(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2017-512883
(P2017-512883A)
(43)公表日　平成29年5月25日(2017.5.25)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 18/38	***(2006.01)***	C08G	18/38	076	4J034
C08G 18/76	***(2006.01)***	C08G	18/76	092	
C08G 18/00	***(2006.01)***	C08G	18/00	J	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 30 頁）

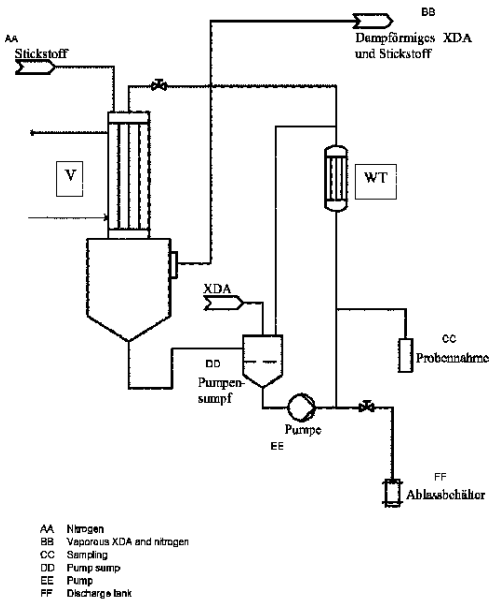
(21)出願番号　特願2016-561372 (P2016-561372)
(86)(22)出願日　平成27年4月13日 (2015.4.13)
(85)翻訳文提出日　平成28年11月9日 (2016.11.9)
(86)国際出願番号　PCT/EP2015/057957
(87)国際公開番号　WO2015/155366
(87)国際公開日　平成27年10月15日 (2015.10.15)
(31)優先権主張番号　14164345.2
(32)優先日　平成26年4月11日 (2014.4.11)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　515266223
コベストロ、ドイチュラント、アクチエンゲゼルシャフト
ＣＯＶＥＳＴＲＯ　ＤＥＵＴＳＣＨＬＡＮＤ　ＡＧ
ドイツ連邦共和国５１３７３レーバークーゼン、カイザー－ビルヘルム　アレー、６０
(74)代理人　100114188
弁理士　小野　誠
(74)代理人　100119253
弁理士　金山　賢教
(74)代理人　100124855
弁理士　坪倉　道明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明なポリチオウレタン体を製造するための組成物

(57)【要約】
本発明は、Ａ）一分子あたり少なくとも２個のイソシアネート基の官能基を有する少なくとも１つのポリイソシアネートを含むポリイソシアネート成分、Ｂ）一分子あたり少なくとも２個のチオール基の官能基を有する少なくとも１つのポリチオールを含むチオール成分、ならびに、任意にＣ）助剤及び添加剤を含むか、又は、これらからなり、イソシアネート基と、イソシアネートに反応性の基との比が０．５：１～２．０：１である、透明なポリチオウレタン体を製造するための組成物に関する。当該組成物は、ポリイソシアネート成分Ａ）のポリイソシアネートが、脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造されることを特徴とする。また本発明は、この種の組成物の変換により透明なポリチオウレタン体を製造するための方法、このように製造されるポリチオウレタン体、及び、脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造される、透明なポリチオウレタン体を製造するためのポリイソシアネートの使用に関する。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
透明なポリチオウレタン物品を製造するための組成物であって、
Ａ）一分子あたり少なくとも２個のイソシアネート基の官能基を有する少なくとも１つのポリイソシアネートを含むポリイソシアネート成分、
Ｂ）一分子あたり少なくとも２個のチオール基の官能基を有する少なくとも１つのポリチオールを含むか、又はこれらからなるチオール成分、および
Ｃ）任意に、助剤及び添加剤
を含むか、又は、これらからなり、
イソシアネート基とイソシアネート反応性基との比が０．５：１～２．０：１であり、
前記ポリイソシアネート成分Ａ）の前記ポリイソシアネートが、脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造されることを特徴とする組成物。
【請求項２】
前記ポリイソシアネート成分が、前記ポリイソシアネート成分に基づいて、気相ホスゲン化により製造される少なくとも８０重量％、特に少なくとも９０重量％のポリイソシアネートを含むことを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
前記ポリイソシアネート成分が、前記ポリイソシアネート成分Ａ）に基づいて、少なくとも０．００５重量％、特に少なくとも０．０１重量％、好ましくは０．００５～１５重量％、より好ましくは０．０１～５重量％、特に好ましくは０．１～２重量％の少なくとも１つのニトリルを含むことを特徴とする請求項１又は２に記載の組成物。
【請求項４】
前記ニトリルが、前記ポリイソシアネートと同じポリアミンから誘導されることを特徴とする請求項３に記載の組成物。
【請求項５】
前記ニトリルが、少なくとも１つの別の官能基、特にイソシアネート基を含むことを特徴とする請求項３又は４に記載の組成物。
【請求項６】
気相ホスゲン化により製造される前記ポリイソシアネートが、１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）、１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）、２，５－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、２，６－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、１，３－及び１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（Ｈ６－ＸＤＩ）又はこれらの混合物、特に１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）及び／又は１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）から選択されることを特徴とする請求項１から５のいずれかに記載の組成物。
【請求項７】
前記ポリイソシアネートが１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）から選択され、且つ、前記ニトリルが３－（イソシアナトメチル）ベンゾニトリルから選択され、及び／又は
前記ポリイソシアネートが１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）から選択され、且つ、前記ニトリルが４－（イソシアナトメチル）ベンゾニトリルから選択されることを特徴とする請求項３から６のいずれかに記載の組成物。
【請求項８】
前記ポリチオールが、４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン、２，５－ビスメルカプトメチル－１，４－ジチアン、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、５，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，８－ジメルカプトメチル－１，１

１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、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）、ペンタエリトリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）及び／又はペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）から選択されることを特徴とする請求項１から７のいずれかに記載の組成物。

【請求項９】

成分Ｃ）として、触媒、界面活性剤、ＵＶ安定剤、酸化防止剤、香料、離型剤、充填材及び／又は顔料が用いられることを特徴とする請求項１から８のいずれかに記載の組成物。

【請求項１０】

離型剤として、リン酸エステル、特に、アルキル基に２～１８個の炭素原子、好ましくは８～１２個の炭素原子を有するモノ－及び／又はジアルキルホスフェートが用いられることを特徴とする請求項１から９のいずれかに記載の組成物。

【請求項１１】

離型剤として、アルコキシアルキル基に２～１２個の炭素原子、及び、アルコキシアルキル基あたり最大３個のエーテル基、特に４～１０個の炭素原子を有するモノ－及び／又はジアルコキシアルキルホスフェートを特徴とする請求項１から１０のいずれかに記載の組成物。

【請求項１２】

Ａ）一分子あたり少なくとも２個のイソシアネート基の官能基を有する少なくとも１つのポリイソシアネートを含むポリイソシアネート成分、

Ｂ）一分子あたり少なくとも２個のチオール基の官能基を有する少なくとも１つのポリチオールを含むか、又はこれらからなるチオール成分、および

Ｃ）任意に、助剤及び添加剤

を含むか、又は、これらからなり、

イソシアネート基とイソシアネート反応性基との比が０．５：１～２．０：１であり、

前記ポリイソシアネート成分Ａ）の前記ポリイソシアネートが、脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造されることを特徴とする組成物の反応による、透明なポリチオウレタン物品の製造方法。

【請求項１３】

請求項１から１１のいずれかに記載の組成物の成分の反応により得ることができるコンパクト且つ透明なポリチオウレタン物品。

【請求項１４】

前記ポリチオウレタン物品が、ガラス代替部品、光学部品、光電子部品又は電子構成部品、光学レンズ又は眼鏡であることを特徴とする請求項１３に記載のポリチオウレタン。

【請求項１５】

透明なポリチオウレタン物品を製造するための脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造されるポリイソシアネートの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、

Ａ）一分子あたり少なくとも２個のイソシアネート基の官能基を有する少なくとも１つのポリイソシアネートを含むポリイソシアネート成分、

Ｂ）一分子あたり少なくとも２個のチオール基の官能基を有する少なくとも１つのポリチオールを含むチオール成分、および、

Ｃ）任意に助剤及び添加剤

を含むか、又は、これらからなり、イソシアネート基とイソシアネート反応性基との比が０．５：１～２．０：１である、透明なポリチオウレタン物品を製造するための組成物に関する。さらに本発明は、かかる組成物の反応による透明なポリチオウレタン物品の製

造方法、及び、そのようにして製造されたポリチオウレタン物品に関し、さらに、透明なポリチオウレタン物品を製造するための脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造されるポリイソシアネートの使用にも関する。

【背景技術】

【０００２】

様々な用途のために、例えば、自動車及び航空機構造物のためのウィンドウを製造するための無機ガラスの軽量代替品として、或いは光学部品、電子部品又は光電子部品のための埋込み組成物として、今日、透明な耐光性のポリウレタン組成物の市場にますます関心が寄せられている。

【０００３】

特に高品質の光学的応用、例えばレンズ又は眼鏡のために、高屈折と低分散（高アッベ数）を合わせて示すプラスチック材料が一般に望まれている。

【０００４】

高屈折率を有する透明なポリウレタン塊の製造は、既に何度も記述されている。芳香脂肪族ジイソシアネート、すなわち、イソシアネート基が脂肪族基を介して芳香族系と結合されているジイソシアネートは、しばしばポリイソシアネート成分として用いられる。それらの芳香族構造のために、芳香脂肪族ジイソシアネートは高屈折率を有するポリウレタンを与え、同時に脂肪族イソシアネート基は、高品質の応用に必要とされる耐光性と黄変しにくい傾向を保証する。

【０００５】

米国特許第４６８０３６９号明細書及び米国特許第４６８９３８７号明細書には、レンズ材料として適したポリウレタン／ポリチオウレタンが記載されており、例えば、その製造は、特に高屈折率を実現するために、特殊な硫黄含有ポリオール又はメルカプト官能性脂肪族化合物と、単量体の芳香脂肪族ジイソシアネート、例えば、１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（ｍ－キシリレンジイソシアネート、ｍ－ＸＤＩ）、１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（ｐ－キシリレンジイソシアネート、ｐ－ＸＤＩ）、１，３－ビス（２－イソシアナトプロパン－２－イル）ベンゼン（ｍ－テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ｍ－ＴＭＸＤＩ）又は１，３－ビス（イソシアナトメチル）－２，４，５，６－テトラクロロベンゼンとを組み合わせるものである。

【０００６】

ｍ－及びｐ－ＸＤＩ又はｍ－ＴＭＸＤＩなどの単量体の芳香脂肪族ジイソシアネートは、多くの別の刊行物、例えば欧州特許出願公開第０２３５７４３号明細書、欧州特許出願公開第０２６８８９６号明細書、欧州特許出願公開第０２７１８３９号明細書、欧州特許出願公開第０４０８４５９号明細書、欧州特許出願公開第０５０６３１５号明細書、欧州特許出願公開第０５８６０９１号明細書及び欧州特許出願公開第０８０３７４３号明細書にも、高屈折度レンズ材料を製造するための好ましいポリイソシアネート成分として述べられている。これらは、ポリオール及び／又はポリチオールの架橋剤成分として役目を果たし、共反応物に応じて、１．５６～１．６７の範囲の高屈折率及び最大４５の比較的高いアッベ数を有する透明なプラスチックを与える。

【０００７】

光学的応用のための高屈折度ポリウレタン／ポリチオウレタンを製造するための述べたプロセスにおけるかなり不利な点は、製造されたレンズの一部が、それらの透明度及び曇りがないという点で必ずしも所望の基準を満たすとは限らないことである。このことは特に、レンズなどにおける応用に当てはまる。

【０００８】

光学的応用の高度な要件を満たすために、原料のための複雑な製造プロセスが現在、先行技術となっている。したがって、欧州特許出願公開第１９０８７４９号明細書にはＸＤＩの製造について記載されており、ここでは、初めにＸＤＡの塩酸塩が製造され、次に、それ相応に純粋なグレードを得るためにこの塩酸塩が高圧下でホスゲン化される。ＸＤＡを直接ホスゲン化するのが望ましいであろう。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】
【特許文献１】米国特許第４６８０３６９号明細書
【特許文献２】米国特許第４６８９３８７号明細書
【特許文献３】欧州特許出願公開第０２３５７４３号明細書
【特許文献４】欧州特許出願公開第０２６８８９６号明細書
【特許文献５】欧州特許出願公開第０２７１８３９号明細書
【特許文献６】欧州特許出願公開第０４０８４５９号明細書
【特許文献７】欧州特許出願公開第０５０６３１５号明細書
【特許文献８】欧州特許出願公開第０５８６０９１号明細書
【特許文献９】欧州特許出願公開第０８０３７４３号明細書
【特許文献１０】欧州特許出願公開第１９０８７４９号明細書
【発明の概要】
【発明が解決使用とする課題】
【００１０】
したがって本発明は、光学特性が改善された、特に透明度及び曇りのないことが改善されているような物品の製造を可能にする透明なポリチオウレタン物品を製造するための組成物を明示することを目的とする。
【００１１】
この目的は、ポリイソシアネート成分Ａ）のポリイソシアネートが、脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造されるとき、初めに述べたタイプの組成物において達成される。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
したがって本発明は、
Ａ）一分子あたり少なくとも２個のイソシアネート基の官能基を有する少なくとも１つのポリイソシアネートを含むポリイソシアネート成分、
Ｂ）一分子あたり少なくとも２個のチオール基の官能基を有する少なくとも１つのポリチオールを含むか、又はこれらからなるチオール成分、および、
Ｃ）任意に助剤及び添加剤
を含むか、又は、これらからなり、イソシアネート基とイソシアネート反応性基との比が０．５：１～２．０：１である、透明なポリチオウレタン物品を製造するための組成物を提供し、
ここで、当該組成物は、
ポリイソシアネート成分Ａ）のポリイソシアネートが、脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造されることを特徴とする。
【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】気相ホスゲン化に適したプラントの概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本発明の文脈において、用語「透明な」は、透明な物品が、２ｍｍの厚さ及び標準的な光タイプＤ６５（ＤＩＮ　６１７３に定義）に対して８５％以上の透過率を有することを意味すると理解されるべきである。しかし、この透過率値は、ＵＶ安定剤及び染料を任意選択で併用する場合、上述の８５％以上の値から外れることがある。
【００１５】
本発明はとりわけ、気相ホスゲン化により製造されるポリイソシアネートは、ポリチオウレタンを与えるポリイソシアネートのさらなる加工において、こうして製造される成形物品の透明度を改善するニトリルをある一定の割合含むことができるという知見に基づい

ている。特定の理論に制限されることを望むものではないが、ニトリルは、生成されるポリイソシアネートの二量体又は三量体の溶解促進剤として働くと考えられる。ニトリルがないと、これらは沈殿して、曇りの発生の原因となる可能性がある。

【００１６】

別の利点は、本発明による組成物は、混入した水に対して、例えば米国特許第８０４４１６５号明細書に記載されているような先行技術の系ほど敏感でないということである。通常、チオール成分は特に乾燥して過剰な水を除かなければならず、そうしなければ、製造される光学部品の光学特性を損なう恐れがある。対照的に、本発明にはこれが必要ではない。したがって、本発明による組成物中のチオール成分の水分は、６００ｐｐｍを超え、特に８００ｐｐｍを超え、又は９００ｐｐｍさえも超えてもよい。

【００１７】

本発明は、ポリイソシアネート成分が、一分子あたり少なくとも２個、特に２～６個、好ましくは２～４個、特に好ましくは２～３個のイソシアネート基を有する少なくとも１つのポリイソシアネートを含むことを規定する。異なる官能基のポリイソシアネートの混合物を用いることもでき、したがって、奇数の平均の官能基が生じてもよい。本発明の文脈において、用語ポリイソシアネートは、２個又は複数のフリーなイソシアネート基を有する有機イソシアネートを意味すると理解されるべきである。ポリイソシアネートは単量体型でも、そうでなければオリゴマー型でもよい。そのために適した改質反応は、例えば、ウレトジオン、イソシアヌレート、イミノオキサジアジンジオン及び／又はオキサジアジントリオンの構造を形成するためのイソシアネートの触媒的オリゴマー化のための、又はジイソシアネートのビウレット化のための、例として、例えば、Ｌａａｓら、Ｊ．Ｐｒａｋｔ．Ｃｈｅｍ．３３６，１９９４，１８５－２００、独国特許出願公開第１６７０６６６号明細書及び欧州特許出願公開第０７９８２９９号明細書に記載されているような、通例のプロセスである。芳香脂肪族ジイソシアネートに基づくこのようなポリイソシアネートの特定の記述が、例えば、欧州特許出願公開第００８１７１３号明細書、欧州特許出願公開第０１９７５４３号明細書、英国特許出願公開第１０３４１５２号明細書及び特開０５２８６９７８号公報に記載されている。したがって、語「ポリ」は実質的に、一分子あたりのイソシアネート基の数に関し、ポリイソシアネートが、オリゴマーの、ずっと少ないポリマーの構造を持たなければならないことを必ずしも意味しない。

【００１８】

本発明は、ポリイソシアネート成分Ａ）のポリイソシアネートが、脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造されていることを規定する。本発明にしたがって用いられるポリイソシアネートを製造するためのこのようなプロセスは、欧州特許第１７５４６９８号明細書に記載されている。同様に用いることができるのは、国際公開第２０１３／０７９５１７号に開示されているような気相ホスゲン化のためのプロセスである。

【００１９】

気相ホスゲン化の手順は好ましくは、関連する出発物質、すなわち、製造されるポリイソシアネートがベースとするポリアミンが蒸発され、安定剤及び／又は不活性ガスの添加を伴ってもよく、これが、必要に応じて１０００ｍｂａｒ未満の圧力で行われるように行われる。このようにして蒸発されるポリアミンは、５～９０分の平均滞留時間及び４０℃～１９０℃の温度で回路を通され、それ自体既知の気相ホスゲン化のプロセスにしたがって、アミンの蒸発温度を１０～１００Ｋ上回る温度、一般的な圧力でホスゲンと反応する。上述のプロセス条件は、１，３－キシリレンジイソシアネート及び１，４－キシリレンジイソシアネートの製造に特に当てはまる。このようにして、本発明による組成物における別の加工に対して、特に、そこから製造される成形物品の透明度の点で有利な効果を有する比較的大量のニトリルが生成される。ニトリルの複雑な分離は避けてもよい。

【００２０】

ポリイソシアネート成分Ａ）を製造するための適した改質反応は、希望するならば、１モル不足したヒドロキシル官能性共反応物、特に、分子量範囲３２～３００ｇ／ｍｏｌの

低分子量の一価又は多価（ｐｏｌｙｈｄｒｉｃ）アルコール、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、異性体のペンタノール、ヘキサノール、オクタノール及びノナノール、ｎ－デカノール、ｎ－ドデカノール、ｎ－テトラデカノール、ｎ－ヘキサデカノール、ｎ－オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体のメチルシクロヘキサノール、ヒドロキシメチルシクロヘキサン、３－メチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、１，２－エタンジオール、１，２－及び１，３－プロパンジオール、異性体のブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール及びオクタンジオール、１，２－及び１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、４，４’－（１－メチルエチリデン）ビスシクロヘキサノール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、１，２，３－プロパントリオール、１，１，１－トリメチロールエタン、１，２，６－ヘキサントリオール、１，１，１－トリメチロールプロパン、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１，３－プロパンジオール又は１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、或いはこのようなアルコールの任意の所望の混合物の添加後の芳香脂肪族ジイソシアネートのウレタン化及び／又はアロファネート化である。ウレタン修飾及び／又はアロファネート修飾ポリイソシアネート成分Ａ）を製造するための好ましいアルコールは、２～８個の炭素原子を有する述べたモノアルコール及びジオールである。

【００２１】

芳香脂肪族ジイソシアネートに基づくウレタン修飾及び／又はアロファネート修飾ポリイソシアネートの特定の記述は、例えば、欧州特許出願公開第１４３７３７１号明細書、欧州特許出願公開第１４４３０６７号明細書、特開２００５１６１６１６９１号公報、特開２００５１６２２７１号公報に記載されている。

【００２２】

本発明による組成物の好ましい構成において、ポリイソシアネート成分は、ポリイソシアネート成分に基づいて、気相ホスゲン化により製造される少なくとも８０重量％、特に少なくとも８５重量％、より好ましくは少なくとも９０重量％、特に好ましくは少なくとも９５重量％、又はさらに少なくとも９６重量％又は少なくとも９８重量％のポリイソシアネートを含む。

【００２３】

本発明によれば、気相ホスゲン化により存在するポリイソシアネート成分中の副生成物として存在する少なくとも１つのニトリルは、ポリイソシアネート成分の別の成分を生成する。気相ホスゲン化により製造されるポリイソシアネートに加えて、ポリイソシアネート成分は、それに加えられる、例えば、異なる製造経路により製造される少なくとも１つの別のポリイソシアネート、例えば、液相ホスゲン化により製造されるポリイソシアネートも有していた可能性が高い。

【００２４】

ポリイソシアネート成分のニトリル含有量に応じて、気相ホスゲン化以外の経路により製造されるポリイソシアネートの割合は、ポリイソシアネート成分Ａ）に基づいて、例えば最大１９重量％、そうでなければ最大１４重量％、最大９重量％、最大４重量％又は最大３重量％であってもよい。

【００２５】

本発明による組成物の好ましい実施形態において、ポリイソシアネート成分は、ポリイソシアネート成分Ａ）に基づいて、少なくとも０．００５重量％、特に少なくとも０．０１重量％、好ましくは０．００５～１５重量％、より好ましくは０．０１～５重量％、特に好ましくは０．１～２重量％、又はさらに０．１～１重量％の少なくとも１つのニトリルを含む。既に本明細書で先に述べたように、本発明にしたがって用いられ、気相ホスゲン化により製造されるポリイソシアネート成分は、反応において用いられるポリアミンの特性に、さらには、反応条件、特に圧力及び反応温度の選択肢にとりわけ影響される可能性がある製造プロセスの結果として、ある一定の割合のニトリルを既に含んでいてもよい

。このことは、本発明の文脈において特に好ましいポリイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）及び１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）に特に当てはまり、これらは一般に、気相ホスゲン化後に比較的高い含有量の対応するニトリルを示す。

【００２６】

ポリイソシアネート成分中の上述の量の少なくとも１つのニトリルが、製造手順の結果としてポリイソシアネート成分中に既に存在していてもよく、そうでなければ、有機ニトリル、特に芳香族ニトリルを意図的に添加することにより、上述の量まで調整されてもよい。気相ホスゲン化製造手順の結果既に生じている含有量に加えて、別のニトリルが加えられないときが好ましい。このことは、特に好ましくは、１，３－ＸＤＩ及び／又は１，４－ＸＤＩを含むポリイソシアネート成分に当てはまる。

【００２７】

本発明の文脈において、ニトリルの含有量は、ジエチルアミンを用いる誘導体化及びその後のＨＰＬＣ－ＭＳにより、ＵＶ域の信号の面積を積分して求められる。ＨＰＬＣ－ＭＳ測定は、例えば以下のプログラムを用いて実施されてもよい：

Ｓｙｎａｐｔ　Ｇ２－Ｓ　ＨＲ－ＭＳ、ＡＣＱＵＩＴＹ　ＵＰＬＣ（Ｗａｔｅｒｓ）ＱＳ．Ｎｏ．：０２６３４

ＵＶ：ＰＤＡ（全吸光度クロマトグラム）

カラム：Ｋｉｎｅｔｅｘ　１００×２．１ｍｍ＿１．７μｍ

カラム温度：３０℃

移動相は以下からなるものであった：

溶媒：Ａ）水＋０．０５％ギ酸

Ｂ）アセトニトリル＋０．０５％ギ酸

流量：０．５ｍｌ／ｍｉｎ

勾配：ｔ０／５％Ｂ＿ｔ０．５／５％Ｂ＿ｔ６／１００％Ｂ＿ｔ７／１００％Ｂ＿ｔ７．１／５％Ｂ＿ｔ８／５％Ｂ

上述の実施形態の文脈において、ニトリルが、ポリイソシアネートと同じポリアミンから誘導されるときが特に好ましい。このことは、製造プロセスの結果として存在するニトリルと、続いて加えられる任意のニトリルの両方に当てはまる。このことは特に有利であり、その理由は、気相ホスゲン化中に製造されるポリイソシアネートのものと同一の基本的な化学構造により、ニトリルによる特に良好な促進効果が得られるようになるからである。

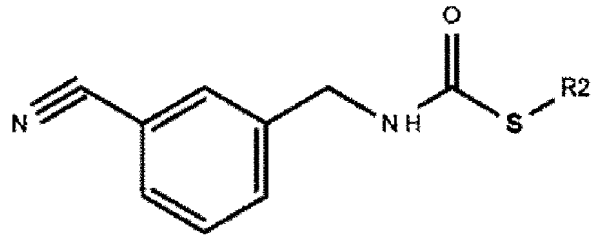
【００２８】

特に、後で成形物品の外へニトリルが移行しないようにポリチオウレタンのネットワークに取り込むことができて、特に好ましくイソシアネート基でもよい基である少なくとも１つの別の官能基をニトリルが含むことがこの場合特に好ましい。このことは、１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）の例を参照して本明細書において以下で説明する。このジイソシアネートは、１，３－ビス（アミノメチル）ベンゼンの気相ホスゲン化により製造される。この場合に特に好ましいイソシアナトニトリルは３－（イソシアナトメチル（ｉｓｏｃｙａｎｔｏｍｅｔｈｙｌ））ベンゾニトリルである。

【００２９】

このようなイソシアナトニトリルとチオール成分の反応により、ニトリル修飾チオウレタンを生成することができる。これは、３－（イソシアナトメチル（ｉｓｏｃｙａｎｔｏｍｅｔｈｙｌ））ベンゾニトリルの例を用いて示される。

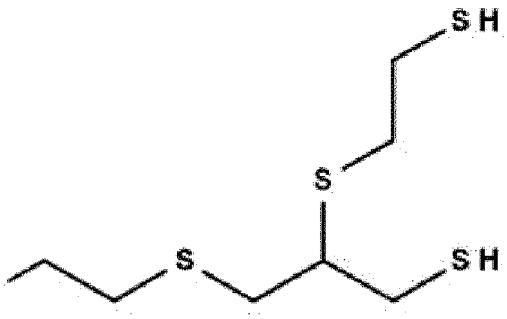
【化１】



【００３０】

式中、Ｒ２は、用いられるポリチオールの基を表す。４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン（ＤＭＰＴ）において、基Ｒ２は以下の構造単位を表し、ここで、式中の左手の結合線は、上の構造の硫黄原子との結合を表す。

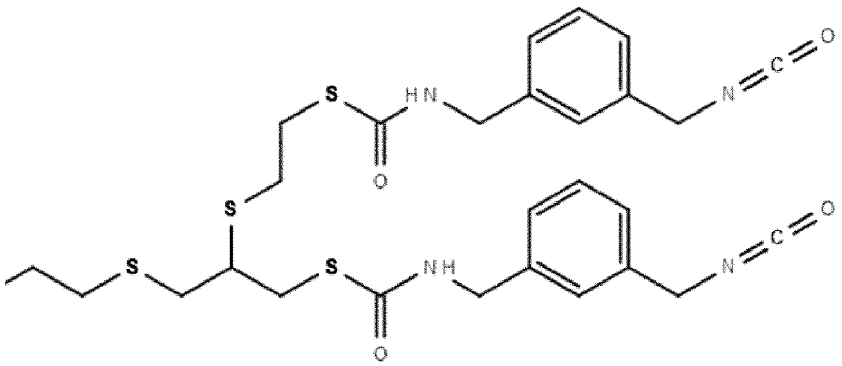
【化２】



【００３１】

ＤＭＰＴの両方のチオール基がそれぞれ３－（イソシアナトメチル（ｉｓｏｃｙａｎａｔｏｍｅｔｈｙｌ））ベンゾニトリルの１つの分子と反応し、したがって、次の構造を形成することも可能である：

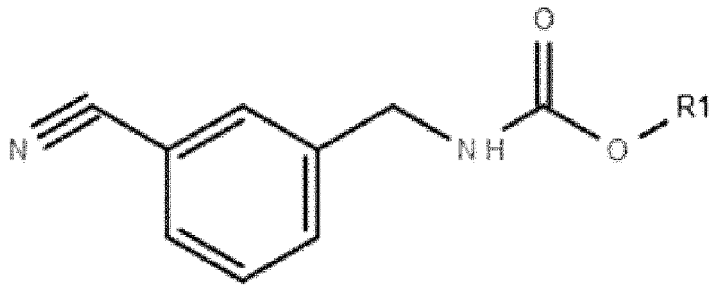
【化３】



【００３２】

用いられてもよいポリオールとの類似化合物が生成されてもよい。まず、一般論では、３－（イソシアナトメチル（ｉｓｏｃｙａｎａｔｏｍｅｔｈｙｌ））ベンゾニトリルとポリオールの反応生成物（式中、Ｒ１は、用いられるポリオールの基を表す。）：

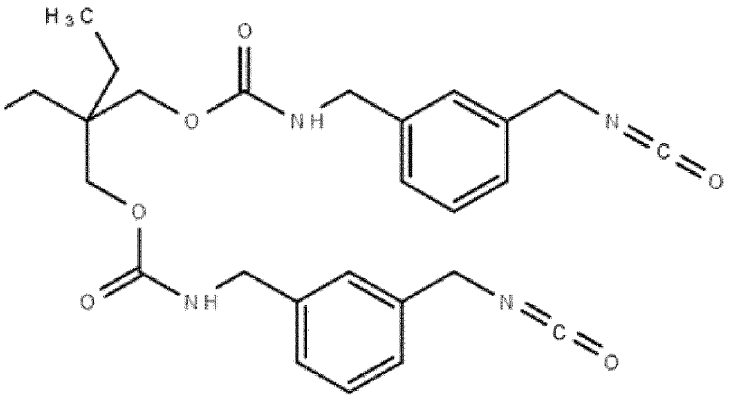
【化４】



【００３３】

したがって、ニトリル修飾ウレタンが生成される。ジオールが用いられるとき、両方のＯＨ基がそれぞれ３－（イソシアナトメチル（ｉｓｏｃｙａｎｔｏｍｅｔｈｙｌ））ベンゾニトリルの１つの分子と反応し、したがって、次の構造を形成することも可能である：

【化５】



【００３４】

本発明の文脈において用いられてもよいポリイソシアネートには原則的に、それ自体既知のすべてのポリイソシアネートが含まれる。これらは、例えば、分子量範囲１４０～４００ｇ／ｍｏｌのポリイソシアネート、例えば、１，４－ジイソシアナトブタン、１，５－ジイソシアナトペンタン、１，６－ジイソシアナトヘキサン（ＨＤＩ）、１，５－ジイソシアナト－２，２－ジメチルペンタン、２，２，４－又は２，４，４－トリメチル－１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，８－ジイソシアナトオクタン、１，９－ジイソシアナトノナン、１，１０－ジイソシアナトデカン、１，３－及び１，４－ジイソシアナトシクロヘキサン、１，４－ジイソシアナト－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，３－ジイソシアナト－２－メチルシクロヘキサン、１，３－ジイソシアナト－４－メチルシクロヘキサン、１－イソシアナト－３，３，５－トリメチル－５－イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート；ＩＰＤＩ）、１－イソシアナト－１－メチル－４（３）－イソシアナトメチルシクロヘキサン、２，４’－及び４，４’－ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン（H_{12}－ＭＤＩ）、１，３－及び１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチルジシクロヘキシルメタン、

４，４’－ジイソシアナト－３，３’、５，５’－テトラメチルジシクロヘキシルメタン、４，４’－ジイソシアナト－１，１’－ビ（シクロヘキシル）、２，５－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、２，６－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、４，４’－ジイソシアナト－３，３’－ジメチル－１，１’－ビ（シクロヘキシル）、４，４’－ジイソシアナト－２，２’、５，５’－テトラメチル－１，１’－ビ（シクロヘキシル）、１，８－ジイソシアナト－ｐ－メンタン、１，３－ジイソシアナトアダマンタン、１，３－ジメチル－５，７－ジイソシアナトア

ダマンタン、１，３－及び１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン、１，３－及び１，４－ビス（１－イソシアナト－１－メチルエチル）ベンゼン（ＴＭＸＤＩ）、ビス（４－（１－イソシアナト－１－メチルエチル）フェニル）カーボネート、フェニレン１，３－及び１，４－ジイソシアネート、トリレン２，４－及び２，６－ジイソシアネート並びにこれらの異性体の任意の所望の混合物、ジフェニルメタン２，４’－及び／又は４，４’－ジイソシアネート及びナフチレン１，５－ジイソシアネート及びこのようなジイソシアネートの任意の所望の混合物である。

【００３５】

気相ホスゲン化により製造されるポリイソシアネートは、好ましくは１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）、１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）、２，５－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、２，６－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、１，３－及び１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（Ｈ６－ＸＤＩ）、２，４－ジイソシアナトトルエン、２，６－ジイソシアナトトルエン、ジフェニルメタン２，２’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン２，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン４，４’－ジイソシアネート（ＭＤＩ）又はこれらの混合物、特に１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）及び／又は１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）或いは１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）及び／又は１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）と上述の他のイソシアネートとの混合物から選択されるが、好ましくは１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）及び／又は１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）から選択される。これらのポリイソシアネート及びジイソシアネートは、高屈折率及び高透明度など、特に良好な光学特性を有するレンズ材料を得ることが可能になるため好ましい。これらの利点は特に、特に好ましいと述べたジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）及び１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）において顕著になる。

【００３６】

本発明による組成物の特に好ましい実施形態において、ポリイソシアネートは１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，３－ＸＤＩ）から、ニトリルは３－（イソシアナトメチル）ベンゾニトリルから選択され、且つ／又はポリイソシアネートは１，４－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（１，４－ＸＤＩ）から、ニトリルは４－（イソシアナトメチル）ベンゾニトリルから選択される。

【００３７】

本発明による組成物は、チオール成分Ｂ）をさらに含む。前記成分は、一分子あたり少なくとも２個、特に２～６個、好ましくは２～４個、特に好ましくは２～３個のチオール基の官能基を有する少なくとも１つのポリチオールを含むか、又はこれらからなる。異なる官能基のポリチオールの混合物を用いることもできて、したがって、奇数の平均の官能基が生じてもよい。本発明の文脈において、用語ポリチオールは、２個又は複数のチオール基を有する有機チオールを意味すると理解されるべきである。したがって、語「ポリ」は実質的に、一分子あたりのチオール基の数に関し、ポリイソシアネート化合物に関して上述した通り、ポリチオールが、オリゴマーの、ずっと少ないポリマーの構造を持たなければならないことを必ずしも意味しない。にもかかわらず、本発明にしたがって用いられるポリチオールは、ポリエーテル基本構造、ポリチオエーテル基本構造、又はＯ－エーテル単位及びＳ－エーテル単位から構成される混合基本構造も有している可能性が高い。

【００３８】

ポリチオールは、８０（メタンジチオール）～約１２０００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは２５０～８０００ｇ／ｍｏｌの平均分子量を有してもよい。

【００３９】

適したポリチオールには例えば、メタンジチオール、１，２－エタンジチオール、１，

１－プロパンジチオール、１，２－プロパンジチオール、１，３－プロパンジチオール、２，２－プロパンジチオール、１，４－ブタンジチオール、２，３－ブタンジチオール、１，５－ペンタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，２，３－プロパントリチオール、１，１－シクロヘキサンジチオール、１，２－シクロヘキサンジチオール、２，２－ジメチルプロパン－１，３－ジチオール、３，４－ジメトキシブタン－１，２－ジチオール及び２－メチルシクロヘキサン－２，３－ジチオール、チオエーテル基を含むポリチオール、例えば、２，４－ジメルカプトメチル－１，５－ジメルカプト－３－チアペンタン、４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン、４，８－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、５，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，５－ビス（メルカプトエチルチオ）－１，１０－ジメルカプト－３，８－ジチアデカン、テトラキス（メルカプトメチル）メタン、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、１，１，５，５－テトラキス（メルカプトメチルチオ）－３－チアペンタン、１，１，６，６－テトラキス（メルカプトメチルチオ）－３，４－ジチアヘキサン、２－メルカプトエチルチオ－１，３－ジメルカプトプロパン、２，３－ビス（メルカプトエチルチオ）－１－メルカプトプロパン、２，２－ビス（メルカプトメチル）－１，３－ジメルカプトプロパン、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（メルカプトプロピル）ジスルフィド、ビス（メルカプトメチルチオ）メタン、トリス（メルカプトメチルチオ）メタン、ビス（メルカプトエチルチオ）メタン、トリス（メルカプトエチルチオ）メタン、ビス（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（メルカプトエチルチオ）エタン、２－（メルカプトエチルチオ）エタン、１，３－ビス（メルカプトメチルチオ）プロパン、１，３－ビス（メルカプトプロピルチオ）プロパン、１，２，３－トリス（メルカプトメチルチオ）プロパン、１，２，３－トリス（メルカプトエチルチオ）プロパン、１，２，３－トリス（メルカプトプロピルチオ）プロパン、テトラキス（メルカプトメチルチオ）メタン、テトラキス（メルカプトエチルチオメチル）メタン、テトラキス（メルカプトプロピルチオメチル）メタン、２，５－ジメルカプト－１，４－ジチアン、２，５－ビス（メルカプトメチル）－１，４－ジチアン、及び特開０７１１８２６３号公報に記載されているように得ることができるこれらのオリゴマー、１，５－ビス（メルカプトプロピル）－１，４－ジチアン、１，５－ビス（２－メルカプトエチルチオメチル）－１，４－ジチアン、２－メルカプトメチル－６－メルカプト－１，４－ジチアシクロヘプタン、２，４，６－トリメルカプト－１，３，５－トリチアン、２，４，６－トリメルカプトメチル－１，３，５－トリチアン及び２－（３－ビス（メルカプトメチル）－２－チアプロピル）－１，３－ジチオラン、ポリエステルチオール、例えば、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）、ジエチレングリコール２－メルカプトアセテート、ジエチレングリコール３－メルカプトプロピオネート、２，３－ジメルカプト－１－プロパノール３－メルカプトプロピオネート、３－メルカプト－１，２－プロパンジオールビス（２－メルカプトアセテート）、３－メルカプト－１，２－プロパンジオールビス（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）、ペンタエリトリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）、ペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、グリセロールトリス（２－メルカプトアセテート）、グリセロールトリス（３－メルカプトプロピオネート）、１，４－シクロヘキサンジオールビス（２－メルカプトアセテート）、１，４－シクロヘキサンジオールビス（３－メルカプトプロピオネート）、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２－メルカプトアセテート、ヒドロキシエチルスルフィド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３－メルカプトプロピオネート、２－メルカプトエチルエステルチオグリコレート及びビス（２－メルカプトエチルエステル）チオジプロピオネート並びに芳香族チオ化合物、例えば、１，２－ジメルカプトベンゼン、１，３－ジメルカプトベンゼン、１，４－ジメルカプトベンゼン、１，２－ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，４－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、１，４－ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，２，３－トリメルカプトベンゼン、１，２，４－トリメルカプトベンゼン、１，３，５－トリメルカプトベンゼン、１，２，３－トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，２，４－トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，３，５－トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，２，３－トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，３，５－トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，２，４－トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、２，５－トルエンジチオール、３，４－トルエンジチオール、１，４－ナフタレンジチオール、１，５－ナフタレンジチオール、２，６－ナフタレンジチオール、２，７－ナフタレンジチオール、１，２，３，４－テトラメルカプトベンゼン、１，２，３，５－テトラメルカプトベンゼン、１，２，４，５－テトラメルカプトベンゼン、１，２，３，４－テトラキス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，２，３，５－テトラキス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，２，４，５－テトラキス（メルカプトメチル）ベンゼン、１，２，３，４－テトラキス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，２，３，５－テトラキス（メルカプトエチル）ベンゼン、１，２，４，５－テトラキス（メルカプトエチル）ベンゼン、２，２’－ジメルカプトビフェニル及び４，４’－ジメルカプトビフェニルが含まれる。

【００４０】

ポリチオールが、４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン、２，５－ビスメルカプトメチル－１，４－ジチアン、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、５，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，８－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、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）、ペンタエリトリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）及び／又はペンタエリトリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）から選択されるときが好ましい。

【００４１】

チオール成分Ｂ）とは別に、本発明による組成物は、通常ポリイソシアネートと反応する他の成分を含んでもよい。これらは、通常、１０６～１２０００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは２５０～８０００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量を有するポリウレタン化学により既知の、特に通例のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリマー改質ポリエーテルポリオール、グラフトポリエーテルポリオール、特にスチレン及び／又はアクリロニトリル、ポリエーテルポリアミン、ヒドロキシル含有ポリアセタール及び／又はヒドロキシル含有脂肪族ポリカーボネートに基づくものである。適した共反応物Ｂ）の広範な概要は、例えば、Ｎ．Ａｄａｍら：「Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅｓ」，Ｕｌｌｍａｎｎ’ｓ Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ Ｒｅｌｅａｓｅ，７ｔｈ ｅｄ．，ｃｈａｐ．３．２－３．４，Ｗｉｌｅｙ－ＶＣＨ，Ｗｅｉｎｈｅｉｍ ２００５に記載されている。

【００４２】

本発明の文脈において、ポリチオウレタンという用語は、ポリイソシアネートと（１又は複数の）イソシアネート反応性成分の間の半分を超える結合からすべての結合までがチ

オウレタン基であるポリマーを意味すると理解されるべきである。したがって、他の結合は、例えば、ウレタン架橋又は尿素架橋の半分未満の割合で存在してもよい。この場合、本発明による組成物は、他の（１又は複数の）イソシアネート反応性成分も含む。これらの単なる任意選択の成分は、とりわけ本明細書において以下で説明される。

【００４３】

適したポリエーテルポリオールは、使用される場合、官能基及び分子量に関する上述の指示に適合するのであれば、例えば、独国特許出願公開第２６２２９５１号明細書、６段、６５行～７段、４７行、又は欧州特許出願公開第０９７８５２３号明細書、４ページ、４５行～５ページ、１４行において言及されているタイプのものである。特に好ましいポリエーテルポリオールＢ）は、グリセロール、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン及び／又はペンタエリトリトールへの、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドの付加生成物である。

【００４４】

適したポリエステルポリオールは、使用される場合、例えば、欧州特許出願公開第０９７８５２３号明細書、５ページ、１７～４７行、又は欧州特許出願公開第０６５９７９２号明細書、６ページ、８～１９行において言及されているタイプのものである。ただし、上述の指示に適合し、好ましくは２０～６５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのヒドロキシル価を有するものとする。

【００４５】

適したポリアセタールポリオールは、使用される場合、例えば、簡単なグリコール、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、４，４’－ジオキシエトキシジフェニルジメチルメタン（ビスフェノールＡへの２ｍｏｌのエチレンオキシドの付加生成物）又はヘキサンジオールのホルムアルデヒドとの既知の反応生成物であり、そうでなければ、環状アセタール、例えばトリオキサンの重縮合により製造されるポリアセタールである。

【００４６】

アミノポリエーテル又はアミノポリエーテルの混合物、すなわち、少なくとも５０当量％、好ましくは少なくとも８０当量％の程度まで一級及び／又は二級の芳香族又は脂肪族アミノ基から構成され、且つ、残りの部分として一級及び／又は二級の脂肪族ヒドロキシル基から構成されるイソシアネート反応性基を有するポリエーテルも同じく適している可能性がある。このタイプの適したアミノポリエーテルは、例えば、欧州特許出願公開第０８１７０１号明細書、４段、２６行～５段、４０行において言及されている化合物である。出発成分Ｅ）として同じく適しているのは、例えば、独国特許出願公開第２９４８４１９号明細書のプロセスにより、イソシアネート官能性ポリエーテルプレポリマー、そうでなければ、上述の分子量範囲のアミノ含有ポリエステルの加水分解により製造できるようなアミノ官能性ポリエーテルウレタン又はアミノ尿素である。

【００４７】

さらに適したイソシアネート反応性成分は例えば、同様に、欧州特許出願公開第０６８９５５６号明細書及び欧州特許出願公開第０９３７１１０号明細書に記載されているものであり、例えば、エポキシド開環を引き起こすエポキシ化脂肪酸エステルと脂肪族又は芳香族ポリオールの反応により得ることができる特殊なポリオールである。

【００４８】

ヒドロキシル含有ポリブタジエンも用いられてもよい。

【００４９】

硫黄含有ヒドロキシル化合物もイソシアネート反応性成分としてさらに適している。本明細書において言及してもよい例は、メルカプトアルコール、例えば、２－メルカプトエタノール、３－メルカプトプロパノール、１，３－ジメルカプト－２－プロパノール、２，３－ジメルカプトプロパノール及びジチオエリトリトール、チオエーテル含有アルコール、例えば、ジ（２－ヒドロキシエチル）スルフィド、１，２－ビス（２－ヒドロキシエチルメルカプト）エタン、ビス（２－ヒドロキシエチル）ジスルフィド及び１，４－ジチ

アン－２，５－ジオール、或いは欧州特許出願公開第１６４０３９４号明細書において言及されているタイプのポリエステルウレタン構造、ポリチオエステルウレタン構造、ポリエステルチオウレタン構造又はポリチオエステルチオウレタン構造を有する硫黄含有ジオールである。

【００５０】

本発明による組成物は、イソシアネート反応性化合物として、低分子量のヒドロキシル官能性成分及び／又はアミノ官能性成分、すなわち、６０～５００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは６２～４００ｇ／ｍｏｌの分子量範囲のものを含んでもよい。

【００５１】

これらは、例えば、２～１４個、好ましくは４～１０個の炭素原子を有する簡単な一価又は多価アルコール、例えば、１，２－エタンジオール、１，２－及び１，３－プロパンジオール、異性体のブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール及びオクタンジオール、１，１０－デカンジオール、１，２－及び１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、４，４’－（１－メチルエチリデン）ビスシクロヘキサノール、１，２，３－プロパントリオール、１，１，１－トリメチロールエタン、１，２，６－ヘキサントリオール、１，１，１－トリメチロールプロパン、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１，３－プロパンジオール、ビス（２－ヒドロキシエチル）ヒドロキノン、１，２，４－及び１，３，５－トリヒドロキシシクロヘキサン又は１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートである。

【００５２】

適した低分子量アミノ官能性化合物の例は、一級及び／又は二級アミノ基を有する脂肪族及び脂環式アミン並びにアミノアルコール、例えば、シクロヘキシルアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、エタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、ジアミノシクロヘキサン、ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、アミノエチルピペラジン、１，２－ジアミノシクロヘキサン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、１，８－ｐ－ジアミノメンタン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（４－アミノ－３，５－ジメチルシクロヘキシル）メタン、ビス（４－アミノ－２，３，５－トリメチルシクロヘキシル）メタン、１，１－ビス（４－アミノシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノシクロヘキシル）プロパン、１，１－ビス（４－アミノシクロヘキシル）エタン、１，１－ビス（４－アミノシクロヘキシル）ブタン、２，２－ビス（４－アミノシクロヘキシル）ブタン、１，１－ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）エタン、２，２－ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）プロパン、１，１－ビス（４－アミノ－３，５－ジメチルシクロヘキシル）エタン、２，２－ビス（４－アミノ－３，５－ジメチルシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノ－３，５－ジメチルシクロヘキシル）ブタン、２，４－ジアミノジシクロヘキシルメタン、４－アミノシクロヘキシル－４－アミノ－３－メチルシクロヘキシルメタン、４－アミノ－３，５－ジメチルシクロヘキシル－４－アミノ－３－メチルシクロヘキシルメタン及び２－（４－アミノシクロヘキシル）－２－（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタンである。

【００５３】

適したイソシアネート反応性化合物Ｂ）である５００未満の分子量を有する芳香族ポリアミン、特にジアミンの例は、例えば、１，２－及び１，４－ジアミノベンゼン、２，４－及び２，６－ジアミノトルエン、２，４’－及び／又は４，４’－ジアミノジフェニルメタン、１，５－ジアミノナフタレン、４，４’、４’’－トリアミノトリフェニルメタン、４，４’－ビス（メチルアミノ）ジフェニルメタン又は１－メチル－２－メチルアミ

ノ－４－アミノベンゼン、１－メチル－３，５－ジエチル－２，４－ジアミノベンゼン、１－メチル－３，５－ジエチル－２，６－ジアミノベンゼン、１，３，５－トリメチル－２，４－ジアミノベンゼン、１，３，５－トリエチル－２，４－ジアミノベンゼン、３，５，３’、５’－テトラエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，５，３’、５’－テトライソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，５－ジエチル－３’、５’－ジイソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジエチル－５，５’－ジイソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、１－メチル－２，６－ジアミノ－３－イソプロピルベンゼン、既知の方法でアニリンとホルムアルデヒドの縮合により得ることができるようなポリフェニルポリメチレンポリアミンの液体混合物、及びこのようなポリアミンの任意の所望の混合物である。これに関連して、とりわけ、５０：５０～８５：１５、好ましくは６５：３５～８０：２０の重量比の１－メチル－３，５－ジエチル－２，４－ジアミノベンゼンと１－メチル－３，５－ジエチル－２，６－ジアミノベンゼンの混合物を挙げることができる。

【００５４】

５００ｇ／ｍｏｌ未満の分子量を有する低分子量アミノ官能性ポリエーテルの使用も同じく可能である。これらは、例えば、一級及び／又は二級の芳香族又は脂肪族アミノ基を有するものであり、前記アミノ基は、ウレタン基又はエステル基を介してポリエーテル鎖に結合されていてもよく、さらに高分子量のアミノポリエーテルの製造に関連して既に上述の既知のプロセスにより得ることができる。

【００５５】

２個の二級アミノ基を有する立体障害脂肪族ジアミン、例えば、欧州特許出願公開第０４０３９２１号明細書に開示されている脂肪族及び／又は脂環式ジアミンとマレイン酸エステル又はフマル酸エステルの反応生成物、或いは例えば、独国特許出願公開第１９７０１８３５号明細書に記載されている脂肪族及び／又は脂環式ジアミン、並びにケトン、例えばジイソプロピルケトンから得ることができるシッフ塩基の水素化生成物がイソシアネート反応性成分として用いられてもよい。

【００５６】

述べた出発成分Ａ）及びＢ）に加えて、助剤及び添加剤（Ｃ）、例えば、触媒、界面活性剤、ＵＶ安定剤、酸化防止剤、香料、離型剤、充填材及び／又は顔料が併用されてもよい。

【００５７】

反応を促進する目的で、例えば、ポリウレタン化学により既知の通例の触媒を用いることが可能である。本明細書において、例として、三級アミン、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、ピリジン、メチルピリジン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルジアミノジエチルエーテル、ビス（ジメチルアミノプロピル）尿素、Ｎ－メチル－／Ｎ－エチルモルホリン、Ｎ－ココモルホリン、Ｎ－シクロヘキシルモルホリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，３－ブタンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，６－ヘキサンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、Ｎ－メチルピペリジン、Ｎ－ジメチルアミノエチルピペリジン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルピペラジン、Ｎ－メチル－Ｎ’－ジメチルアミノピペラジン、１，８－ジアザビシクロ（５．４．０）ウンデカ－７－エン（ＤＢＵ）、１，２－ジメチルイミダゾール、２－メチルイミダゾール、Ｎ，Ｎ－ジメチルイミダゾール－β－フェニルエチルアミン、１，４－ジアザビシクロ（２，２，２）オクタン、ビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル）アジペート；アルカノールアミン化合物、例えば、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、Ｎ－メチル－及びＮ－エチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエトキシ）エタノール、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリス（ジアルキルアミノアルキル）ヘキサヒドロトリアジン、例えば、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリス（ジメチルアミノプロピル）－ｓ－ヘキサヒドロトリアジン及び／又はビス（ジメチルアミノエチル）エーテル；金属塩、例

えば、金属の通例の酸化状態の鉄、鉛、ビスマス、亜鉛及び／又はスズの無機及び／又は有機化合物、例えば、塩化鉄（ＩＩ）、塩化鉄（ＩＩＩ）、ビスマス（ＩＩＩ）ビスマス（ＩＩＩ）２－エチルヘキサノエート、ビスマス（ＩＩＩ）オクトエート、ビスマス（ＩＩ）ネオデカノエート、塩化亜鉛、２－エチルカプロン酸亜鉛、スズ（ＩＩ）オクトエート、スズ（ＩＩ）エチルカプロアート、スズ（ＩＩ）パルミテート、ジラウリン酸ジブチルスズ（ＩＶ）（ＤＢＴＬ）、ジブチルスズ（ＩＶ）ジクロリド又は鉛オクトエート；アミジン、例えば、２，３－ジメチル－３，４，５，６－テトラヒドロピリミジン；テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド；アルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、及びアルカリ金属アルコキシド、例えば、ナトリウムメトキシド及びカリウムイソプロポキシド、並びに１０～２０個の炭素原子を有し、側面のＯＨ基を有していてもよい長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩を挙げることができる。

【００５８】

使用に好ましい触媒Ｃ）は、述べたタイプの三級アミン、ビスマス及びスズ化合物である。

【００５９】

述べた触媒は、例として、本発明による耐光性のポリウレタン塊、ポリチオウレタン塊及び／又はポリ尿素塊の製造において、個別に、又は互いに任意の所望の混合物の形態で用いることができて、用いられる出発化合物の総量に基づいて、用いられる触媒の総量として計算して、０．００１～５．０重量％、好ましくは０．００２～２重量％の量で用いられてもよい。

【００６０】

本発明による組成物は、好ましくは、高屈折率を有する透明でコンパクトな成形品を製造するために用いられる。

【００６１】

本発明による組成物から得られる物品は、それだけでも、すなわち、適切な安定剤を添加しなくても非常に良好な耐光性を特徴とする。とはいうものの、既知のＵＶ保護剤（光安定剤）又は酸化防止剤が助剤及び添加剤Ｃ）として併用されてもよい。

【００６２】

適したＵＶ安定剤Ｃ）は、例えば、ピペリジン誘導体、例えば、４－ベンゾイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ベンゾイルオキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、メチル（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）スベレート又はビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ドデカンジオエート、ベンゾフェノン誘導体、例えば、２，４－ジヒドロキシ－、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－、２－ヒドロキシ－４－オクトキシ－、２－ヒドロキシ－４－ドデシルオキシ－又は２，２’－ジヒドロキシ－４－ドデシルオキシベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール誘導体、例えば、２－（５－メチル－２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（５－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（５－ｔｅｒｔ－オクチル－２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（５－ドデシル－２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－アミル－２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチル－２－ヒドロキシフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、及び２－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－プロピオナト－２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール３００のエステル化生成物、オキサルアニリド、例えば、２－エチル－２’－エトキシ－又は４－メチル－４’－メトキシオキサルアニリド、サリチル酸エステル、例えば、フェニル

サリシレート、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルサリシレート及び４－ｔｅｒｔ－オクチルフェニルサリシレート；ケイ皮酸エステル誘導体、例えば、メチルα－シアノ－β－メチル－４－メトキシシンナメート、ブチルα－シアノ－β－メチル－４－メトキシシンナメート、エチルα－シアノ－β－フェニルシンナメート及びイソオクチルα－シアノ－β－フェニルシンナメート、又はマロン酸エステル誘導体、例えば、ジメチル４－メトキシベンジリデンマロネート、ジエチル４－メトキシベンジリデンマロネート及びジメチル４－ブトキシベンジリデンマロネートである。これらの光安定剤は、個別に、又は互いに任意の所望の組み合わせで用いられてもよい。

【００６３】

適した酸化防止剤Ｃ）は、例えば、既知の立体障害フェノール、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール（Ｉｏｎｏｌ）、ペンタエリトリトールテトラキス（３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、トリエチレングリコールビス（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート、２，２’－チオビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－チオジエチルビス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）であり、これらは、個別に、又は互いに任意の所望の組み合わせで用いられてもよい。

【００６４】

最後に、それ自体既知の内部離型剤、染料、顔料、加水分解阻害剤、静真菌性及び静菌性物質を併用することもできる。

【００６５】

本発明による組成物が、成分Ｃ）として、モノ－及び／又はジアルキルホスフェート及び／又はモノ－及び／又はジアルコキシアルキルホスフェートから選択される少なくとも１つの離型剤を含むときが特に好ましい。モノ－及び／又はジアルキルホスフェートとして、特にアルキル基に２～１８個の炭素原子、好ましくは８～１２個の炭素原子を有するモノ－及び／又はジアルキルホスフェートは。特に好ましいモノ－／ジアルコキシアルキルホスフェートは、アルコキシアルキル基に２～１２個の炭素原子を有し、アルコキシアルキル基あたり最大３個のエーテル基を有し、上述のモノ－／アルコキシアルキルホスフェートは、アルコキシアルキル基に特に４～１０個の炭素原子を有する。好ましいモノ－／ジアルキルホスフェート及びモノ－／ジアルコキシアルキルホスフェートは特に有利であり、その理由は、これらの離型剤としての実際の機能に加えて、これらの添加が互いに２つの成分の反応速度を低下させるという点で、これらが、ポリイソシアネート成分とチオール成分の反応における反応速度に対する有利な効果も有するからである。このことは、最終的に、より高い光学的品質の成形物品をもたらし、成分を混合した後の組成物の取り扱いがより簡単になる。

【００６６】

適した離型剤は、例えば、メチルホスフェート、ジメチルホスフェート、メトキシエチルホスフェート、メトキシプロピルホスフェート、ジ（メトキシエチル）ホスフェート、メトキシエチルエトキシエチルホスフェート、メトキシエチルプロポキシエチルホスフェート、ジ（メトキシプロピル）ホスフェート、エチルホスフェート、ジエチルホスフェート、エトキシエチルホスフェート、ジ（エトキシエチル）ホスフェート、エトキシプロピルホスフェート、エトキシエチルプロポキシエチルホスフェート、ジ（エトキシプロピル）ホスフェート、エトキシエチルブトキシエチルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、プロポキシエチルホスフェート、ジ（プロポキシエチル）ホスフェート、プロポキシプロピルホスフェート、ジ（プロポキシルプロピル）ホスフェート、ブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ブトキシエチルホスフェート、ブトキシプロピルホスフェート、ジ（ブトキシエチル）ホスフェート、ペントキシエチルホスフェート、ビス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（ヘキシルオキシエチル）ホスフェート、オクチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、デシルホスフェート、

イソデシルホスフェート、ジイソデシルホスフェート、イソデシルオキシエチルホスフェート、ジ（デシルオキシエチル）ホスフェート、ドデシルホスフェート、ジドデシル（ｄｉｄｏｃｅｙｌ）ホスフェート、トリデカノールホスフェート、ビス（トリデカノール）ホスフェート、ステアリルホスフェート（ｓｔｅａｒｙｌ　ｐｈｏｓｐａｔｅ）、ジステアリルホスフェート、及びこのような化合物の任意の所望の混合物である。

【００６７】

本発明による組成物は有利に、組成物全体に基づいて、０．０１～４重量％、好ましくは０．０２～２重量％のモノ－／ジアルキルホスフェート及び／又はモノ－／ジアルキルアルコキシホスフェートを含む。上述の使用量は、離型剤としてのこれらの物質の総含有量に関係する。

【００６８】

透明なポリチオウレタン物品を製造するための本発明による特に好ましい組成物は、

Ａ）一分子あたり２個のイソシアネート基の官能基を有する１，３－ＸＤＩ及び／又は１，４－ＸＤＩから選択される、ポリイソシアネート成分に基づいて少なくとも９０～９９．８重量％、特に９５～９９．７重量％のポリイソシアネートを含む、組成物に基づいて３５～６５重量％、特に４５～５５重量％のポリイソシアネート成分、並びにポリイソシアネート成分に基づいて０．０５～２重量％、特に０．１～１重量％の３－（イソシアナトメチル）ベンゾニトリル及び／又は４－（イソシアナトメチル）ベンゾニトリル、

Ｂ）一分子あたり少なくとも２個のチオール基の官能基を有する、組成物に基づいて３５～６５重量％、特に４５～５５重量％の少なくとも１つのポリチオールを含むチオール成分であって、特に、一分子あたり３個のチオール基の官能基を有するポリチオール、すなわち、ＤＭＰＴ（４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン）からなるチオール成分、

及び

Ｃ）アルキル基に２～１８個の炭素原子を有するモノ－及び／又はジアルキルホスフェート並びに／或いはアルコキシアルキル基に２～１２個の炭素原子を有し、並びにアルコキシアルキル基あたり最大３個のエーテル基を有するモノ－及び／又はジアルコキシアルキルホスフェートから選択される０．０１～４重量％、特に０．０２～０．５重量％の離型剤を含む助剤及び添加剤を含むか、又はこれらからなり、

ここで、イソシアネート基とイソシアネート反応性基の比が０．５：１～２．０：１であり、

ここで、組成物は、

ポリイソシアネート成分Ａ）のポリイソシアネートが、芳香脂肪族ポリアミン、特に１，３－キシリレンジアミン及び／又は１，４－キシリレンジアミンの気相ホスゲン化により製造されることを特徴とする。

【００６９】

さらに本発明は、

Ａ）一分子あたり少なくとも２個のイソシアネート基の官能基を有する少なくとも１つのポリイソシアネートを含むポリイソシアネート成分、

Ｂ）一分子あたり少なくとも２個のチオール基の官能基を有する少なくとも１つのポリチオールを含むか、又はこれらからなるチオール成分、及び

Ｃ）任意に助剤及び添加剤

を含むか、又は、これらからなり、ここで、イソシアネート基とイソシアネート反応性基の比が０．５：１～２．０：１であり、

ここで、ポリイソシアネート成分Ａ）のポリイソシアネートが脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造される組成物の反応により透明なポリチオウレタン物品を製造するためのプロセスを提供する。

【００７０】

上述の好ましい実施形態及び定義は同様に、本発明によるプロセスにおいて用いられる組成物に当てはまる。

【００７１】
プロセスは特に溶媒添加なしで、すなわち無溶媒の方法で実施されてもよく、この文脈においてニトリル添加は溶媒添加と理解されない。
【００７２】
本発明によるプロセスにおいて選ばれた出発物質のタイプに関わらず、ポリイソシアネート混合物Ａ）とチオール成分Ｂ）及び任意選択の別のイソシアネート反応性成分の反応は、０．５：１～２．０：１、好ましくは０．７：１～１．３：１、より好ましくは０．８：１～１．２：１のイソシアネート基とイソシアネート反応性基の当量比にしたがって行われる。
【００７３】
本発明によるプロセスにおいて、本発明による組成物の成分は好ましくは、任意選択で無溶媒の形態で、上述のイソシアネート基とイソシアネート反応性基の当量比で、適した混合装置を用いて混合され、任意の所望の方法で、例えば単純に手で注いで開放型又は密閉型に入れられるが、好ましくは、適した機械、例えば、ポリウレタン技術において通例の低圧又は高圧機械を用いて、或いはＲＩＭプロセスにより入れられる。硬化は、４０℃～１８０℃、好ましくは５０℃～１４０℃、特に好ましくは６０℃～１２０℃の温度範囲で実施されてもよく、最大３００ｂａｒ、好ましくは最大１００ｂａｒ、特に好ましくは最大４０ｂａｒの高圧下で実施されてもよい。
【００７４】
ポリイソシアネート及び他の出発成分も陰圧をかけて脱気されてもよい。
【００７５】
したがって、本発明にしたがって製造される成形物品は一般に、短時間の後、例えば２～６０分後に型から取り出すことができる。５０℃～１００℃、好ましくは６０℃～９０℃の温度の後硬化が続いてもよい。
【００７６】
溶媒及び化学物質に対する高い耐性、並びに顕著な機械的特性、特に、さらに高い温度、例えば８０℃であっても優れた耐熱性を有するコンパクトな耐光性及び耐候性のポリチオウレタン物品はこのようにして得られる。液相ホスゲン化により製造されるジイソシアネートを用いて製造された先行技術の系と比べて、本発明による成形物品は、透明度がより高く、曇りを生じる傾向があまりないことを特徴とする。
【００７７】
さらに本発明は、本発明による組成物の成分の反応により得ることができるコンパクトで透明なポリチオウレタン物品を提供する。このポリチオウレタン物品は、ガラス代替部品、光学部品、光電子部品又は電子構成部品、光学レンズ又は眼鏡でもよい。特定の応用は、例えば、ガラス代替板、例えば、自動車製造又は航空製造におけるサンルーフ、フロントウィンドウ、リアウィンドウ又はサイドウィンドウの製造／これらとしての使用、例えば、ＬＥＤランプ又は自動車のヘッドランプ内の補助光学部品として用いられるような安全ガラス、ソーラーモジュール、発光ダイオード、レンズ又はコリメータとしての使用である。
【００７８】
さらに、本発明は、透明なポリチオウレタン物品を製造するための脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族のポリアミンの気相ホスゲン化により製造されるポリイソシアネートの使用に関する。
【００７９】
しかし、本発明による組成物から得ることができる本発明による成形ポリチオウレタン物品の応用の特に好ましい分野は、高屈折率及び高アッベ数を有する軽量のプラスチック眼鏡の製造である。本発明にしたがって製造される眼鏡は、顕著な機械的特性、特に硬さ及び耐衝撃性、並びに良好な引っかき抵抗性を特徴とし、さらに加工が容易で、所望の通り着色できる。
【００８０】

これから、例示的実施形態及び図を参照して、本発明についてさらに詳しく議論する。

【００８１】

［実施例］

図１は、気相ホスゲン化に適したプラントの概略図である。このプラントは、製造されるイソシアネートに基づいて、ニトリルの含有量が０．１重量％を超える１，３－ＸＤＩ及び１，４－ＸＤＩの製造に特に適している。

【００８２】

すべてのパーセントは、特に記載しない限り重量に基づく。

【００８３】

屈折率及びアッベ数の測定は、Ａ．ＫＲＵＳＳ　Ｏｐｔｒｏｎｉｃ　ＧｍｂＨ　Ｍｏｄｅｌ　ＡＲ４Ｄアッベ屈折計を用いて、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　４８９：１９９９－０８にしたがって２３℃で行った。

【００８４】

ＡＳＴＭ　Ｄ　１００３による透過率測定及びヘイズ測定は、Ｂｙｋ　Ｈａｚｅ－Ｇａｒｄ　Ｐｌｕｓを使用して標準的な光タイプＤ６５（ＤＩＮ　６１７３に定義）を用いて実施した。

【００８５】

使用した化学物質は、さらに前処理することなく使用した：

Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標）５７１：アルキルフェノール置換ベンゾトリアゾール（ＢＡＳＦ）

Ｚｅｌｅｃ　ＵＮ：長鎖モノ－及びジアルキルホスフェートの混合物（Ｓｔｅｐｐａｎ）

ＤＢＣ：ジブチルスズジクロリド（Ａｃｒｏｓ　Ｏｒｇａｎｉｃｓ）

ＤＭＰＴ：４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン（Ｂｒｕｎｏ　Ｂｏｃｋ　ＧｍｂＨ）

１，３－ＸＤＡのホスゲン化の実施

［実施例１］

図１の通りのアミン蒸発段階、反応器の軸（内径１３４．５ｍｍ）に沿って配列された同軸ノズルを有する管型反応器（Ｌ：９３５０ｍｍ、内径１３４．５ｍｍ）、及び下流のイソシアネート凝縮段階を含む気相ホスゲン化のためのプラントにおいて、１０ｋｇ／ｈの窒素流を導入しながら、ポンプで送られる循環回路（３２００ｋｇ／ｈ）内の温度を熱交換器（ＷＴ）内の冷却により１５０℃に保ち、２００ｋｇ／ｈの１，３－ＸＤＡを６５０ｍｂａｒ（ａｂｓ．）の圧力で連続的に蒸発させた。５００ｐｐｍのＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）５７１が、あらかじめポンプで送られる循環回路に加えられていた。蒸発器（Ｖ）への供給温度は２５５℃、熱交換器（ＷＴ）への冷却媒体の流入温度は４０℃、ポンプで送られる循環回路内の１，３－ＸＤＡの平均滞留時間は３５分であった。蒸発器を出た後、気体の１，３－ＸＤＡ及び窒素から構成される流れを別の熱交換器内で２８０℃まで加熱し、同軸ノズル経由で反応器に供給した。同時に、且つこれに並行して、７５０ｋｇ／ｈのホスゲンを３１０℃まで加熱し、ノズルにより残された環状の空いた空間で同じく連続的に反応器へ供給し、その中で２つの反応物の流れを混合して反応させた。反応器内のガス流の速度は約２０ｍ／ｓ、ホスゲン流に対するアミン／窒素流の速度比は８．８であった。真空ポンプでの圧力は６００ｍｂａｒ（ａｂｓ．）であった。

【００８６】

反応器内における０．４８秒の平均滞留時間の後、反応生成物１，３－ＸＤＩを含むガス流を、モノクロロベンゼンを用いる注入冷却により冷却して凝縮させた。急冷中の液相の温度は約９０℃であった。ガスクロマトグラフィーにより求めた３－クロロメチルベンジル（ｃｈｌｏｒｍｅｔｈｙｌｂｅｎｚｙｌ）イソシアネートの含有量は、１，３－ＸＤＩ及び３－Ｃｌ－ＸＩの合計に基づいて、０．４％であった。次に、反応混合物からＨＣｌ及びホスゲンを除去し、蒸留によるワークアップを行った。１，３－ＸＤＩの収率は理論値の９５％であった。

【００８７】
［実施例２］
上記のプラントにおいて、４ｋｇ／ｈの窒素流を導入しながら、ポンプで送られる循環回路（３２００ｋｇ／ｈ）内の温度を熱交換器（ＷＴ）内の冷却により１５０℃に保ち、１６０ｋｇ／ｈの１，３－ＸＤＡを５００ｍｂａｒ（ａｂｓ．）の圧力で同様に蒸発させた。５００ｐｐｍのＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）５７１が、あらかじめポンプで送られる循環回路に加えられていた。蒸発器（Ｖ）への供給温度は２４０℃、熱交換器（ＷＴ）への冷却媒体の流入温度は４０℃、ポンプで送られる循環回路内の１，３－ＸＤＡの平均滞留時間は４３分であった。気体の１，３－ＸＤＡ及び窒素から構成される流れを別の熱交換器内で２８０℃まで加熱し、同軸ノズル経由で反応器に供給した。同時に、且つこれに並行して、５００ｋｇ／ｈのホスゲンを３１０℃まで加熱し、ノズルにより残された環状の空いた空間で同じく連続的に反応器へ供給し、その中で２つの反応物の流れを混合して反応させた。反応器内のガス流の速度は約２０ｍ／ｓ、ホスゲン流に対するアミン流の速度比は８．８であった。反応器内における０．４６秒の平均滞留時間の後、反応生成物１，３－ＸＤＩを含むガス流を、モノクロロベンゼンを用いる注入冷却により冷却して凝縮させた。急冷中の液相の温度は約９０℃であった。

【００８８】
ガスクロマトグラフィーにより求めた３－クロロメチルベンジル（ｃｈｌｏｒｍｅｔｈｙｌｂｅｎｚｙｌ）イソシアネートの含有量は、１，３－ＸＤＩ及び１．３－Ｃｌ－ＸＩの合計に基づいて、０．３％であった。次に、反応混合物からＨＣｌ及びホスゲンを除去し、蒸留によるワークアップを行った。１，３－ＸＤＩの収率は理論値の９２％であった。

【００８９】
液相ホスゲン化により製造された比較のためのＸＤＩの製造
［実施例３（比較例）］
撹拌及び冷却しながら、５０重量部のモノクロロベンゼン中の５重量部の１，３－ＸＤＡの溶液を、２５重量部のモノクロロベンゼン中の２０重量部のホスゲンの溶液に０～１０℃で計量投入し、添加を終えたら、混合物を室温まで到達させた。続いて、ガスの発生に応じてホスゲンを導入しながら温度を上げて還流させ、最終的に溶液が透明になるまでホスゲン化を続けた。一度、透明点に達したら（約４～５時間）、ホスゲン化をさらに３０分間続けた。次に、ホスゲンの導入を停止し、窒素を導入しながら、オフガス中のホスゲンがもはや検出できなくなるまで混合物を還流させた。

【００９０】
次に、蒸留により反応混合物のワークアップを行い、１３０℃／０．２ｍｂａｒの沸点を有する無色の液体としてＸＤＩを得た。１，３－ＸＤＩの収率は理論値の８０％であった。

【００９１】
［実施例４］
実施例２において得られたＸＤＩの２ｋｇを蒸留塔により分別蒸留した。最初の５００ｇを前留分として捨て、１ｋｇの無色の１，３－ＸＤＩが主留分として得られた。この主留分を１．４ｇのＺｅｌｅｃ　ＵＮ（Ｓｔｅｐｐａｎ）と室温で混合し、２４時間静置した。ＡＳＴＭ規格Ｄ４６６３－９８にしたがって測定した蒸留後のサンプルのＨＣ含有量は１０５ｐｐｍであった。

【００９２】
３－イソシアナトメチルベンゾニトリルの含有量は、１ｇの１，３－ＸＤＩを１００ｍｌのアセトニトリルに溶解して求めた。１００μｌのこの溶液を９００μｌのジエチルアミン溶液（１００ｍｌのアセトニトリル中の０．２ｇのジエチルアミン）と混合して、ＨＰＬＣ－ＭＳ測定の前に６５℃で３０分間保管した。純度は、ＵＶにおける信号の面積を積分して求めた。すべての化合物が同じＵＶ吸収を示し、ＵＶ吸収のない化合物はサンプル中に存在しないと仮定した。別の仮定は、測定中に分解反応は起こらないというもので

あった。ＨＰＬＣ－ＭＳ測定には以下のプログラムが選ばれた：
Ｓｙｎａｐｔ Ｇ２－Ｓ ＨＲ－ＭＳ、ＡＣＱＵＩＴＹ ＵＰＬＣ（Ｗａｔｅｒｓ）ＱＳ．Ｎｏ．：０２６３４
ＵＶ：ＰＤＡ（全吸光度クロマトグラム）
カラム：Ｋｉｎｅｔｅｘ １００×２．１ｍｍ＿１．７μｍ
カラム温度：３０℃
移動相は以下からなるものであった：
溶媒：Ａ）水＋０．０５％ギ酸
Ｂ）アセトニトリル＋０．０５％ギ酸
流量：０．５ｍｌ／ｍｉｎ
勾配：ｔ０／５％Ｂ＿ｔ０．５／５％Ｂ＿ｔ６／１００％Ｂ＿ｔ７／１００％Ｂ＿ｔ７．１／５％Ｂ＿ｔ８／５％Ｂ
サンプルは、９８．４％の１，３－ＸＤＩ及び０．７％の３－イソシアナトメチルベンゾニトリルを含んでいることが明らかになった。

【００９３】
［実施例５］
実施例３において得られたＸＤＩの２ｋｇを蒸留塔により分別蒸留した。最初の８００ｇを前留分として捨て、７００ｇの無色の１，３－ＸＤＩが主留分として得られた。この主留分を０．９８ｇのＺｅｌｅｃ ＵＮと室温で混合し、２４時間静置した。ＡＳＴＭ規格Ｄ４６６３－９８にしたがって測定した蒸留後のサンプルのＨＣ含有量は１０８ｐｐｍであった。

【００９４】
実施例４と同様に、ＨＰＬＣによる純度測定を実施した。この過程において、３－イソシアナトメチルベンゾニトリルは見られなかった。１，３－ＸＤＩの割合は９５．４％であった。

【００９５】
ポリチオウレタン製眼鏡の製造：
［実施例６］
まず、２つのガラスシェルモールド（直径８５ｍｍ、内半径８８ｍｍ、Ｓｈａｍｉｒ Ｉｎｓｉｇｈｔ，Ｉｎｃ．（イリノイ州））の隙間を８ｍｍにして締め、プラスチックシールリングを用いて鋳型キャビティを形成して鋳型を調製した。鋳型の隙間はレンズの各点において８ｍｍである。

【００９６】
注型システムは以下の通り作製した：
フラスコ内で、０．００２ｇのジブチルスズジクロリド（ＤＢＣ）を、実施例４からの９４．５９ｇの１，３－ＸＤＩに溶解し、混合物を１０ｍｂａｒで３０分間減圧した。次に、９０．００ｇのＤＭＰＴ（４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン）をフラスコに加え、最終的な混合物を撹拌し、１０ｍｂａｒで３０分間脱気した。次に、この混合物を５μｍフィルターに通して濾過し、シリンジに吸い込み、それによって鋳型を完全に満たした。

【００９７】
充填した鋳型を乾燥キャビネット内で以下の温度プロファイルで硬化させた：６５℃で１５時間；１００℃で２時間及び１２０℃でさらに２時間。次に、鋳型を室温まで冷却し、完全に冷却した後、まずスリーブを、次に２つのガラス物品を手作業で取り出した。

【００９８】
このようにして、完全に澄んでおり、透明で、曇りのない眼鏡のブランクが得られた。

【００９９】
透過率は、標準的な光タイプＤ６５に対して９０．３％、ヘイズ値は２．１であった。屈折率ｎＥは２３℃で１．６７であった。

【０１００】

［実施例７］

実施例５からの１，３－ＸＤＩを用いて、実施例６と同様に眼鏡のブランクを作製した。この眼鏡のブランクは完全に曇っており、透過率はわずか２９．７％、ヘイズ値は１００であった。

【図１】

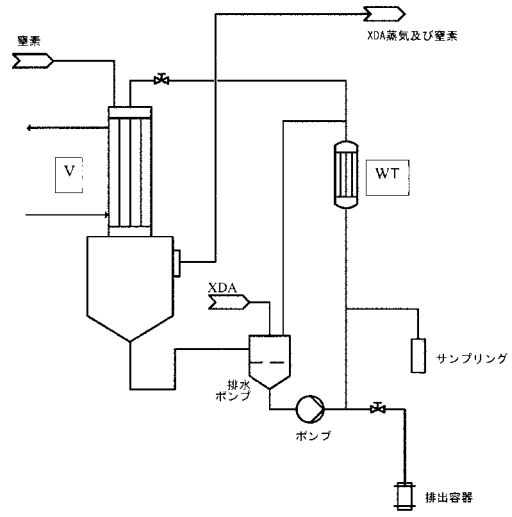


Fig. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/057957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C263/10 C07C265/14 C08G18/76 C08G18/38 G02B1/04
ADD.

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)
C07C 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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 586 091 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 9 March 1994 (1994-03-09) cited in the application claims; example 1	1-15
X	EP 0 751 161 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 2 January 1997 (1997-01-02) claims; example 5	1-15
X	EP 1 988 110 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 5 November 2008 (2008-11-05) claims; example 4	1-15

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

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 June 2015	10/07/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	West, Nuki

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/057957

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0586091 A2	09-03-1994	CN 1083596 A	09-03-1994
		DE 69324638 D1	02-06-1999
		DE 69324638 T2	14-10-1999
		EP 0586091 A2	09-03-1994
		US 5306799 A	26-04-1994
EP 0751161 A2	02-01-1997	AU 691416 B2	14-05-1998
		AU 5601596 A	16-01-1997
		CN 1148055 A	23-04-1997
		DE 69625550 D1	06-02-2003
		DE 69625550 T2	13-11-2003
		EP 0751161 A2	02-01-1997
		US 5736609 A	07-04-1998
EP 1988110 A1	05-11-2008	CN 101370841 A	18-02-2009
		EP 1988110 A1	05-11-2008
		JP 4963497 B2	27-06-2012
		KR 20080098642 A	11-11-2008
		US 2010234498 A1	16-09-2010
		WO 2007105355 A1	20-09-2007

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/057957

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C263/10 C07C265/14 C08G18/76 C08G18/38 G02B1/04
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C C08G G02B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 586 091 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 9. März 1994 (1994-03-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 1	1-15
X	EP 0 751 161 A2 (MITSUI TOATSU CHEMICALS [JP]) 2. Januar 1997 (1997-01-02) Ansprüche; Beispiel 5	1-15
X	EP 1 988 110 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 5. November 2008 (2008-11-05) Ansprüche; Beispiel 4	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2015	10/07/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	West, Nuki

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/057957

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0586091 A2	09-03-1994	CN 1083596 A	09-03-1994
		DE 69324638 D1	02-06-1999
		DE 69324638 T2	14-10-1999
		EP 0586091 A2	09-03-1994
		US 5306799 A	26-04-1994
EP 0751161 A2	02-01-1997	AU 691416 B2	14-05-1998
		AU 5601596 A	16-01-1997
		CN 1148055 A	23-04-1997
		DE 69625550 D1	06-02-2003
		DE 69625550 T2	13-11-2003
		EP 0751161 A2	02-01-1997
		US 5736609 A	07-04-1998
EP 1988110 A1	05-11-2008	CN 101370841 A	18-02-2009
		EP 1988110 A1	05-11-2008
		JP 4963497 B2	27-06-2012
		KR 20080098642 A	11-11-2008
		US 2010234498 A1	16-09-2010
		WO 2007105355 A1	20-09-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,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

(74)代理人 100129713
弁理士 重森 一輝
(74)代理人 100137213
弁理士 安藤 健司
(74)代理人 100143823
弁理士 市川 英彦
(74)代理人 100151448
弁理士 青木 孝博
(74)代理人 100183519
弁理士 櫻田 芳恵
(74)代理人 100196483
弁理士 川嵜 洋祐
(74)代理人 100203035
弁理士 五味渕 琢也
(74)代理人 100185959
弁理士 今藤 敏和
(74)代理人 100160749
弁理士 飯野 陽一
(74)代理人 100160255
弁理士 市川 祐輔
(74)代理人 100202267
弁理士 森山 正浩
(74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和
(74)代理人 100127812
弁理士 城山 康文
(72)発明者 マレイカ，ロベルト
ドイツ国、４０５８９・デュッセルドルフ、パストーアーデルーリング・３０
(72)発明者 ランゲンシュテック，フレディ
ドイツ国、５１３８１・レーバークーゼン、ゲルリッツァーシュトラーセ・３４
(72)発明者 エッガルト，クリストフ
ドイツ国、５０７３３・ケルン、アウアーシュトラーセ・２５
(72)発明者 ラトーレ・マルティネス，イレーネ・クリスティーナ
ドイツ国、５１３７３・レーバークーゼン、シュールシュトラーセ・７
(72)発明者 サンダース，ヨーゼフ
ドイツ国、５１３７５・レーバークーゼン、クールマンヴェーク・１５

Ｆターム(参考) 4J034 BA02 CA32 DB05 DB07 DC50 HA01 HA07 HA11 HC12 HC46
HC52 HC61 HC73 KA01 KB02 KC17 KD25 KE02 PA03 QA03
QB08 QB16 QC08 QD03 RA13

【要約の続き】
【選択図】図１