

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-509703

(P2005-509703A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 18/00

C08G 18/10

G02B 1/04

F I

C08G 18/00

C08G 18/10

G02B 1/04

テーマコード (参考)

4 J O 3 4

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2003-545704 (P2003-545704)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月14日 (2002.11.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年5月17日 (2004.5.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/036470
 (87) 国際公開番号 W02003/044070
 (87) 国際公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)
 (31) 優先権主張番号 60/332,829
 (32) 優先日 平成13年11月16日 (2001.11.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/287,716
 (32) 優先日 平成14年11月5日 (2002.11.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599087017
 ビーピージー インダストリーズ オハイ
 オ, インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 オハイオ 44111,
 クリーブランド, ウェスト 143ア
 ールディー ストリート 3800
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100062409
 弁理士 安村 高明
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高衝撃ポリ (ウレタンウレア) ポリスルフィド

(57) 【要約】

本発明は、硫黄含有ポリウレアウレタンおよびこのポリウレアウレタンの調製方法に関する。1つの実施形態において、この硫黄含有ポリウレアウレタンは、少なくとも部分的に硬化された場合に、少なくとも1.57の屈折率、少なくとも35のアッペ数および1.3 g/cm³未満の密度を有し得る。さらに、この硫黄含有ポリウレアウレタンは、ポリシアネート、ならびに少なくとも1種の水素含有物質、少なくとも1種のエピスルフィド含有物質、およびアミン含有硬化剤を含むポリウレアウレタンプレポリマーを反応させることによって調製され得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄含有ポリウレアウレタンであって、少なくとも部分的に硬化された場合に、少なくとも 1.57 の屈折率、少なくとも 35 のアッペ数および 1.3 g/cm^3 未満の密度を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 2】

少なくとも 2 ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、以下の (a) ~ (c) の反応生成物： 10

(a) ポリウレアウレタンプレポリマーであって、該ポリウレアウレタンプレポリマーは、ポリシアネートおよび少なくとも 1 種の水素含有物質を含有し、該水素含有物質は、OH 含有物質、SH 含有物質およびそれらの混合物から選択される、ポリウレアウレタンプレポリマー；

(b) 少なくとも 1 種のエピスルフィド含有物質；ならびに、

(c) アミン含有硬化剤、

を含有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 4】

前記ポリシアネートは、ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートおよびそれらの混合物から選択される、請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。 20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリシアネートは、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、それらの環式二量体および環式三量体、ならびにそれらの混合物から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。 30

【請求項 7】

前記ポリシアネートは、シクロヘキシルメタンおよびその異性体混合物から選択される、請求項 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン物質。

【請求項 8】

請求項 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリシアネートは、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)のトランス、トランス異性体から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 9】

請求項 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリシアネートが、3-イソシアナト-メチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル-イソシアネート；メタ-テトラメチルキシレンジイソシアネート(1, 3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)-ベンゼン)およびこれらの混合物から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。 40

【請求項 10】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、ポリオール、ポリチオール、ならびにヒドロキシル官能基およびチオール官能基の両方を有する物質から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカー 50

ポネートポリオール、およびそれらの混合物から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 12】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、200～32,000 の重量平均分子量を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、約 2,000～15,000 の重量平均分子量を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 14】

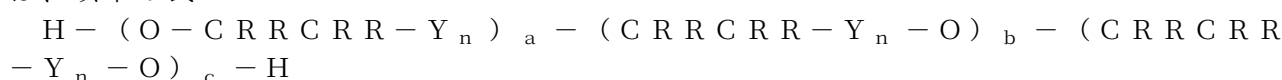
請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記プレポリマーは、2.0～4.5 未満の NCO/OH 当量比を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。 10

【請求項 15】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、ポリエーテルポリオール由来のブロック部分を含む、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリエーテルポリオールは、以下の式：



を含み、ここで R は、水素、または C₁～C₆ アルキルを表し得；Y は、CH₂ を表し得 20
；n は、0～6 の整数であり得；a、b、および c は各々、0～300 の整数であり得、
ここで、a、b および c は、該ポリオールの重量平均分子量が 32,000 を超えないように選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

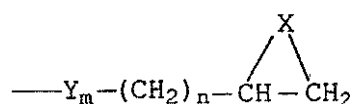
【請求項 17】

請求項 10 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリチオールは、脂肪族ポリチオール、脂環式ポリチオール、芳香族ポリチオール、重合体ポリチオール、エーテル結合を含むポリチオール、スルフィド結合を含むポリチオール、ポリスルフィド結合を含むポリチオールから選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 18】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記エピスルフィド含有物質の 30
うちの少なくとも 1 つは、以下の部分：

【化 1】

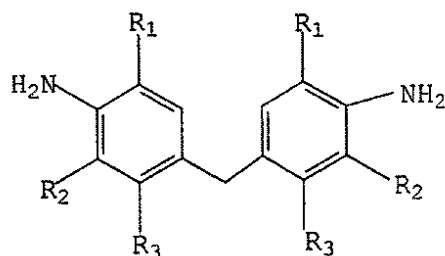


を含む、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 19】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記アミン含有硬化剤は、以下 40
の化学式：

【化 2】



を有する物質およびその混合物から選択され、ここで、 R_1 および R_2 は、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、およびイソプロピル基から選択され、そして R_3 は、水素および塩素から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 20】

前記アミン含有硬化剤は、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)である、請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 21】

前記アミン含有硬化剤は、2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン；2, 6-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエンおよびそれらの混合物から選択される、請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 22】

前記アミン含有硬化剤は、 $1.0 \text{ NCO} / 0.60 \text{ NH}_2 \sim 1.0 \text{ NCO} / 1.20 \text{ NH}_2$ の NCO / NH_2 当量比を有する、請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 23】

前記アッペ数は、少なくとも 39 である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 24】

前記屈折率は、少なくとも 1.60 である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 25】

前記密度は、 $1.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 26】

硫黄含有ポリウレアウレタンを調製するための方法であって、該方法は、以下の (a) ~ (c) 工程：

(a) ポリシアネートおよび少なくとも 1 種の水素含有物質を含むポリウレアウレタンプレポリマーを反応させる工程であって、該水素含有物質は、ポリオール、ポリチオール、ならびにヒドロキシル官能基およびチオール官能基の両方を有する物質から選択される、工程；

(b) 該プレポリマーを、少なくとも 1 種のエピスルフィド含有物質と反応させる工程；ならびに、

(c) 工程 (b) からの混合物をアミン含有硬化剤と反応させる工程、を包含し、ここで、少なくとも部分的に硬化された場合、少なくとも 1.57 の屈折率、少なくとも 35 のアッペ数および $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度を有する、方法。

【請求項 27】

少なくとも 2 ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項 26 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 28】

前記ポリシアネートは、ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートおよびそれらの混合物から選択される、請求項 26 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 29】

前記ポリシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される、請求項 28 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 30】

前記ポリシアネートは、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、それらの環式二量体および環式三量体、ならびにそれらの混合物から選択される、請求項 29 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

10

20

30

40

50

【請求項 3 1】

前記ポリイソシアネートは、シクロヘキシルメタンおよびその異性体混合物から選択される、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記ポリイソシアネートは、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)のトランス、トランス異性体から選択される、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記ポリイソシアネートは、3-イソシアネート-メチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート；メタ-テトラメチルキシレンジイソシアネート(1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-ベンゼン)およびそれらの混合物から選択される、請求項 2 9 に記載の方法。

10

【請求項 3 4】

前記水素含有物質は、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびそれらの混合物から選択される、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 3 5】

前記水素含有物質は、200～32,000の重量平均分子量を有する、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記水素含有物質は、約2,000～15,000の重量平均分子重量を有する、請求項 20 3 5 に記載の方法。

20

【請求項 3 7】

前記プレポリマーは、2.0～4.5未満のNCO/OH当量比を有する、請求項 2 6 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 3 8】

前記水素含有物質は、ポリエーテルポリオール由来のブロック部分を含む、請求項 2 6 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 3 9】

請求項 3 8 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリエーテルポリオールは、以下の式：

30



を含み、ここでRは、水素、またはC₁～C₆アルキルを表し得；Yは、CH₂で表され得；nは、0～6の整数であり得；a、b、およびcは各々、0～300の整数であり得、ここで、a、bおよびcは、該ポリオールの重量平均分子量が32,000を超えないように選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 4 0】

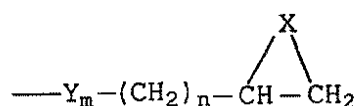
前記ポリチオールは、脂肪族ポリチオール、脂環式ポリチオール、芳香族ポリチオール、重合体ポリチオール、エーテル結合を含むポリチオール、スルフィド結合を含むポリチオール、ポリスルフィド結合を含むポリチオールから選択される、請求項 2 6 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

40

【請求項 4 1】

前記エビスルフィド含有物質のうちの少なくとも1つは、以下の部分：

【化 3】



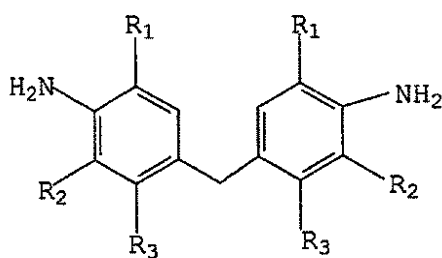
を含む、請求項 2 6 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 4 2】

50

請求項 26 に記載の方法であって、前記アミン含有硬化剤は、以下の化学式：

【化 4】



10

を有する物質およびその混合物から選択され、ここで、 R_1 および R_2 は、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、およびイソプロピル基から選択され、そして R_3 は、水素および塩素から選択される、方法。

【請求項 43】

前記アミン含有硬化剤は、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)である、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 44】

前記アミン含有硬化剤は、2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン；2, 6-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエンおよびそれらの混合物から選択される、請求項 26 に記載の方法。

20

【請求項 45】

前記アミン含有硬化剤は、 $1.0 \text{ NCO} / 0.60 \text{ NH}_2 \sim 1.0 \text{ NCO} / 1.20 \text{ NH}_2$ の NCO / NH_2 当量比を有する、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 46】

前記アッペ数は、少なくとも 39 である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 47】

前記屈折率は、少なくとも 1.60 である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 48】

前記密度は、 $1.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

30

【請求項 49】

硫黄含有ポリウレアウレタンを含む光学物品であって、該ポリウレアウレタンは、少なくとも部分的に硬化された場合に、少なくとも 1.57 の屈折率、少なくとも 35 のアッペ数および $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度を有する、光学物品。

【請求項 50】

少なくとも 2 ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項 49 に記載の光学物品。

【請求項 51】

硫黄含有ポリウレアウレタンを含むフォトクロミック物品であって、該ポリウレアウレタンは、少なくとも部分的に硬化された場合に、少なくとも 1.57 の屈折率、少なくとも 35 のアッペ数および $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度を有する、フォトクロミック物品。

40

【請求項 52】

少なくとも 2 ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項 51 に記載のフォトクロミック物品。

【請求項 53】

硫黄含有ポリウレアウレタンであって、以下の (a) ~ (c) の反応生成物：

(a) ポリウレアウレタンプレポリマーであって、該ポリウレアウレタンプレポリマーは、ポリシアネートおよび少なくとも 1 種の水素含有物質を含有し、該水素含有物質は、ポリオール、ポリチオール、ならびにヒドロキシル官能基およびチオール官能基の両方を

50

有する物質から選択される、ポリウレアウレタンプレポリマー；

(b) 少なくとも1種のエピスルフィド含有物質；ならびに、

(c) アミン含有硬化剤

を含み、ここで、少なくとも部分的に硬化された場合に、少なくとも1.57の屈折率、少なくとも35のアップベ数および1.3 g/cm³未満の密度を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項54】

少なくとも2ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項53に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項55】

前記ポリシアネートは、ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートおよびそれらの混合物から選択される、請求項53に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項56】

前記ポリシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される、請求項55に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項57】

前記ポリシアネートは、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、それらの環式二量体および環式三量体、ならびにそれらの混合物から選択される、請求項55に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項58】

前記ポリシアネートは、シクロヘキシルメタンおよびその異性体混合物から選択される、請求項55に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン物質。

【請求項59】

前記ポリシアネートは、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)のトランス、トランス異性体から選択される、請求項55に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項60】

前記ポリシアネートは、3-イソシアネート-メチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル-イソシアネート；メタ-テトラメチルキシレンジイソシアネート(1,3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-ベンゼン)およびそれらの混合物から選択される、請求項55に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項61】

前記水素含有物質は、ポリオール、ポリチオール、ならびにヒドロキシル官能基およびチオール官能基の両方を有する物質から選択される、請求項53に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項62】

前記水素含有物質は、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびそれらの混合物から選択される、請求項61に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項63】

前記水素含有物質は、200~32,000の重量平均分子量を有する、請求項53に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項64】

前記水素含有物質は、約2,000~15,000の重量平均分子量を有する、請求項63に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項65】

前記プレポリマーは、2.0~4.5未満のNCO/OH当量比を有する、請求項53に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項66】

10

20

30

40

50

前記水素含有物質は、ポリエーテルポリオール由来のブロック部分を含む、請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 67】

請求項 66 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリエーテルポリオールは、以下の式：



を含み、ここで R は、水素、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルを表し得；Y は、 CH_2 を表し得；n は、0 ～ 6 の整数であり得；a、b、および c は各々、0 ～ 300 の整数であり得、ここで、a、b および c は、該ポリオールの重量平均分子量が 32,000 を超えないように選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。 10

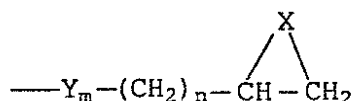
【請求項 68】

前記ポリチオールは、脂肪族ポリチオール、脂環式ポリチオール、芳香族ポリチオール、重合体ポリチオール、エーテル結合を含むポリチオール、スルフィド結合を含むポリチオール、ポリスルフィド結合を含むポリチオールから選択される、請求項 61 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 69】

前記エピスルフィド含有物質のうちの少なくとも 1 つは、以下の部分：

【化 5】



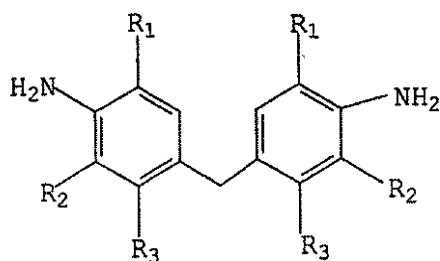
20

を含む、請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 70】

請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記アミン含有硬化剤は、以下の化学式：

【化 6】



30

を有する物質およびその混合物から選択され、ここで、 R_1 および R_2 は、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、およびイソプロピル基から選択され、そして R_3 は、水素および塩素から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。 40

【請求項 71】

前記アミン含有硬化剤は、4,4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)である、請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 72】

前記アミン含有硬化剤は、2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン；2,6-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエンおよびそれらの混合物から選択される、請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 73】

前記アミン含有硬化剤は、 $1.0 \text{ NCO} / 0.60 \text{ NH}_2 \sim 1.0 \text{ NCO} / 1.20 \text{ NH}_2$ の NCO / NH_2 当量比を有する、請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウ 50

レタン。

【請求項 7 4】

前記アッペ数は、少なくとも 3 9 である、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 7 5】

前記屈折率は、少なくとも 1. 6 0 である、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 7 6】

前記密度は、 $1. 25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満である、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本願は、2 0 0 1 年 1 1 月 1 6 日出願の、米国仮特許出願番号 6 0 / 3 3 2 , 8 2 9 の改変である。

【0 0 0 2】

本発明は、硫黄含有ポリウレアウレタン、およびこのポリウレアウレタンを調製する方法に関する。

【0 0 0 3】

多数の有機ポリマー材料（例えば、プラスチック）が、光学レンズ、光ファイバー、窓および自動車、航海用および航空用の透明体のような用途にけるガラスの代替物および代用品として開発されている。これらのポリマー材料は、ガラスと比較して利点を提供し得、この利点としては、粉碎耐性、特定の用途についてのより軽い重量、成形の容易さおよび染色の容易さが挙げられる。しかし、多くのポリマー材料の屈折率は、一般に、ガラスの屈折率より低い。眼用の適用において、より低い屈折率を有するポリマー材料の使用は、より高い屈折率を有する材料と比較して、より厚いレンズを必要とする。より厚いレンズは、望ましくない。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

従って、当該分野において、十分な屈折率および良好な衝撃耐性／強度を有するポリマー材料を開発することが必要とされている。

30

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

本発明は、少なくとも部分的に硬化した場合に、少なくとも 1. 5 7 の屈折率、少なくとも 3 5 のアッペ数、および $1. 3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度を有する、硫黄含有ポリウレアウレタンに関する。

【0 0 0 6】

さらに、本発明は、以下：

（a）ポリウレアウレタンプレポリマーであって、ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートおよびこれらの組み合わせから選択されるポリシアネート、ならびにポリオール、ポリチオール、およびヒドロキシル官能基とチオール官能基との両方を有する材料から選択される少なくとも 1 種の水素含有材料を含有する、ポリウレアウレタンプレポリマー；

40

（b）少なくとも 1 種のエピスルフィド含有材料；ならびに

（c）アミン含有硬化剤、

の反応生成物を含む、硫黄含有ポリウレアウレタンに関し、この硫黄含有ポリウレアウレタンは、少なくとも部分的に硬化した場合に、少なくとも 1. 5 7 の屈折率、少なくとも 3 5 のアッペ数、および $1. 3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度を有する。

【0 0 0 7】

50

さらに、本発明は、硫黄含有ポリウレアウレタンを調製する方法に関し、この方法は、以下の工程：

(a) ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートおよびこれらの組み合わせから選択されるポリシアネート、ならびにポリオール、ポリチオール、およびヒドロキシル官能基とチオール官能基との両方を有する材料から選択される少なくとも1種の水素含有材料を含有する、ポリウレアウレタンプレポリマーを反応させる工程；

(b) このプレポリマーを、少なくとも1種のエピスルフィド含有材料と反応させる工程；ならびに

(c) 工程(b)からの反応混合物を、アミン含有硬化剤と反応させる工程、
を包含し、ここで、この硫黄含有ポリウレアウレタンは、少なくとも部分的に硬化した場合に、少なくとも1.57の屈折率、少なくとも35のアッペ数、および1.3グラム／ cm^3 未満の密度を有する。 10

【0008】

本明細書の目的で、他に示されていなければ、明細書および特許請求の範囲で使用されている成分の量、反応条件などを示す全ての数は、全ての例で用語「約」によって修飾されているように理解されるべきである。従って、反対に示されていなければ、以下の明細書および添付の特許請求の範囲に示される数値のパラメーターは、本発明によって得られることが求められた所望の特性に依存して変化し得る近似値である。最低でも、特許請求の範囲の範囲に対する均等論の適用を制限するための試みではなく、各数値のパラメーターは、報告される有効数字の数を考慮しておよび通常の丸め技術を適用することによって 20
少なくとも解釈される。

【0009】

本発明の広範囲を示す数値の範囲および数値パラメーターは、近似値であることにもかかわらず、特定の実施例で示される数値は、可能な限り正確に報告されている。しかし、任意の数値は、これら各々の試験測定で見出される標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本質的に包含する。

【0010】

本明細書および特許請求の範囲において使用される場合、用語「シアネート」とは、ブロックされておらず、そして反応性の基（例えば、チオール官能基、ヒドロキシル官能基、またはアミン官能基）と共有結合を形成し得る、イソシアネート材料およびイソチオシアネート材料をいう。非限定的実施形態において、本発明のポリシアネートは、イソシアネート(NCO)官能基、イソチオシアネート(NCS)官能基、およびイソシアネート官能基とイソチオシアネート官能基との組み合わせから選択される、少なくとも2つの官能基を含み得る。 30

【0011】

代替の非限定的実施形態において、本発明のポリウレアウレタンは、重合されると、少なくとも1.57、または少なくとも1.58、または少なくとも1.60、または1.62の屈折率を有する重合物(polymerize)を生成し得る。さらなる代替の非限定的実施形態において、本発明のポリウレアウレタンは、重合されると、少なくとも35、または少なくとも38、または少なくとも39、または少なくとも40、または 40
少なくとも41のアッペ数を有する重合物を生成し得る。これらの屈折率およびアッペ数は、当該分野において公知である方法（例えば、American Standard Test Method (ASTM) Number D 542-00）によって決定され得る。さらに、これらの屈折率およびアッペ数は、種々の公知の機器を使用して決定され得る。本発明の非限定的実施形態において、屈折率およびアッペ数は、以下を例外として、ASTM D 542-00に従って測定され得る：(i) 7.3節に詳述されるような、3つの標本の最少ではなく、1つまたは2つのサンプル／標本を試験すること；および8.1節に詳述されるように、試験前にサンプル／標本を調整するのではなく、調整されていないサンプルを試験すること。さらに、非限定的実施形態において、Atago、モデルDR-M2 Multi-Wavelength Digital Abbe 50

Refractometerを使用して、サンプル／標本の屈折率およびアッペ数を測定し得る。

【0012】

非限定的実施形態において、ポリシアネートの量および水素含有材料の量は、 $(\text{NCO} + \text{NCS}) : (\text{SH} + \text{OH})$ のモル当量比が、 $1.0 : 1.0$ より大きくあり得るか、または少なくとも $2.0 : 1.0$ であり得るか、または少なくとも $2.5 : 1$ であり得るか、または少なくとも $4.5 : 1.0$ であり得るように、選択され得る。

【0013】

本発明のポリウレアウレタンの調製で有用なポリイソシアネートは、多数および広く変化される。本発明において使用するために適切なポリシアネートとしては、ポリマーポリシアネート、ならびに $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ の直鎖ポリシアネート、分枝鎖ポリシアネート、環状ポリシアネート、および芳香族ポリシアネートが挙げられ得るが、これらに限定されない。非限定的な例としては、ウレタン結合 ($\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)、チオウレタン結合 ($\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$)、チオカルバメート結合 ($\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{O}-$)、ジチオウレタン結合 ($\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-$)、およびこれらの組み合わせから選択される骨格結合を有する、ポリイソシアネートおよびポリイソチオシアネートが挙げられ得る。非限定的な例としては、脂肪族ポリイソシアネート、1つ以上のイソシアナト基が、脂環式環に直接的に付着された、脂環式ポリイソシアネート、1つ以上のイソシアナト基が、脂環式環に直接的に付着されない、脂環式ポリイソシアネート、1つ以上のイソシアナト基が、芳香族環に直接的に付着された、芳香族ポリイソシアネート、および1つ以上のイソシアナト基が、芳香族環に直接的に付着されない、芳香族ポリイソシアネートが挙げられるが、これらに限定されない。芳香族ポリイソシアネートが使用される場合、一般的には、ポリウレアウレタンに色（例えば、黄色）を引き起こさない物質を選択するように注意が払われるべきである。

【0014】

ポリシアネートの数平均分子量は、広範に変化し得る。代替の非限定的実施形態において、数平均分子量 (M_n) は、少なくとも 100 、または少なくとも 150 、または $15,000$ 未満、または 5000 未満であり得る。数平均分子量は、公知の方法を使用して決定され得る。非限定的実施形態において、 M_n は、ポリスチレン標準を使用するゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) によって決定され得る。

【0015】

本発明の非限定的な実施形態において、ポリイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネートまたは脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、その環状ダイマーおよび環状トリマー、ならびにその混合物が挙げられ得るが、これらに限定されない。適切なポリイソシアネートの非限定的な例としては、Bayer から市販されている Desmodur N3300 (ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー) ; Desmodur N3400 (60%ヘキサメチレンジイソシアネートダイマーおよび40%ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー) が挙げられ得るが、これらに限られない。

【0016】

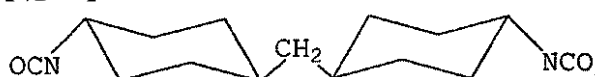
非限定的な実施形態で、ポリイソシアネートは、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびその異性体混合物を含み得る。本明細書および特許請求の範囲で 사용되는場合、用語「異性体混合物」は、ポリイソシアネートのシス-シス、トランス-トランス、およびシス-トランス異性体の混合物を意味する。本発明中での使用のための異性体混合物の非限定的な例は、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)のトランス-トランス異性体(本明細書中以下では、「PICM」(パライソシアナトシクロヘキシルメタン)と称される)、PICMのシス-トランス異性体、PICMのシス-シス異性体、およびその混合物を包含し得る。

【0017】

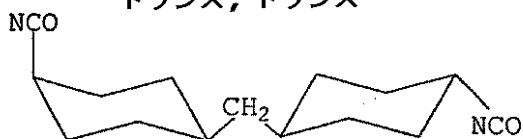
非限定的実施形態において、本発明中での使用に適切な異性体としては、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)の3つの異性体が、以下に示される。

【0018】

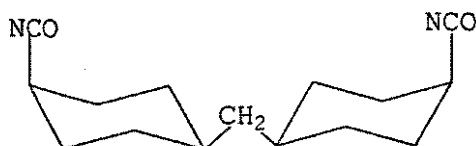
【化7】



トランス, トランス



シス, トランス



シス, シス

10

1つの非限定的実施形態において、本発明で使用するPICMは、本明細書で参考として援用される米国特許第2,644,007号；および米国特許第2,680,127号に開示される手順のように当該分野で周知の手順により、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）（PACM）をホスゲン化することによって調製され得る。ホスゲン化の際、PACM異性体混合物は、室温で液相、部分的液相または固相においてPICMを生成し得る。PACM異性体混合物は、水ならびにメタノールおよびエタノールなどのアルコールの存在下で、メチレンジアニリンの水素添加および／またはPACM異性体混合物の断片的結晶化によって得られ得る。

20

【0019】

非限定的実施形態において、異性体混合物は、10～100%の、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（PICM）のトランス、トランス異性体を含み得る。

【0020】

本発明の別の非限定的な実施形態において使用され得るさらなる脂肪族および脂環式ジイソシアネートとして、Arco Chemicalから市販される3-イソシアナト-メチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル-イソシアナト（「IPDI」）およびCytac Industries Inc.から商品名TMXDI.RTM.（Meta）Aliphatic Isocyanateとして市販されるメタ-テトラメチルキシレンジイソシアネート（1,3-ビス（1-イソシアナト-1-メチルエチル）-ベンゼン）が挙げられる。

30

【0021】

本明細書および請求項に使用される場合、用語「脂肪族および脂環式ジイソシアネート」は、2つのジイソシアネート活性末端基を有する直鎖または環状につながった6～100の炭素原子を指す。本発明の1つの非限定的実施形態において、本発明で使用するための脂肪族および脂環式ジイソシアネートは、TMXDIおよび式R-(NCO)₂化合物を含み得、ここで、Rは、脂肪族基または脂環式基を表す。

40

【0022】

ポリシアネートとしては、少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート、少なくとも2つのイソチオシアネート基を有するポリイソチオシアネート、およびこれらの混合物が挙げられ得るが、これらに限定されない。適切なポリシアネートの非限定的な例としては、脂肪族ポリイソシアネートおよびポリイソチオシアネート；エチレン性不飽和のポリイソシアネートおよびポリイソチオシアネート；脂環式のポリイソシアネートおよびポリイソチオシアネート；イソシアネート基が芳香族環に直接結合していない、芳香族のポリイソシアネートおよびポリイソチオシアネート（例えば、α,α'-キシレン

50

10

20

30

40

50



50

50

50

50

50

シクロ [2. 2. 1] -ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ [2. 2. 1] -ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ [2. 2. 1] -ヘプタンおよび2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ [2. 2. 1] -ヘプタン。

【0027】

イソシアネート基が芳香族環に直接結合していない芳香族ポリイソシアネートの例としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない：ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、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)ナフタレン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メシチレントリイソシアネートおよび2, 5-ジ(イソシアナトメチル)フラン。芳香族環に直接結合しているイソシアネート基を有する芳香族ポリイソシアネートの例としては、以下が挙げられ得るが、これらに限定されない：フェニ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、ナフタレンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ピフェニルジイソシアネート、オルト-トリレンジイソシアネート、オルト-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、ビス(3-メチル-4-イソシアナトフェニル)メタン、ビス(イソシアナトフェニル)エチレン、3, 3'-ジメトキシ-2, 4, 4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリマー4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレントリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、4-メチルジフェニルメタン-3, 5, 2', 4', 6'-ペンタイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ビス(イソシアナトフェニルエーテル)エチレングリコール、ビス(イソシアナトフェニルエーテル)-1, 3-プロピレングリコール、ベンゾフェノンジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネートおよびジクロロカルバゾールジイソシアネート。

【0028】

本発明中で使用され得る脂肪族およびシクロ脂肪族ジイソシアネートのさらなる非限定な例としては以下が挙げられる：3-イソシアナト-メチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル-イソシアネート(「IPDI」)(これは、A r c o C h e m i c a l から市販されている)、およびメタ-テトラメチルキシレンジイソシアネート(1, 3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)-ベンゼン)(これは、C y t e c I n d u s t r i e s I n c. から、T M X D I . R T M. (M e t a) A l i p h a t i c I s o c y a b a t eという商品名で市販されている)。

【0029】

本発明の非限定的な実施形態において、本発明において使用するための脂肪族およびシクロ脂肪族のジイソシアネートとしては、T M X D I および式R-(NCO)₂の化合物が挙げられ得、式中、Rは、脂肪族基またはシクロ脂肪族基を示す。

【0030】

ポリイソシアネートの非限定的な例としては、以下が挙げられ得る：スルフィド結合含有脂肪族ポリイソシアネート(例えば、チオジエチルジイソシアネート、チオジプロピルジイソシアネート、ジチオジヘキシルジイソシアネート、ジメチルスルホンジイソシアネート、ジチオジメチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオジプロピルジイソシアネートおよびジシクロヘキシルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート)。スルフィド結合またはジスルフィド結合含有芳香族ポリイソシアネートの非限定的

な例としては、以下が挙げられるがこれらに限定されない：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、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'-ジイソシアネートおよび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。

10

【0031】

ポリイソシアネートの非限定的な例としては、以下が挙げられ得る：スルホン結合含有芳香族ポリイソシアネート（例えば、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、ベンジジンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、4-メチルジフェニルメタンスルホン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアネートジベンジルスルホン、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジ-tert-ブチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネートおよび4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート。

20

【0032】

本発明において使用するための芳香族スルホンアミド型のポリイソシアネートの非限定的な例としては、以下が挙げられ得る：4-メチル-3-イソシアナト-ベンゼン-スルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソシアネート、ジベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-メトキシベンゼン-スルホニル-エチレンジアミン-3, 3'-ジイソシアネートおよび4-メチル-3-イソシアナト-ベンゼン-スルホニルアニリド-4-エチル-3'-イソシアネート。

【0033】

代替の非限定的な実施形態において、ポリイソチオシアネートとしては、以下が挙げられ得る：脂肪族ポリイソチオシアネート；脂環式ポリイソチオシアネート（例えば、シクロヘキサジイソチオシアネートが挙げられるが、これに限定されない）；イソチオシアネート基が芳香族環に直接結合していない、芳香族ポリイソチオシアネート（例えば、 α , α' -キシレンジイソチオシアネートであるがこれに限定されない）；イソチオシアネート基が芳香族環に直接結合している、芳香族ポリイソチオシアネート（例えば、フェニレンジイソチオシアネートが挙げられるが、これに限定されない）；複素環式ポリイソチオシアネート（例えば、2, 4, 6-トリイソチシアナト-1, 3, 5-トリアジンおよびチオフエン-2, 5-ジイソチオシアネートが挙げられるが、これに限定されない）；カルボニルポリイソチオシアネート；スルフィド結合含有脂肪族ポリイソチオシアネート（例えば、チオビス(3-イソチオシアナトプロパン)が挙げられるが、これに限定されない）；芳香族ポリイソチオシアネート（イソチオシアネート基の硫黄原子に加えて、硫黄原子を含む）；ハロゲン化、アルキル化、アルコキシル化、ニトロ化、カルボジイミド修飾、尿素修飾およびビウレット修飾された、これらポリイソチオシアネートの誘導体；ならびに、二量体化および三量体化された、これらポリイソチオシアネートの生成物。

30

40

【0034】

脂肪族ポリイソチオシアネートの非限定的な例としてが、以下が挙げられる：1, 2-ジイソチオシアナトエタン、1, 3-ジイソチオシアナトプロパン、1, 4-ジイソチオシアナトブタンおよび1, 6-ジイソチオシアナトヘキサン。イソチオシアネート基が芳香族環に直接結合された、芳香族ポリイソチオシアネートの非限定的な例としては、以下が挙げられ得るがこれらに限定されない：1, 2-ジイソチオシアナトベンゼン、1, 3

50

ージオチオシアナトベンゼン、1, 4-ジオチオシアナトベンゼン、2, 4-ジオチオシアナトトルエン、2, 5-ジオチオシアナト-*m*-キシレン、4, 4'-ジオチオシアナト-1, 1'-ビフェニル、1, 1'-メチレンビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、1, 1'-メチレンビス(4-イソチオシアナト-2-メチルベンゼン)、1, 1'-メチレンビス(4-イソチオシアナト-3-メチルベンゼン)、1, 1'- (1, 2-エタン-ジイル) ビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、4, 4'-ジオチオシアナトベンゾフェノン、4, 4'-ジオチオシアナト-3, 3'-ジメチルベンゾフェノン、ベンズアニリド-3, 4'-ジオチオシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジオチオシアネートおよびジフェニルアミン-4, 4'-ジオチオシアネート。

10

【0035】

適切なカルボニルポリイソチオシアネートとしては、以下が挙げられ得るがこれらに限定されない：ヘキサ-ジオイルジオチオシアネート、ノナンジオイルジオチオシアネート、カルボン酸ジオチオシアネート、1, 3-ベンゼンジカルボニルジオチオシアネート、1, 4-ベンゼンジカルボニルジオチオシアネートおよび(2, 2'-ビピリジン)-4, 4'-ジカルボニルジオチオシアネート。イソチオシアネート基の硫黄原子に加えて硫黄原子を含む芳香族ポリイソチオシアネートの非限定的な例としては、以下が挙げられ得るがこれらに限定されない：1-イソチオシアナト-4-[(2-イソチオシアナト) スルホニル] ベンゼン、チオビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、スルフィニルビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナトベンゼン)、4-イソチオシアナト-1-[(4-イソチオシアナトフェニル) -スルホニル] -2-メトキシベンゼン、4-メチル-3-イソチオシアナトベンゼン-スルホニル-4'-イソチオシアネートフェニルエステルおよび4-メチル-3-イソチオシアナトベンゼン-スルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソチオシアネート。

20

【0036】

イソシアネート基およびイソチオシアネート基を有するポリシアネートの非限定的な例は、脂肪族、脂環式、芳香族、複素環式を含み得るか、またはイソチオシアネート基の硫黄原子に加えて硫黄原子を含み得る。このようなポリシアネートの非限定的な例としては、以下が挙げられるがこれらに限定されない：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ネート、1-イソシアナト-4-イソチオシアナトシクロヘキサン、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、2-イソシアナト-4, 6-ジオチオシアナト-1, 3, 5-トリアジン、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および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。

30

【0037】

非限定的な実施形態において、ポリシアネートは、水素含有物質と反応されて、本発明のポリウレアウレタンプレポリマーを形成し得る。この水素含有物質は、ポリオール、ポリチオール、ならびにヒドロキシル官能基およびチオール官能基の両方を含む物質から選択される。

40

【0038】

本発明の使用に適切なOH含有物質としては、以下が挙げられ得るがこれらに限定されない：ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールおよびそれらの混合物。

【0039】

ポリエーテルポリオールおよびこれらの調製方法は、当該分野で公知である。種々の型および分子量の、多数のポリエーテルポリオールが、種々の製造業者から市販されている。ポリエーテルポリオールの非限定的な例としては、以下が挙げられ得るがこれらに限定

50

されない：ポリオキシアルキレンポリオール、およびポリアルコキシル化ポリオール。ポリオキシアルキレンポリオールは、既知の方法に従って調製され得る。非限定的な実施形態において、ポリオキシアルキレンポリオールは、アルキレンオキシド、またはアルキレンオキシドの混合物を縮合し、多価開始剤または多価開始剤の混合物（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、およびソルビトールが挙げられるがこれらに限定されない）との酸触媒付加または塩基触媒付加を使用することによって、調製され得る。アルキレンオキシドの非限定的な例としては、以下が挙げられ得る：エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、アミレンオキシド、アラルキレンオキシド（例えば、スチレンオキシド、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの混合物が挙げられるがこれらに限定されない）。さらなる非限定的な実施形態において、ポリオキシアルキレンポリオールは、ランダムまたは階段的なオキシアルキル化を使用して、アルキレンオキシドの混合物を用いて調製され得る。このようなポリオキシアルキレンポリオールの非限定的な例としては、ポリオキシエチレン（例えば、ポリエチレングリコールが挙げられるがこれに限定されない）、ポリオキシプロピレン（ポリプロピレングリコールが挙げられるがこれに限定されない）。 10

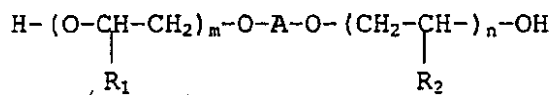
【0040】

非限定的な実施形態において、ポリアルコキシル化ポリオールは、以下の一般式によって表され得る：

【0041】

【化9】

20



ここで、 m および n は各々、正の整数であり、 m および n の合計は、5～70であり； R_1 および R_2 は各々、水素、メチルまたはエチルであり；そして、 A は、二価の連結基（例えば、直鎖または分枝鎖のアルキレン（これは、1～8個の炭素原子を含み得る）、フェニレン、および $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル置換フェニレン）である。 m および n の選択された値は、選択された二価の連結基と組み合わせられて、ポリオールの分子量を決定し得る。ポリアルコキシル化ポリオールは、当該分野で公知の方法によって調製され得る。非限定的な実施形態において、ポリオール（例えば、4,4'-イソプロピリデンジフェノール）は、オキシラン含有物質（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドが挙げられるがこれらに限定されない）と反応されて、一般にエトキシ化ポリオール、プロポキシ化ポリオールまたはブトキシ化ポリオール（ヒドロキシ官能性を有する）と呼ばれるものを形成し得る。ポリアルコキシル化ポリオールの調製における使用に適切なポリオールの非限定的な例としては、米国特許第6,187,444号（第10欄、第1～20行）（この開示は、本明細書中で参考として援用される）に記載されるポリオールが挙げられ得る。 30

【0042】

本明細書および特許請求の範囲に使用される場合、用語「ポリエーテルポリオール」は、三フッ化ホウ素、塩化スズ（IV）および塩化スルホニルであるが、これらに限定されないルイス酸触媒の存在下において、テトラヒドロフランの重合により調製される一般に公知のポリ（オキシテトラメチレン）ジオールを含み得る。また、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシドおよびテトラヒドロフランが挙げられるがこれらに限定されない環状エーテルと、例えば、エチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-プロピレングリコールおよび1,3-プロピレングリコールに限定されないがこれらのような脂肪酸ジオールとの共重合により調製されるポリエーテルが含まれ得る。ポリエーテルポリオールの適合性（compatible）の混合物もまた、使用され得る。本明細書で使用される場合、用語「適合性」は、ポリオールが単相を形成するように互いに完 40 50

全に可溶性であることを意味する。

【0043】

ポリカーボネートポリオールは、当該分野で公知であり、そして $\text{R a v e c a r b}^{\text{T M}} 107$ (Enichem S. p. A.) のように市販されている。1つの非限定的実施形態において、ポリカーボネートポリオールは、本明細書中で以下に記載されるようなジオールのような有機グリコールを、ポリウレアウレタンのグリコール成分および米国特許第4, 160, 853号に記載のようなジアルキルカーボネートと共同で、反応させることにより生成され得る。1つの非限定的な実施形態において、ポリオールは、 $\text{H}-(\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_6)_n-\text{OH}$ のようなポリヘキサメチルカーボネートを含み得、ここで、 n は、4～24または4～10あるいは5～7の整数である。

10

【0044】

1つの非限定的な実施形態において、グリコール材料は、500未満の分子量を有するポリオールのような低分子量のポリオール、およびその適合性混合物を含み得る。本明細書に使用される場合、「適合性」は、グリコールが、単相を形成するように互いに完全に可溶性であることを意味する。これらのポリオールの非限定的な例は、低分子量ジオールおよびトリオールを含み得るがこれらに限定されない。さらなる非限定的な実施形態において、選択されるトリオールの量は、ポリウレタンにおける高い度合いの架橋を避けるような量である。高い度合いの架橋は、中程度の熱および圧力により形成可能でない熱硬化性ポリウレタンを生じ得る。有機グリコールは、代表的には2～16または2～6あるいは2～10の炭素原子を含む。そのようなグリコールの非限定的な例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 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、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 2-ビス(ヒドロキシエチル)-シクロヘキサン、グリセリン、テトラメチロールメタン(例えば、ペンタエリトリール、トリメチロールエタンおよびトリメチロールプロパンであるが、これらに限定されない)およびその異性体を含み得るがこれらに限定されない。

20

30

【0045】

代替の非限定的な実施形態において、OH含有材料は、少なくとも200、または少なくとも1000、または少なくとも2000の重量平均分子量を有し得る。代替の非限定的な実施形態において、OH含有材料は、10000未満、または15000未満、または20000未満、または32000未満の重量平均分子量を有し得る。

【0046】

非限定的な実施形態において、本発明で用いるポリエーテル含有ポリオール材料は、少なくとも1つの低分子量ジカルボン酸(例えば、アジピン酸)から生成されるターエステル(terester)を含み得る。

40

【0047】

本発明で用いるポリエーテルグリコールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが挙げられ得るが、これに限定されない。

【0048】

非限定的な実施形態において、この水素含有材料は、エチレンオキシド-プロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシド-ブチレンオキシドのブロックを含むブロックポリマーを含み得る。非限定的な実施形態において、この水素含有材料は、以下の化学式のブロックポリマーを含み得る：



50

—Y_n—O)_c—H

ここで、Rは、水素またはC₁～C₆アルキルを表し得；Yは、CH₂を表し得；nは、0から6までの整数であり得；a、b、およびcは、それぞれ0から300までの整数であり得、ここで、a、bおよびcは、ポリオールの重量平均分子量が32,000を超えないように選択される。

【0049】

さらなる非限定的な実施形態において、BASFから市販されるPluronic R、Pluronic L62D、Tetronic RおよびTetronicは、本発明において、水素含有材料として使用され得る。

【0050】

本発明の使用に適切なポリオールの非限定的な例としては、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、グリセロール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、エリトリトール、ペンタエリトリトールおよびジペンタエリトリトールであるが、これらに限定されないような直鎖または分枝鎖のアルカンポリオール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールであるが、これらに限定されないようなポリアルキレングリコール、およびポリエチレングリコールであるが、これらに限定されないような高級ポリアルキレングリコール（これは、200～2,000g／モルの数重量平均分子量を有し得る）；シクロペンタジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサントリオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノールおよびシクロヘキサンジエタノールであるが、これらに限定されないような環状アルカンポリオール；ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ヒドロキシベンジルアルコールおよびジヒドロキシトルエンであるが、これらに限定されないような芳香族ポリオール；4,4'-イソプロピリデンジフェノールのようなビスフェノール；4,4'-オキシビスフェノール、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-チオビスフェノール、フェノールフタレイン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、4,4'-（1,2-エタンジイル）ビスフェノールおよび4,4'-スルホニルビスフェノール；4,4'-イソプロピリデンビス（2,6-ジプロモフェノール）、4,4'-イソプロピリデンビス（2,6-ジクロロフェノール）および4,4'-イソプロピリデンビス（2,3,5,6-テトラクロロフェノール）であるが、これらに限定されないようなハロゲン化ビスフェノール；アルコキシ化4,4'-イソプロピリデンジフェノールであるが、これらに限定されないようなアルコキシ化ビスフェノール（これは、1～70個のアルコキシ（例えば、エトキシ基、プロポキシ基、α-ブトキシ基およびβ-ブトキシ基）を有し得る；ならびに4,4'-イソプロピリデン-ビスシクロヘキサノール、4,4'-オキシビスシクロヘキサノール、4,4'-チオビスシクロヘキサノールおよびビス（4-ヒドロキシシクロヘキサノール）メタンであるが、これらに限定されないようなビスシクロヘキサノール（対応するビスフェノールを水素化することによって調製され得る）；ポリウレタンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリビニルアルコール、ポリマー含有ヒドロキシ官能性アクリレート、ポリマー含有ヒドロキシ官能性メタクリレート、およびポリマー含有アリルアルコールが挙げられる。

【0051】

非限定的な実施形態において、ポリオールは、多官能性ポリオールから選択され得、これらとしては、トリメチルプロパン、エトキシ化トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトールが挙げられるが、これらに限定されない。

【0052】

さらなる非限定的な実施形態において、ポリオールは、2つ以上のヒドロキシ官能基を有するポリウレタンプレポリマーであり得る。このようなポリウレタンプレポリマーは、上に列挙したポリオールおよび上述のポリイソシアネートのいずれかから調製され得る。1つの非限定的な実施形態において、OH：NCOモル濃度当量比は、実質的にNCOを

10

20

30

40

50

含まない基がポリウレタンプレポリマーの調製において生成されるように選択され得る。本発明において、ポリエーテル含有ポリウレタンプレポリマーにおいて存在するOHに対するNCO（すなわち、イソシアネート）の当量比は、 $2.0 \sim 4.5 \text{ NCO} / 1.0 \text{ OH}$ 未満の量であり得る。

【0053】

代替的な非限定的な実施形態において、ポリウレタンプレポリマーは、 $50,000 \text{ g} / \text{mol}$ 未満、または $20,000 \text{ g} / \text{mol}$ 未満、または $10,000 \text{ g} / \text{mol}$ 未満の数重量平均分子量（ M_n ）を有し得る。この M_n は、種々の公知の方法を用いて決定され得る。1つの非限定的な実施形態において、 M_n は、ポリスチレン標準物を用いるゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって決定され得る。

10

【0054】

1つの非限定的実施形態において、本発明における使用のためのポリチオールは、少なくとも2つのチオール基を有し得る。適切なポリチオールの非限定的な例としては、脂肪族ポリチオール、シクロ脂肪族ポリチオール、芳香族ポリチオール、複素環式ポリチオール、ポリマーポリチオールおよびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。水素含有材料は、結合を有し得、この結合としては、エーテル結合（ $-\text{O}-$ ）、スルフィド結合（ $-\text{S}-$ ）、ポリスルフィド結合（ $-\text{S}_x-$ 、ここで、 x は、少なくとも2であるか、または2～4である）およびこのような結合の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書および特許請求の範囲において使用される場合、用語「チオール」、「チオール基」、「メルカプト」または「メルカプト基」は、 $-\text{SH}$ 基をいい、これは、イソシアネート基とチオウレタン結合（すなわち、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-$)を形成し得るか、またはイソチオシアネート基とジチオウレタン（thiourethane）結合（すなわち、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-$)を形成し得る。

20

【0055】

適切なポリチオールの非限定的な例としては、2,5-ジメルカプトメチル-1,4-ジチアン、2,2'-チオジエタントチオール、ペンタエリトリールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリトリールテトラキス（2-メルカプト酢酸）、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）、トリメチロールプロパントリス（2-メルカプト酢酸）、4-メルカプトメチル-3,6-ジチア-1,8-オクタンジチオール、4-tert-ブチル-1,2-ベンゼンジチオール、4,4'-チオジベンゼンチオール、ベンゼンジチオール、エチレングリコールジ（2-メルカプト酢酸）、エチレングリコールジ（3-メルカプトプロピオネート）、ポリ（エチレングリコール）ジ（2-メルカプト酢酸）およびポリ（エチレングリコール）ジ（3-メルカプトプロピオネート）、ならびにそれらの混合物が挙げられ得るが、これらに限定されない。

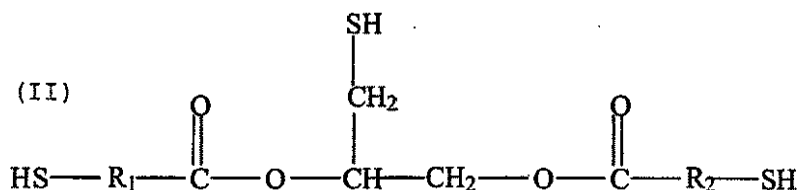
30

【0056】

ポリチオールは、以下の一般式（II）：

【0057】

【化10】



40

によって示される物質から選択され得る。

【0058】

ここで、 R_1 および R_2 は、各々独立して、直鎖または分枝鎖のアルキレン、環状アルキレン、フェニレンおよび $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル置換フェニレンから選択され得る。直鎖または分枝鎖のアルキレンの非限定的な例としては、以下が挙げられ得るが、これらに限

50

定されない：メチレン、エチレン、1, 3-プロピレン、1, 2-プロピレン、1, 4-ブチレン、1, 2-ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、オクタデシレンおよびイコシレン (icosylene)。環状アルキレンの非限定的な例としては、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、シクロオクチレン、およびそれらのアルキル置換誘導体が挙げられ得るが、これらに限定されない。1つの非限定的な実施形態において、二価の連結基 R_1 および R_2 は、フェニレンおよびアルキル置換フェニレン（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルおよびノニルで置換されたフェニレン）から選択され得る。さらなる1つの非限定的な実施形態において、 R_1 および R_2 は、各々メチレンまたはエチレンである。

10

【0059】

一般式 I I によって示されるポリチオールは、公知の任意の方法によって調製され得る。1つの非限定的な実施形態において、式 (I I) のポリチオールは、メタンスルホン酸であるが、これに限定されないような強酸触媒（これは、反応混合物から水またはアルコールを同時に除去する）の存在下において、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール (Chemical Abstract Service (CAS) Registry No. 96-27-5) とチオール官能性カルボン酸またはカルボン酸エステルとの間のエステル化反応またはトランスエステル化反応から調製され得る。式 I I のポリチオールの非限定的な例は、 R_1 および R_2 が、各々メチレンである構造を含む。

【0060】

1つの非限定的な実施形態において、一般式 I I によって示されるポリチオールは、チグリセロールビス (2-メルカプト酢酸) であり得る。本明細書および特許請求の範囲において使用される場合、用語「チグリセロールビス (2-メルカプト酢酸)」は、任意の関連した、同時産物のオリゴマー種および残りの出発材料を含むポリチオールモノマー組成物をいう。1つの非限定的な実施形態において、チオール基の酸化的カップリングは、2-メルカプト酢酸であるが、これらに限定されないような3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールおよびチオール官能基カルボン酸と、アンモニア水であるが、これらに限定されないような過剰な塩基とのエステル化により生じる反応混合物を洗浄した場合に生じ得る。このような酸化的カップリングは、オリゴマーポリチオール種の形成において得られ得、これは、-S-S-結合であるが、これらに限定されないようなジスルフィド結合を有する。

20

30

【0061】

本発明における使用に適したポリチオールとしては、ジスルフィド結合を有するポリチオールオリゴマーが挙げられうるが、これに限定されず、このポリチオールオリゴマーは、塩基性触媒の存在下での、少なくとも2つのチオール基を有するポリチオールと硫黄との反応から調製され得る。1つの非限定的な実施形態において、硫黄に対するポリチオールモノマーのモル当量比は、 $m \sim (m-1)$ であり得、ここで、 m は、2~21の整数を表し得る。ポリチオールは、上述の例（例えば、2, 5-ジメルカプトメチルー1, 4-ジチアンであるが、これに限定されない）から選択され得る。代替の非限定的な実施形態において、この硫黄は、結晶、コロイド、粉末および昇華硫黄の形態であり得、少なくとも95%または少なくとも98%の純度を有し得る。

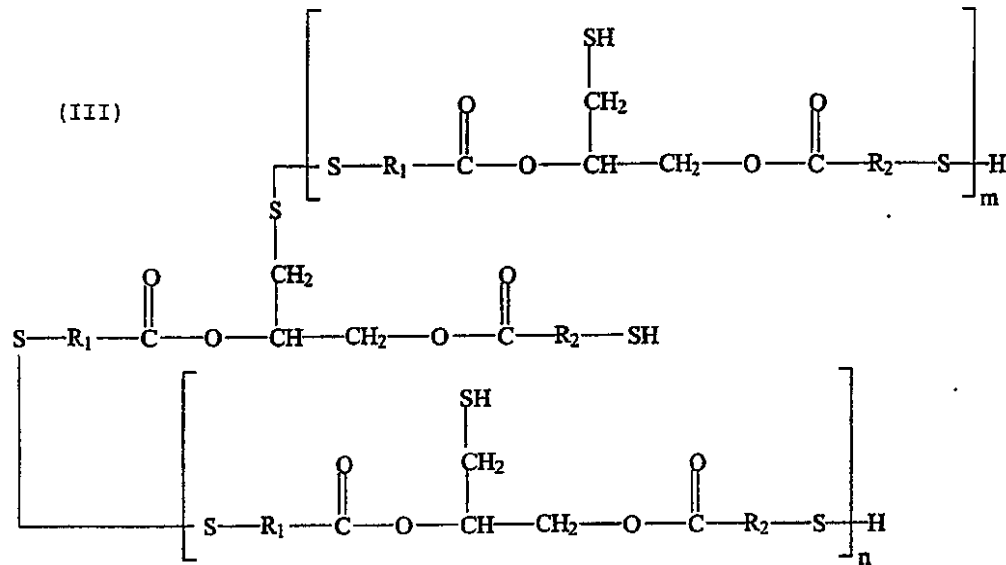
40

【0062】

共生成物オリゴマー種の非限定的な例としては、以下の一般式 I I I :

【0063】

【化 1 1】



10

20

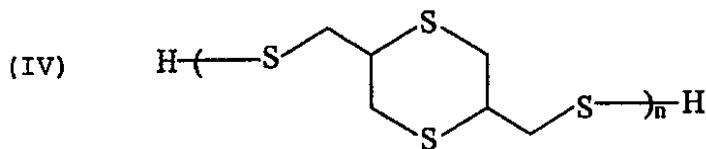
によって表される物質が挙げられ得、ここで、 R_1 および R_2 は、上記と同様であり得、 n および m は、独立して 0 ~ 21 の整数であり得、そして $(n + m)$ は、少なくとも 1 であり得る。

【0064】

別の非限定的な実施形態において、ポリチオールオリゴマーは、ジスルフィド結合を有し得、そして以下の一般式 I V :

【0065】

【化 1 2】



30

によって表される物質を含み得、ここで、 n は、1 ~ 21 の整数を表し得る。1つの非限定的な実施形態において、一般式 I V によって表されるポリチオールオリゴマーは、本明細書で先に記載されたように、塩基性触媒の存在下での、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアンと硫黄との反応によって調製され得る。

【0066】

ヒドロキシル基およびチオール基の両方を有する適切な物質の非限定的な例としては、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、グリセリンビス(2-メルカプトアセトン)、グリセリンビス(3-メルカプトプロピオネート)、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-メルカプトヒドロキノン、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、トリメチロールプロパンビス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリールモノ(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリトリールビス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリトリールトリス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリトリールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(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、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およびヒドロ

40

50

キシエチルチオメチルトリス（メルカプトエチルチオ）メタンが挙げられ得るが、これらに限定されない。

【0067】

代替の非限定的な実施形態において、本発明における使用のための水素含有物質は、少なくとも200、または少なくとも300、または少なくとも750；または1,500以下の、または2,500以下の、または4,000以下の重量平均分子量を有するポリエーテルグリコールおよびポリエステルグリコールから選択され得る。

【0068】

本発明における使用について適切なポリエステルとしては、4～10個の炭素原子のジカルボン酸のエステル化に基づくポリカプロラクトンおよびポリエステルが挙げられ得るが、これらに限定されない。このようなジカルボン酸の非限定的な例としては、アジピン酸、コハク酸およびセバシン酸が挙げられるが、これらに限定されない。代替の非限定的な実施形態において、ジカルボン酸は、2～10個の炭素原子の低分子量のグリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールおよび1,10-デカンジオールであるが、これらに限定されない）の存在下でエステル化され得る。

【0069】

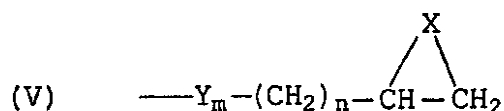
非限定的な実施形態において、本発明における使用のためのポリエステルとしては、二官能性活性水素化合物（例えば、水または上記で列挙された低分子量グリコール）の存在下での、カプロラクトンの縮合により調製されるポリカプロラクトンが挙げられ得る。

【0070】

ポリウレアウレタンプレポリマーは、少なくとも1つのエピスルフィド含有物質と反応する。適切なエピスルフィド含有物質は、少なくとも1つ、または2つ、またはそれ以上のエピスルフィド官能基を有し得る。非限定的な実施形態において、エピスルフィド含有物質は、以下の式V：

【0071】

【化13】



によって表される2つ以上の部分を有し得、ここで、Xは、SまたはOであり得；Yは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、O、またはSであり得；mは、0～2の整数であり得、そしてnは、0～10の整数であり得る。1つの非限定的な実施形態において、Sの数値比は、平均で、三員環を構成するSおよびOの合計の50%以上である。

【0072】

式(V)によって表される2つ以上の部分を有するエピスルフィド含有物質は、非環式骨格および／または環式骨格に結合し得る。非環式骨格は、分枝または非分枝であり得、そしてスルフィド結合および／またはエーテル結合を含み得る。1つの非限定的な実施形態において、エピスルフィド含有物質は、硫黄、チオウレア、チオシアネート、トリフェニルホスフィンスルフィドまたは当該分野で公知の他のこのような試薬を用いて、エポキシ環含有非環式物質中の酸素を置換することによって得られ得る。さらなる1つの非限定的な実施形態において、アルキルスルフィド型エピスルフィド含有物質は、アルカリの存在下において、エピクロロヒドリンと種々の公知の非環式ポリチオールとを反応させて、アルキルスルフィド型エポキシ物質を得；次いで、上記のようなエポキシ環中の酸素を置換することによって得られ得る。

【0073】

代替の非限定的な実施形態において、環式骨格としては、以下の物質が挙げられ得る：

(a) 環式骨格が、脂環式骨格であり得る、エピスルフィド含有物質、

10

20

30

40

50

(b) 環式骨格が、芳香族骨格であり得る、エピスルフィド含有物質、および

(c) 環式骨格が、ヘテロ原子として硫黄原子を含むヘテロ環骨格であり得る、エピスルフィド含有物質。

【0074】

さらなる非限定的な実施形態において、上記の物質の各々は、スルフィド、エーテル、スルホン、ケトン、および／またはエステルを含む得る。

【0075】

脂環式骨格を有する適切なエピスルフィド含有物質の非限定的な例としては、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサンおよび1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサンおよび1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、4-ビニル-1-シクロヘキセンジエピスルフィド、4-エピチオエチル-1-シクロヘキセンスルフィド、4-エポキシ-1, 2-シクロヘキセンスルフィド、2, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-1, 4-ジチアン、ならびに2, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアンが挙げられ得るが、これらに限定されない。

【0076】

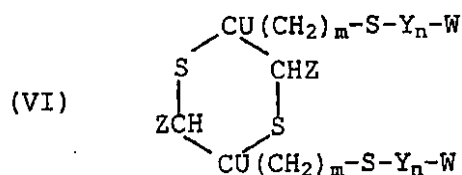
芳香族骨格を有する適切なエピスルフィド含有物質の非限定的な例としては、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ベンゼンおよび1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼンおよび1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)フェニル]スルホン、ならびに4, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ビフェニルが挙げられ得るが、これらに限定されない。

【0077】

ヘテロ原子として硫黄原子を含むヘテロ環骨格を有する適切なエピスルフィド含有物質の非限定的な例としては、以下の一般式(VI)および(VII)：

【0078】

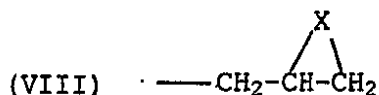
【化14】



によって表される物質が挙げられ得るが、これらに限定されず、ここでmは、1～5の整数であり得；nは、0～4の整数であり得；Uは、水素原子または1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり得；Yは、-(CH₂CH₂S)-であり得；Zは、水素原子、1～5個の炭素原子を有するアルキル基または-(CH₂)_mSY_nWから選択され得；Wは、以下の式(VIII)：

【0079】

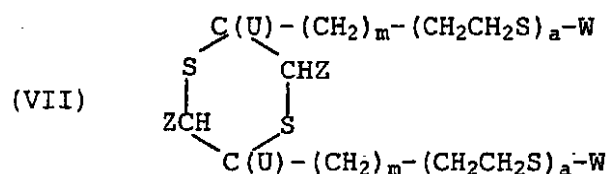
【化15】



によって表されるエピチオプロピル基であり得、ここで、Xは、OまたはSであり得る。

【0080】

【化16】

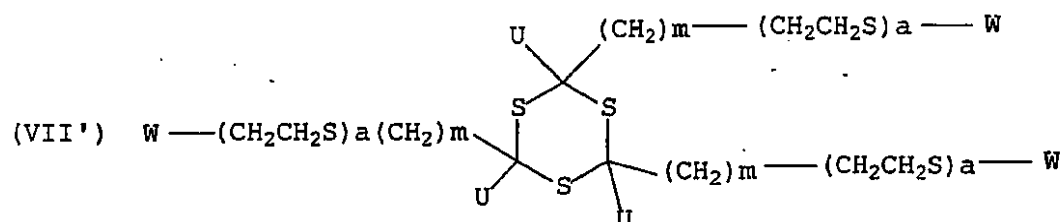


ここで、 m 、 U 、 W および Z は、上記で定義される通りであり得、そして a は、 $0 \sim 5$ の整数であり得る。

10

【0081】

【化17】



ここで、 m 、 U 、 W および Z は、上記で定義される通りであり得る。

20

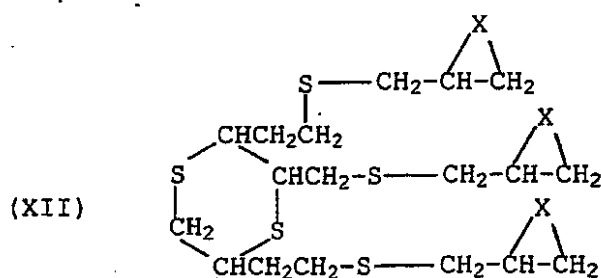
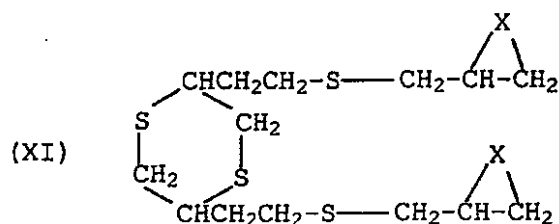
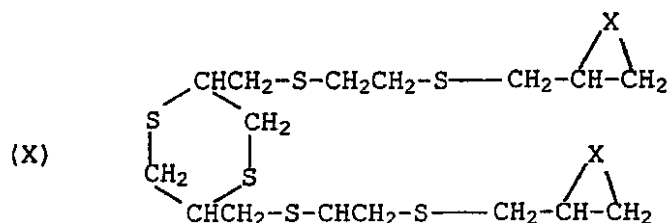
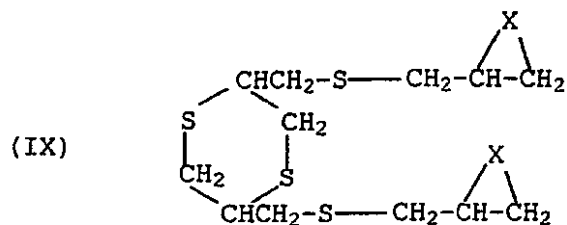
【0082】

適切なエピスルフィド含有物質のさらなる非限定的な例としては、2, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン; 2, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン; 2, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオエチル)-1, 4-ジチアン; 2, 3, 5-トリ(β-エピチオプロピルチオエチル)-1, 4-ジチアン; 2, 4, 6-トリス(β-エピチオプロピルチオメチル)-1, 3, 5-トリチアン; 2, 4, 6-トリス(β-エピチオプロピルチオエチル)-1, 3, 5-トリチアン; 2, 4, 6-トリス(β-エピチオプロピルチオメチル)-1, 3, 5-トリチアン; 2, 4, 6-トリス(β-エピチオプロピルチオエチルチオエチル)-1, 3, 5-トリチアン;

30

【0083】

【化 1 8】



が挙げられるが、これらに限定されず、ここで、Xは、上記で定義される通りであり得る。

【0084】

本発明において使用され得る適切なエピスルフィド含有物質のさらなる非限定的な例は、米国特許第5,807,975号および同第5,945,504号に記載されている。

【0085】

本発明の1つの非限定的な実施形態において、ポリウレアウレタンプレポリマーとエピスルフィド含有物質との反応混合物は、アミン含有硬化剤と合わせられ得る。適切なアミン含有硬化剤の非限定的な例としては、脂肪族ポリアミン、環式脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミンおよびそれらの混合物が挙げられ得るが、これらに限定されない。代替の非限定的な実施形態において、アミン含有硬化剤は、一級アミン(—NH₂)、二級アミン(—NH—)、およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも2つの官能基を有し得る。さらなる1つの非限定的な実施形態において、アミン含有硬化剤は、少なくとも2つの一級アミン基を有し得る。

【0086】

本発明における使用のための適切なアミン含有硬化剤は、多数であり、そして広く変化する。非限定的な例としては、1分子あたり1より多いアミノ基を有するポリアミンが挙げられるが、これに限定されず、各アミノ基は、一級アミン基(—NH₂)および二級ア

10

20

30

40

50

ミン基（ $-NH-$ ）から独立して選択される。代替の非限定的な実施形態において、アミン含有硬化剤は、脂肪族ポリアミン、環式脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、およびこれらの混合物から選択され得る。さらなる1つの非限定的な実施形態において、アミノ基は、全ての一級の基である。色の薄いポリウレアウレタンを生成することが望ましい実施形態において、アミン含有硬化剤は、比較的薄い色を有し、そして／またはアミンの色（例えば、黄色）の発生を防止するような様式で製造および／もしくは保存され得るよう

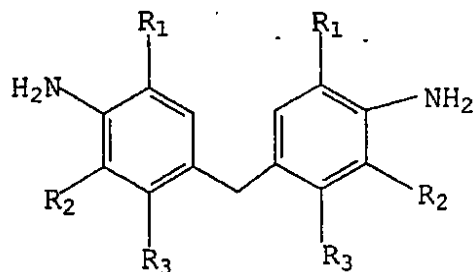
【0087】

本発明における使用のための適切なアミン含有硬化剤としては、以下の式：

【0088】

10

【化19】



を有する物質が挙げられ得るが、これに限定されない。ここで、 R_1 および R_2 は、各々、メチル基、エチル基、プロピル基、およびイソプロピル基から独立して選択され得、そして R_3 は、水素および塩素から選択され得る。本発明における使用のためのアミン含有硬化剤の非限定的な例としては、Lonza Ltd. (Basel, Switzerland) により製造される以下の化合物：

20

LONZACURE. RTM. M-DIPA : $R_1 = C_3H_7$; $R_2 = C_3H_7$; $R_3 = H$

LONZACURE. RTM. M-DMA : $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3$; $R_3 = H$

LONZACURE. RTM. M-MEA : $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_2H_5$; $R_3 = H$

30

LONZACURE. RTM. M-DEA : $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = C_2H_5$; $R_3 = H$

LONZACURE. RTM. M-MIPA : $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_3H_7$; $R_3 = H$

LONZACURE. RTM. M-CDEA : $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = C_2H_5$; $R_3 = Cl$

が挙げられ、ここで、 R_1 、 R_2 および R_3 は、前述の化学式に対応する。

【0089】

非限定的実施形態において、本アミン含有硬化剤としては、ジアミン硬化剤（例えば、4,4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン) (Lonzacure, RTM. M-CDEA) (これは、Air Products and Chemical, Inc. (Allentown, Pa. から米国において入手可能である) が挙げられ得るが、これらに限定されない。別の非限定的実施形態において、本発明における使用のためのアミン含有硬化剤としては、2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン、2,6-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエンおよびその混合物（まとめて「ジエチルトルエンジアミン」または「DETDA」）（これは、商標名 Ethacure 100 の下で Albemarle Corporation から市販されている）；ジメチルチオトルエンジアミン (DMTDA) （これは、商標名 Ethacure 300 の下で Albemarle Corporation から市販されている）；4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン) （これは、商標名 MOCA の下で Kingyork

40

50

er Chemicalsから市販されている)が挙げられ得る。DETDAは、室温で液体であり得、25℃で156cPsの粘度を有する。DETDAは、異性体であり得、2,4-異性体範囲は、75%~81%であり、2,6-異性体範囲は、18%~24%であり得る。

【0090】

非限定的実施形態において、Ethacure 100の色安定化形態(すなわち、黄色を減少するために添加剤を含む処方物)(これは、名称Ethacure 100Sの下で入手可能である)が、本発明において使用され得る。

【0091】

非限定的実施形態において、本アミン含有硬化剤は、重合反応において触媒として作用し得、生じる重合体に組込まれ得る。 10

【0092】

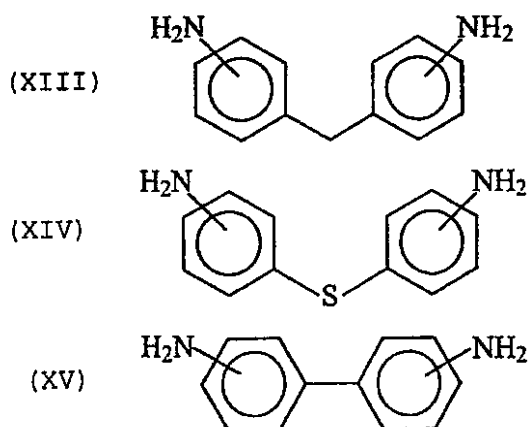
本アミン含有硬化剤の非限定的例としては、エチレンジアミンが挙げられ得る。適切なエチレンジアミンとしては、エチレンジアミン(EDA)、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレントリアミン(TETA)、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン(PEHA)、ピペラジン、モルホリン、置換モルホリン、ピペリジン、置換ピペリジン、ジエチレンジアミン(DEDA)および2-アミノ-1-エチルピペラジンが挙げられ得るが、これらに限定されない。別の非限定的実施形態において、本アミン含有硬化剤は、C₁~C₃ジアルキルトルエンジアミンの1つ以上の異性体(例えば、3,5-ジメチル-2,4-トルエンジアミン、3,5-ジメチル-2,6-トルエンジアミン、3,5-ジエチル-2,4-トルエンジアミン、3,5-ジエチル-2,6-トルエンジアミン、3,5-ジイソプロピル-2,4-トルエンジアミン、3,5-ジイソプロピル-2,6-トルエンジアミンであるがこれらに限定されない)およびこれらの混合物から選択され得る。別の非限定的実施形態において、本アミン含有硬化剤は、メチレンジアニリンまたはトリメチレングリオールジ(パラ-アミノベンゾエート)であり得る。 20

【0093】

本発明の別の非限定的実施形態において、本アミン含有硬化剤は、以下の一般構造(XII~XV):

【0094】

【化20】



のうちの1つを含み得る。

【0095】

さらに別の非限定的実施形態において、本アミン含有硬化剤は、一般式XVI~XXにより示され得る1つ以上のメチレンビスアニリン、一般式XXI~XXVにより示され得る1つ以上のアニリンスルフィド、および/または一般式XXVI~XXVIIにより示され得る1つ以上のビアニリンを含み得、これらの一般式は、以下:

【0096】

10

20

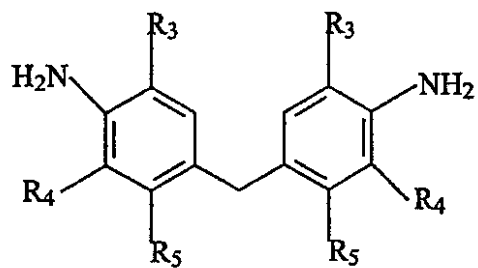
30

40

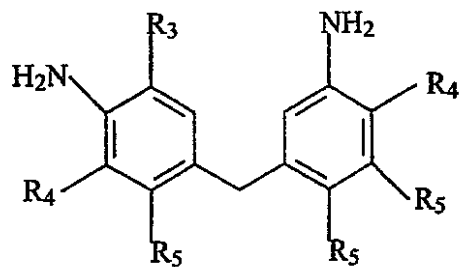
50

【化 2 1】

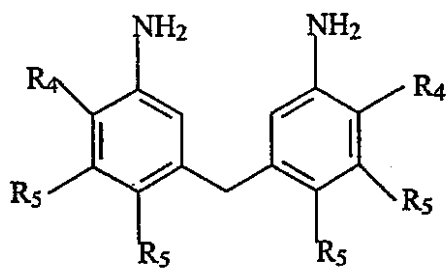
(XVI)



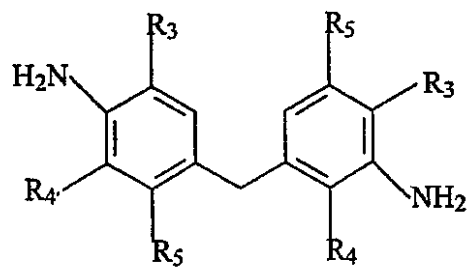
(XVII)



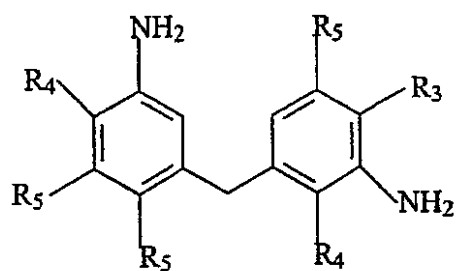
(XVIII)



(XIX)



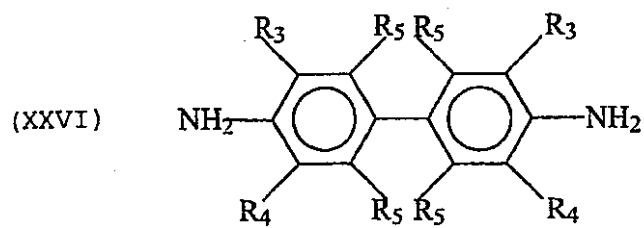
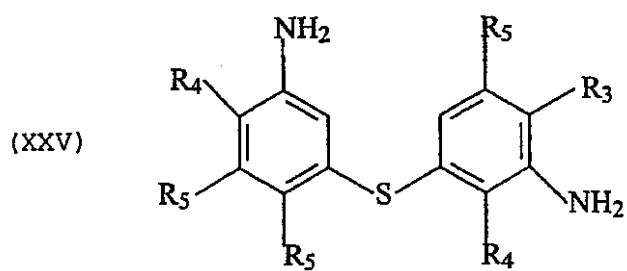
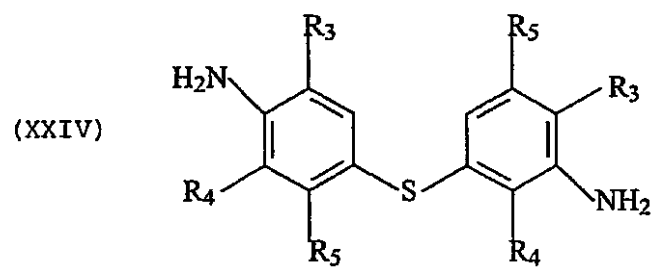
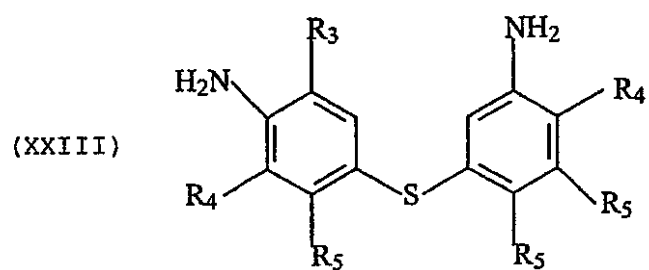
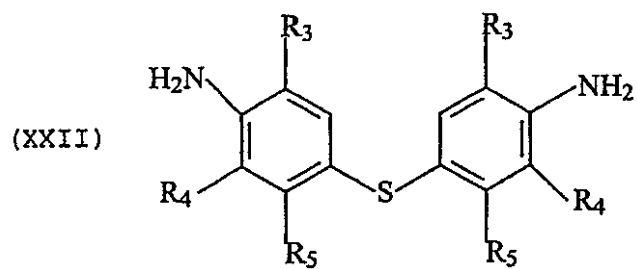
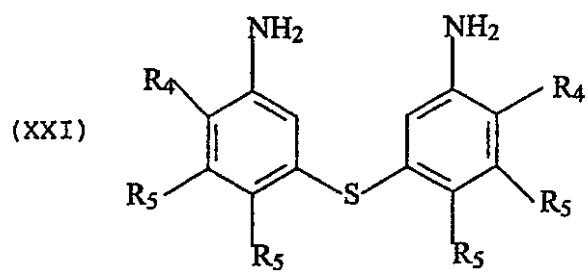
(XX)



10

20

30



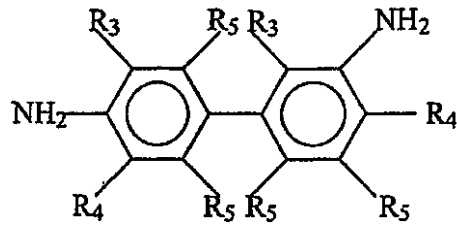
10

20

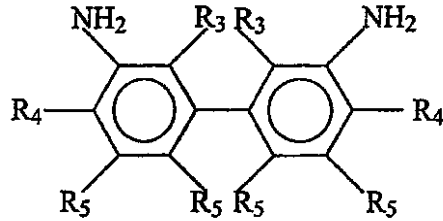
30

40

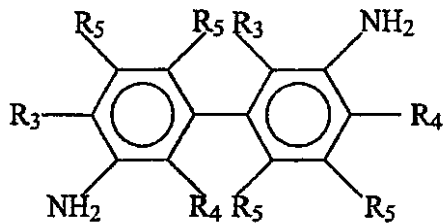
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)



であり、これらの式において、 R_3 および R_4 は、各々が、 $C_1 \sim C_3$ アルキルを独立して示し得、 R_5 は、水素およびハロゲン（例えば、塩素および臭素であるが、限定はされない）から選択され得る。一般式 XV により示され得るジアミンは、一般的には 4, 4'-メチレンビス（ジアルキルアニリン）として記載され得る。一般式 XV により示され得るジアミンの適切な非限定的例としては、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジメチルアニリン）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジエチルアニリン）、4, 4'-メチレンビス（2-エチル-6-メチルアニリン）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジイソプロピルアニリン）、4, 4'-メチレンビス（2-イソプロピル-6-メチルアニリン）および 4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジエチル-3-クロロアニリン）が挙げられるが、これらに限定されない。

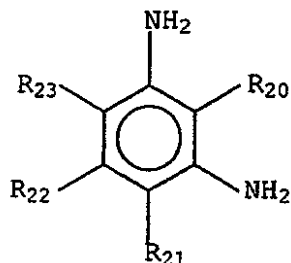
【0097】

さらなる非限定的実施形態において、本アミン含有硬化剤は、以下の一般構造（XXX）：

【0098】

【化22】

(XXX)



により示され得る材料を含み得、この式において、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、H、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 CH_3-S- およびハロゲン（例えば、塩素または臭素であるが、限定はされない）から独立して選択され得る。本発明の非限定的実施形態において、一般式 XXX により示され得るアミン含有硬化剤は、 R_{23} がメチルであり、 R_{20} および R_{21} が各々エチルであり、 R_{22} が水素である、ジエチルトルエンジアミン（DETEA）を含み得る。さらなる非限定的実施形態において、本アミン含有硬化剤は、4, 4'-メチレンジアニリンを含み得る。

【0099】

非限定的実施形態において、本発明のイオウ含有ポリウレアウレタンは、ポリチオール材料を含み得る。さらなる非限定的実施形態において、このポリチオール材料は、少なくとも2つのチオール基を有し得る。適切なポリチオール材料としては、上記の材料が挙げられるが、これらに限定されない。

【0100】

非限定的実施形態において、本イオウ含有ポリウレアウレタンは、真空下でプレポリマーを脱気し、そして本アミン含有硬化剤と必要に応じたポリチオールとを真空化で脱気することによって、重合され得る。その後、このアミン含有硬化剤とこの必要に応じてポリチオールとは、例えば、インペラーまたは押し出し成形機を使用して、プレポリマーと混合され得る。生じた反応混合物は、型に添加され得、その後、その型が加熱され得る。熱硬化サイクルは、例えば、反応物の反応性およびモル比ならびに何らかの触媒の存在に依存して変化し得る。非限定的実施形態において、熱硬化サイクルは、プレポリマー、硬化剤、および必要に応じたポリチオールの混合物を、室温から200℃まで0.5時間～72時間かけて加熱することを含み得る。

【0101】

適切なウレタン形成触媒が、本発明において使用され得、ポリウレタン形成材料の反応を増強し得る。適切なウレタン形成触媒は、NCOとOH含有材料との反応によるウレタン形成に特異的であり、かつアロホネートとイソシアネートの形成をもたらす副反応を加速する傾向をほとんど有さない、触媒であり得る。適切な触媒の非限定的例は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版、1992、第A21巻、pp. 673～674に記載されるような、ルイス塩基、ルイス酸、および挿入触媒の群から選択され得る。非限定的実施形態において、この触媒は、有機酸の第一スズ塩（例えば、第一スズオクトエート、ジブチルスズジラウリレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズメルカプチド、ジブチルスズジマレエート、ジメチルスズジアセテート、ジメチルスズジラウレート、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンであるが、これらに限定されない）またはその混合物であり得る。別の非限定的実施形態において、この触媒は、亜鉛オクトエート、ビスマス、または鉄(III)アセチルアセトネートであり得る。

【0102】

適切な触媒のさらなる非限定的例としては、三級アミン（例えば、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミンおよびN,N-ジメチルベンジルアミンであるが、これらに限定されない）が挙げられ得る。そのような適切な三級アミンは、米国特許第5,693,738号（その開示は、本明細書中に参考として援用される）、第10欄、第6行～38行に開示される。

【0103】

非限定的実施形態において、この触媒は、本アミン含有硬化剤中に組込まれ得る。触媒の量は、選択された特定の触媒に依存して広範に変化し得る。別の非限定的実施形態において、触媒の量は、反応混合物の全重量に基づいて、5重量%未満、または3重量%未満、または1重量%未満であり得る。例えば、ジブチルスズジラウリレートが、ポリウレタン形成材料の100部あたり0.0005部～0.02部の量で使用され得る。使用される触媒の量は、使用される硬化温度に依存し得る。

【0104】

本発明の非限定的実施形態において、触媒が使用され得る。適切な触媒の非限定的例としては、ホスフィン、三級アンモニウム塩および三級アミン（例えば、トリエチルアミン；トリイソプロピルアミンおよびN,N-ジメチルベンジルアミンであるが限定はされない）が挙げられ得る。適切な三級アミンのさらなる非限定的例は、米国特許第5,693,738号（その開示は、本明細書中に参考として援用される）、第10欄、第6行～38行に開示される。

【0105】

非限定的実施形態において、この触媒は、プレポリマーと混合する前に、本アミン含有

硬化剤中にか、または本アミン含有硬化剤およびポリチオール混合物中に、組込まれ得る。触媒の量は、選択された特定の触媒に依存して広範に変化し得る。別の非限定的実施形態において、反応混合物の全重量に基づいて、5重量%未満、または3重量%未満、または1重量%未満であり得る。

【0106】

別の非限定的実施形態において、本発明のイオウ含有ポリウレアウレタンは、モル当量比 $(-NH_2 + -NH- + OH + SH) : (NCO + NCS) =$ 少なくとも0.4 : 1または少なくとも0.8 : 1または1.0 : 1または2.0 : 1.0以下を有し得る。

【0107】

別の非限定的実施形態において、エピスルフィド含有材料は、エピスルフィド : $(NCO + -OH + SH)$ 比が少なくとも0.75 : 1または1 : 1または少なくとも1.3 : 1.0または4.0 : 1.0以下または6.0 : 1.0以下であり得る量で、存在し得る。

【0108】

非限定的実施形態において、本ポリウレアウレタンプレポリマーは、DEDTAと、一般式XXXI :

$(XXXI) \quad HO - [-(CH_2)_5 - C(O) - O -]_t - (CH_2)_5 - OH$
(この式において、tは、1~10の整数である)を有するポリ(カプロラクトン)ジオール、および4,4'-ジイソシアナトシクロヘキシルメタン、または一般式XXXIIのポリオールとの反応生成物であり得る。

【0109】

非限定的実施形態において、本ポリエーテル含有ポリオールは、エチレンオキシド-プロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシド-ブチレンオキシドのブロックを含む、ブロックポリマーを含み得る。非限定的実施形態において、本ポリエーテル含有ポリオールは、以下の化学式 :

$H - (O - CRR' - CRR' - Y_n)_a - (CRR' - CRR' - Y_n - O)_b - (CRR' - CRR' - Y_n - O)_c - H$

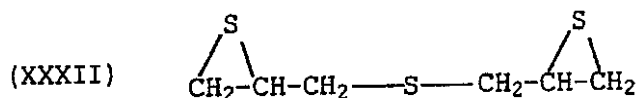
のブロックポリマーを含み得、この式において、Rは、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキルを示し得、Yは CH_2 を示し得、nは、0~6の整数であり得、a、bおよびcは、各々0~300の整数であり得、a、b、およびcは、このポリオールの重量平均分子量が32,000を超えないように選択される。

【0110】

この非限定的実施形態において、このポリウレアウレタンプレポリマーは、式XXXIII :

【0111】

【化23】



のエピスルフィド含有材料と反応され得る。

【0112】

別の非限定的実施形態において、種々の公知の添加物が、本発明のイオウ含有ポリウレアウレタン中に組込まれ得る。そのような添加物としては、光安定化剤、熱安定化剤、抗酸化剤、紫外光吸収剤、離型剤、静的 (static) 非光互変異性色素、顔料、および可塑化添加剤 (例えば、アルコキシ化フェノールベンゾエートおよびポリ(アルキレングリコール)ジベンゾエートであるが、これらに限定されない) が挙げられ得るが、これらに限定されない。黄色化防止添加剤の非限定的例としては、3-メチル-2-ブテノール、オルガノピロカルボネートおよびトリフェニルホスファイト (CAS登録番号101-02-0) が挙げられ得る。そのような添加剤は、その添加剤がプレポリマーの全重量

に基づいて10重量%未満、または5重量%未満、または3重量%未満を構成するような量で、存在し得る。別の非限定的実施形態において、上記の必要に応じた添加剤は、ポリシアネートと混合され得る。さらなる実施形態において、その必要に応じた添加剤は、元素含有材料と混合され得る。

【0113】

非限定的な実施形態において、本発明の得られた硫黄含有ポリウレアウレタンは、光学適用または眼科適用に適切なように、固体かつ本質的に透明であり得る。代替的な非限定的実施形態において、この硫黄含有ポリウレアウレタンは、少なくとも1.57、または少なくとも1.58、または少なくとも1.60、または少なくとも1.62の屈折率を有し得る。さらなる代替的な非限定的実施形態において、この硫黄含有ポリウレアウレタンは、少なくとも35、または少なくとも38、または少なくとも39、または少なくとも40、または少なくとも41のアップベ数を有し得る。

10

【0114】

本発明の硫黄含有ポリウレアウレタンは、重合体を調製するために使用される場合、良好な衝撃耐性／強度を有し得る。非限定的実施形態において、この衝撃強度は、衝撃エネルギー試験によって測定される場合に、少なくとも2.0ジュール、または少なくとも4.95ジュールであり得る。この衝撃エネルギー試験は、種々の漸増重量のボールを、50インチ（1.25メートル）の距離から、このシートの中央に落とすことによって、3mmの厚さを有する重合体の平らなシートを試験する工程からなる。このシートが破損した場合に、このシートが試験に失敗したと決定される。本明細書中で使用される場合、「破損」とはシートの完全な厚さから2つ以上の別々の小片へのクラッキング、または裸眼で見えるいずれかのシート材料の内部表面からの剥離をいう。

20

【0115】

さらに、本発明の硫黄含有ポリウレアウレタンは、低い密度を有し得る。非限定的な実施形態において、この密度は、 1.0 g/cm^3 より高く 1.25 g/cm^3 未満、または 1.0 g/cm^3 より高く 1.3 g/cm^3 未満であり得る。非限定的実施形態において、この密度は、Tech Pro, Incorporatedによって製造されたDensiT ECH機器を使用して測定される。さらなる非限定的な実施形態において、この密度は、ASTM D297に従って測定される。

【0116】

本発明の硫黄含有ポリウレアウレタンを使用して調製され得る固体物品としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない：光学レンズ（例えば、平面レンズおよび眼用レンズ）、日光レンズ（sun lense）、窓、自動車用透明体（例えば、フロントガラス、サイドライトおよびバックライト）ならびに航空機用透明体。

30

【0117】

フォトクロミック物品（例えば、レンズ）を調製するために使用される場合、この重合体は、マトリックスに組み込まれたフォトクロミック物質を活性化する電磁スペクトルの一部分（すなわち、有色形態または開形態のフォトクロミック物質を生成する紫外線（UV）光の波長）およびUV活性化形態（すなわち、開形態）におけるフォトクロミック物質の最大吸収波長を含む可視スペクトルの一部に対して透明であるべきである。本発明の重合体と共に利用され得るフォトクロミック物質は、フォトクロミック有機化合物または組み込まれ得る（例えば、このような重合体に溶解、分散または拡散され得る）このような化合物を含む物質である。

40

【0118】

本発明のフォトクロミック物品を形成するための使用を企図されたフォトクロミック有機物質の第1の群は、590ナノメートルより大きい可視範囲（例えば、590～700ナノメートル）内の活性化された最大吸収を有するものである。これらの材料は、適切な溶媒またはマトリックス中で紫外線光に曝露される場合、代表的に青色、青みがかった緑色または青みがかった紫色を呈する。本発明で有益なこのような物質の種類の例としては、スピロ（インドリン）ナフトオキサジンおよびスピロ（インドリン）ベンゾオキサジン

50

が挙げられるが、これらに限定されない。このようなフォトクロミック物質のこれらおよび他の種類は、公開された文献に記載される。例えば、米国特許 3, 562, 172 号；同第 3, 578, 602 号；同第 4, 215, 010 号；同第 4, 342, 668 号；同第 5, 405, 958 号；同第 4, 637, 698 号；同第 4, 931, 219 号；同第 4, 816, 584 号；同第 4, 880, 667 号；同第 4, 818, 096 号を参照のこと。

【0119】

本発明のフォトクロミック物品を形成するための使用を企図されたフォトクロミック有機物質の第 2 の群は、400 ナノメートルと 500 ナノメートル未満との間の可視範囲内の少なくとも 1 つの最大吸収および好ましくは 2 つの吸収最大を有するものである。これらの材料は、適切な溶媒またはマトリックス中で紫外線光に曝露される場合、代表的に黄橙色を呈する。このような化合物としては、特定のクロメン（すなわち、ベンゾピランおよびナフトピラン）が挙げられる。このようなクロメンの多くは、公開された文献中に記載されている（例えば、米国特許第 3, 567, 605 号；同第 4, 826, 977 号；同第 5, 066, 818 号；同第 4, 826, 977 号；同第 5, 066, 818 号；同第 5, 466, 398 号；同第 5, 384, 077 号；同第 5, 238, 931 号；同第 5, 274, 132 号）。

10

【0120】

本発明のフォトクロミック物品を形成するための使用を企図されたフォトクロミック有機物質の第 3 の群は、400 ナノメートルと 500 ナノメートルの間の可視範囲内の最大吸収および 500 ナノメートルと 700 ナノメートルの間の可視範囲内の別の最大吸収を有するものである。これらの材料は、適切な溶媒またはマトリックス中で紫外線光に曝露される場合、代表的に黄色／茶色から紫色／灰色の範囲の色を呈する。これらの物質の例としては、ピラン環および置換されたかまたは置換されていない複素環式環（例えば、ベンゾピランのベンゼン部分に縮合したベンゾチエノ環またはベンゾフラノ環）の 2 位に置換基を有する特定のベンゾピラン化合物が挙げられる。このような材料は、米国特許第 5, 429, 774 号の目的である。

20

【0121】

企図された他のフォトクロミック物質としては、フォトクロミック有機金属ジチゾネート（すなわち、（アリアルアゾ）ーチオホルミックアリアルヒドラジデート、例えば、米国特許第 3, 361, 706 号に記載されている水銀ジチゾネート）が挙げられる。フルギドおよびフルギミド（例えば、米国特許第 4, 931, 220 号の第 20 欄、第 5 行から第 21 欄、第 38 行に記載されている、3-フリルフルギドおよび 3-チエニルフルギドならびに 3-フリルフルギミドおよび 3-チエニルフルギミド）。

30

【0122】

前述の特許に記載されるそのようなフォトクロミック物質に関する開示は、その全体が本明細書中に参考として援用される。本発明のフォトクロミック物品は、所望のフォトクロミック物質またはフォトクロミック物質の混合物を含み得る。フォトクロミック物質の混合物は、特定の活性化された色（例えば、灰色または茶色の中間の色）を獲得するために使用され得る。

40

【0123】

本明細書中に記載されるフォトクロミック物質の各々は、化合物の混合物が適用されるかまたはそれらが組み込まれる重合体が、所望の結果として生じる色（例えば、実質的に中間の色（例えば、露光されていない太陽光で活性化された場合の灰色または茶色の薄暗い色（すなわち、活性化されたフォトクロミック物質の色を与える可能性のある中間の色））を呈するような量および割合（混合物が使用される場合）で使用され得る。前述した使用されるフォトクロミック物質の相対量は、変化し、そしてそのような化合物の活性化された種の色および最終的な所望の色の相対的な強度に一部依存する。

【0124】

本明細書中に記載される、フォトクロミック化合物またはフォトクロミック物質は、当

50

該分野で記載されている種々の方法によって、重合体に適用され得るか、または組み込まれ得る。このような方法は、以下の工程を包含する：物質を、重合体中に溶解または分散させる工程（例えば、フォトクロミック物質の高温溶液中への重合体の液浸によるか、または熱転写による、重合体中へのフォトクロミック物質の吸収）；重合体の隣接する層の間の分離層として（例えば、ポリマーフィルムの一部として）フォトクロミック物質を提供する工程；および、重合体の表面に置かれるコーティングとしてか、またはコーティングの部分としてフォトクロミック物質を適用する工程。用語「吸収（*im b i b i t i o n*）」または「吸収する（*im b i b e*）」は、重合体へのフォトクロミック物質単独の浸透、多孔性ポリマーへのフォトクロミック物質の溶媒補助移動吸収、気相移動、および他のこのような移動機構を意味し、そして含むことが意図される。吸収方法の1つの例は、以下の工程を包含する：フォトクロミック物質で、フォトクロミック物品をコーティングする工程；フォトクロミック物品の表面を加熱する工程；およびフォトクロミック物品の表面から残留コーティングを除去する工程。

10

20

30

40

50

【0125】

重合体に適用されるかまたは組み込まれるものと同じものを含む、フォトクロミック物質または組成物の量は、重要ではないが、但し、その十分な量を使用して、裸眼で認識可能な、活性化に対するフォトクロミック効果を生じる。一般に、このような量は、フォトクロミック量として記載され得る。使用される特定の量は、しばしば、照射に対して所望される色の強度、およびフォトクロミック物質を組み込むかまたは適用するのに使用される方法に依存する。代表的には、より多くのフォトクロミック物質が適用されるかまたは組み込まれると、より色強度が強くなる。一般に、フォトクロミック光学重合体に組み込まれるかまたは適用される、総フォトクロミック物質の量は、フォトクロミック物質が組み込まれるか、または適用される表面の、 1 cm^2 あたり $0.15 \sim 0.35\text{ mg}$ の範囲であり得る。

【0126】

フォトクロミック物質が、組成物の重合（例えば、注型硬化）より前に、多成分有機組成物に添加され得ることもまた、企図される。しかし、これがなされると、フォトクロミック物質が、例えば、存在し得るインヒビターおよび／またはイソシアネート、イソチオシアネートならびに第1および第2の成分のアミン基との、潜在的に有害な相互作用に耐性であることが、好ましい。これらの有害な相互作用は、例えば、それらを開放形態または閉鎖形態のいずれかで捕捉することによって、フォトクロミック物質の失活を生じ得る。フォトクロミック物質はまた、フォトクロミック色素および金属酸化物にカプセル化された有機フォトクロミック物質を含み得、この後者は、米国特許第4,166,043号および同第4,367,170号に記載される。米国特許第4,931,220号に記載されるように、有機重合体のマトリックス中に十分にカプセル化された有機フォトクロミック物質はまた、硬化前に、本発明の多成分組成物中に組み込まれ得る。フォトクロミック物質が、硬化前に、本発明の多成分有機組成物に添加される場合、これらは、第1成分と第2成分と一緒に混合する前に、第2成分に代表的に組み込まれる。

【実施例】

【0127】

（実施例1—反応性ポリシアネートプレポリマー1（RP1）の調製）

パドルブレード型スターラー、温度計、ガス入口およびさらなる漏斗を備えた反応容器中に、Bayer Corporationから入手したDesmodur W 11721g（89.30当量のNCO）、400MWのポリカプロラクトンジオール（Solvayから入手したCAPA 2047A）5000g（24.82当量のOH）、750MWのポリカプロラクトンジオール（Solvayから入手したCAPA 2077A）1195g（3.22当量のOH）、およびAldrichから入手したトリメチロールプロパン（TMP）217.4g（4.78当量のOH）を充填した。Desmodur Wを、Bayer Corporationから入手した。これは、20%のトランス、トランス異性体ならびに80%のシス、シス異性体およびシス、トランス異性体を含

む、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)を示す。リアクタの内容物を、150rpmの速度で攪拌し、そしてリアクタの内容物を120℃の温度まで加熱する際に窒素ブランケットを適用し、この時点で、この反応混合物は、発熱し始めた。熱を除き、そして温度は、140℃のピークまで30分間上昇させ、次いで冷却し始めた。温度が120℃に達した時点でリアクタに熱を適用し、そしてその温度で4時間維持した。この反応混合物をサンプリングし、そして実施形態において以下に記載される方法に従って、%NCOについて分析した。分析結果は、約13.1%の遊離NCO基を示した。リアクタの内容物を注ぎ出す前に、45.3gのIrganox 1010(Ciba Specialty Chemicalsから入手した)(熱安定剤)および362.7gのCyacorb 5411(Cytetekから入手した)(UV安定剤)を、プレポリマーへと混合した。

10

【0128】

このプレポリマーのNCO濃度を、ASTM-D-2572-91に従う以下の滴定手順を使用して決定した。この滴定法は、成分Aの2gサンプルを三角フラスコに添加する工程からなった。このサンプルを、窒素でパージして、次いで、数個のガラスビーズ(5mm)を添加した。この混合物に、20mLの(トルエン中の)1Nジブチルアミンを、ピペットを用いて添加した。この混合物を、攪拌して、そして、キャップをした。次いで、このフラスコを、熱源に置いて、このフラスコを、僅かに還流するまで加熱し、この温度で15分間維持して、次いで、室温まで冷却した。一片のテフロン(登録商標)(Teflon)を、そのストッパーとジョイントとの間におき、加熱する間の圧力上昇を防いだ。この温度周期の間に、この内容物を、完全な溶液および反応を目的として頻繁に攪拌した。ブランク値を、Titrino 751ダイナミック自動滴定装置を使用して、1Nの塩酸(HCl)での、20mLのピペットで取った1Nジブチルアミン(DBA)+50mLのメタノールの直接滴定によって、取得および決定した。一旦、HClの規定度およびDBAブランクについての平均値を計算して、この値を、自動滴定装置にプログラムした。このサンプルを冷却した後に、この内容物を、約50~60mLのメタノールを含むビーカーに移した。磁気攪拌バーを加えて、このサンプルを、プログラムしたTitrino 751自動滴定装置を使用して、1NのHClで滴定した。このNCO%およびIEW(等重量イソシアネート)を、以下の式に従って自動計算した：

20

$$NCO\% = (\text{ブランク [mL]} - \text{サンプル [mL]}) (\text{HClの規定度}) (4.2018) / \text{サンプル重量 [g]}$$

30

$$IEW = (\text{サンプル重量 [g]}) 1000 / (\text{ブランク [mL]} - \text{サンプル [mL]}) (\text{HClの規定度})$$

「HClの規定度」の値は、以下のように決定した。予め秤量したビーカーに、0.4gのNaCO₂の一次標準物質を添加して、そして、その重量を記録した。これに、50mLの脱イオン水を添加し、そして、このNa₂CO₃を、磁気により攪拌して溶解した。複合pH電極(combination pH electrode)(すなわち、Metrohm複合ガラス電極No. 6.0222.100)を備え付けた自動滴定装置(すなわち、50mLビュレットを使用するMetrohm GPD Titrino 751動的滴定装置)を、1NのHClと上記の一次標準物質とを滴定するために使用し、そして、その体積を記録した。この手順を、総計3回の滴定の間にさらに2回繰り返し、そして、その平均値を以下の式に従って規定度として使用した。

40

$$HCl\text{の規定度} = \text{標準重量 [g]} / (HCl [mL]) (0.053)。$$

【0129】

(実施例2)

(反応性ポリシアネートプレポリマー2(RP2)の調製)

窒素ブランケットを含む反応容器において、450gの400MWポリカプロラクトン、109gの750MWポリカプロラクトン、114.4gのトリメチルプロパン、3000gのPluronic L62D、および2698gのDesmodur Wを、室温で一緒にして混合し、NCO/OHの当量比2.86を得た。Desmodur Wを

50

、Bayer Corporationから入手して、そして、それは、20%の（トランス，トランス）異性体、および、（シス，シス）異性体と（シス，トランス）異性体とで80%を含む4，4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）を表す。Pluronic L62Dは、ポリエチレンオキシドポリプロピレンオキシドブロックポリエステルジオールであり、これを、BASFから取得した。この反応混合物を、温度65℃まで加熱して、この時点で、30ppmのAldrich製のジブチルスズジラウレート触媒を添加して、熱源（heat）を取り除いた。この得られた発熱は、この混合物の温度を112℃まで上昇させた。次いで、この反応物は、約100℃の温度まで冷却し、そして、131gのUVアブソーバーCyasorb 5411（American Cyanamid/Cytotec製）および32.66gのIrganox 1010（Ciba Geigy製）を、0.98gの1重量%Exalite Blue 78-13（Exciton製）とともに添加した。この混合物を、100℃にてさらに2時間攪拌し、次いで、室温まで冷却した。上述の手順（実施例1を参照）を使用して、この決定したプレポリマーのイソシアネート（NCO）濃度は、8.7%であった。

【0130】

（実施例3）

（反応性ポリシアネートプレポリマー3（RP3）の調製）

窒素ブランケットを含む反応容器において、450gの400MWポリカプロラクトン、109gの750MWポリカプロラクトン、114.4gのトリメチロールプロパン、3000gのPluronic L62D、および3500gのDesmodur Wを、室温で一緒にして混合し、NCO/OHの当量比3.50を得た。Desmodur Wを、Bayer Corporationから入手して、そして、それは、20%の（トランス，トランス）異性体、および、（シス，シス）異性体と（シス，トランス）異性体とで80%を含む4，4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）を表す。Pluronic L62Dは、ポリエチレンオキシドポリプロピレンオキシドブロックポリエーテルジオールであり、これを、BASFから取得した。この反応混合物を、温度65℃まで加熱して、この時点で、30ppmのAldrich製のジブチルスズジラウレート触媒を添加して、熱（heat）を取り除いた。この得られた発熱は、この混合物の温度を112℃まで上昇させた。次いで、この反応物を、約100℃の温度まで冷却し、そして、131gのUVアブソーバーCyasorb 5411（American Cyanamid/Cytotec製）および32.66gのIrganox 1010（Ciba Geigy製）を、0.98gの1重量%Exalite Blue 78-13（Exciton製）とともに添加した。この混合物を、100℃にてさらに2時間攪拌し、次いで、室温まで冷却した。上述の手順（実施例1を参照）を使用して、この決定したプレポリマーのイソシアネート（NCO）濃度は、10.8%であった。

【0131】

（実施例4）

（反応性ポリシアネートプレポリマー4（RP4）の調製）

窒素ブランケットを含む反応容器において、508gの400MWポリカプロラクトン、114.4gのトリメチルプロパン、3000gのPluronic L62D、および4140gのDesmodur Wを、室温で一緒にして混合し、NCO/OHの当量比にして4.10を得た。Desmodur Wを、Bayer Corporationから入手して、そして、それは、20%の（トランス，トランス）異性体、そして、（シス，シス）異性体と（シス，トランス）異性体とで80%を含む4，4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）を表す。Pluronic L62Dは、ポリエチレンオキシドポリプロピレンオキシドブロックポリエステルジオールであり、BASFから取得される。この反応混合物を、温度65℃まで加熱して、この温度で、30ppmのAldrich製のジブチルスズジラウレート触媒を添加して、熱を取り除いた。この得られた発熱は、この混合物の温度を112℃まで上昇させた。次いで、この反応物は、約100℃の温度まで冷却し、そして、150gのUVアブソーバーCyasorb 54

11 (American Cyanamid/Cyttec製) および 37.5 g の Irganox 1010 (Ciba Geigy製) を、1.13 g の 1 重量% Exalite Blue 78-13 (Exciton製) を添加した。この混合物を、100℃にてさらに 2 時間攪拌し、次いで、室温まで冷却した。上述の手順 (実施例 1 を参照) を使用して、この決定したプレポリマーのイソシアネート (NCO) 濃度は、12.2%であった。

【0132】

(実施例 5)

30.0 g の RP1 および 10.0 g のビス-エピチオプロピルスルフィド (式 XXXI) を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌して混合した。4.00 g の PTMA、2.67 g の DETDA および 5.94 g の MDA を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。次いで、両方の混合物を、減圧下で 50℃にて脱気した。次いで、これらを、この温度で混合して、1~2 分間に亘って穏やかに攪拌することによって一様にした。得られた透明の混合物を、2 枚の平坦なガラス型 (mold) の間で直ちに荷電した。この型を、130℃で 5 時間に亘って加熱し、表 1 に与えられる、屈折率 (電子線)、アッペ数、密度、衝撃エネルギーを有する透明なプラスチックシートを作製した。

【0133】

(実施例 6)

24.0 g の RP1 および 20.0 g のビス-エピチオプロピルスルフィド (式 XXXI) を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。2.00 g の DMDS、2.14 g の DETDA および 4.75 g の MDA および 0.12 g Irganox 1010 (Ciba Specialty Chemicals製) を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。次いで、両方の混合物を、減圧下で 50℃にて脱気した。次いで、これらを、この温度で混合して、1~2 分間に亘って穏やかに攪拌することによって一様にした。得られた透明の混合物を、2 枚の平坦なガラス型 (mold) の間で直ちに荷電した。この型を、130℃で 5 時間に亘って加熱し、表 1 に与えられる、屈折率 (電子線)、アッペ数、密度、衝撃エネルギーを有する透明なプラスチックシートを作製した。

(実施例 7)

30.0 g の RP1 および 20.0 g のビス-エピチオプロピルスルフィド (式 XXXI) を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌して混合した。2.40 g の PTMA、5.34 g の DETDA および 3.96 g の MDA を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。次いで、両方の混合物を、減圧下で 50℃にて脱気した。次いで、これらを、この温度で混合して、1~2 分間に亘って穏やかに攪拌することによって一様にした。得られた透明の混合物を、2 枚の平坦なガラス型 (mold) の間で直ちに荷電した。この型を、130℃で 5 時間に亘って加熱し、表 1 に与えられる、屈折率 (電子線)、アッペ数、密度、衝撃エネルギーを有する透明なプラスチックシートを作製した。

【0134】

(実施例 8)

24.0 g の RP1 および 20.0 g のビス-エピチオプロピルスルフィド (式 XXXI) を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌して混合した。2.85 g の DETDA および 3.96 g の MDA を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。次いで、両方の混合物を、減圧下で 50℃にて脱気した。次いで、これらを、この温度で混合して、1~2 分間に亘って穏やかに攪拌することによって一様にした。得られた透明の混合物を、2 枚の平坦なガラス型 (mold) の間で直ちに荷電した。この型を、130℃で 5 時間に亘って加熱し、表 1 に与えられる、屈折率 (電子線)、アッペ数、密度、衝撃エネルギーを有する透明なプラスチックシートを作製した。

【0135】

10

20

30

40

50

(実施例 9)

30.0 g の RP 3 および 25.0 g のビス-エピチオプロピルスルフィド (式 XXXI) を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。3.75 g の DMDS、2.45 g の DETDA および 4.66 g の MDA を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。次いで、両方の混合物を、減圧下で 50℃にて脱気した。次いで、これらを、この温度で混合して、1～2 分間に亘って穏やかに攪拌することによって一様にした。得られた透明の混合物を、2 枚の平坦なガラス型 (mold) の間で直ちに荷電した。この型を、130℃で 5 時間に亘って加熱し、表 1 に与えられる、屈折率 (電子線)、アッペ数、密度、衝撃エネルギーを有する透明なプラスチックシートを作製した。

10

(実施例 10)

30.0 g の RP 4 および 25.0 g のビス-エピチオプロピルスルフィド (式 XXXI) を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。3.75 g の DMDS、2.71 g の DETDA および 5.17 g の MDA を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。次いで、両方の混合物を、減圧下で 50℃にて脱気した。次いで、これらを、この温度で混合して、1～2 分間に亘って穏やかに攪拌することによって一様にした。得られた透明の混合物を、2 枚の平坦なガラス型 (mold) の間で直ちに荷電した。この型を、130℃で 5 時間に亘って加熱し、表 1 に与えられる、屈折率 (電子線)、アッペ数、密度、衝撃エネルギーを有する透明なプラスチックシートを作製した。

20

(実施例 11)

30.0 g の RP 2 および 21.4.0 g のビス-エピチオプロピルスルフィド (式 XXXI) を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。3.21 g の DMDS、1.92 g の DETDA および 3.67 g の MDA を、一様な混合物が取得されるまで、50℃で攪拌することによって混合した。次いで、両方の混合物を、減圧下で 50℃にて脱気した。次いで、これらを、この温度で混合して、1～2 分間に亘って穏やかに攪拌することによって一様にした。得られた透明の混合物を、2 枚の平坦なガラス型 (mold) の間で直ちに荷電した。この型を、130℃で 5 時間に亘って加熱し、表 1 に与えられる、屈折率 (電子線)、アッペ数、密度、衝撃エネルギーを有する透明なプラスチックシートを作製した。

30

【0136】

【表 1】

表 1

実験番号	屈折率 (電子線)	アッペ数	密度 (g/cm ³)	衝撃エネルギー (J)
5	1.58	38	1.195	3.99
6	1.61	36	1.231	2.13
7	1.59	38	1.217	2.47
8	1.60	37	1.222	2.77
9	1.60	38	1.227	>4.95
10	1.59	37	1.211	3.56
11	1.59	38	1.218	>4.95

40

本発明は、非限定的な実施形態を参照して記載される。明らかな改変および変更が、詳細な説明を読みそして理解することにより、他のものに対しても生じ得る。本発明は、添付の特許請求の範囲またはその等価物の範囲の内にある限り、そのような改変および変更の全てを含むとして解釈されることが企図される。

【手続補正書】

【提出日】平成16年5月17日(2004.5.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄含有ポリウレアウレタンであって、少なくとも部分的に硬化された場合に、少なくとも1.57の屈折率、少なくとも35のアップベ数および 1.3 g/cm^3 未満の密度を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項2】

少なくとも2ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項1に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項3】

請求項1に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、以下の(a)～(c)の反応生成物：

(a) ポリウレアウレタンプレポリマーであって、該ポリウレアウレタンプレポリマーは、ポリシアネートおよび少なくとも1種の水素含有物質を含有し、該水素含有物質は、OH含有物質、SH含有物質およびそれらの混合物から選択される、ポリウレアウレタンプレポリマー；

(b) 少なくとも1種のエピスルフィド含有物質；ならびに、

(c) アミン含有硬化剤、

を含有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項4】

前記ポリシアネートは、ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートおよびそれらの混合物から選択される、請求項3に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項5】

請求項4に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項6】

請求項5に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリシアネートは、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、それらの環式二量体および環式三量体、ならびにそれらの混合物から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項7】

前記ポリシアネートは、シクロヘキシルメタンおよびその異性体混合物から選択される、請求項5に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン物質。

【請求項8】

請求項5に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリシアネートは、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)のトランス、トランス異性体から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項9】

請求項5に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリシアネートが、3-イソシアナト-メチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル-イソシアネート；メタ-テトラメチルキシレンジイソシアネート(1,3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)-ベンゼン)およびこれらの混合物から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項10】

請求項3に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、ポリオール、ポリチオール、ならびにヒドロキシル官能基およびチオール官能基の両方を有する物

質から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびそれらの混合物から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 1 2】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、200～32,000 の重量平均分子量を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、約 2,000～15,000 の重量平均分子重量を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 1 4】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記プレポリマーは、2.0～4.5 未満の NCO/OH 当量比を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 1 5】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記水素含有物質は、ポリエーテルポリオール由来のブロック部分を含む、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリエーテルポリオールは、以下の式：



を含み、ここで R は、水素、または C₁～C₆ アルキルを表し得；Y は、CH₂ を表し得；n は、0～6 の整数であり得；a、b、および c は各々、0～300 の整数であり得、ここで、a、b および c は、該ポリオールの重量平均分子量が 32,000 を超えないように選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

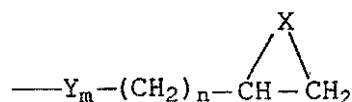
【請求項 1 7】

請求項 1 0 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリチオールは、脂肪族ポリチオール、脂環式ポリチオール、芳香族ポリチオール、重合体ポリチオール、エーテル結合を含むポリチオール、スルフィド結合を含むポリチオール、ポリスルフィド結合を含むポリチオールから選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 1 8】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記エピスルフィド含有物質のうちの少なくとも 1 つは、以下の部分：

【化 1】

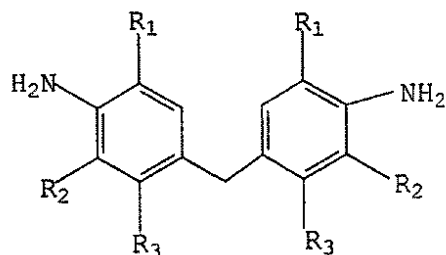


を含む、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 1 9】

請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記アミン含有硬化剤は、以下の化学式：

【化 2】



を有する物質およびその混合物から選択され、ここで、 R_1 および R_2 は、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、およびイソプロピル基から選択され、そして R_3 は、水素および塩素から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 20】

前記アミン含有硬化剤は、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)である、請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 21】

前記アミン含有硬化剤は、2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン；2, 6-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエンおよびそれらの混合物から選択される、請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 22】

前記アミン含有硬化剤は、 $1.0 \text{ NCO} / 0.60 \text{ NH}_2 \sim 1.0 \text{ NCO} / 1.20 \text{ NH}_2$ の NCO / NH_2 当量比を有する、請求項 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 23】

前記アッペ数は、少なくとも 39 である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 24】

前記屈折率は、少なくとも 1.60 である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 25】

前記密度は、 $1.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 26】

硫黄含有ポリウレアウレタンを調製するための方法であって、該方法は、以下の (a) ~ (c) 工程：

(a) ポリシアネートおよび少なくとも 1 種の水素含有物質を含むポリウレアウレタンプレポリマーを反応させる工程であって、該水素含有物質は、ポリオール、ポリチオール、ならびにヒドロキシル官能基およびチオール官能基の両方を有する物質から選択される、工程；

(b) 該プレポリマーを、少なくとも 1 種のエピスルフィド含有物質と反応させる工程；ならびに、

(c) 工程 (b) からの混合物をアミン含有硬化剤と反応させる工程、を包含し、ここで、少なくとも部分的に硬化された場合、少なくとも 1.57 の屈折率、少なくとも 35 のアッペ数および $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度を有する、方法。

【請求項 27】

少なくとも 2 ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記ポリシアネートは、ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートおよびそれらの混合物から選択される、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

前記ポリシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される、請求項 28 に記載の 方法。

【請求項 30】

前記ポリシアネートは、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、それらの環式二量体および環式三量体、ならびにそれらの混合物から選択される、請求項 29 に記載の 方法。

【請求項 31】

前記ポリイソシアネートは、シクロヘキシルメタンおよびその異性体混合物から選択される、請求項 29 に記載の 方法。

【請求項 32】

前記ポリイソシアネートは、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)のトランス、トランス異性体から選択される、請求項 29 に記載の 方法。

【請求項 33】

前記ポリイソシアネートは、3-イソシアナト-メチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル-イソシアネート；メタ-тетラメチルキシレンジイソシアネート(1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-ベンゼン)およびそれらの混合物から選択される、請求項 29 に記載の 方法。

【請求項 34】

前記水素含有物質は、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびそれらの混合物から選択される、請求項 26 に記載の 方法。

【請求項 35】

前記水素含有物質は、200～32, 000 の重量平均分子量を有する、請求項 26 に記載の 方法。

【請求項 36】

前記水素含有物質は、約 2, 000～15, 000 の重量平均分子重量を有する、請求項 35 に記載の 方法。

【請求項 37】

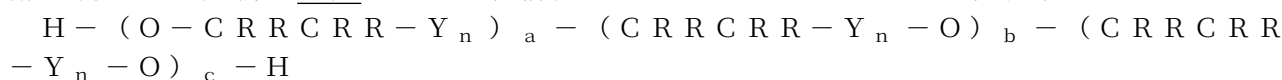
前記プレポリマーは、2.0～4.5 未満の NCO/OH 当量比を有する、請求項 26 に記載の 方法。

【請求項 38】

前記水素含有物質は、ポリエーテルポリオール由来のブロック部分を含む、請求項 26 に記載の 方法。

【請求項 39】

請求項 38 に記載の 方法であって、前記ポリエーテルポリオールは、以下の式：



を含み、ここで R は、水素、または C₁～C₆ アルキルを表し得；Y は、CH₂ で表され得；n は、0～6 の整数であり得；a、b、および c は各々、0～300 の整数であり得、ここで、a、b および c は、該ポリオールの重量平均分子量が 32, 000 を超えないように選択される、方法。

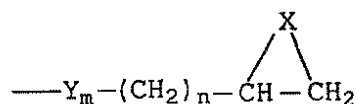
【請求項 40】

前記ポリチオールは、脂肪族ポリチオール、脂環式ポリチオール、芳香族ポリチオール、重合体ポリチオール、エーテル結合を含むポリチオール、スルフィド結合を含むポリチオール、ポリスルフィド結合を含むポリチオールから選択される、請求項 26 に記載の 方法。

【請求項 41】

前記エピスルフィド含有物質のうちの少なくとも 1 つは、以下の部分：

【化 3】

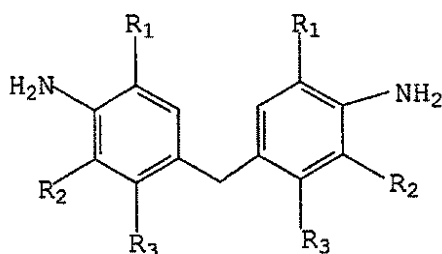


を含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 42】

請求項 26 に記載の方法であって、前記アミン含有硬化剤は、以下の化学式：

【化 4】



を有する物質およびその混合物から選択され、ここで、 R_1 および R_2 は、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、およびイソプロピル基から選択され、そして R_3 は、水素および塩素から選択される、方法。

【請求項 43】

前記アミン含有硬化剤は、4,4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)である、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 44】

前記アミン含有硬化剤は、2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエン；2,6-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエンおよびそれらの混合物から選択される、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 45】

前記アミン含有硬化剤は、 $1.0 \text{ NCO} / 0.60 \text{ NH}_2 \sim 1.0 \text{ NCO} / 1.20 \text{ NH}_2$ の NCO / NH_2 当量比を有する、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 46】

前記アッペ数は、少なくとも 39 である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 47】

前記屈折率は、少なくとも 1.60 である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 48】

前記密度は、 $1.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満である、請求項 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 49】

硫黄含有ポリウレアウレタンを含む光学物品であって、該ポリウレアウレタンは、少なくとも部分的に硬化された場合に、少なくとも 1.57 の屈折率、少なくとも 35 のアッペ数および $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度を有する、光学物品。

【請求項 50】

少なくとも 2 ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項 49 に記載の光学物品。

【請求項 51】

硫黄含有ポリウレアウレタンを含むフォトクロミック物品であって、該ポリウレアウレタンは、少なくとも部分的に硬化された場合に、少なくとも 1.57 の屈折率、少なくとも 35 のアッペ数および $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満の密度を有する、フォトクロミック物品。

【請求項 52】

少なくとも 2 ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項 5 1 に記載のフォトクロミック物品。

【請求項 5 3】

硫黄含有ポリウレアウレタンであって、以下の (a) ～ (c) の反応生成物：

(a) ポリウレアウレタンプレポリマーであって、該ポリウレアウレタンプレポリマーは、ポリシアネートおよび少なくとも 1 種の水素含有物質を含有し、該水素含有物質は、ポリオール、ポリチオール、ならびにヒドロキシル官能基およびチオール官能基の両方を有する物質から選択される、ポリウレアウレタンプレポリマー；

(b) 少なくとも 1 種のエピスルフィド含有物質；ならびに、

(c) アミン含有硬化剤

を含み、ここで、少なくとも部分的に硬化された場合に、少なくとも 1.57 の屈折率、少なくとも 35 のアッペ数および 1.3 g/cm^3 未満の密度を有する、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 5 4】

少なくとも 2 ジュールの衝突強度をさらに含む、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 5 5】

前記ポリシアネートは、ポリイソシアネート、ポリイソチオシアネートおよびそれらの混合物から選択される、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 5 6】

前記ポリシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される、請求項 5 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 5 7】

前記ポリシアネートは、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、それらの環式二量体および環式三量体、ならびにそれらの混合物から選択される、請求項 5 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 5 8】

前記ポリシアネートは、シクロヘキシルメタンおよびその異性体混合物から選択される、請求項 5 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン物質。

【請求項 5 9】

前記ポリシアネートは、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)のトランス、トランス異性体から選択される、請求項 5 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 6 0】

前記ポリシアネートは、3-イソシアネート-メチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル-イソシアネート；メタ-тетрамチルキシレンジイソシアネート(1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)-ベンゼン)およびそれらの混合物から選択される、請求項 5 5 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 6 1】

前記水素含有物質は、ポリオール、ポリチオール、ならびにヒドロキシル官能基およびチオール官能基の両方を有する物質から選択される、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 6 2】

前記水素含有物質は、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびそれらの混合物から選択される、請求項 6 1 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 6 3】

前記水素含有物質は、200～32,000 の重量平均分子量を有する、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 64】

前記水素含有物質は、約 2,000～15,000 の重量平均分子量を有する、請求項 63 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 65】

前記プレポリマーは、2.0～4.5 未満の NCO/OH 当量比を有する、請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 66】

前記水素含有物質は、ポリエーテルポリオール由来のブロック部分を含む、請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 67】

請求項 66 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記ポリエーテルポリオールは、以下の式：



を含み、ここで R は、水素、または C₁～C₆ アルキルを表し得；Y は、CH₂ を表し得；n は、0～6 の整数であり得；a、b、および c は各々、0～300 の整数であり得、ここで、a、b および c は、該ポリオールの重量平均分子量が 32,000 を超えないように選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

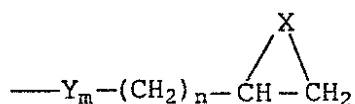
【請求項 68】

前記ポリチオールは、脂肪族ポリチオール、脂環式ポリチオール、芳香族ポリチオール、重合体ポリチオール、エーテル結合を含むポリチオール、スルフィド結合を含むポリチオール、ポリスルフィド結合を含むポリチオールから選択される、請求項 61 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 69】

前記エピスルフィド含有物質のうちの少なくとも 1 つは、以下の部分：

【化 5】

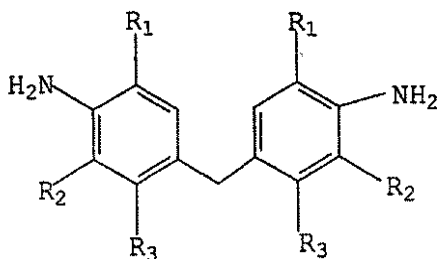


を含む、請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 70】

請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタンであって、前記アミン含有硬化剤は、以下の化学式：

【化 6】



を有する物質およびその混合物から選択され、ここで、R₁ および R₂ は、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、およびイソプロピル基から選択され、そして R₃ は、水素および塩素から選択される、硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 71】

前記アミン含有硬化剤は、4,4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)である、請求項 53 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 7 2】

前記アミン含有硬化剤は、2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン；2, 6-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエンおよびそれらの混合物から選択される、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 7 3】

前記アミン含有硬化剤は、 $1.0 \text{ NCO} / 0.60 \text{ NH}_2 \sim 1.0 \text{ NCO} / 1.20 \text{ NH}_2$ の NCO / NH_2 当量比を有する、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 7 4】

前記アッベ数は、少なくとも 39 である、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 7 5】

前記屈折率は、少なくとも 1.60 である、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【請求項 7 6】

前記密度は、 $1.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満である、請求項 5 3 に記載の硫黄含有ポリウレアウレタン。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 02/36470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/38 G02B1/04

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)

IPC 7 C08G G02B

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

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

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 936 233 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL) 18 August 1999 (1999-08-18) page 2, line 55 -page 5, line 10 page 10, line 53 -page 11, line 10 page 11, line 40 - line 45; claims 1-5; table 1 ---	1,2
X	EP 1 099 721 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL) 16 May 2001 (2001-05-16) page 2, line 50 -page 11, line 24; claims 1-8; table 1 ---	1,2
X	EP 1 134 242 A (HOYA) 19 September 2001 (2001-09-19) page 2, line 33 -page 4, line 46; claims 1-8; table 1 ---	1,2

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

^o 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 document 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.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2003

Date of mailing of the international search report

10/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 02/36470

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 0119 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2001-184779 XP002231656 & JP 2000 256435 A (MITSUI CHEM), 19 September 2000 (2000-09-19) abstract -----	1-3
A	US 5 962 617 A (SLAGEL) 5 October 1999 (1999-10-05) column 1, line 45 -column 4, line 59; claims -----	1-9, 11-16, 19-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/US 02/36470

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 936233	A	18-08-1999	EP 0936233 A2	18-08-1999
			JP 11292950 A	26-10-1999
			US 6130307 A	10-10-2000
EP 1099721	A	16-05-2001	JP 2001131257 A	15-05-2001
			EP 1099721 A1	16-05-2001
			US 6472495 B1	29-10-2002
EP 1134242	A	19-09-2001	AU 744901 B2	07-03-2002
			AU 2491001 A	11-10-2001
			CA 2337955 A1	15-09-2001
			CN 1313513 A	19-09-2001
			EP 1134242 A2	19-09-2001
			HU 0101105 A2	28-08-2002
			JP 2001330701 A	30-11-2001
			PL 346442 A1	24-09-2001
			US 2001030734 A1	18-10-2001
JP 2000256435	A	19-09-2000	NONE	
US 5962617	A	05-10-1999	CA 2212254 A1	08-08-1996
			EP 0807135 A1	19-11-1997
			JP 2002504935 T	12-02-2002
			KR 240194 B1	15-01-2000
			US 6127505 A	03-10-2000
			IL 116963 A	17-02-2000
			WO 9623827 A1	08-08-1996
			ZA 9600729 A	16-08-1996

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 グラハム, マービン ジェイ.

アメリカ合衆国 ペンシルバニア 1 5 1 4 6, モンロービル, ベルモント ブールバード
4 0 0, アpartment 2 0 4

(72)発明者 オコロアフォー, マイケル オー.

アメリカ合衆国 ジョージア 3 0 0 7 5, ロスウェル, マウンテンウェル ドライブ 6 1
9 5

(72)発明者 スミス, ロバート エー.

アメリカ合衆国 ペンシルバニア 1 5 6 6 8, マリーズビル, マクエルロイ ドライブ 3
5 1 7

F ターム(参考) 4J034 BA06 CA15 CA31 CA32 CB03 CC03 CC09 CC12 CC26 CC45
CC52 CC61 CC67 DA01 DA07 DB05 DC07 DC12 DC14 DC16
DC27 DC35 DC37 DC43 DC50 DD03 DF02 DG03 DG04 DG05
DG12 DG15 DG22 DG27 DN03 HA01 HA07 HB03 HC02 HC03
HC12 HC17 HC22 HC25 HC34 HC35 HC46 HC52 HC64 HC67
HC68 HC70 HC71 HC73 JA42 QA03 QB08 RA13