定されず、操作性、安全性、便宜性等を踏まえ、適宜選ばれる。例えば、本発明のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒、離型剤その他添加剤はあらかじめポリイソ（チオ）シアナート類に添加溶解させておくか、あるいは、ポリイソ（チオ）シアナート類の一部に溶解させてマスター液を調製した後、これをモノマー混合物に添加する方法が好ましい。

[0095] ポリイソ（チオ）シアナート類と活性水素化合物類および反応触媒や離型剤、その他添加剤を混合して重合組成物を調製する場合の温度は、本発明のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒は低温での活性が低いため25℃以上でも行うことが可能であるが、通常25℃以下で行われる。組成物のポットライフをより長くする観点から、25℃より低温にすると好ましい場合がある。ただし、反応触媒や離型剤、添加剤のモノマーへの溶解性が良好でない場合は、あらかじめ加温して、モノマーであるポリイソ（チオ）シアナート類または活性水素化合物類、あるいはモノマー混合物に溶解させることも可能である。またこれらの重合組成物の調製は窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

[0096] このようにして得られたモノマー混合組成物から、本発明のポリチオウレタン樹脂（例えば、プラスチックレンズ）を得る際の代表的な重合方法としては、注型重合が挙げられる。即ち、ガスケットまたはテープ等で保持された成型モールド間に、本発明に係る重合組成物を注入する。この時、得られるプラスチックレンズに要求される物性によっては、必要に応じて、減圧下での脱泡処理や加圧、減圧等の濾過処理等を行うことが好ましい場合が多い。

次いで、オープン中または水中等の加熱可能装置内で加熱することにより硬化させ、樹脂を取り出すことができる。

[0097] 本発明の透明樹脂を得るための反応触媒等の種類や量、モノマーの種類や割合は重合する組成物の構成により異なり、よって、一概に限定することはできないが、上述の条件が好ましい場合が多い。

[0098] 成型モールドに注入された本発明の組成物の加熱重合条件は、本発明の重合性組成物の組成、反応触媒の種類、モールドの形状等によって大きく条件が異なるため限定できないが、およそ、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で1～100時間かけて行われる。

場合によっては、 $10\sim 130^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持または徐々に昇温し、1～24時間で重合させると好ましい。

[0099] また、取り出した樹脂については、必要に応じて、アニール等の処理を行ってもよい。アニール温度は通常 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ の間で行われるが、 $90\sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うと好ましい。 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ であればより好ましい。

[0100] 本発明の光学材料用組成物を硬化してなる樹脂は、色相に優れた樹脂である。本発明の透明樹脂は、注型重合時のモールドを変えることにより種々の形状の成形体として得ることができ、眼鏡レンズ、カメラレンズ、発光ダイオード（LED）等の光学用樹脂としての各種の用途に使用することが可能である。特に、眼鏡レンズ、カメラレンズ、発光ダイオード等の光学材料、光学素子として好適である。

[0101] 本発明のポリチオウレタン樹脂を用いたプラスチックレンズは、必要に応

じて、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性やフォトクロミック性の付与などを目的として、公知の表面研磨、帯電防止処理、片面または両面へのコート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

[0102] コート処理で施すコーティング層としては、プライマー層、ハードコート層、反射防止膜層、防曇コート膜層、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用いることも複数のコーティング層を多層化して使用してもよい。両面にコーティング層を施す場合、それぞれの面に同様なコーティング層を施しても、異なるコーティング層を施してもよい。

[0103] これらのコーティング層はそれぞれ、紫外線からレンズや目を守る目的で紫外線吸収剤、赤外線から目を守る目的で赤外線吸収剤、レンズの耐候性の向上を目的で光安定剤や酸化防止剤、レンズのファッション性を高める目的で染料や顔料等を用いてもよく、さらにフォトクロミック染料やフォトクロミック顔料、帯電防止剤、その他、レンズの性能を高めるための公知の添加剤を併用してもよい。塗布によるコーティングを行う層に関しては塗布性の改善を目的とした各種レベリング剤を使用してもよい。

[0104] プライマー層は通常、後述するハードコート層と光学レンズとの間に形成される。プライマー層は、その上に形成するハードコート層とレンズとの密着性を向上させることを目的とするコーティング層であり、場合により耐衝撃性を向上させることも可能である。

プライマー層には得られた光学レンズに対する密着性の高いものであればいかなる素材でも使用できるが、通常、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラニン系樹脂、ポリビニルアセタールを主成分とするプライマー組成物などが使用される。プライマー組成物には組成物の粘度を調整する目的でレンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよい。無論、無溶剤で使用してもよい。

[0105] プライマー組成物は塗布法、乾式法のいずれの方法によっても形成させる

ことができる。塗布法を用いる場合、レンズヘスピンコート、ディップコートなど公知の塗布方法で塗布された後、固化させることによりプライマー層が形成される。乾式法で行う場合は、CVD法や真空蒸着法などの公知の乾式法で形成される。プライマー層を形成するに際し、密着性の向上を目的として、必要に応じてレンズの表面に、アルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの前処理を行っていてもよい。

[0106] ハードコート層は、レンズ表面に耐擦傷性、耐摩耗性、耐湿性、耐温水性、耐熱性、耐候性等機能を与えることを目的としたコーティング層である。

[0107] ハードコート層は、一般的には硬化性を有する有機ケイ素化合物とSi, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, InおよびTiの元素群から選ばれる少なくとも一種以上の元素を含む酸化物微粒子の一種以上および/またはこれら元素群から選ばれた2種以上の元素の複合酸化物から構成される微粒子の一種以上を含むハードコート組成物が使用される。ハードコート組成物には前記成分以外にアミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトネート錯体、有機酸金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類、金属塩化物および多官能性エポキシ化合物の少なくともいずれかを含むことが好ましい。ハードコート組成物にはレンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよい。無論、無溶剤で使用してもよい。

[0108] ハードコート層は、通常、ハードコート組成物をスピンコート、ディップコートなど公知の塗布方法で塗布した後、硬化して形成される。硬化方法としては、熱硬化、紫外線や可視光線などのエネルギー線照射による硬化方法等が挙げられる。干渉縞の発生を抑制するため、ハードコート層の屈折率は、レンズとの屈折率の差が±(プラスマイナス)0.1の範囲にあるのが好ましい。

[0109] 反射防止層は、通常、必要に応じて前記ハードコート層の上に形成される。反射防止層には無機系および有機系があり、無機系の場合、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等の無機酸化物を用い、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法、CVD法などの乾式法により形成され

る。有機系の場合、有機ケイ素化合物と、内部空洞を有するシリカ系微粒子とを含む組成物を用い、湿式により形成される。

[0110] 反射防止層は単層のものおよび多層のものがあり、単層で用いる場合はハードコート層の屈折率よりも屈折率が少なくとも0.1以上低くなることが好ましい。効果的に反射防止機能を発現するには、多層膜反射防止膜とすることが好ましく、その場合、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層する。この場合も低屈折率膜と高屈折率膜との屈折率差は0.1以上であることが好ましい。高屈折率膜としては、ZnO、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の膜があり、低屈折率膜としては、SiO<sub>2</sub>膜等が挙げられる。

[0111] 反射防止膜層の上には、必要に応じて防曇コート膜層、防汚染層、撥水層を形成させてもよい。防曇コート層、防汚染層、撥水層を形成する方法としては、反射防止機能に悪影響をもたらすものでなければ、その処理方法、処理材料等については特に限定されずに、公知の防曇コート処理方法、防汚染処理方法、撥水処理方法、材料を使用することができる。例えば、防曇コート、防汚染処理方法では、表面を界面活性剤で覆う方法、表面に親水性の膜を付加して吸水性にする方法、表面を微細な凹凸で覆い吸水性を高める方法、光触媒活性を利用して吸水性にする方法、超撥水性処理を施して水滴の付着を防ぐ方法などが挙げられる。また、撥水処理方法では、フッ素含有シラン化合物等を蒸着やスパッタによって撥水処理層を形成する方法や、フッ素含有シラン化合物を溶媒に溶解したあと、コーティングして撥水処理層を形成する方法等が挙げられる。

[0112] レンズの染色は公知の染色方法で実施可能であるが、通常、以下に示す方法で実施される。

(1) レンズを染色液に浸漬する方法、(2) 色素を含有するコーティング剤を用いてコーティングする方法、または染色可能なコーティング層を設け、そのコーティング層を染色する方法、(3) 原料モノマーに染色可能な材料を含有させて重合する方法、および(4) 昇華性色素を加熱して昇華させ

る方法。

[0113] (1)の方法は、一般的には、使用する色素を溶解または均一に分散させた染色液中に所定の光学面に仕上げられたレンズ生地を浸漬（染色工程）した後、必要に応じてレンズを加熱して色素を固定化（染色後アニール工程）する方法である。染色工程に用いられる色素は公知の色素であれば特に限定されないが、通常は油溶染料もしくは分散染料が使用される。染色工程で使用される溶剤は用いる色素が溶解可能もしくは均一に分散可能なものであれば特に限定されない。この染色工程では、必要に応じて染色液に色素を分散させるための界面活性剤や、染着を促進するキャリアを添加してもよい。染色工程は、色素および必要に応じて添加される界面活性剤を水または水と有機溶媒との混合物中に分散させて染色浴を調製し、この染色浴中に光学レンズを浸漬し、所定温度で所定時間染色を行う。染色温度および時間は、所望の着色濃度により変動するが、通常、120℃以下で数分～数十時間程度でよく、染色浴の染料濃度は0.01～10重量%で実施される。また、染色が困難な場合は加圧下で行ってもよい。必要に応じて実施される染色後アニール工程は、染色されたレンズ生地に加熱処理を行う工程である。加熱処理は、染色工程で染色されたレンズ生地の表面に残る水を溶剤等で除去したり、溶媒を風乾したりした後に、例えば大気雰囲気の外熱加熱炉、あるいは抵抗加熱炉等の炉中に所定時間滞留させる。染色後アニール工程は、染色されたレンズ生地の色抜けを防止する（色抜け防止処理）と共に、染色時にレンズ生地の内部に浸透した水分の除去が行われる。

[0114] (2)の方法は、プラスチックレンズ素材に直接染色するのではなく、色素を分散または溶解した有機コーティング液をプラスチックレンズに塗布した後、硬化処理することにより、染色されたコーティング層をレンズ表面に形成する方法、もしくはプラスチックレンズ表面に染色可能なコーティング層を形成してから(1)の方法を採る、すなわち、染色液中にプラスチックレンズを浸漬し、加熱することにより染色する方法である。

[0115] (3)の方法は、プラスチックレンズの原料モノマーに予め染料を溶解し

てから重合する方法である。使用する色素は原料モノマーに均一に溶解または光学的性質を損なわない程度に分散できるものであれば特に限定されない。

- [0116] (4)の方法には、(イ)固形昇華性色素を昇華させてプラスチックレンズを染色する方法、(ロ)昇華性色素を含む溶液を塗布してなる基体をプラスチックレンズに非接触状態で対向させ、基体およびレンズを加熱することにより染色する方法、(ハ)昇華性色素を含有する着色層と、粘着層とからなる転写層をプラスチックレンズに転写した後、加熱することにより染色する方法があり、本発明の光学レンズはいずれの方法で染色してもよい。使用する色素は昇華性を有している色素であれば特に限定されない。

### 実施例

- [0117] 以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
- [0118] 20℃・5時間保持した後の粘度、樹脂の透明性および、レンズの性能試験（屈折率、アッベ数、耐熱性）は以下の試験方法により評価した。
- [0119] 粘度：ポリイソ（チオ）シアナート類、チオール化合物、触媒、添加剤からなる重合性組成物を20℃、5時間保持した後の粘度（mPa・s）をB型粘度計で測定した。重合組成物の混合からモールド注入まで通常25℃以下で行う。重合組成物の粘度が高くなり過ぎると、重合組成物をモールド注入しても得られる樹脂に光学歪みが発生するなど好ましくないため、20℃、5時間保持した重合組成物の粘度が低いほどポットライフを長くすることが可能であり、操作性が良好である。
- [0120] 樹脂の透明性：得られた樹脂を暗所にてプロジェクターに照射して、レンズの曇りおよび不透明物質の有無を目視にて判断した。レンズの曇りおよび不透明物質がないものを○（透明性あり）、あるものを×（透明性なし）とした。
- [0121] 屈折率（ $n_e$ ）、アッベ数（ $\nu_e$ ）：プルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

耐熱性：TMAペネトレーション法（50 g 荷重、ピン先0.5 mmφ、昇温速度10°C/min）でのT<sub>g</sub>（°C）を耐熱性とした。

[0122] 色相：ミノルタ社製の色彩色差計（CR-200）を用いて樹脂色相YI値を測定した。樹脂色相YI値は、厚さ9 mm、φ75 mmの円形平板を作成して測定した。

[0123] [実施例1]

トリーn-オクチルメチルアンモニウムクロリドのイソプロピルアルコール溶液（IPA25%含有）15.0 g（27.8 mmol）と、メタンスルホン酸（東京化成工業（株）社製）1.0 g（10.4 mmol）を混合し、淡黄色透明液体として重合触媒1を得た。

[0124] [実施例2]

トリーn-オクチルメチルアンモニウムクロリドのイソプロピルアルコール溶液（IPA25%含有）10.0 g（18.6 mmol）と、メタンスルホン酸（東京化成工業（株）社製）1.0 g（10.4 mmol）を混合し、淡黄色透明液体として重合触媒2を得た。

[0125] [実施例3]

トリーn-オクチルメチルアンモニウムクロリドのイソプロピルアルコール溶液（IPA25%含有）7.5 g（13.9 mmol）と、メタンスルホン酸（東京化成工業（株）社製）1.0 g（10.4 mmol）を混合し、淡黄色透明液体として重合触媒3を得た。

[0126] [実施例4]

m-キシリレンジイソシアナート36.4 gに、実施例1で得た重合触媒1を0.140 g（重合性組成物総重量に対して2000 ppm）、内部離型剤（STEPAN社、商品名、ゼレックUN）0.070 g、紫外線吸収剤（共同薬品株式会社、商品名、バイオソープ583）0.035 gを20°C、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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33.6 gの混合溶液を添加し、20°C、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液

を400Paにて1時間脱泡を行った後、1 $\mu$ mPTFE製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オープンへ投入、25 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ Cまで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130 $^{\circ}$ Cで4時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率(n<sub>e</sub>)1.664、アッベ数( $\nu_e$ )31.2、耐熱性(T<sub>g</sub>)88.0 $^{\circ}$ C、色相4.9と、光学用透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を20 $^{\circ}$ C、5時間保持した後の粘度は32mPa $\cdot$ sであった。評価結果を[表1]に示す。

[0127] [実施例5]

m-キシリレンジイソシアナート36.4gに、実施例2で得た重合触媒2を0.140g(重合性組成物総重量に対して2000ppm)、内部離型剤(STEPAN社、商品名、ゼレックUN)0.070g、紫外線吸収剤(共同薬品株式会社、商品名、バイオソープ583)0.035gを20 $^{\circ}$ C、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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33.6gの混合溶液を添加し、20 $^{\circ}$ C、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を400Paにて1時間脱泡を行った後、1 $\mu$ mPTFE製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オープンへ投入、25 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ Cまで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130 $^{\circ}$ Cで4時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率(n<sub>e</sub>)1.664、アッベ数( $\nu_e$ )31.2、耐熱性(T<sub>g</sub>)88.6 $^{\circ}$ C、色相5.1と、光学用透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を20 $^{\circ}$ C、5時間保持した後の粘度は26mPa $\cdot$ sであった。評価結果を[表1]に示す。

[0128] [実施例6]

m-キシリレンジイソシアナート36.4gに、テトラブチルアンモニウ

ムP-トルエンスルホナート0.175g（アルドリッチ社製、重合性組成物総重量に対して2500ppm）、内部離型剤（STEPAN社、商品名、ゼレックUN）0.070g、紫外線吸収剤（共同薬品株式会社、商品名、バイオソープ583）0.035gを20℃、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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33.6gの混合溶液を添加し、20℃、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を400Paにて1時間脱泡を行った後、1μmPTFE製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オーブンへ投入、25℃~120℃まで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オーブンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130℃で4時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率（ $n_e$ ）1.664、アッベ数（ $\nu_e$ ）31.5、耐熱性（ $T_g$ ）87.9℃、色相5.7と、光学用透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を20℃、5時間保持した後の粘度は27mPa・sであった。評価結果を〔表1〕に示す。

[0129] [実施例7]

2,5-ビス（イソシアナトメチル）-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタンと2,6-ビス（イソシアナトメチル）-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタンの混合物35.4gに、実施例2で得た重合触媒2を0.280g（重合性組成物総重量に対して4000ppm）、内部離型剤（STEPAN社、商品名、ゼレックUN）0.088g、紫外線吸収剤（共同薬品株式会社、商品名バイオソープ583）0.035g（重合性組成物総重量に対して500ppm）を20℃、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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）16.7g、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17.9gの混合溶液を添加し、20℃、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を400Paにて1時間脱泡を行った後、1μmPTFE

製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オープンへ投入、25℃～130℃まで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130℃で2時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率 ( $n_e$ ) 1.597、アッベ数 ( $\nu_e$ ) 40.2、耐熱性 ( $T_g$ ) 119.0℃、色相 3.9と、光学用透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を20℃、5時間保持した後の粘度は40 mPa·sであった。評価結果を [表1] に示す。

[0130] [実施例8]

2,5-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ[2,2,1]ヘプタンと2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ[2,2,1]ヘプタンの混合物35.4gに、実施例3で得た重合触媒3を0.280g(重合性組成物総重量に対して4000ppm)、内部離型剤(STEPAN社、商品名、ゼレックUN)0.088g、紫外線吸収剤(共同薬品株式会社、商品名バイオソープ583)0.035g(重合性組成物総重量に対して500ppm)を20℃、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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)16.7g、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17.9gの混合溶液を添加し、20℃、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を400Paにて1時間脱泡を行った後、1μmPTFE製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オープンへ投入、25℃～130℃まで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130℃で2時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率 ( $n_e$ ) 1.597、アッベ数 ( $\nu_e$ ) 40.4、耐熱性 ( $T_g$ ) 119.5℃、色相 4.1と、光学用透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を20

°C、5時間保持した後の粘度は38 mPa・sであった。評価結果を〔表1〕に示す。

[0131] [実施例9]

2, 5-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタンと2, 6-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタンの混合物35.4 gに、テトラブチルアンモニウムP-トルエンスルホナート0.140 g(アルドリッチ社製、重合性組成物総重量に対して2000 ppm)、内部離型剤(STEPAN社、商品名、ゼレックUN)0.084 g、紫外線吸収剤(共同薬品株式会社、商品名バイオソープ583)0.035 g(重合性組成物総重量に対して500 ppm)を20°C、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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)16.7 g、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17.9 gの混合溶液を添加し、20°C、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を400 Paにて1時間脱泡を行った後、1 μm PTFE製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オーブンへ投入、25°C~130°Cまで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オーブンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130°Cで2時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率(n<sub>e</sub>)1.598、アッベ数(ν<sub>e</sub>)40.7、耐熱性(T<sub>g</sub>)119.3°C、色相4.3と、光学用透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を20°C、5時間保持した後の粘度は23 mPa・sであった。評価結果を〔表1〕に示す。

[0132] [実施例10]

m-キシリレンジイソシアナート35.5 gに、実施例1で得た重合触媒1を0.140 g(重合性組成物総重量に対して2000 ppm)、内部離型剤(STEPAN社、商品名、ゼレックUN)0.070 g、紫外線吸収剤(共同薬品株式会社、商品名、バイオソープ583)0.035 gを20

℃、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、4, 8-ビス(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチア-1, 11-ウンデカンジチオール混合物34.5gの混合溶液を添加し、20℃、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を400Paにて1時間脱泡を行った後、1μmPTFE製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オープンへ投入、25℃~120℃まで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130℃で4時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率( $n_e$ )1.668、アッベ数( $\nu_e$ )31.4、耐熱性( $T_g$ )104.8℃、色相5.0と、光学用透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を20℃、5時間保持した後の粘度は60mPa·sであった。評価結果を[表1]に示す。

[0133] [比較例1]

m-キシリレンジイソシアナート36.4gに、ジ-n-ブチルスズジクロリド0.0105g(重合性組成物総重量に対して150ppm)、内部離型剤(STEPAN社、商品名、ゼレックUN)0.070g、紫外線吸収剤(共同薬品株式会社、商品名、バイオソープ583)0.035gを20℃、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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33.6gの混合溶液を添加し、20℃、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を400Paにて1時間脱泡を行った後、1μmPTFE製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オープンへ投入、25℃~120℃まで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オープンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130℃で4時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率( $n_e$ )1.665、アッベ数( $\nu_e$ )31.3、耐熱性( $T_g$ )88.2℃、色相5.4と、光学用

透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を20°C、5時間保持した後の粘度は78 mPa・sであった。評価結果を〔表1〕に示す。

[0134] [比較例2]

2, 5-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンと2, 6-ビス(イソシアナトメチル)-ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンの混合物35. 4 gに、ジ-n-ブチルスズジクロリド0. 014 g(重合性組成物総重量に対して200 ppm)、内部離型剤(STEPAN社、商品名、ゼレックUN)0. 084 g、紫外線吸収剤(共同薬品株式会社、商品名バイオソープ583)0. 035 gを20°C、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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)16. 7 g、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17. 9 gの混合溶液を添加し、20°C、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を400 Paにて1時間脱泡を行った後、1 μm PTFE製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オーブンへ投入、25°C~120°Cまで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オーブンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130°Cで4時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率(n<sub>e</sub>)1. 597、アッベ数(ν<sub>e</sub>)40. 4、耐熱性(T<sub>g</sub>)117. 7°C、色相3. 8と、光学用透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を20°C、5時間保持した後の粘度は46 mPa・sであった。評価結果を〔表1〕に示す。

[0135] [比較例3]

m-キシリレンジイソシアナート35. 5 gに、ジ-n-ブチルスズジクロリド0. 0070 g(重合性組成物総重量に対して100 ppm)、内部離型剤(STEPAN社、商品名、ゼレックUN)0. 070 g、紫外線吸収剤(共同薬品株式会社、商品名、バイオソープ583)0. 035 gを20°C、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、4

、 8-ビス（メルカプトメチル）-3, 6, 9-トリチア-1, 11-ウンデカンジチオール混合物 34. 5 g の混合溶液を添加し、20℃、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を 400 Pa にて 1 時間脱泡を行った後、1 μm PTFE 製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オーブンへ投入、25℃～120℃まで 21 時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オーブンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに 130℃で 4 時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率（ $n_e$ ）1. 668、アッベ数（ $\nu_e$ ）31. 4、耐熱性（ $T_g$ ）102. 6℃、色相 5. 0 と、光学用透明樹脂として好適であった。また、重合性組成物を 20℃、5 時間保持した後の粘度は 103 mPa · s であった。評価結果を [表 1] に示す。

[0136] [比較例 4]

m-キシリレンジイソシアナート 36. 4 g に、トリエチルアミン 0. 070 g を添加したところ、15 分後には黄色となり、20 分後には沈殿が生成し、その後固化した。

[0137] [比較例 5]

2, 5-ビス（イソシアナトメチル）-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンと 2, 6-ビス（イソシアナトメチル）-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタンの混合物 35. 4 g に、1, 8-ジアザビスクロ（5, 4, 0）-7-ウンデセンオクチル酸塩 0. 0455 g（重合性組成物総重量に対して 650 ppm）、内部離型剤（STEPAN 社、商品名、ゼレック UN）0. 084 g、紫外線吸収剤（共同薬品株式会社、商品名バイオソープ 583）0. 035 g を 20℃、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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）16. 7 g、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 17. 9 g の混合溶液を添加し、20℃、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を 400 Pa にて 1 時間脱泡を行った後、1 μm PTFE 製

フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オーブンへ投入、25℃～120℃まで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オーブンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130℃で4時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率 ( $n_e$ ) 1.597、アッベ数 ( $\nu_e$ ) 40.5、耐熱性 ( $T_g$ ) 105.2℃、色相3.7と、従来の有機スズ触媒を使用した場合と比べて十分な耐熱性が得られなかった。評価結果を [表1] に示す。

[0138] [比較例6]

2,5-ビス(イソシアナトメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンと2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの混合物35.4gに、トリー $n$ -オクチルメチルアンモニウムクロリド0.280g(重合性組成物総重量に対して4000ppm)、内部離型剤(STEPAN社、商品名、ゼレックUN)0.084g、紫外線吸収剤(共同薬品株式会社、商品名バイオソープ583)0.035gを20℃、窒素雰囲気下にて混合溶解し、均一溶液とした。この均一溶液に、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)16.7g、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17.9gの混合溶液を添加し、20℃、窒素雰囲気下で混合溶解させた。この混合溶液を400Paにて1時間脱泡を行った後、1 $\mu$ mPTFE製フィルターでろ過を行い、ガラスモールドとテープからなるモールド型へ注入した。このモールド型を重合オーブンへ投入、25℃～120℃まで21時間かけて徐々に昇温して重合した。重合終了後、オーブンからモールド型を取り出し、離型して樹脂を得た。得られた樹脂をさらに130℃で4時間アニール処理を行った。得られた樹脂は透明性があり、屈折率 ( $n_e$ ) 1.596、アッベ数 ( $\nu_e$ ) 40.8、耐熱性 ( $T_g$ ) 99.1℃、色相4.1と、従来の有機スズ触媒を使用した場合と比べて十分な耐熱性が得られなかった。評価結果を [表1] に示す。



[0141] 実施例 7、8 および 9 では、比較例 2 のジ-*n*-ブチルスズジクロリド触媒と比較して耐熱性は高く、他の樹脂の品質も同等であり、重合が完結して光学材料として好適な樹脂が得られた。重合性組成物を 20°C、5 時間保持した後の粘度は比較例 1 と比べ低く、ポットライフを長くすることが可能である。また、比較例 5、6 では他の非金属の重合触媒で重合を行ったが、本実施例の触媒を使用した実施例 5 および 6 や従来の有機スズ触媒を使用した比較例 2 と比べて十分な耐熱性が得られず、重合が完結しなかった。

[0142] 実施例 10 では、比較例 3 のジ-*n*-ブチルスズジクロリド触媒と比較して耐熱性は高く、他の樹脂の品質も同等であり、重合が完結して光学材料として好適な樹脂が得られた。また、重合性組成物を 20°C、5 時間保持した後の粘度は比較例 7 と比べ低く、ポットライフを長くすることが可能である。

### 産業上の利用可能性

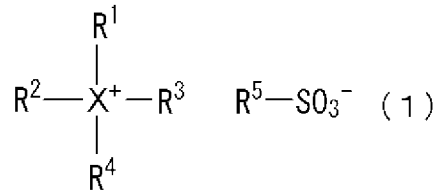
[0143] 本発明の触媒は、ポリチオウレタン系光学材料製造用触媒として従来から使用されている有機スズ触媒に代わる、優れた触媒活性を有したスズフリー触媒であり、近年、使用規制が強化されつつある有機スズ触媒に代わる新規な触媒として有用である。本発明の触媒は、有機スズ触媒と比較して特に低温活性が低く、モールドに注入するまでの粘度の増加が遅いためモノマー混合物を冷却することなくポットライフを非常に長くすることが可能である。また、本発明の触媒により得られたポリチオウレタン樹脂は光学材料としての物性を十分に満たしており、本発明の触媒は有機スズ系触媒に代わる優れた非金属触媒として有用である。

上記のポリチオウレタン樹脂を用いて得られる本発明のポリチオウレタン系光学材料は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター、発光ダイオード等の光学材料等に用いられ、特に眼鏡用プラスチックレンズ材料として好適に使用される。

## 請求の範囲

[1] 一般式 (1) :

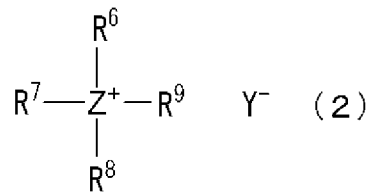
[化1]



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれ結合して環を構成してもよい。 $\text{R}^5$ は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表し、 $\text{X}$ は窒素または燐原子を表す)で表されるスルホン酸塩を含有する、ポリチオウレタン系光学材料用重合触媒。

[2] さらに一般式 (2)

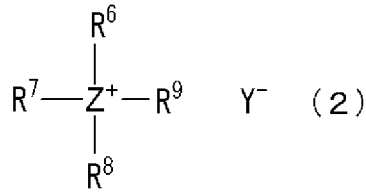
[化2]



(式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ はそれぞれ結合して環を構成してもよい。 $\text{Y}$ はカルボン酸、燐酸エステル、テトラフェニルホウ素から選択される有機酸およびその誘導体から誘導される有機酸基、またはハロゲン化水素酸、過塩素酸、炭酸、炭化水素酸、リン酸、硼酸から選択される無機酸から誘導される無機酸基を表す。 $\text{Z}$ は窒素または燐原子を表す)で表される化合物を含有する、請求項1に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒。

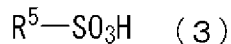
[3] 一般式 (2)

[化3]



(式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ はそれぞれ結合して環を構成してもよい。Yはカルボン酸、燐酸エステル、テトラフェニルホウ素から選択される有機酸およびその誘導体から誘導される有機酸基、またはハロゲン化水素酸、過塩素酸、炭酸、炭化水素酸、リン酸、硼酸から選択される無機酸から誘導される無機酸基を表す。Zは窒素または燐原子を表す)で表される化合物と、  
一般式(3)

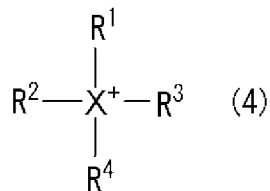
[化4]



(式中、 $\text{R}^5$ は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表す)で表される化合物とを、前記一般式(3)で表される化合物に対する前記一般式(2)で表される化合物のモル比が1以上で混合することで得られる、ポリチオウレタン系光学材料用重合触媒。

[4] 一般式(4)

[化5]

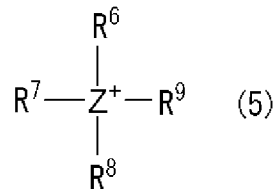


で表される、前記一般式(1)で表される化合物のカチオン部分が、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオン、およ

びテトラブチルホスホニウムイオンからなる群より選択される1種または2種以上である、請求項1または2に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒。

[5] 一般式(5)

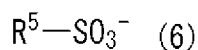
[化6]



で表される、前記一般式(2)で表される化合物のカチオン部分が、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオン、およびテトラブチルホスホニウムイオンからなる群より選択される1種または2種以上である、請求項2または3に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒。

[6] 一般式(6)

[化7]



で表される、前記一般式(1)で表される化合物のアニオン部分が、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、およびドデシルベンゼンスルホン酸イオンからなる群より選択される1種または2種以上である、請求項1または2に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒。

[7] 前記一般式(3)で表される化合物が、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、およびドデシルベンゼンスルホン酸からなる群より選択される1種または2種以上である、請求項3に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒。

- [8] 前記一般式(1)で表される化合物が、テトラブチルアンモニウムメタンスルホナート、テトラブチルアンモニウムベンゼンスルホナート、テトラブチルアンモニウムトルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナート、トリオクチルメチルアンモニウムメタンスルホナート、トリオクチルメチルアンモニウムベンゼンスルホナート、トリオクチルメチルアンモニウムトルエンスルホナート、およびトリオクチルメチルアンモニウムドデシルベンゼンスルホナートからなる群より選択される1種または2種以上である、請求項1または2に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒。
- [9] ポリイソ(チオ)シアナート類と活性水素化合物類とを含むモノマー混合物であって、前記ポリイソ(チオ)シアナート類に含有されるイソ(チオ)シアナート基の、前記活性水素化合物類に含有される水酸基および/またはメルカプト基に対する、官能基モル比が0.5~3.0の範囲内である前記モノマー混合物と、  
前記モノマー混合物100重量部に対して、0.0005重量部以上、5重量部以下である請求項1乃至8のいずれかに記載のポリチオウレタン系光学材料用重合触媒と、  
を含有する、ポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物。
- [10] 前記ポリイソ(チオ)シアナート類が、m-キシリレンジイソシアナート、2,5-ビス(イソシアナトメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ビス(イソシアナトメチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、およびヘキサメチレンジイソシアナートからなる群より選択される1種または2種以上であり、  
前記活性水素化合物類が、4-メルカプトメチル-1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン、5,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチル-1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,8-ジメルカプトメチル-

1, 1 1-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、1, 1, 3, 3-テトラキス (メルカプトメチルチオ) プロパン、1, 1, 2, 2-テトラキス (メルカプトメチルチオ) エタン、4, 6-ビス (メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアン、および2- (2, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) エチル) -1, 3-ジチエタンからなる群より選択される1種または2種以上である、請求項9に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物。

- [11] 請求項9または10に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物を、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で1~100時間かけて加熱硬化することにより得られるポリチオウレタン系光学材料。
- [12] 請求項11に記載のポリチオウレタン系光学材料からなるプラスチックレンズ。
- [13] 請求項9または10に記載のポリチオウレタン系光学材料用重合性組成物を注型重合する、ポリチオウレタン系光学材料の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/000136

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/16(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/02(2006.01)i

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)

C08G18/00-18/87, G02B1/04, G02C7/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2008-74957 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 03 April, 2008 (03.04.08), Claims 1 to 12 (Family: none)	1-13
E, A	WO 2008/035457 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 March, 2008 (27.03.08), Claims 1 to 9 (Family: none)	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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 April, 2008 (04.04.08)Date of mailing of the international search report  
15 April, 2008 (15.04.08)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/000136

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-528613 A (Essilor International Compagnie Generale D'Optique), 03 September, 2002 (03.09.02), Claims 1, 3, 30; Par. Nos. [0008] to [0010], [0033] to [0034] & US 5973098 A                      & EP 1124873 A & WO 2000/026272 A1              & CA 2348410 A & CN 1325414 A	1-13
A	JP 10-81726 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 31 March, 1998 (31.03.98), Claims 1 to 24; Par. Nos. [0024] to [0028] (Family: none)	1-13
A	JP 8-208792 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims 1 to 24; Par. Nos. [0023] to [0027] & US 5693738 A                      & EP 676429 A2 & DE 69519696 T                      & KR 10-0191067 B & CN 1119195 A	1-13
A	JP 10-182786 A (Toray Thiokol Co., Ltd.), 07 July, 1998 (07.07.98), Claims 1 to 12; Par. No. [0018] (Family: none)	1-13
A	JP 58-59959 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 09 April, 1983 (09.04.83), Claim 26 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08G18/16(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/02(2006.01)i

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))  
 Int.Cl. C08G18/00-18/87, G02B1/04, G02C7/02

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 1971-2008年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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)

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 請求の範囲の番号
EA	JP 2008-74957 A (三井化学株式会社) 2008.04.03, 請求項 1-12 (ファミリーなし)	1-13
EA	WO 2008/035457 A1 (三井化学株式会社) 2008.03.27, 請求の範囲 1-9 (ファミリーなし)	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矛盾するものではなく、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 04.04.2008	国際調査報告の発送日 15.04.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 武貞 亜弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-528613 A (エシロー アルマジナル カンパニー ジェネラレーテ オブ ティック) 2002. 09. 03, 請求項 1, 3, 30, [0008]-[0010], [0033]-[0034] & US 5973098 A & EP 1124873 A & WO 2000/026272 A1 & CA 2348410 A & CN 1325414 A	1-13
A	JP 10-81726 A (三井東圧化学株式会社) 1998. 03. 31, 請求項 1-24, [0024]-[0028] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 8-208792 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 08. 13, 請求項 1-24, [0023]-[0027] & US 5693738 A & EP 676429 A2 & DE 69519696 T & KR 10-0191067 B & CN 1119195 A	1-13
A	JP 10-182786 A (東レチオコール株式会社) 1998. 07. 07, 請求項 1-12, [0018] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 58-59959 A (日本ペイント株式会社) 1983. 04. 09, 特許請求の範囲(26) (ファミリーなし)	1-13