

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月31日(31.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/022181 A1

(51) 国際特許分類:

A44C 17/00 (2006.01) *A44C 9/00* (2006.01)
A44C 1/00 (2006.01) *A44C 25/00* (2006.01)
A44C 5/00 (2006.01) *A45C 13/26* (2006.01)
A44C 7/00 (2006.01) *A45D 8/00* (2006.01)

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/028037

添付公開書類:

(22) 国際出願日: 2018年7月26日(26.07.2018)

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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 2017-145437 2017年7月27日(27.07.2017) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI
CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都
港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田子 學 (TAGO Manabu); 〒2270062 神
奈川県横浜市青葉区青葉台2-12-
18 Kanagawa (JP). 塚田 英孝 (TSUKADA
Hidetaka); 〒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 (HAYAMI Shinji); 〒1410031
東京都品川区西五反田7丁目9番2号 K
DX五反田ビル9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, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: ACCESSORY

(54) 発明の名称: 装身具

(57) Abstract: An accessory of the present invention has a surface which is at least partly made of poly(thio) urethane resin.

(57) 要約: 本発明の装身具は、その表面の少なくとも一部がポリ (チオ) ウレタン樹脂からなる。



WO 2019/022181 A1

明 細 書

発明の名称：装身具

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂を含む装身具に関する。

背景技術

[0002] イヤリング、ブローチなどの装身具は、その多くが貴金属など光沢を生じさせやすい素材から形成されているが、多様な色彩や形状に容易に加工できることから樹脂製の装身具も採用されている。

[0003] 特許文献1には、ポリカーボネート樹脂と、紫外線発光蛍光体とを含む蛍光発光性透明ポリカーボネート樹脂組成物と当該組成物からなる成形品が開示されている。当該文献には、成形品が、装飾品に用いることができると記載されている。

[0004] なお、特許文献2には、所定の単結晶材料からなる装飾材料が開示されている。当該文献には、この装飾材料が、赤外線または紫外線による励起により、可視光線下での呈色とは異なる色で、発光または発色すると記載されている。特許文献3には、樹脂と紫外線照射下で発光する発光物質とを含む発光マニキュアが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2010-159356号公報
特許文献2：特開2005-325221号公報
特許文献3：国際公開第2010/087457号
特許文献4：特開2003-135115号公報
特許文献5：特開2002-306214号公報
特許文献6：実用新案登録第3152160号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一般に、装身具に対しては、美観が要求されることはもちろんのこと、耐食性、耐擦傷性、耐摩耗性等の実用上の耐久性や、触感等の高級感が要求される。

しかしながら、特許文献1に記載のポリカーボネート樹脂製の装身具は、表面が平滑でなく触感に改善の余地があった。

[0007] また、ポリカーボネート樹脂製の装身具は硬度が高いものの、その表面が平滑でないために傷が付き易く、長期間使用することにより美的外観が低下する等の課題も有していた。

課題を解決するための手段

[0008] 即ち、本発明は以下に示すことができる。

[1] 表面の少なくとも一部がポリ（チオ）ウレタン樹脂からなる装身具。

[2] 前記ポリ（チオ）ウレタン樹脂は機能性色素を含む、[1]に記載の装身具。

[3] 前記機能性色素が、蛍光色素である[2]に記載の装身具。

[4] 前記蛍光色素が、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン及びそれらの誘導体、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン、ペリミドン誘導体、DCM系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、またはアザベンゾチオキサンテンである[3]に記載の装身具。

[5] 前記機能性色素が、フォトクロミック化合物である[2]に記載の装身具。

[6] 前記フォトクロミック化合物が、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、ナフトピラン系化合物、またはビスイミダゾール化合物である[5]に記載の装身具。

[7] 表面の少なくとも一部がポリチオウレタン樹脂からなる、[1]～[6]のいずれかに記載の装身具。

[8] 指輪、ブレスレット、ネックレス、イヤリング、髪飾り、ボタン、

ブローチ、鞆用持ち手、カフス、バングル、アンクレット、またはアームレットである、[1]～[7]のいずれかに記載の装身具。

[9] イソシアネート化合物と活性水素化合物とを含む、[1]に記載の装身具用重合性組成物。

[10] イソシアネート化合物と、ポリチオール化合物とを含み、

前記イソシアネート化合物は、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアナトシクロヘキシル）メタン、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、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、および4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから選択される少なくとも1種であり、

前記ポリチオール化合物は、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）、ビス（2-メルカプトエチル）スルフィド、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、2，5-ジメルカプトメチルー1，4-ジチアン、1，1，3，3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、4，6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1，3-ジチアン、2-（2，2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1，3-ジチエタン、およびエチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）から選択される少なくとも1種である、[1]に記載の装身具用重合性組成物。

本発明において、装身具とは、装飾のために身につける工芸品やアクセサリを意味する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、美観に優れるとともに、触感に優れた樹脂製の装身具を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の装身具を実施の形態により説明する。

[装身具]

本実施形態の装身具は、表面の少なくとも一部がポリ（チオ）ウレタン樹脂からなる。

装身具の表面の少なくとも一部がポリ（チオ）ウレタン樹脂から構成されていれば特に限定されず、装身具の全体がポリ（チオ）ウレタン樹脂から構成されていてもよく、装身具の一部がポリ（チオ）ウレタン樹脂から構成されていてもよく、さらに装身具の表層の少なくとも一部がポリ（チオ）ウレタン樹脂から構成されていてもよい。

本発明の効果の観点から、本実施形態の装身具は、表面の少なくとも一部がポリチオウレタン樹脂から構成されていることが好ましい。

[0011] 装身具を構成するポリ（チオ）ウレタン樹脂以外の他の材料としては、貴金属、ガラス、ユリア樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂等の他の樹脂等を挙げることができる。

本実施形態においては、肌に接触する可能性のある面全てが、ポリ（チオ）ウレタン樹脂から構成されていることが好ましい。

[0012] 本実施形態においては、ポリ（チオ）ウレタン樹脂は機能性色素を含むことができる。これにより、本実施形態の装身具に、意匠的效果を付与することができる。機能性色素としては、蛍光色素またはフォトクロミック化合物を挙げることができる。

[0013] 蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン及びそれらの誘導体等の青色発光を与える蛍光色素、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等の緑色蛍光色素、ルブレン、ペリミドン誘導体等の黄色蛍光色素、

DCM系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、アザベンゾチオキサンテン等の赤色蛍光色素等が挙げられる。

本実施形態においては、本発明の効果の観点から、クマリン誘導体を用いることが好ましい。

蛍光色素は、ポリ（チオ）ウレタン樹脂100重量部に対して、0.01～30重量部、好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部含むことができる。蛍光色素を当該量で含むことにより、蛍光発色に優れた装身具を得ることができる。

[0014] フォトクロミック化合物としては、特に制限はなく、従来公知の化合物の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。例えば、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、ナフトピラン系化合物、ビスイミダゾール化合物等を挙げることができ、これらから所望の着色に応じて、1種または2種以上を用いることができる。

本実施形態においては、本発明の効果の観点から、ナフトピラン系化合物を用いることが好ましい。

フォトクロミック化合物は、ポリ（チオ）ウレタン樹脂100重量部に対して、0.0001～5重量部、好ましくは0.001～2重量部、さらに好ましくは0.01～1重量部含むことができる。フォトクロミック化合物を当該量で含むことにより、フォトクロミック特性に優れた装身具を得ることができる。

本実施形態の装身具は、機能性色素として、蛍光色素およびフォトクロミック化合物を含むことが好ましい。

[0015] 本実施形態において、蛍光色素またはフォトクロミック化合物は、ポリ（チオ）ウレタン樹脂との相溶性に優れ、後述するポリ（チオ）ウレタン樹脂を形成する際の重合温度に対して耐熱性を有するものを用いることができる。

[0016] [重合性組成物]

本実施形態の装身具は、重合性組成物を注型重合することにより製造することができる。これにより、表面の全部または一部がポリウレタン樹脂またはポリチオウレタン樹脂からなる装身具を得ることができる。

本実施形態の重合性組成物は、イソシアネート化合物と活性水素化合物とを含む。

- [0017] イソシアネート化合物としては、例えば、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレ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、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、 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、 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（イソシアナトメチル）ナフタリン、メシチリレントリイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）スルフィド、ビス（イソシアナトエチル）スルフィド、ビス（イソシアナトメチル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトエチル）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）エタン等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；
- イソホロンジイソシアネート、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-4, 4'-ジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソシアネート、2, 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の脂環族ポリイソシアネート化合物；
- 1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネー

ト、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-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；
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-ジチオラン等の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。

[0018] また、これらの塩素置換体、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、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用できる。

[0019] 活性水素化合物としては、ポリオール化合物、ポリチオール化合物などが挙げられる。ポリオール化合物は、1種以上の脂肪族または脂環族アルコールであり、具体的には、直鎖または分枝鎖の脂肪族アルコール、脂環族アルコール、これらアルコールとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ε-カプロラク톤を付加させたアルコール等が挙げられる。

[0020] 直鎖または分枝鎖の脂肪族アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタ

ンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジ（トリメチロールプロパン）等が挙げられる。

[0021] 脂環族アルコールとしては、例えば、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、3-メチル-1, 2-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、4, 4'-ビスシクロヘキサノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

[0022] これらアルコールとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 ε -カプロラク톤を付加させた化合物でもよい。例えば、グリセロールのエチレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体、グリセロールのプロピレンオキサイド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド付加体、カプロラクトン変性グリセロール、カプロラクトン変性トリメチロールプロパン、カプロラクトン変性ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0023] ポリチオール化合物としては、例えば、メタンジチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、1, 2-シクロヘキサンジチオール、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、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）、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、１，２，３－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、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－ジメルカプトメチルー１，４－ジチアン、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ー２，５－ジメチルー１，４－ジチアン、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）、ヒドロキシメチルジスルフィドビス（２－メルカプトアセテート）、ヒドロキシメチルジスルフィドビス（３－メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシエチルジスルフィドビス（２－メルカプトアセテート）、ヒドロキシエチルジスルフィドビス（３－メルカプトプロピネ

ート)、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)、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)、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)、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、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)メタン等の脂肪族ポリチオール化合物;

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, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-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, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール等の芳香族ポリチオール化合物;

2-メチルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、3, 4-チオフェンジチオール、ビスムチオール、4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン、2-(2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-1, 3-ジチエタン等の複素環ポリチオール化合物;等が挙げられる。

[0024] 本実施形態の重合性組成物は、本発明の効果の観点から、イソシアネート化合物とポリチオール化合物とを含むことが好ましい。

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、ペンタメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアナトシクロヘキシル）メタン、2，5－ビス（イソシアナトメチル）ビスクロー〔2．2．1〕－ヘプタン、2，6－ビス（イソシアナトメチル）ビスクロー〔2．2．1〕－ヘプタン、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、および4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネートから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0025] ポリチオール化合物としては、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）、ビス（2－メルカプトエチル）スルフィド、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、2，5－ジメルカプトメチルー1，4－ジチアン、1，1，3，3－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、4，6－ビス（メルカプトメチルチオ）－1，3－ジチアン、2－（2，2－ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）－1，3－ジチエタン、エチレングリコールビス（3－メルカプトプロピオネート）から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0026] 活性水素化合物とポリイソシアネート化合物の使用割合は、特に限定されないが、通常、NCO基に対するSH基および／またはOH基のモル比が、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。使用割合が上記範囲内であると、美観により優れるとともに、触感にさらに優れた装身具を得ることができる。

[0027] 本実施形態の重合性組成物は、イソシアネート化合物および活性水素化合物に加えて、機能性色素として上記の蛍光色素または上記のフォトクロミッ

ク化合物を含むことができる。

蛍光色素は、イソシアネート化合物および活性水素化合物の合計100重量部に対して、0.01～30重量部、好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部含むことができる。蛍光色素を当該量で含むことにより、蛍光発色に優れた装身具を得ることができる。

フォトクロミック化合物は、イソシアネート化合物および活性水素化合物の合計100重量部に対して、0.0001～5重量部、好ましくは0.001～2重量部、さらに好ましくは0.01～1重量部含むことができる。フォトクロミック化合物を当該量で含むことにより、フォトクロミック特性に優れた装身具を得ることができる。

[0028] 本実施形態においては、イソシアネート化合物、活性水素化合物、必要に応じて用いられる上記機能性色素に加えて、重合触媒、内部離型剤、樹脂改質剤等のその他の成分をさらに含んでもよい。

重合触媒としては、3級アミン化合物およびその無機酸塩または有機酸塩、金属化合物、4級アンモニウム塩、または有機スルホン酸を挙げることができる。

[0029] 内部離型剤としては、酸性リン酸エステルを用いることができる。酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルを挙げることができ、それぞれ単独または2種類以上混合して使用することができる。

[0030] 樹脂改質剤としては、例えば、エピスルフィド化合物、アルコール化合物、アミン化合物、エポキシ化合物、有機酸及びその無水物、(メタ)アクリレート化合物等を含むオレフィン化合物等が挙げられる。

[0031] [装身具の製造方法]

本実施形態において、装身具の製造方法としては注型重合が挙げられる。

はじめに、クランプ、ガスケットまたはテープ等で保持された金属、ガラス、またはシリコン等からなる成型モールド間の間隙に重合性組成物を注入する。この時、得られる装身具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。

[0032] なお、装身具がポリ（チオ）ウレタン樹脂以外の材料も含む場合は、当該材料からなる成形部材を予め成型モールド間の間隙内に載置しておき、重合性組成物を注入することもできる。

[0033] 重合条件については、重合性組成物の組成、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、 $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で $1\sim 120$ 時間かけて行われる。場合によっては、 $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持または徐々に昇温して、 $1\sim 48$ 時間で硬化させることが好ましい。

[0034] 装身具は、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 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で行われるが、 $90\sim 140^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましく、 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ で行うことがより好ましい。

[0035] 本実施形態において、樹脂を成形する際には、上記「その他の成分」に加えて、目的に応じて公知の成形法と同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブルーイング剤、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。

[0036] <用途>

本実施形態の重合性組成物は、注型重合時のモールドの種類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る。当該成形体は、指輪、ブレスレット、ネックレス、イヤリング、髪飾り、ボタン、ブローチ、鞆用持ち手、カフス、バングル、アンクレット、アームレット等の装身具として用いることができる。

[0037] 本実施形態の装身具は、表面の少なくとも一部がポリ（チオ）ウレタン樹脂からなるものであり、高い透明性を有し美観に優れており、耐食性、耐擦傷性、耐摩耗性等の実用上の耐久性に優れ、さらに表面が平滑であり触感にも優れる。本実施形態の装身具は、その表面が平滑であるため耐擦傷性に優れており、長期間使用する場合においても美的外観に優れる。

実施例

[0038] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例 1]

2, 5-ビス(イソシアナトメチル)ビスクロー[2, 2, 1]-ヘプタン、および2, 6-ビス(イソシアナトメチル)ビスクロー[2, 2, 1]-ヘプタンを含む組成物23. 19重量部に蛍光色素としてメチルウンベリフェロン(東京化成社製)0. 035重量部を添加し、室温で1時間攪拌し溶解した。続けてこの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)10. 55重量部を添加し、30分間攪拌した。均一となった後に二塩化ジブチルスズ(シグマアルドリッチ社製)0. 027重量部を溶解した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11. 26重量部を加えて1時間攪拌した。真空ポンプを用いて30分間133~400Paの減圧度で減圧脱気した後に1 μ mのメンブランフィルターでろ過し、攪拌しながら泡が消えるまで2時間真空ポンプで減圧脱気操作を実施した。調合モノマーをシリコン製バングルの成形型に注入し、オーブンで室温から120度まで昇温し、樹脂化を行い、成形体を調製した。

得られたバングルは触感も良く、紫外線を照射すると水色~白色に蛍光発色した。蛍光発光する装飾具として使用可能であることが判った。

得られたバングルを被験者10名に装着してもらい、アクセサリーの触感を評価した。手で触った際に引っ掛け感が無く平滑に感じた度合を5段階で評価した。平均点が4点以上の場合を◎、3点以上4点未満の場合を○、2点以上3点未満の場合を△、2点未満の場合を×として評価した。評価結果を表-1に示す。

[0039] [実施例 2]

実施例1で用いたメチルウンベリフェロン(東京化成社製)0. 035重量部を、フォトクロミック色素としてReversacol Wembley Grey(ナフトピラン系色素、Vivimed社製)0. 5重量部に変更した以外は、実施例1と同様の

条件でバングルを作成した。

得られたバングルは触感も良く、紫外線を照射すると青色に変色した。変色する装飾具として使用可能であることが判った。

実施例 1 と同様の条件で触感を評価した。評価結果を表－ 1 に示す。

[0040] [比較例 1]

熱可塑性樹脂としてポリカーボネート（住化スタイロンポリカーボネート社製 S D 2 1 7 3 M） 1 0 0 重量部に対して、メチルウンベリフェロン（東京化成社製を） 0. 0 3 5 重量部加え、溶融押出法にて混練しながらストランドを作製し、ペレタイズしてペレットを得た。

このペレットを 1 3 0℃で 4 時間乾燥し、射出成型機にてシリコン製バングルの成形型に注入成形し、バングルを作成した。

実施例 1 と同様の条件で触感を評価した。評価結果を表－ 1 に示す。

[0041] [表1]

表－ 1

	アクセサリ材質	評価
実施例 1	チオウレタン	◎
実施例 2	チオウレタン	◎
比較例 1	ポリカーボネート	△

[0042] この出願は、 2 0 1 7 年 7 月 2 7 日に出願された日本出願特願 2 0 1 7 - 1 4 5 4 3 7 号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 表面の少なくとも一部がポリ（チオ）ウレタン樹脂からなる装身具。
- [請求項2] 前記ポリ（チオ）ウレタン樹脂は機能性色素を含む、請求項1に記載の装身具。
- [請求項3] 前記機能性色素が、蛍光色素である請求項2に記載の装身具。
- [請求項4] 前記蛍光色素が、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン及びそれらの誘導体、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン、ペリミドン誘導体、DCM系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサテン誘導体、またはアザベンゾチオキサテンである請求項3に記載の装身具。
- [請求項5] 前記機能性色素が、フォトクロミック化合物である請求項2に記載の装身具。
- [請求項6] 前記フォトクロミック化合物が、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、ナフトピラン系化合物、またはビスイミダゾール化合物である請求項5に記載の装身具。
- [請求項7] 表面の少なくとも一部がポリチオウレタン樹脂からなる、請求項1～6のいずれかに記載の装身具。
- [請求項8] 指輪、ブレスレット、ネックレス、イヤリング、髪飾り、ボタン、ブローチ、鞆用持ち手、カフス、バングル、アンクレット、またはアームレットである、請求項1～7のいずれかに記載の装身具。
- [請求項9] イソシアネート化合物と活性水素化合物とを含む、請求項1に記載の装身具用重合性組成物。
- [請求項10] イソシアネート化合物と、ポリチオール化合物とを含み、
前記イソシアネート化合物は、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアナトシクロヘキシル）メタン、2，5－ビス（

イソシアナトメチル) ビシクロー [2. 2. 1] -ヘプタン、2, 6-ビス (イソシアナトメチル) ビシクロー [2. 2. 1] -ヘプタン、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、および4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから選択される少なくとも1種であり、

前記ポリチオール化合物は、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)、ビス (2-メルカプトエチル) スルフィド、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、2, 5-ジメルカプトメチルー1, 4-ジチアン、1, 1, 3, 3-テトラキス (メルカプトメチルチオ) プロパン、4, 6-ビス (メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアン、2- (2, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) エチル) -1, 3-ジチエタン、およびエチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート) から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の装身具用重合性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/028037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. A44C17/00 (2006.01) i, A44C1/00 (2006.01) i, A44C5/00 (2006.01) i,
A44C7/00 (2006.01) i, A44C9/00 (2006.01) i, A44C25/00 (2006.01) i,
A45C13/26 (2006.01) i, A45D8/00 (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)

Int.Cl. A44C1/00-27/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X Y	JP 8-34164 A (PILOT CORPORATION) 06 February 1996, paragraphs [0003], [0009]-[0018], fig. 1 (Family: none)	1-3, 8 2-6, 9-10
X Y	LG ELECTRONICS、子ども用ウェアラブル「KizON」発表, [online], 09 July 2014, [retrieval date 16 August 2018], internet:<URL:http://www.itmedia.co.jp/enterprise/articles/1407/09/news130.html>, product description, product review, product photo, non-official translation (Announcement of wearable "KizON" for kids)	1-7, 8 2-6, 9-10

☒ 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

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2018 (23.08.2018)

Date of mailing of the international search report

11 September 2018 (11.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/028037

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-290315 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 08 November 2007, paragraph [0030] (Family: none)	4
Y	JP 2015-72911 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 16 April 2015, paragraph [0055] (Family: none)	4
Y	JP 3124897 U (KAWASHIMA, Naoya) 31 August 2006, paragraphs [0006], [0018], fig. 1-2 (Family: none)	5-6
Y	WO 2015/166975 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 05 November 2015, paragraphs [0017]-[0028] & US 2017/0051131 A1, paragraphs [0070]-[0093] & EP 3138862 A1 & CN 106232660 A & KR 10-2016-0138548 A	9-10
Y	JP 10-123301 A (NIKON CORP.) 15 May 1998, paragraph [0014] (Family: none)	9-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A44C17/00(2006.01)i, A44C1/00(2006.01)i, A44C5/00(2006.01)i, A44C7/00(2006.01)i,
A44C9/00(2006.01)i, A44C25/00(2006.01)i, A45C13/26(2006.01)i, A45D8/00(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. A44C1/00-27/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 請求項の番号
X Y	JP 8-34164 A（パイロットインキ株式会社） 1996.02.06, 段落 0003、0009-0018、図 1 （ファミリーなし）	1-3, 8 2-6, 9-10
X Y	LG Electronics、子ども用ウェアラブル「KizON」発表, [online], 2014.07.09, [検索日 2018.08.16], インターネット:<URL : http://www.itmedia.co.jp/enterprise/articles/1407/09/news130.html >, 商品説明, 商品レビュー, 商品写真	1, 7-8 2-6, 9-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

23.08.2018

国際調査報告の発送日

11.09.2018

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）

石井 茂

3 K

5 7 8 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3332

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 請求項の番号
Y	JP 2007-290315 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007.11.08, 段落 0030 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2015-72911 A (大日本印刷株式会社) 2015.04.16, 段落 0055 (ファミリーなし)	4
Y	JP 3124897 U (河島 直也) 2006.08.31, 段落 0006、0018、図 1-2 (ファミリーなし)	5-6
Y	WO 2015/166975 A1 (三井化学株式会社) 2015.11.05, 段落 0017-0028 & US 2017/0051131 A1, 段落 0070-0093 & EP 3138862 A1 & CN 106232660 A & KR 10-2016-0138548 A	9-10
Y	JP 10-123301 A (株式会社ニコン) 1998.05.15, 段落 0014 (ファミリーなし)	9-10