

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年3月27日 (27.03.2008)

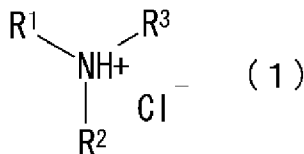
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/035457 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/18 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/000990
- (22) 国際出願日: 2007年9月11日 (11.09.2007)
- (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2006-255640 2006年9月21日 (21.09.2006) 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): 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). 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). 林秀俊 (HAYASHI, Hidetoshi) [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). 小林誠一 (KOBAYASHI, Seiichi)
- [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).
- (74) 代理人: 速水進治, 外 (HAYAMI, Shinji et al.); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-17-16 代官山TKビル1階 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, 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.
- (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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, 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, POLYTHIOURETHANE RESIN OBTAINED FROM THE COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING THE RESIN

(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、それより得られるポリチオウレタン樹脂、及びその製造方法



combine together to form a ring.)

(57) Abstract: By using an amine hydrochloride represented by the general formula (1) below as a catalyst, a polythiourethane resin, which is suitably used as a transparent resin for optical use, can be obtained without using an organotin compound which has been conventionally used as a catalyst for polythiourethane resins, and without being affected by the acidity of an additive. (In the formula, R¹, R² and R³ independently represent a monovalent or higher valent linear aliphatic, branched aliphatic, cyclic aliphatic or aromatic organic residue which may have a hydroxyl group or an amino group; and R¹, R² and R³ may arbitrarily

(57) 要約: 触媒として一般式(1)で表されるアミン塩酸塩を用いることにより、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を含まず、且つ添加剤の酸性度の影響を受けることなく、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を得ることができる。(式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立にヒドロキシル基、アミノ基を含んでもよい1価以上の直鎖状脂肪族、分岐状脂肪族、環状脂肪族および芳香族有機残基を示す。R¹、R²、およびR³はそれぞれ任意の基が結合して環を構成してもよい。)

WO 2008/035457 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、それより得られるポリチオウレタン樹脂、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリチオウレタン系重合触媒、ポリチオウレタン樹脂を与える重合性組成物、それより得られる光学材料、及びポリチオウレタン樹脂の製造方法に関するものである。

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きた。そのため、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いる。そのため、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。こうしたなか、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、および5）。

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

発明の開示

[0003] 本発明者らはスズフリーの非金属触媒として、上記記載のアミン化合物、アミンカルボン酸塩、およびホスフィンを用いて検討した。その結果、得られる樹脂に光学歪みが発生したり、白濁が生じる場合があり、眼鏡用プラス

チックレンズなどの光学用透明樹脂として安定した品質の樹脂が得られない場合があった。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重合触媒を提供するものである。

[0004] また、プラスチックレンズ用材料等としてのポリチオウレタン樹脂の製造には、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。その際、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。ここで、注型するまでの十分な時間、すなわち十分なポットライフ（可使用時間）を確保することは作業性を向上させるために重要である。また、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も必要である。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、または触媒量を増やす方法が例として挙げられる。また、安定した重合性を得るために、異なるロットにおいても安定したポットライフを確保することは重要である。ロット毎にポットライフが変動すると、重合ぶれが生じ、樹脂の品質安定性にも影響するおそれがある。したがって、さらに本発明では安定したポットライフが得られる重合触媒を提供するものである。

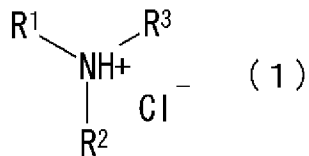
[0005] 本発明者らがこれら光学歪みや白濁の発生などの安定した品質の樹脂が得られない原因について検討した結果、上記記載の非金属触媒は使用する添加剤の酸性度によりその重合活性に影響を受けることが明らかになった。一般的に、重合速度が速すぎるとレンズに光学歪みが発生したり、逆に遅くなると樹脂に白濁が生じる場合がある。安定した品質の樹脂が得られない原因として、添加剤の酸性度の違いによって生じた重合速度のぶれによるものと考えられる。特に、眼鏡用プラスチックレンズ材料を製造する際に使用される酸性リン酸エステル系内部離型剤においては、その製造ロットにより酸性度が異なる場合があり、安定した品質のプラスチックレンズが得られない場合が考えられる。そこで鋭意検討を行った結果、アミン塩酸塩が添加剤の酸性

度に影響を受けず、且つ光学用透明樹脂として満足しうるポリチオウレタン樹脂が得られる重合触媒であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 即ち、本発明は

[1] 一般式(1)で表されるアミン塩酸塩であるポリチオウレタン系光学材料用重合触媒に関する。

[0007] [化1]



[0008] (式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立にヒドロキシル基またはアミノ基を含んでもよい1価以上の直鎖状脂肪族、分岐状脂肪族、環状脂肪族および芳香族有機残基を示す。R¹、R²、およびR³はそれぞれ任意の基が結合して環を構成してもよい。)

[0009] 以下、[2]から[9]は、それぞれ本発明の好ましい実施態様の1つである。

[2] 一般式(1)で表されるアミン塩酸塩のR¹、R²、R³が炭素数1から8のアルキル基であることを特徴とする、[1]記載の重合触媒。

[3] 一般式(1)で表されるアミン塩酸塩がトリエチルアミン塩酸塩、トリ-n-ブチルアミン塩酸塩、トリイソブチルアミン塩酸塩、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン塩酸塩またはN-メチルジシクロヘキシルアミン塩酸塩であることを特徴とする、[2]記載の重合触媒。

[4] [1]から[3]のいずれかに記載の重合触媒と、ポリイソシアネート化合物、ポリイソチオシアネート化合物、イソシアナト基を有するポリイソチオシアネート化合物より選ばれる一種または二種以上のイソシアネート類と、ポリチオール化合物より選ばれる一種または二種以上のチオール類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。

[5] イソシアネート類がm-キシリレンジイソシアネート、2,5-ビス(イソシアナトメチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2,6

ービス（イソシアナトメチル）ービスシクロー [2, 2, 1]ーヘプタン、1, 3ービス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4ービス（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ネートからなる群から選択されるーまたは二以上の化合物であり、チオール類が4ーメルカプトメチルー1, 8ージメルカプトー3, 6ージチアオクタン、5, 7ージメルカプトメチルー1, 11ージメルカプトー3, 6, 9ートリチアウンデカン、4, 7ージメルカプトメチルー1, 11ージメルカプトー3, 6, 9ートリチアウンデカン、4, 8ージメルカプトメチルー1, 11ージメルカプトー3, 6, 9ー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ーメルカプトプロピオネート）、1, 1, 3, 3ーテトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、1, 1, 2, 2ーテトラキス（メルカプトメチルチオ）エタン、4, 6ービス（メルカプトメチルチオ）ー1, 3ージチアンおよび2ー（2, 2ービス（メルカプトジメチルチオ）エチル）ー1, 3ージチエタンからなる群から選択されるーまたは二以上の化合物であることを特徴とする、[4]記載の重合性組成物。

[6] [4]または[5]に記載の重合性組成物を硬化させて得られるポリチオウレタン樹脂。

[7] [6]記載のポリチオウレタン樹脂からなる光学材料。

[8] [7]記載の光学材料からなるプラスチックレンズ。

[9] [4]または[5]に記載の重合性組成物を注型重合してポリチオウレタン樹脂を得る工程を含むことを特徴とする、ポリチオウレタン樹脂の製造方法。

[0010] 本発明の重合触媒は、人体に有害な恐れのある有機スズ化合物を含まず、且つ添加剤の酸性度に影響を受けない安定した重合活性を発現する。すなわち、本発明によれば、添加剤、モノマーの品質および種類等に影響されにくい安定した重合性および安定したポットライフが得られる。本発明の重合触媒によれば、得られる樹脂の光学歪みや白濁の発生率を抑えることができる。このようなポリチオウレタン系重合触媒は、高い屈折率および高い透明性

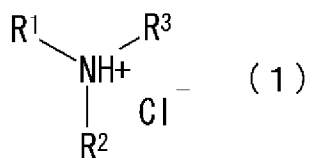
が要求される光学材料用途に適している。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、一般式（１）で表されるアミン塩酸塩であるポリチオウレタン系光学材料用重合触媒に関する。

[0012] [化2]



[0013] （式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立にヒドロキシル基またはアミノ基を含んでもよい１価以上の直鎖状脂肪族、分岐状脂肪族、環状脂肪族および芳香族有機残基を示す。 R^1 、 R^2 、および R^3 はそれぞれ任意の基が結合して環を構成してもよい。）

[0014] 一般式（１）中の R^1 、 R^2 、および R^3 としては、たとえば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、ブタジエン等の直鎖状脂肪族化合物から誘導される１価以上の有機残基及び、

２－メチルプロパン、２－メチルブタン、２－メチルペンタン、３－メチルペンタン、３－エチルペンタン、２－メチルヘキサン、３－メチルヘキサン、３－エチルヘキサン、２－メチルヘプタン、３－メチルヘプタン、４－メチルヘプタン、３－エチルヘプタン、４－エチルヘプタン、４－プロピルヘプタン、２－メチルオクタン、３－メチルオクタン、４－メチルオクタン、３－エチルオクタン、４－エチルオクタン、４－プロピルオクタン、２－メチルー１－ブテン、３－メチルー１－ブテン、２－メチルー２－ブテン、２－メチルーブタジエン、２，３－ジメチルブタジエン等の分岐状脂肪族化合物から誘導される１価以上の有機残基及び、

シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン

、 1, 2-ジメチルシクロヘキサン、 1, 3-ジメチルシクロヘキサン、 1, 4-ジメチルシクロヘキサン、シクロヘキセン、 1, 3-シクロヘキサジエン、 1, 4-シクロヘキサジエン、ノルボルナン、 2, 3-ジメチルノルボルナン、 2, 5-ジメチルノルボルナン、 2, 6-ジメチルノルボルナン、ビス(4-メチルシクロヘキシル)メタン等の環状脂肪族化合物から誘導される1価以上の有機残基及び、

ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、ナフタレン、ビフェニール、アントラセン、ペリレン、スチレン、エチルベンゼン等の芳香族化合物から誘導される1価以上の有機残基及び、

メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール等のアルコール化合物から誘導される1価以上の有機残基及び、

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等の1級アミン化合物から誘導される1価以上の有機残基及び、

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等の2級アミン化合物から誘導される1価以上の有機残基及び、

トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、N, N-ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジ

エタノールアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジエチルベンジルアミン、トリベンジルアミン、N-メチルジベンジルアミン等の3級アミン化合物から誘導される1価以上の有機残基等を挙げることができる。しかしながら、これら例示化合物のみに限定されるものではない。また、R¹、R²、およびR³はそれぞれ任意の基が結合して環を構成してもよい。ここで、「任意の基が結合して環を構成」とは、R¹、R²、およびR³のうち、任意の2以上の基が結合して、環を構成することをいう。

上記R¹、R²、およびR³が、炭素数1から8のアルキル基であることはより好ましい。

[0015] 本発明のアミン塩酸塩の具体例としては、例えば、トリエチルアミン塩酸塩、トリーn-プロピルアミン塩酸塩、トリーソプロピルアミン塩酸塩、トリーn-ブチルアミン塩酸塩、トリーソブチルアミン塩酸塩、トリペンチルアミン塩酸塩、トリヘキシルアミン塩酸塩、トリオクチルアミン塩酸塩、N, N-ジイソプロピルエチルアミン塩酸塩、トリエチレンジアミン塩酸塩、N, N-ジメチルエタノールアミン塩酸塩、N, N-ジエチルエタノールアミン塩酸塩、N, N-ジブチルエタノールアミン塩酸塩、トリエタノールアミン塩酸塩、N-エチルジエタノールアミン塩酸塩、N, N-ジメチルベンジルアミン塩酸塩、N, N-ジエチルベンジルアミン塩酸塩、トリベンジルアミン塩酸塩、N-メチルジベンジルアミン塩酸塩、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン塩酸塩、N, N-ジエチルシクロヘキシルアミン塩酸塩、N, N-ジメチルブチルアミン塩酸塩、N-メチルジシクロヘキシルアミン塩酸塩、N-エチルジシクロヘキシルアミン塩酸塩、N-メチルモルホリン塩酸塩、N-イソプロピルモルホリン塩酸塩、ピリジン塩酸塩、キノリン塩酸塩、N, N-ジメチルアニリン塩酸塩、N, N-ジエチルアニリン塩酸塩、N, N-ジプロピルアニリン塩酸塩、N, N-ジブチルアニリン塩酸塩、N, N-ジペンチルアニリン塩酸塩、N, N-ジヘキシルアニリン塩酸塩、N, N-ジシクロヘキシルアニリン塩酸塩、N, N-ジベンジルアニリン塩酸塩、トリフェニルアミン塩酸塩、 α -、 β -、あるいは γ -ピコリン塩酸

0.5重量部以下の範囲が好ましく、0.05重量部以上0.3重量部以下の範囲がより好ましい。アミン塩酸塩の使用量は、触媒の種類、使用するモノマー、添加剤の種類と使用量、成形物の形により適宜決められる。

[0019] 塩酸塩のほか、ハロゲン化水素酸塩を用いても同様の効果が得られる。ハロゲンとしては、例えば、臭素、ヨウ素等である。ただし、他のハロゲン化水素酸塩を用いた場合と比較して、塩酸塩を用いた場合には、透明性および色相の点で優れた透明性樹脂を得ることができる。

[0020] モノマー類への触媒の添加方法としては、アミン塩酸塩を、イソシアネート類、チオール類、またはアルコール化合物等の樹脂改質剤に添加する方法、あるいはイソシアネート類とチオール類の混合物、またはイソシアネート類とアルコール化合物等の樹脂改質剤との混合物に添加する方法、あるいはイソシアネート類、チオール類、アルコール化合物等の樹脂改質剤の混合物に添加する方法等が挙げられる。しかしながら、使用するモノマー類、触媒、樹脂改質剤、その他添加剤の種類と使用量により調製手順は異なり、一概に限定されるものではない。触媒の添加方法は、触媒の溶解性、操作性、安全性、便宜性等を考慮して、適宜選ばれる。

[0021] 本発明のポリチオウレタン樹脂は、ポリイソシアネート化合物、ポリイソチオシアネート化合物、イソシアナト基を有するポリイソチオシアネート化合物より選ばれる一種または二種以上のイソシアネート類と、ポリチオール化合物より選ばれる一種または二種以上のチオール類を主成分としてなる。また得られる樹脂の光学物性の調節、耐衝撃性、比重等の諸物性の調節、及びモノマーの取扱い性の調整を目的に、樹脂改質剤を加えることができる。

[0022] 本発明に関するポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカトリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-

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）エーテル等の脂肪族ポリイソシアネート化合物及び、

イソホロンジイソシアネート、1, 2-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、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、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソシアネート、2, 2-ジメチルジシクロヘキシルメタンイソシアネート、2, 5-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、3, 8-ビス（イソシアナトメチル）トリシクロデカン、3, 9-ビス（イソシアナトメチル）トリシクロデカン、4, 8-ビス（イソシアナトメチル）トリシクロデカン、4, 9-ビス（イソシアナトメチル）トリシクロデカン等の脂環族ポリイソシアネート化合物及び、

o-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアナトエチル）ベンゼン、ビス（イソシアナトプロピル）ベンゼン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアナトブチル）ベンゼン、ビス（イソシアナトメチル）ナフタリン、ビス（イソシアナトメチル）ジフェニルエーテル、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3-ジメチルジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアネート、ビベンジル-4, 4-ジイソシアネート、ビス（イソシアナトフェニル）

エチレン、3, 3-ジメトキシビフェニル-4, 4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物及び、

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

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

2, 5-ジイソシアナトチオフエン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)チオフエン、2, 5-ジイソシアナトテトラヒドロチオフエン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロチオフエン、3, 4-ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロチオフエン、2, 5-ジイソシアナト-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)-1, 4-ジチアン、

4, 5-ジイソシアナト-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス（イソシアナトメチル）-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス（イソシアナトメチル）-2-メチル-1, 3-ジチオラン等の含硫複素環ポリイソシアネート化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらの化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等を使用してもよい。これらポリイソシアネート化合物は単独、または2種類以上を混合して使用してもよい。

[0023] 本発明に関するポリイソチオシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソチオシアネート、2, 2-ジメチルペンタレンジイソチオシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソチオシアネート、ブテンジイソチオシアネート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソチオシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソチオシアネート、1, 6, 11-ウンデカトリイソチオシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソチオシアネート、1, 8-ジイソチオシアネート-4-イソチオシアネートメチルオクタン、ビス（イソチオシアナトエチル）カーボネート、ビス（イソチオシアナトエチル

) エーテル等の脂肪族ポリイソチオシアネート化合物及び、

イソホロンジイソチオシアネート、1, 2-ビス（イソチオシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（イソチオシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-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ネート、シクロヘキサレンジイソチオシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソチオシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソチオシアネート、2, 2-ジメチルジシクロヘキシルメタンイソチオシアネート、2, 5-ビス（イソチオシアナトメチル）ビスシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス（イソチオシアナトメチル）ビスシクロ-

[2, 2, 1]-ヘプタン、3, 8-ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン、3, 9-ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 8-ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 9-ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン等の脂環族ポリイソチオシアネート化合物及び、

o-キシリレンジイソチオシアネート、m-キシリレンジイソチオシアネート、p-キシリレンジイソチオシアネート、ビス(イソチオシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソチオシアナトプロピル)ベンゼン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソチオシアネート、ビス(イソチオシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソチオシアナトメチル)ナフタリン、ビス(イソチオシアナトメチル)ジフェニルエーテル、フェニレンジイソチオシアネート、トリレンジイソチオシアネート、エチルフェニレンジイソチオシアネート、イソプロピルフェニレンジイソチオシアネート、ジメチルフェニレンジイソチオシアネート、ジエチルフェニレンジイソチオシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソチオシアネート、トリメチルベンゼントリイソチオシアネート、ベンゼントリイソチオシアネート、ビフェニルジイソチオシアネート、トルイジンジイソチオシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソチオシアネート、3, 3-ジメチルジフェニルメタン-4, 4-ジイソチオシアネート、ビベンジル-4, 4-ジイソチオシアネート、ビス(イソチオシアナトフェニル)エチレン、3, 3-ジメトキシビフェニル-4, 4-ジイソチオシアネート、フェニルイソチオシアナトエチルイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソチオシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4-ジイソチオシアネート等の芳香族ポリイソチオシアネート化合物及び、

ビス(イソチオシアナトエチル)スルフィド、ビス(イソチオシアナトプロピル)スルフィド、ビス(イソチオシアナトヘキシル)スルフィド、ビス(イソチオシアナトメチル)スルホン、ビス(イソチオシアナトメチル)ジスルフィド、ビス(イソチオシアナトプロピル)ジスルフィド、ビス(イソ

チオシアナトメチルチオ)メタン、ビス(イソチオシアナトエチルチオ)メタン、ビス(イソチオシアナトエチルチオ)エタン、ビス(イソチオシアナトメチルチオ)エタン、1, 5-ジイソチオシアナト-2-イソチオシアナトメチル-3-チアペンタン等の含硫脂肪族ポリイソチオシアネート化合物及び、ジフェニルスルフィド-2, 4-ジイソチオシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4-ジイソチオシアネート、3, 3-ジメトキシ-4, 4-ジイソチオシアナトジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソチオシアナトメチルベンゼン)スルフィド、4, 4-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3, 3-ジイソチオシアネート、ジフェニルジスルフィド-4, 4-ジイソチオシアネート、2, 2-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5-ジイソチオシアネート、3, 3-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5-ジイソチオシアネート、3, 3-ジメチルジフェニルジスルフィド-6, 6-ジイソチオシアネート、4, 4-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5-ジイソチオシアネート、3, 3-ジメトキシジフェニルジスルフィド-4, 4-ジイソチオシアネート、4, 4-ジメトキシジフェニルジスルフィド-3, 3-ジイソチオシアネート等の含硫芳香族ポリイソチオシアネート化合物及び、

2, 5-ジイソチオシアナトチオフェン、2, 5-ビス(イソチオシアナトメチル)チオフェン、2, 5-ジイソチオシアナトテトラヒドロチオフェン、2, 5-ビス(イソチオシアナトメチル)テトラヒドロチオフェン、3, 4-ビス(イソチオシアナトメチル)テトラヒドロチオフェン、2, 5-ジイソチオシアナト-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(イソチオシアナトメチル)-1, 4-ジチアン、4, 5-ジイソチオシアナト-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス(イソチオシアナトメチル)-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス(イソチオシアナトメチル)-2-メチル-1, 3-ジチオラン等の含硫複素環ポリイソチオシアネート化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらの化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換

体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等を使用してもよい。これらポリイソチオシアネート化合物は単独、または2種類以上を混合して使用してもよい。

[0024] これら例示化合物のうち、*m*-キシリレンジイソシアネート、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)-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、ヘキサメチレンジイソシアネートがより好ましい。

[0025] 本発明に関するポリチオール化合物としては、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)メタン等の脂肪族ポリチオール化合物及び、

2, 3-ジメルカプトコハク酸(2-メルカプトエチルエステル)、チオリンゴ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトアセテート)、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール(3-メルカプトプロピオネート)、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールジ(2-メルカプトアセテート)、3-メルカプト

ー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)

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

1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)

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

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

2-メチルアミノ-4, 6-ジチオールsym-トリアジン、2-エチルアミノ-4, 6-ジチオールsym-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ジチオールsym-トリアジン、2-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-トリアジン等の複素環ポリチオール化合物、及びそれらのハロゲン置換化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。さらにこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。これらポリチオール化合物は単独、または2種類以上を混合して使用してもよい。

[0026] 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、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-トリリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリリス(2-メルカ

プトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2, 3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン等の脂肪族ポリチオール化合物及び、

これらのチオグリコール酸およびメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、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 - ジチアニールチオ] - 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 - ジチアニールチオ] - 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 - ジチアニールチオ] - 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-ジチアニールチオ] - 6 - [4
 - (6-メルカプトメチルチオ) - 1, 3-ジチアニールチオ] - 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) - 1
 1-メルカプト-2, 5, 7, 10-テトラチアウンデシル] - 5-メルカ
 プトメチルチオ-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス [3, 4-ビス (メル
 カプトメチルチオ) - 6-メルカプト-2, 5-ジチアヘキシルチオ] - 1
 , 3-ジチオラン、4 - [3, 4-ビス (メルカプトメチルチオ) - 6-メル
 カプト-2, 5-ジチアヘキシルチオ] - 5-メルカプトメチルチオ-1
 , 3-ジチオラン、4 - [3-ビス (メルカプトメチルチオ) メチル-5,
 6-ビス (メルカプトメチルチオ) - 8-メルカプト-2, 4, 7-トリチ
 アオクチル] - 5-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチオラン、2 - [ビ
 ス [3, 4-ビス (メルカプトメチルチオ) - 6-メルカプト-2, 5-ジ
 チアヘキシルチオ] メチル] - 1, 3-ジチエタン、2 - [3, 4-ビス (
 メルカプトメチルチオ) - 6-メルカプト-2, 5-ジチアヘキシルチオ]
 メルカプトメチルチオメチル-1, 3-ジチエタン、2 - [3, 4, 8, 9
 -テトラキス (メルカプトメチルチオ) - 11-メルカプト-2, 5, 7,
 10-テトラチアウンデシルチオ] メルカプトメチルチオメチル-1, 3-
 ジチエタン、2 - [3-ビス (メルカプトメチルチオ) メチル-5, 6-ビ
 ス (メルカプトメチルチオ) - 8-メルカプト-2, 4, 7-トリチアオク

チル]メルカプトメチルチオメチル-1, 3-ジチエタン、4, 5-ビス [1- [2- (1, 3-ジチエタニル)] -3-メルカプト-2-チアプロピルチオ] -1, 3-ジチオラン、4- {1- [2- (1, 3-ジチエタニル)] -3-メルカプト-2-チアプロピルチオ} -5- [1, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) -4-メルカプト-3-チアブチルチオ] -1, 3-ジチオラン、2- {ビス [4- (5-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチオラニル) チオ] メチル} -1, 3-ジチエタン、4- [4- (5-メルカプトメチルチオ-1, 3-ジチオラニル) チオ] -5- {1- [2- (1, 3-ジチエタニル)] -3-メルカプト-2-チアプロピルチオ} -1, 3-ジチオラン、さらにこれらのオリゴマー等のジチオアセタールもしくはジチオケタール骨格を有するポリチオール化合物及び、

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のオルトトリチオ蟻酸エステル骨格を有するポリチオール化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。さらにこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。これらスルフィド結合を有するポリチオール化合物は単独、または2種類以上を混合して使用してもよい。

[0027] ヒドロキシル基を有するチオール化合物としては、2 - メルカプトエタノール、3 - メルカプトプロパノール、4 - メルカプトブタノール、5 - メルカプトペンタノール、6 - メルカプトヘキサノール、7 - メルカプトヘプタノール、8 - メルカプトオクタノール、5 - メルカプト - 3 - チアペンタノール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。これらヒドロキシル基を有するチオール化合物は単独、または2種類以上を混合して使用してもよい。

[0028] これら例示化合物のうち、4 - メルカプトメチルー 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ー 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ー 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ー 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 (メルカプトジメチルチオ) エチル) - 1, 3 - ジチエタンがより好ましい。

[0029] 本発明に関する樹脂改質剤としては、アルコール化合物、アミン化合物、

エポキシ樹脂、有機酸及びその無水物、(メタ)アクリレート化合物等を含むオレフィン化合物を挙げることができる。

[0030] 樹脂改質剤として添加することができるアルコール化合物としては、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。これらアルコール化合物は単独、または2種類以上を混合して使用してもよい。

[0031] 樹脂改質剤として添加することができるアミン化合物としては、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*ter*-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1, 2-ジメチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノメチルピシクロヘプタン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、2, 3-ジメチルシクロヘキシルアミン、アミノメチルシクロヘキサン、アニリン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、2, 3-, あるいは4-メチルベンジルアミン、*o*-, *m*-, あるいは*p*-メチルアニリン、*o*-, *m*-, あるいは*p*-エチルアニリン、アミノモルホリン、ナフチルアミン、フルフリルアミン、 α -アミノジフェニルメタン、トルイジン、アミノピリジン、アミノフェノール、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、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級アミン化合物及び、

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-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 2-, 1, 3-, あるいは1, 4-ジアミノシクロヘキサン、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、ジアミノメチルビスシクロヘプタン、1, 3-, あるいは1, 4-ジアミノメチルシクロヘキサン、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及び、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級アミン化合物及び、

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

[0032] 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、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、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、一級及び二級ジアミン化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアミン系エポキシ化合物、及びビニルシク

ロヘキセンジエポキシド等の脂肪族多価エポキシ化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらエポキシ樹脂は単独、または2種類以上を混合して使用してもよい。

[0033] 樹脂改質剤として添加することができる有機酸及びその無水物としては、チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルノルボルネン酸無水物、メチルナ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。これら有機酸及びその無水物は単独、または2種類以上を混合して使用してもよい。

[0034] 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クリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、メチルチオアクリレート、メチルチオメタクリレート、フェニルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート、キシリレンジチオールジアクリレート、キシリレンジチオールジメタクリレート、メルカプトエチルスルフィドジアクリレート、メルカプトエチルスルフィドジメタクリレート等の(メタ)アクリレート化合物及び、

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

スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、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-ジオキサン)等のビニル化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。これらオレフィン化合物は単独、または2種類以上を混合して使用してもよい。

[0035] 本発明において、原料として用いられるイソシアネート類とチオール類、さらには樹脂改質剤であるアルコール化合物まで含めた原料の使用割合は、 $(\text{NCO} + \text{NCS}) / (\text{SH} + \text{OH})$ の官能基モル比が、通常、0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.6~2.0、さらに好ましくは0.8~1.2の範囲内である。

- [0036] イソシアネート類とチオール類および触媒、その他添加剤を混合して重合性組成物を調製する場合の温度は通常25℃以下で行われる。組成物のポットライフの観点から、さらに低温にすると好ましい場合がある。ただし、触媒や添加剤のモノマーへの溶解性が良好でない場合は、あらかじめ加温して、モノマーであるイソシアネート類またはチオール類、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。
- [0037] 本発明のポリチオウレタン樹脂の製造方法としては、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、本発明に関わる重合性組成物を注入する。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。重合条件については、重合性組成物、触媒の種類と使用量、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されるものではないが、およそ、-50~150℃の温度で1~50時間かけて行われる。場合によっては、10~150℃の温度範囲で保持または徐々に昇温して、1~25時間で硬化させることが好ましい。
- [0038] 得られたポリチオウレタン樹脂については、必要に応じて、アニール等の処理を行ってもよい。処理温度は通常50~150℃の間で行われるが、90~140℃で行うことが好ましく、100~130℃で行うことがより好ましい。
- [0039] 本発明のポリチオウレタン樹脂の成形時は、目的に応じて公知の成形法と同様に、内部離型剤、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、密着性向上剤などの種々の添加剤を加えてもよい。
- [0040] 本発明のポリチオウレタン樹脂は、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。

- [0041] 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、片面又は両面にコーティング層を施して用いてもよい。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。
- [0042] 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、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。
- [0043] 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。
- [0044] 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。
- [0045] 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は、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。

[0046] 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。

[0047] 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元素の酸化物微粒子の1種以上および/またはこれら元素群から選ばれる2種以上の元素の複合酸化物から構成される微粒子の1種以上を含むハードコート組成物が使用される。

[0048] 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。

[0049] ハードコート層は、通常、ハードコート組成物をスピコート、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±0.1の範囲にあるのが好ましい。

[0050] 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、SiO₂、TiO₂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。

[0051] 反射防止層は単層および多層があり、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_2 、 CeO_2 、 Sb_2O_5 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等の膜があり、低屈折率膜としては、 SiO_2 膜等が挙げられる。

[0052] 反射防止膜層の上には、必要に応じて防曇コート層、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。

[0053] 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、目的に応じた色素を用い、染色して使用してもよい。

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。

[0054] (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、又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、及び(4) 昇華性色素を加熱して昇華させる方法。

[0055] (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、色素及び必要に応じて添加される界面活性剤を水又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。染色温度及び時間は、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、例えば大気雰囲気中の赤外線加熱炉、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。

[0056] (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、色素を分散又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。

[0057] (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。

- [0058] (4)の方法には、(イ) 固形昇華性色素を昇華させ、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、基体及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

- [0059] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。重合速度、樹脂の透明性及び、レンズの性能試験（屈折率、アッペ数、耐熱性）は以下の試験方法により評価した。
- [0060] 重合速度：イソシアネート類、チオール類、触媒、および添加剤を含む重合性組成物を20℃、7時間保持した後の粘度（mPa・s）をB型粘度計で測定した。得られた粘度が高いほど、重合速度が速いものと判断した。
- [0061] 樹脂品質の安定性：製造ロットが異なる内部離型剤8ロットを用いて一定条件下で樹脂化を行い、すべてのロットにおいて光学歪みや白濁が見られないものを○（樹脂品質の安定性あり）、1ロットでも光学歪みや白濁が見られたものを×（樹脂品質の安定性なし）とした。
- [0062] 重合ぶれ：重合ぶれとは、ロット間における重合速度差をいうものとする。上記の内部離型剤8ロットを用いて樹脂化を行った後、それぞれの重合速度から重合ぶれを測定した。具体的には、8ロット中の最小値および最大値の差をぶれ幅として用いた。この重合速度のぶれ幅が50mPa・s以上であると、一定条件下で樹脂化する場合、得られる樹脂に光学歪みや白濁が発生したり、安定した品質の樹脂が得られない場合がある。
- [0063] 樹脂の透明性（白濁の有無）：上記の白濁の有無は、樹脂の透明性として以下のようにして判断した。得られた樹脂を暗所にてプロジェクターに照射

して、レンズの曇り及び不透明物質の有無を目視にて判断した。レンズの曇り及び不透明物質がないものを○（白濁なし）、あるものを×（白濁あり）とした。

[0064] 屈折率（ n_e ）、アッベ数（ ν_e ）：プルフリッヒ屈折計を用い、 20°C 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 $0.5\text{ mm}\phi$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ）でのガラス転移温度（ T_g ）（ $^\circ\text{C}$ ）を耐熱性とした。

[0065] [実施例1]

m-キシリレンジイソシアネート 36.4 g 、4-メルカプトメチルー1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン 33.6 g 、トリエチルアミン塩酸塩（TEHC） 0.105 g （重合性組成物総重量に対して 1500 ppm ）、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 ）、内部離型剤（STEPAN社、商品名ゼレックUN） 0.070 g （重合性組成物総重量に対して 1000 ppm ）を 20°C にて混合溶解し、均一溶液とした。この混合溶液を 400 Pa にて1時間脱泡を行った。その後、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 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、 $25^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 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た。モールド型からの離型性は良好であった。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。得られた樹脂の物性は、屈折率（ n_e ） 1.664 、アッベ数（ ν_e ） 31 、耐熱性（ T_g ） 89°C であった。製造ロットが異なる内部離型剤8ロットを用いて、上記重合性組成物の重合速度（ 20°C 、7時間保持した後の粘度）を測定した。8ロット中の最小値は $180\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、最大値は $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。その差であるぶれ幅は $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ と小さく、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であることを確認した。すべてのロットにおいて樹脂化した結果、いずれのロットも光学歪

み、白濁は見られず、安定した品質の樹脂が得られることを確認した。評価結果を〔表 1〕に示した。

[0066] [実施例 2]

m-キシリレンジイソシアネート 36.4 g、4-メルカプトメチルー 1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン 33.6 g、N-メチルジシクロヘキシルアミン塩酸塩 (MDCHC) 0.105 g (重合性組成物総重量に対して 1500 ppm)、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)、内部離型剤 (STEPAN 社、商品名ゼレック UN) 0.070 g (重合性組成物総重量に対して 1000 ppm) を 20°C にて混合溶解し、均一溶液とした。この混合溶液を 400 Pa にて 1 時間脱泡を行った。その後、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た。モールド型からの離型性は良好であった。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。得られた樹脂の物性は、屈折率 (n_e) 1.664、アッベ数 (ν_e) 32、耐熱性 (T_g) 88°C であった。製造ロットが異なる内部離型剤 8 ロットを用いて、上記重合性組成物の重合速度 (20°C、7 時間保持した後の粘度) を測定した。8 ロット中の最小値は 180 mPa·s、最大値は 200 mPa·s であった。その差であるぶれ幅は 20 mPa·s と小さく、50 mPa·s 未満であることを確認した。すべてのロットにおいて樹脂化した結果、いずれのロットも光学歪み、白濁は見られず、安定した品質の樹脂が得られることを確認した。評価結果を〔表 1〕に示した。

[0067] [実施例 3]

m-キシリレンジイソシアネート 36.4 g、4-メルカプトメチルー 1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン 33.6 g、トリイソブチルアミン塩酸塩 (TBHC) 0.14 g (重合性組成物総重量に対して 200

0 ppm)、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)、内部離型剤(STEPAN社、商品名ゼレックUN) 0.070 g(重合性組成物総重量に対して1000 ppm)を20℃にて混合溶解し、均一溶液とした。この混合溶液を400 Paにて1時間脱泡を行った。その後、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た。モールド型からの離型性は良好であった。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。得られた樹脂の物性は、屈折率(n_e) 1.664、アッペ数(ν_e) 31、耐熱性(T_g) 88℃であった。製造ロットが異なる内部離型剤8ロットを用いて、上記重合性組成物の重合速度(20℃、7時間保持した後の粘度)を測定した。8ロット中の最小値は180 mPa·s、最大値は200 mPa·sであった。その差であるぶれ幅は20 mPa·sと小さく、50 mPa·s未満であることを確認した。すべてのロットにおいて樹脂化した結果、いずれのロットも光学歪み、白濁は見られず、安定した品質の樹脂が得られることを確認した。評価結果を[表1]に示した。

[0068] [実施例4]

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]-ヘプタンとの混合物35.4 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、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、N-メチルジシクロヘキシルアミン塩酸塩(MDCHC)0.14 g(重合性組成物総重量に対して2000 ppm)、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)、内部離型剤(STEPAN社、商品名ゼレックUN)0.070 g(重合性組成

物総重量に対して1000 ppm)を20℃にて混合溶解し、均一溶液とした。この混合溶液を400 Paにて1時間脱泡を行った。その後、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た。モールド型からの離型性は良好であった。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。得られた樹脂の物性は、屈折率(n_e)1.598、アッベ数(ν_e)40、耐熱性(T_g)110℃であった。製造ロットが異なる内部離型剤8ロットを用いて、上記重合性組成物の重合速度(20℃、7時間保持した後の粘度)を測定した。8ロット中の最小値は60 mPa・s、最大値は70 mPa・sであった。その差であるぶれ幅は10 mPa・sと小さく、50 mPa・s未満であることを確認した。すべてのロットにおいて樹脂化した結果、いずれのロットも光学歪み、白濁は見られず、安定した品質の樹脂が得られることを確認した。評価結果を[表1]に示した。

[0069] [実施例5]

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]-ヘプタンとの混合物38.0 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32.0 g、N-メチルジシクロヘキシルアミン塩酸塩(MDCHC)0.14 g(重合性組成物総重量に対して2000 ppm)、紫外線吸収剤(共同薬品株式会社、商品名バイオソーブ583)0.035 g(重合性組成物総重量に対して500 ppm)、内部離型剤(STEPAN社、商品名ゼレックUN)0.070 g(重合性組成物総重量に対して1000 ppm)を20℃にて混合溶解し、均一溶液とした。この混合溶液を400 Paにて1時間脱泡を行った。その後、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2

1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た。

モールド型からの離型性は良好であった。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。得られた樹脂の物性は、屈折率 (n_e) 1.623、アッベ数 (ν_e) 39、耐熱性 (T_g) 118°Cであった。製造ロットが異なる内部離型剤8ロットを用いて、上記重合性組成物の重合速度 (20°C、7時間保持した後の粘度) を測定した。8ロット中の最小値は60 mPa·s、最大値は70 mPa·sであった。その差であるぶれ幅は10 mPa·sと小さく、50 mPa·s未満であることを確認した。すべてのロットにおいて樹脂化した結果、いずれのロットも光学歪み、白濁は見られず、安定した品質の樹脂が得られることを確認した。評価結果を [表1] に示した。

[0070] [比較例1]

m-キシリレンジイソシアネート36.4 g、4-メルカプトメチルー1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン33.6 g、1,8-ジアザビシクロ-(5,4,0)-7-ウンデセン (DBU) 0.0105 g (重合性組成物総重量に対して150 ppm)、内部離型剤 (STEPAN社、商品名、ゼレックUN) 0.070 g (重合性組成物総重量に対して1000 ppm)、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にて混合溶解し、均一溶液とした。この混合溶液を400 Paにて1時間脱泡を行った後、1 μ m 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プンへ投入、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、オープンからモールド型を取り出した。モールド型からの離型性は良好であった。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。得られた樹脂の物性は、屈折率 (n_e) 1.665、アッベ数 (ν_e) 32、耐熱性 (T_g) 89°Cであった。製造ロットが異なる内部離型剤8ロット

を用いて、上記重合性組成物の重合速度（20℃、7時間保持した後の粘度）を測定した。8ロット中の最小値は60mPa・s、最大値は400mPa・sあり、その差であるぶれ幅は340mPa・sと大きく、50mPa・s以上であった。すべてのロットにおいて樹脂化した結果、一部のロットで光学歪み、白濁が見られた。評価結果を〔表1〕に示した。

[0071] [比較例2]

m-キシリレンジイソシアネート36.4g、4-メルカプトメチルー1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン33.6g、1,8-ジアザビシクロ-(5,4,0)-7-ウンデセンオクチル酸塩(DBUOA)0.028g（重合性組成物総重量に対して400ppm）、内部離型剤(STEPAN社、商品名、ゼレックUN)0.070g（重合性組成物総重量に対して1000ppm）、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℃にて混合溶解し、均一溶液とした。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た。モールド型からの離型性は良好であった。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。得られた樹脂の物性は、屈折率(n_e)1.665、アッベ数(ν_e)32、耐熱性(T_g)89℃であった。製造ロットが異なる内部離型剤8ロットを用いて、上記重合性組成物の重合速度（20℃、7時間保持した後の粘度）を測定した。8ロット中の最小値は80mPa・s、最大値は350mPa・sあり、その差であるぶれ幅は270mPa・sと大きく、50mPa・s以上であった。すべてのロットにおいて樹脂化した結果、一部のロットで光学歪み、白濁が見られた。評価結果を〔表1〕に示した。

[0072] [比較例3]

m-キシリレンジイソシアネート36.4 g、4-メルカプトメチルー1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン33.6 g、トリフェニルホスフィン(TPP)0.042 g(重合性組成物総重量に対して600 ppm)、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)、内部離型剤(STEPAN社、商品名ゼレックUN)0.070 g(重合性組成物総重量に対して1000 ppm)を20℃にて混合溶解し、均一溶液とした。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た。モールド型からの離型性は良好であった。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。得られた樹脂の物性は、屈折率(n_e)1.665、アッベ数(ν_e)32、耐熱性(Tg)89℃であった。製造ロットが異なる内部離型剤8ロットを用いて、上記重合性組成物の重合速度(20℃、7時間保持した後の粘度)を測定した。8ロット中の最小値は150 mPa·s、最大値は240 mPa·sあり、その差であるぶれ幅は90 mPa·sと大きく、50 mPa·s以上であった。すべてのロットにおいて樹脂化した結果、一部のロットで光学歪み、白濁が見られた。評価結果を[表1]に示した。

[0073] [比較例4]

m-キシリレンジイソシアネート36.4 g、4-メルカプトメチルー1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン33.6 g、ジメチルスズジクロリド0.0042 g(重合性組成物総重量に対して60 ppm)、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン0.0042 g(重合性組成物総重量に対して60 ppm)、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)、内部離型剤(STEPAN社、商品名ゼレックUN)0.070 g(重合性組

成物総重量に対して1000ppm)を20℃にて混合溶解し、均一溶液とした。この混合溶液を400Paにて1時間脱泡を行った。その後、1μm 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た。モールド型からの離型性は良好であった。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。得られた樹脂の物性は、屈折率(ne)1.665、アッペ数(νe)32、耐熱性(Tg)89℃であった。製造ロットが異なる内部離型剤8ロットを用いて、上記重合性組成物の重合速度(20℃、7時間保持した後の粘度)を測定した。8ロット中の最小値は160mPa・s、最大値は370mPa・sであった。その差であるぶれ幅は210mPa・sと大きく、50mPa・s以上であった。すべてのロットにおいて樹脂化した結果、一部のロットで光学歪み、白濁が見られた。

[0074] [表1]

実施例	触媒 (ppm)	内部離型剤 (ppm)	屈折率 (ne)	アッペ数 (νe)	耐熱性 (°C)	重合速度			光学歪み	白濁 (透明性)	樹脂品質 の安定性
						最小値 (mPa・s)	最大値 (mPa・s)	ぶれ幅 (mPa・s)			
実施例1	TEHC (1500)	1000	1.664	31	89	180	200	20	○	○	○
実施例2	MDCHC (1500)	1000	1.664	32	88	180	200	20	○	○	○
実施例3	TBHC (2000)	1000	1.664	31	88	180	200	20	○	○	○
実施例4	MDCHC (2000)	1000	1.598	40	110	60	70	10	○	○	○
実施例5	MDCHC (2000)	1000	1.623	39	118	60	70	10	○	○	○
比較例1	DBU (150)	1000	1.665	32	89	60	400	340	×	×	×
比較例2	DBUOA (400)	1000	1.665	32	89	80	350	270	×	×	×
比較例3	TPP (600)	1000	1.665	32	89	150	240	90	×	×	×
比較例4	ジメチルスズ ジクロリド (60)	1000	1.665	32	89	160	370	210	×	×	×

[0075] 以上の結果より、本発明の重合触媒は、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を含まない。且つ、本発明の重合触媒を用いることにより、添加剤の酸性度の影響を受けることなく、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た。本発明の重合触媒を用いた場合、重合速度のぶれ幅が小さく、安定したポットライフを確保できた。その結果、いずれのロットにおいても光学歪みおよび白濁が生じず、安定した品質の樹脂が得られた。ここで、実施例 1 乃至 3 においては、重合速度が速く、ポットライフが短い樹脂系を用いている。しかしながら、本発明の触媒を用いているので、安定したポットライフを確保でき、重合速度は樹脂の製造に実用可能なものであった。一方、比較例においては、重合速度のぶれ幅が大きく、得られた樹脂は品質安定性に劣るものであった。以上より、本発明の重合触媒は、安定したポットライフを確保し、安定してポリチオウレタン樹脂を製造するために適したものである。

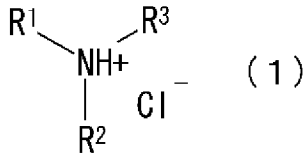
産業上の利用可能性

- [0076] 本発明の重合触媒より、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。そのため、本発明は、メガネレンズの分野にて好適な材料を提供することに貢献する。
- [0077] 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。

請求の範囲

- [1] 一般式（１）で表されるアミン塩酸塩であるポリチオウレタン系光学材料用重合触媒。

[化3]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立にヒドロキシル基またはアミノ基を含んでもよい１価以上の直鎖状脂肪族、分岐状脂肪族、環状脂肪族および芳香族有機残基を示す。 R^1 、 R^2 、および R^3 はそれぞれ任意の基が結合して環を構成してもよい。）

- [2] 一般式（１）で表されるアミン塩酸塩の R^1 、 R^2 、 R^3 が炭素数１から８のアルキル基であることを特徴とする、請求項１記載の重合触媒。
- [3] 一般式（１）で表されるアミン塩酸塩がトリエチルアミン塩酸塩、トリ- n -ブチルアミン塩酸塩、トリーソブチルアミン塩酸塩、 N 、 N -ジメチルシクロヘキシルアミン塩酸塩または N -メチルジシクロヘキシルアミン塩酸塩であることを特徴とする、請求項２記載の重合触媒。
- [4] 請求項１乃至３のいずれかに記載の重合触媒と、ポリイソシアネート化合物、ポリイソチオシアネート化合物、イソシアナト基を有するポリイソチオシアネート化合物より選ばれる一種または二種以上のイソシアネート類と、ポリチオール化合物より選ばれる一種または二種以上のチオール類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。
- [5] イソシアネート類が m -キシリレンジイソシアネート、２，５-ビス（イソシアナトメチル）-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ネートからなる群から選択される一または二以上の化合物であり、チオール類が４-メルカプ

トメチルー 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ー 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ー 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ー 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 (メルカプトジメチルチオ) エチル) -1, 3-ジチエタンからなる群から選択される一または二以上の化合物であることを特徴とする、請求項 4 記載の重合性組成物。

- [6] 請求項 4 または 5 に記載の重合性組成物を硬化させて得られるポリチオウレタン樹脂。
- [7] 請求項 6 記載のポリチオウレタン樹脂からなる光学材料。
- [8] 請求項 7 記載の光学材料からなるプラスチックレンズ。
- [9] 請求項 4 または 5 に記載の重合性組成物を注型重合してポリチオウレタン樹脂を得る工程を含むことを特徴とする、ポリチオウレタン樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/18(2006.01) i, C08G18/38(2006.01) i, G02B1/04(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

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

Caplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP 2002-528613 A (Essilor International Compagnie Generale d'Optique), 03 September, 2002 (03.09.02), Claims 1 to 34; Par. Nos. [0033], [0039] to [0060] & EP 1124873 A1 & WO 00/26272 A1 & CN 1325414 A & AU 9962038 A	1-5, 7-9 6
A X	JP 8-208792 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims 1 to 24; Par. Nos. [0035] to [0077] & US 5693738 A & EP 676429 A2 & CN 1119195 A & KR 191067 B	1-5, 7-9 6

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2007 (04.12.07)

Date of mailing of the international search report
11 December, 2007 (11.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000990

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP 2002-82203 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claims 1 to 5; Par. No. [0010] & US 2004/26658 A1 & EP 1316819 A1 & WO 02/21164 A1	1-5,7-9 6
A X	JP 3-84021 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 April, 1991 (09.04.91), Claims 1) to 4); page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 12 (Family: none)	1-5,7-9 6
A X	JP 2002-121379 A (Seiko Epson Corp.), 23 April, 2002 (23.04.02), Full text (Family: none)	1-5,7-9 6
A	JP 10-130355 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims 1, 2; Par. Nos. [0014], [0019] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G18/18(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, G02B1/04(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		
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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) CPlus(STN), 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 請求の範囲の番号
A X	JP 2002-528613 A (エシロール アテルジ オール カンパ ニー ジェネレーテ オブ ティック) 2002.09.03, 請求項 1-34, [0033], [0039]-[0060] & EP 1124873 A1 & WO 00/26272 A1 & CN 1325414 A & AU 9962038 A	1-5, 7-9 6
A X	JP 8-208792 A (三井東圧化学株式会社) 1996.08.13, 請求項 1-24, [0035]-[0077] & US 5693738 A & EP 676429 A2 & CN 1119195 A & KR 191067 B	1-5, 7-9 6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 04.12.2007	国際調査報告の発送日 11.12.2007	
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	4 J 3 1 3 0

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 X	JP 2002-82203 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2002. 03. 22, 請求項 1-5, [0010] & US 2004/26658 A1 & EP 1316819 A1 & WO 02/21164 A1	1-5, 7-9 6
A X	JP 3-84021 A (三井東圧化学株式会社) 1991. 04. 09, 特許請求の範囲 1)-4), 第 2 頁右上欄第 19 行-左下欄第 12 行 (ファミリーなし)	1-5, 7-9 6
A X	JP 2002-121379 A (セイコーエプソン株式会社) 2002. 04. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 7-9 6
A	JP 10-130355 A (松下電器産業株式会社) 1998. 05. 19, 請求項 1, 2, [0014], [0019] (ファミリーなし)	1-9