(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月16日(16.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/013881 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/38 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) *G02C 7/00* (2006.01)
C08G 75/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/024854

(22) 国際出願日： 2024年7月9日(09.07.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-113708 2023年7月11日(11.07.2023) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (**MITSUI CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 仲井 進之介 (**NAKAI, Shinnosuke**); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町３０ 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 中野 将太郎 (**NAKANO, Shotaro**); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町３０ 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).

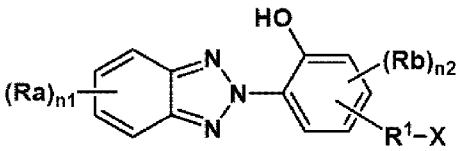
(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** POLYMERIZABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, OPTICAL MATERIAL, SPECTACLE LENS, COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING POLYMERIZABLE COMPOSITION, AND RESIN

(54) 発明の名称： 重合性組成物、硬化物、光学材料、メガネレンズ、化合物、重合性組成物の製造方法及び樹脂



(1)

(57) **Abstract:** A polymerizable composition according to the present disclosure comprises: at least one selected from a polyiso(thio)cyanate compound and a polyepisulfide compound; a polythiol compound; and either a compound represented by general formula (1), or a reaction product of a compound represented by general formula (1) and a polyiso(thio)cyanate compound or a polyepisulfide compound. In general formula (1), Ra is a monovalent hydrocarbon group or a halogen atom, n1 is a number of 0-4, Rb is a monovalent group free of OH, SH, or NHR^2, n2 is a number of 0-3, R^1 is a divalent hydrocarbon group, X is OH, SH, or NHR^2, and R^2 is a hydrogen atom or a hydrocarbon group.

(57) 要約：本開示の重合性組成物は、ポリイソ（チオ）シアネート化合物及びポリエピスルフィド化合物から選択される少なくとも１つと、ポリチオール化合物と、下記一般式（１）で表される化合物又は下記一般式（１）で表される化合物とポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物との反応生成物と、を含む。一般式（１）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又は$ＮＨＲ^2$を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、$Ｒ^1$は２価の炭化水素基であり、ＸはＯＨ、ＳＨ又は$ＮＨＲ^2$であり、$Ｒ^2$は水素原子又は炭化水素基である。

WO 2025/013881 A1

［続葉有］

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

重合性組成物、硬化物、光学材料、メガネレンズ、化合物、重合性組成物の製造方法及び樹脂

技術分野

[0001] 本開示は、重合性組成物、硬化物、光学材料、メガネレンズ、化合物、重合性組成物の製造方法及び樹脂に関する。

背景技術

[0002] 高屈折率のプラスチック材料は、ガラス等の無機材料に比べて軽量で割れ難い、染色が可能であるなどの理由から、眼鏡レンズのような光学材料としての利用が拡大している。光学材料向けのプラスチック材料としてはアクリル樹脂、ポリカーボネート、チオウレタン樹脂、エピスルフィド樹脂等が挙げられ、中でもチオウレタン樹脂及びエピスルフィド樹脂は高い屈折率が得られるプラスチック材料として知られている（例えば、特開２０１９－１５９２２２号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 樹脂を含む光学材料は一般に、紫外線による劣化を防止するために紫外線吸収剤（ＵＶＡ）を含んでいる。紫外線吸収剤は使用環境次第では樹脂から溶出してしまう場合があり、一般的に紫外線吸収剤として使用される化合物の多くは難分解性であり生体への蓄積などが懸念されることから、近年は環境規制の対象物質となりつつある。そこで、樹脂からの紫外線吸収剤の放出を抑制する方策が検討されている。

上記事情に鑑み、本開示の一態様は、紫外線吸収剤の放出が抑制された樹脂が得られる重合性組成物及びその製造方法、並びにこの重合性組成物を用いて得られる硬化物、光学材料及びメガネレンズを提供することを課題とする。

本開示の別の一態様は、紫外線吸収剤の放出が抑制された樹脂が得られる化合物及び紫外線吸収剤の放出が抑制された樹脂を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

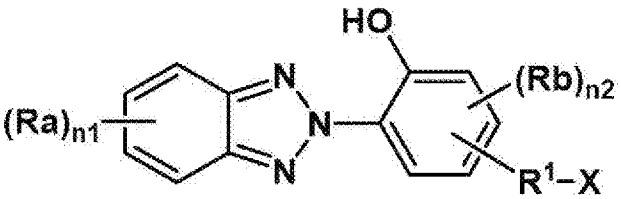
[0004] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

＜１＞ポリイソ（チオ）シアネート化合物及びポリエピスルフィド化合物から選択される少なくとも１つと、

ポリチオール化合物と、

下記一般式（１）で表される化合物又は下記一般式（１）で表される化合物とポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物との反応生成物と、を含む重合性組成物。

[化1]



(1)

（一般式（１）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基である。）

＜２＞前記ポリイソ（チオ）シアネート化合物はペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアナトシクロヘキシル）メタン、２，５－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ－［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、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、及びフェニレンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも１つを含む、請求項１に

記載の重合性組成物。

＜３＞前記ポリチオール化合物は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、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、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）、２，５－ビス（メルカプトメチル）－１，４－ジチアン、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、４，６－ビス（メルカプトメチルチオ）－１，３－ジチアン、２－（２，２－ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）－１，３－ジチエタン、１，１，２，２－テトラキス（メルカプトメチルチオ）エタン、３－メルカプトメチル－１，５－ジメルカプト－２，４－ジチアペンタン、及びトリス（メルカプトメチルチオ）メタンからなる群から選択される少なくとも１つを含む＜１＞又は＜２＞に記載の重合性組成物。

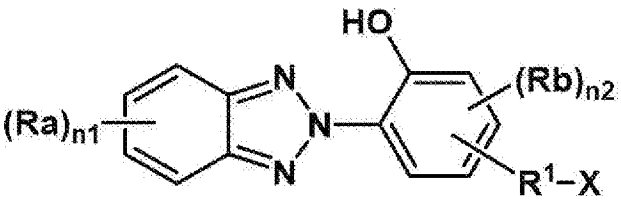
＜４＞＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載の重合性組成物の硬化物。

＜５＞＜４＞に記載の硬化物を含む光学材料。

＜６＞＜５＞に記載の光学材料を含むメガネレンズ。

＜７＞下記一般式（１）で表される化合物。

[化2]



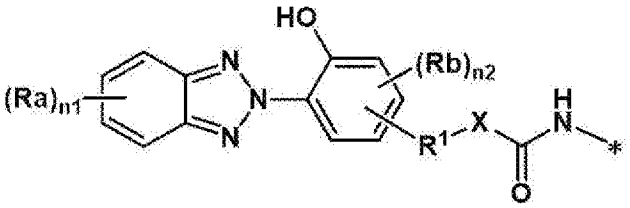
(1)

（一般式（１）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基である。）

＜８＞＜７＞に記載の化合物と、ポリイソ（チオ）シアネート化合物又はエピスルフィド化合物との反応生成物である化合物。

＜９＞下記一般式（２）で表される構造と、イソ（チオ）シアネート基と、を有する化合物。

[化3]

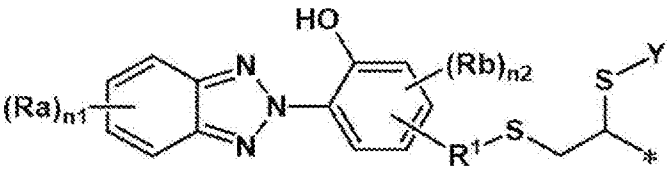


(2)

（一般式（２）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯ、Ｓ又はＮＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置である。

＜１０＞下記一般式（３）で表される構造と、エピスルフィド基と、を有する化合物。

[化4]



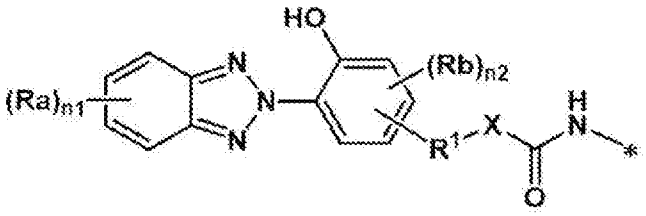
(3)

（一般式（３）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置であり、Ｙは水素原子又は結合位置である。）

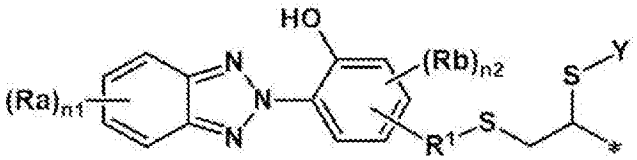
＜１１＞＜７＞～＜１０＞のいずれか１項に記載の化合物と、ポリイソ（チオ）シアネート化合物及びポリエピスルフィド化合物から選択される少なくとも１つと、ポリチオール化合物とを混合する工程を含む重合性組成物の製造方法。

＜１２＞下記一般式（２）又は一般式（３）で表される構造を有する、樹脂。

[化5]



(2)



(3)

（一般式（２）又は一般式（３）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯ、Ｓ又はＮＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置であり、Ｙは水素原子又は結合位置である。）

発明の効果

[0005] 本開示によれば、紫外線吸収剤の放出が抑制された樹脂が得られる重合性組成物及びその製造方法、並びにこの重合性組成物を用いて得られる硬化物、光学材料及びメガネレンズが提供される。本開示によれば、紫外線吸収剤の放出が抑制された樹脂が得られる化合物及び紫外線吸収剤の放出が抑制された樹脂が提供される。

発明を実施するための形態

[0006] 本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で

記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0007] 〔重合性組成物〕

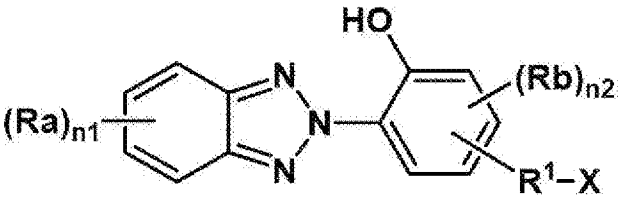
本開示の一実施形態は、

ポリイソ（チオ）シアネート化合物及びポリエピスルフィド化合物から選択される少なくとも１つと、

ポリチオール化合物と、

下記一般式（１）で表される化合物又は下記一般式（１）で表される化合物とポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物との反応生成物と、を含む重合性組成物である。

[0008] [化6]



(1)

[0009] 一般式（１）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基である。

[0010] 本開示の重合性組成物は、ポリイソ（チオ）シアネート化合物及びポリエピスルフィド化合物から選択される少なくとも１つ（以下、第１成分ともいう）と、ポリチオール化合物（以下、第２成分ともいう）と、を重合性成分として含んでいる。

ポリイソ（チオ）シアネート化合物の重合性官能基であるイソ（チオ）シアネート基とポリチオール化合物の重合性官能基であるチオール基とを反応させることで、チオウレタン構造を含む樹脂が得られる。

ポリエピスルフィド化合物の重合性官能基であるエピスルフィド基とポリ

チオール化合物の重合性官能基であるチオール基とを反応させることで、スルフィド構造を含む樹脂が得られる。

第１成分と第２成分との重合反応により得られる樹脂（チオウレタン樹脂又はエピスルフィド樹脂）は屈折率が高く、光学材料のような高い屈折率が求められる用途に好適に使用できる。

[0011]（反応性ＵＶＡ）

本開示の重合性組成物は、第１成分及び第２成分とともに、一般式（１）で表される化合物又は一般式（１）で表される化合物とポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物との反応生成物（以下、反応性ＵＶＡともいう）を含んでいる。

すなわち、反応性ＵＶＡは（１）一般式（１）で表される化合物、（２）一般式（１）で表される化合物とポリイソ（チオ）シアネート化合物との反応生成物、及び（３）一般式（１）で表される化合物とポリエピスルフィド化合物との反応生成物の３種に分類できる。

[0012]（１）一般式（１）で表される化合物は、Ｘで表されるＯＨ、ＳＨ又はNH_2（すなわち、第１成分の重合性官能基と反応し得る官能基）を有している。

（２）一般式（１）で表される化合物とポリイソ（チオ）シアネート化合物との反応生成物は、ポリイソ（チオ）シアネート化合物に含まれる複数のイソ（チオ）シアネート基のうち一般式（１）中のＸで表される官能基と反応していないイソ（チオ）シアネート基を有している。

（３）一般式（１）で表される化合物とポリエピスルフィド化合物との反応生成物は、ポリエピスルフィド化合物に含まれる複数のエピスルフィド基のうち一般式（１）中のＸで表される官能基と反応していないエピスルフィド基を有している。

すなわち、上述した３種の反応性ＵＶＡは、重合性組成物に含まれる第１成分又は第２成分のいずれかと反応する性質を有している。

このため、反応性ＵＶＡを含む重合性組成物から得られる樹脂中では、重合性成分の重合反応により形成されるポリマー構造にＵＶＡとして機能する

分子が結合した状態となる。その結果、ＵＶＡとして機能する分子の樹脂外への放出が抑制される。

[0013] 一般式（１）で表される化合物の具体的な分子構造は、ＵＶＡとしての性質を示す限りは特に制限されない。

[0014] 一般式（１）中のＲａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子である。Ｒａで表される１価の炭化水素基としては、炭素数１～３のアルキル基が挙げられる。Ｒａで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。紫外線吸収性能の観点から、Ｒａはハロゲン原子であることが好ましく、塩素原子又は臭素原子であることがより好ましい。

ｎ１はＲａの数を表し、０～４の数である。ｎ１は０～２であることが好ましく、０又は１であることがより好ましい。

Ｒａの数が２以上である場合、２以上のＲａは同じであっても異なっていてもよい。

[0015] 一般式（１）中のＲｂはＯＨ、ＳＨ又はNHR^2を含まない１価の基である。

Ｒｂで表されるＯＨ、ＳＨ又はNHR^2を含まない１価の基としては、１価の炭化水素基、アルコキシ基、エステル結合を含む１価の基などが挙げられる。

Ｒｂで表される１価の炭化水素基としては、炭素数１～１０のアルキル基が挙げられる。前記アルキル基は直鎖状又は分岐状であってよく、置換基を有してもよい。置換基としてはフェニル基が挙げられる。

Ｒｂで表されるアルコキシ基としては、炭素数１～１０のアルキル基と酸素原子とからなるアルコキシ基が挙げられる。前記アルキル基は直鎖状又は分岐状であってよく、置換基を有してもよい。置換基としてはフェニル基が挙げられる。

Ｒｂで表されるエステル結合を含む１価の基としては、－Ｒｃ－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲｄ又は－Ｒｃ－ＯＣ（＝Ｏ）－Ｒｄ（好ましくは－Ｒｃ－Ｃ（＝Ｏ）

ＯＲｄ）で表される１価の基が挙げられる。式中のＲｃは炭素数１～１０のアルキレン基であり、Ｒｄは炭素数１～１０のアルキル基である。前記アルキレン基又はアルキル基は直鎖状又は分岐状であってよく、置換基を有してもよい。置換基としてはフェニル基が挙げられる。

[0016] 重合性組成物への溶解性の観点からは、Ｒｂは１価の炭化水素基であることが好ましく、Ｓｐ３の炭化水素基（例えば、ｔｅｒｔ－ブチル基）であることがより好ましい。

紫外線吸収性能の観点からは、Ｒｂは炭素数３以上のアルコキシ基であることが好ましい。

ｎ２はＲｂの数を表し、０～３の数である。ｎ２は０～２であることが好ましく、０又は１であることがより好ましい。

Ｒｂの数が２以上である場合、２以上のＲｂは同じであっても異なっていてもよい。

[0017] 一般式（１）中のR^1は２価の炭化水素基である。R^1で表される２価の炭化水素基としては、炭素数１～１０のアルキレン基又はアラルキレン基が挙げられる。前記アルキレン基は直鎖状又は岐状であってよく、環状構造を含んでもよい。

芳香環上のR^1の位置は、ＯＨ基に対してパラ位、メタ位又はオルト位のいずれであってもよい。

[0018] 一般式（１）中のＸはＯＨ、ＳＨ又はNHR^2であり、R^2は水素原子又は炭化水素基である。

Ｘと反応させる第１成分の官能基がイソ（チオ）シアネート基である場合、ＸはＯＨ、ＳＨ又はNHR^2であることがより好ましい。

Ｘと反応させる第１成分の官能基がエピスルフィド基である場合、ＸはＳＨであることが好ましい。

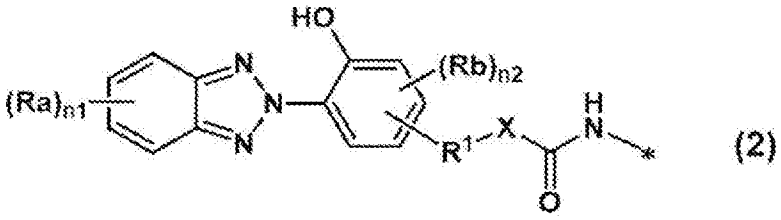
[0019] 一般式（１）で表される化合物と反応させるポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物の種類は特に制限されない。例えば、後述するポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物

から選択してもよい。

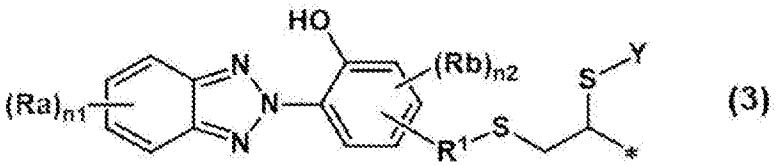
[0020] 一般式（１）で表される化合物とポリイソ（チオ）シアネート化合物との反応生成物としては、下記一般式（２）で表される構造と、イソ（チオ）シアネート基と、を有する化合物が挙げられる。

一般式（１）で表される化合物とポリエピスルフィド化合物との反応生成物としては、下記一般式（３）で表される構造と、エピスルフィド基と、を有する化合物が挙げられる。

[0021] [化7]



(2)



(3)

[0022] 一般式（２）又は一般式（３）中、Ｒａ、ｎ１、Ｒｂ、ｎ２及びR^1の定義は一般式（１）におけるＲａ、ｎ１、Ｒｂ、ｎ２及びR^1の定義と同様である。

ＸはＯ、Ｓ又はNR^2であり、R^2は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置であり、Ｙは水素原子又は結合位置である。

[0023] 重合性組成物に含まれる反応性ＵＶＡは１種でも２種以上であってもよい。

すなわち、一般式（１）で表される化合物と反応させるポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物は１種でも２種以上であってもよく、ポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物と反応させる一般式（１）で表される化合物は１種でも２種以上であってもよい。

[0024] 一般式（１）で表される化合物と反応させるポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物は、重合性組成物に重合性成分として

含まれるポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物と同じであっても異なっていてもよい。

重合性組成物は、反応性ＵＶＡとして一般式（１）で表される化合物又は一般式（１）で表される化合物と第１成分との反応生成物のいずれかのみを含んでも、両方を含んでいてもよい。

[0025] 重合性組成物に含まれる一般式（１）で表される化合物の量は特に制限されず、重合性組成物の用途等に応じて選択できる。

充分な紫外線吸収性能を得る観点からは、一般式（１）で表される化合物の量は、重合性成分の全質量を１００質量部とした場合に、０．１質量部以上であることが好ましく、０．２質量部以上であることがより好ましく、０．５質量部以上であることがさらに好ましく、１．０質量部以上であることがとりわけ好ましい。

樹脂の色相の観点からは、一般式（１）で表される化合物の量は、重合性成分の全質量を１００質量部とした場合に、５．０質量部以下であることが好ましく、３．０質量部以下であることがより好ましく、２．０質量部以下であることがさらに好ましい。

上記の「一般式（１）で表される化合物の量」には、一般式（１）で表される化合物と反応しているポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物の量は含まれない。

[0026] （ポリイソ（チオ）シアネート化合物）

本開示においてポリイソ（チオ）シアネート化合物とは、１分子中に２個以上のイソシアネート基又はイソチオシアネート基を有する化合物を意味する。

重合性組成物に含まれるポリイソ（チオ）シアネート化合物は、１種のみでも２種以上であってもよい。

[0027] ポリイソ（チオ）シアネート化合物は、二量体、三量体又はプレポリマーを含んでもよい。これらのポリイソ（チオ）シアネート化合物としては、国際公開第２０１１／０５５５４０号に例示された化合物を挙げることができ

る。

[0028] ポリイソ（チオ）シアネート化合物としては、脂肪族ポリイソ（チオ）シアネート化合物、脂環族ポリイソ（チオ）シアネート化合物、芳香族ポリイソ（チオ）シアネート化合物、複素環ポリイソ（チオ）シアネート化合物等が挙げられる。

組成物に含まれるポリイソ（チオ）シアネート化合物は、１種のみでも２種以上であってもよい。

[0029] 脂環族ポリイソ（チオ）シアネート化合物は、脂環式構造を含み、かつ、複素環構造を含んでもよいポリイソ（チオ）シアネート化合物を指す。芳香族ポリイソ（チオ）シアネート化合物は、芳香族構造を含み、かつ、脂環式構造及び複素環構造を含んでもよいポリイソ（チオ）シアネート化合物を指す。複素環ポリイソ（チオ）シアネート化合物は、複素環構造を含み、かつ、脂環式構造及び芳香族構造を含まないポリイソ（チオ）シアネート化合物を指す。

[0030] ポリイソ（チオ）シアネート化合物としては、脂肪族ポリイソ（チオ）シアネート化合物、脂環族ポリイソ（チオ）シアネート化合物、芳香族ポリイソ（チオ）シアネート化合物及び複素環ポリイソ（チオ）シアネート化合物からなる群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましい。

[0031] ポリイソ（チオ）シアネート化合物は、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアナトシクロヘキシル）メタン、２，５－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ－［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、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、及びフェニレンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましく、

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、キシリレンジイソシアネート、及び１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも１つを含むことがより好ましく、

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、及びｍ－キシリレンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも１つを含むことがさらに好ましい。

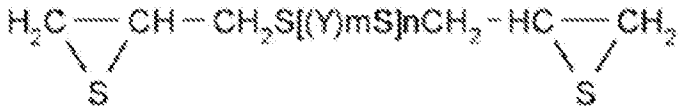
[0032]（ポリエピスルフィド化合物）

本開示においてポリエピスルフィド化合物とは、１分子中に２個以上のエピスルフィド基を有する化合物を意味する。

重合性組成物に含まれるポリエピスルフィド化合物は、１種のみでも２種以上であってもよい。

ポリエピスルフィド化合物として具体的には、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0033] [化8]



[0034] 式中、Ｙは、直鎖の炭素数１～４の２価の炭化水素基、分岐の炭素数２～４の２価の炭化水素基、環状の炭素数３～６の２価の炭化水素基、１，４－ジチアン基、アリーレン基、又は、アラルキレン基を表し、ｍは０～２の整数を表し、ｎは０～３の整数を表す。

Ｙは、置換基を含んでいてもよく、無置換であってもよい。

[0035] Ｙは、直鎖の炭素数１～４の２価の炭化水素基、分岐の炭素数２～４の２価の炭化水素基、又は環状の炭素数３～６の２価の炭化水素基を表すことが好ましく、直鎖の炭素数１～４の２価の炭化水素基を表すことがより好ましい。

ｍは、０又は１を表すことが好ましく、０を表すことがより好ましい。

ｎは、０又は１を表すことが好ましく、１を表すことがより好ましい。

[0036] ポリエピスルフィド化合物としては、ビス（２，３－エピチオプロピル）スルフィド、ビス（２，３－エピチオプロピル）ジスルフィド及び２，５－ビス（２，３－エピチオプロピルチオメチル）－１，４－ジチアンからなる群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましい。

[0037] ポリエピスルフィド化合物は、得られる硬化物の屈折率の観点から、２０℃におけるナトリウムＤ線（即ち波長５８９．３ｎｍの光）の屈折率が、１．６０～１．８０であることが好ましい。

[0038]（ポリチオール化合物）

本開示においてポリチオール化合物とは、１分子中に２個以上のチオール基を有する化合物を意味する。

組成物に含まれるポリチオール化合物は、１種のみでも２種以上であってもよい。

[0039] ポリチオール化合物として具体的には、国際公開第２０１６／１２５７３６号に例示された化合物を挙げることができる。

[0040] ポリチオール化合物は、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、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、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）、２，５－ビス（メルカプトメチル）－１，４－ジチアン、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、４，６－ビス（メルカプトメチルチオ）－１，３－ジチアン、２－（２，２－ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）－１，３－ジチエタン、１，１，２，２－テトラキス（メルカプトメチルチオ）エタン、３－メルカプトメチル－１，５－ジメルカプト－２，４－ジチアペンタン、及びトリス

（メルカプトメチルチオ）メタンからなる群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましく、

４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン、５，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，８－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、及びペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）からなる群から選択される少なくとも１つを含むことがより好ましく、

４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン、５，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，８－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、及びペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）からなる群から選択される少なくとも１つを含むことがさらに好ましい。

[0041] ポリチオール化合物は、得られる硬化物の屈折率の観点から、２０℃におけるナトリウムＤ線（即ち波長５８９．３ｎｍの光）の屈折率が、１．６０～１．８０であることが好ましい。

[0042]（その他の成分）

重合性組成物は、重合性成分及び反応性ＵＶＡに加えてその他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、重合触媒、内部離型剤 、樹脂改質剤、塩基発生剤、鎖延長剤、架橋剤、ラジカル捕捉剤、光安定剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤、密着性向上剤、抗菌剤、帯電防止剤、染料、蛍光増白剤、蛍光顔料、無機顔料等が挙げられる。

[0043] 重合触媒として具体的には、３級アミン化合物、３級アミン化合物の無機

酸塩又は有機酸塩、金属化合物、４級アンモニウム塩、有機スルホン酸等を挙げることができる。

[0044] 内部離型剤として具体的には、酸性リン酸エステルが挙げられる。酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルを挙げることができ、それぞれ単独又は２種類以上混合して使用することできる。

[0045] 樹脂改質剤として具体的には、アルコール化合物、アミン化合物、エポキシ化合物、有機酸又はその無水物、（メタ）アクリレート化合物、オレフィン化合物等が挙げられる。

[0046] 重合性組成物が重合性成分及び反応性ＵＶＡ以外の成分を含む場合、その合計含有量は、重合性組成物の全質量に対して、０．１質量ｐｐｍ～７０質量％、１質量ｐｐｍ～３０質量％、１０質量ｐｐｍ～１０質量％、又は０．１質量％～５質量％であってもよい。

[0047] 〔硬化物〕

本開示の一実施形態は、硬化物は、上述した重合性組成物の硬化物である。

本開示の硬化物は、ＵＶＡとして機能する分子が重合性成分の重合反応によって形成されたポリマー構造に結合した状態である。このため、ＵＶＡとして機能する成分の外部への放出が抑制される。さらに、本開示の硬化物は重合性成分としてのポリイソ（チオ）シアネート化合物及びポリエピスルフィド化合物から選択される少なくとも１つと、ポリチオール化合物との重合反応によって形成されたポリマー構造を含むため、屈折率が高く透明性に優れている。

[0048] 本開示の硬化物は、例えば、重合性組成物を重合性成分の重合反応が生じる温度で加熱することで得られる。

本開示の硬化物が光硬化性を有する場合、重合性成分の重合反応が生じる波長の光を重合性組成物に照射することで硬化物が得られる。加熱と光照射とを組み合わせて実施してもよい。

[0049] 〔光学材料及びメガネレンズ〕

本開示の一実施形態は、上述した硬化物を含む光学材料である。

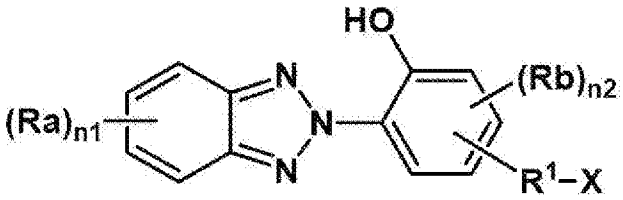
光学材料の具体例としては、光学接着剤、コーティング、光導波路、フィルム、レンズ、反射防止膜、マイクロレンズ、マイクロレンズアレイ、ウェハレベルレンズ、カメラ（車載カメラ、デジタルカメラ、ＰＣ用カメラ、携帯電話用カメラ、監視カメラ等）の撮像用レンズ、メガネレンズ、光ビーム集光レンズ、光拡散用レンズ、カメラのフラッシュ用レンズ等を挙げることができる。

本開示の一実施形態は、上述した光学材料を含むメガネレンズである。

[0050] 〔化合物〕

本開示の一実施形態は、下記一般式（１）で表される化合物、又は一般式（１）で表される化合物とポリイソ（チオ）シアネート化合物又はエピスルフィド化合物との反応生成物である化合物である。

[0051] [化9]

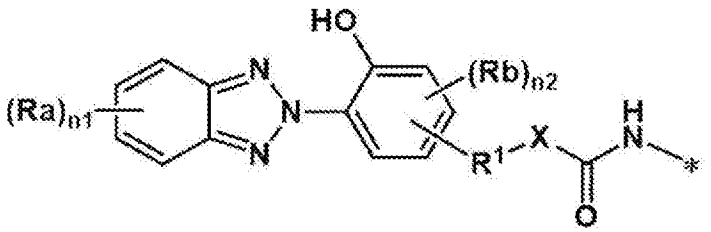


(1)

[0052] 一般式（１）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基である。

[0053] 本開示の一実施形態は、下記一般式（２）で表される構造と、イソ（チオ）シアネート基と、を有する化合物である。

[0054] [化10]



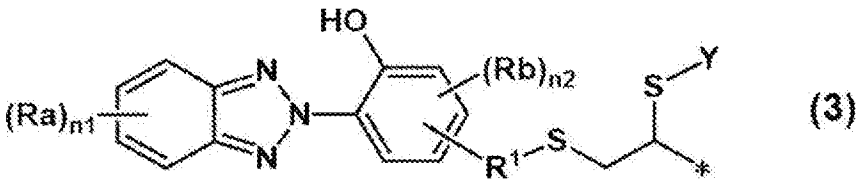
(2)

[0055] 一般式（２）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１

は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ[2]を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ[1]は２価の炭化水素基であり、ＸはＯ、Ｓ又はＮＲ[2]であり、Ｒ[2]は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置である。

[0056] 本開示の一実施形態は、一般式（３）で表される構造と、エピスルフィド基と、を有する化合物である。

[0057] [化11]



(3)

[0058] 一般式（３）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ[2]を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ[1]は２価の炭化水素基であり、Ｒ[2]は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置であり、Ｙは水素原子又は結合位置である。

[0059] 本開示の化合物は、重合性成分を硬化させてなる樹脂又はこれを含む物品の製造に好適に用いられる。本開示の化合物の詳細及び好ましい態様としては、上述した重合性組成物に含まれる反応性ＵＶＡの詳細及び好ましい態様を参照できる。

[0060] 〔重合性組成物の製造方法〕

本開示の一実施形態は、上述した本開示の化合物（反応性ＵＶＡ）と、ポリイソ（チオ）シアネート化合物及びポリエピスルフィド化合物から選択される少なくとも１つ（第１成分）と、ポリチオール化合物（第２成分）と、を混合する工程を含む重合性組成物の製造方法である。

[0061] 上記方法によれば、ＵＶＡの放出が抑制される硬化物が製造される。本開示の方法で使用する各化合物の詳細及び好ましい態様は、上述した各化合物の詳細及び好ましい態様と同様である。

[0062] 上記方法において、反応性ＵＶＡ、第１成分及び第２成分の混合は、１段

階で実施しても、２段階で実施してもよい。

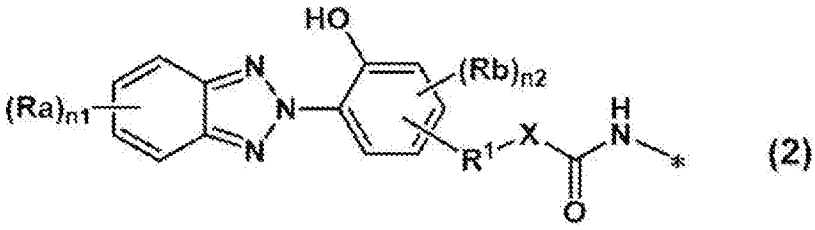
例えば、反応性ＵＶＡと第１成分とを混合し、次いで第２成分をこれらと混合してもよい。

反応性ＵＶＡとして一般式（１）で表される化合物を使用する場合、一般式（１）で表される化合物と第１成分とを混合した後に、一般式（１）で表される化合物の全部又は一部が第１成分と反応して反応生成物の状態になってもよい。

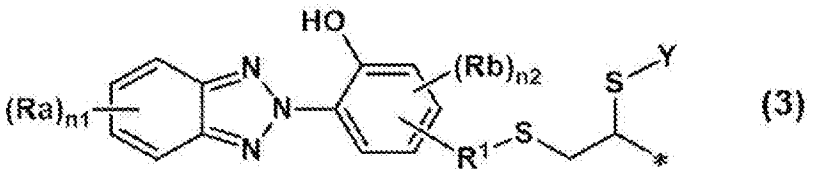
[0063] 〔樹脂〕

本開示の一実施形態は、下記一般式（２）又は一般式（３）で表される構造を有する、樹脂である。

[0064] [化12]



(2)



(3)

[0065] 一般式（２）又は一般式（３）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯ、Ｓ又はＮＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置であり、Ｙは水素原子又は結合位置である。

[0066] 本開示の樹脂は、ＵＶＡとして機能する分子がポリマー構造に結合した状態である。このため、ＵＶＡとして機能する分子がポリマー構造に結合していない場合に比べてＵＶＡの放出が抑制される。

[0067] 本開示の樹脂の種類は、特に制限されない。

高い屈折率を得る観点からは、本開示の樹脂はチオウレタン構造及びスル

フィド構造から選択される少なくとも一方を含むことが好ましい。

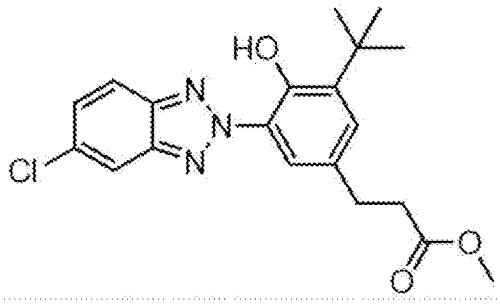
実施例

[0068] 以下、本開示を、実施例を参照して詳細に説明する。なお、本開示は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。以下、「室温」は、特に断りが無い限り、２５℃を意味する。

[0069] ＜反応性ＵＶＡの合成例１＞

１００ｍＬナスフラスコに水素化リチウムアルミニウム１．２ｇ（０．０３１ｍｏｌ）（富士フイルム和光純薬社製）と脱水テトラヒドロフラン３０ｍＬ（富士フイルム和光純薬社製）とを加えた。次いで、下記構造式で示される化合物（ＥＶＥＲＳＯＲＢ８８、Ｅｖｅｒｌｉｇｈｔ ｃｈｅｍｉｃａｌ社製）５．０ｇ（０．０１３ｍｏｌ）を加えて０℃にて２時間攪拌した。

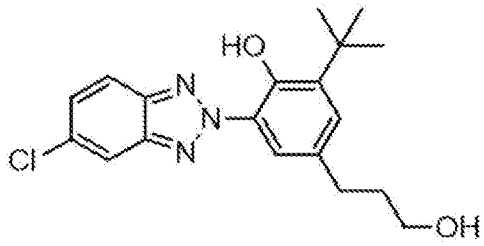
[0070] [化13]



[0071] 反応終了後、水１．２ｇ、１５質量％水酸化ナトリウム水溶液１．２ｇ、水３．６ｇを順次加えた後、反応溶液を減圧ろ過した。得られた溶液に対して、ジクロロメタン１００ｍＬ（富士フイルム和光純薬社製）を加えた後、３５質量％塩酸水溶液２０．０ｇを加えて１５分洗浄を行った。次いで水１０．０ｇ、飽和炭酸ナトリウム水溶液２０．０ｇ、水１０．０ｇにて順次１５分の洗浄を行った。その後、得られた有機相に無水硫酸ナトリウム１０．０ｇを加えて脱水を行い、自重ろ過により残渣を除去した。その後、加熱減圧下で有機溶媒を留去し、減圧乾燥を行うことで橙色固体の末端水酸基を有する化合物（ＵＶＡ－ＯＨ、下記構造）を３．５ｇ（収率７５％）得た。なお、当固体は高速液体クロマトグラフィー測定において、２４．５分のピー

ク（使用原料）が消失し、１４．１分のピーク（ＵＶＡ－ＯＨ）が新たに出現することを確認した。

[0072] [化14]



UVA-OH

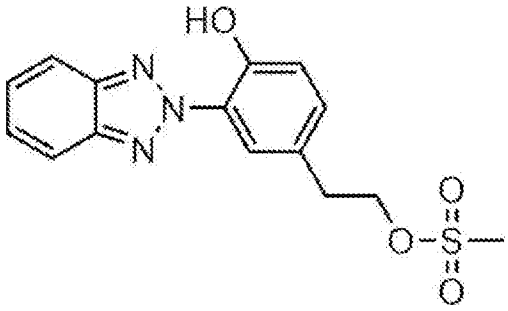
[0073] ＜反応性ＵＶＡの合成例２＞

１００ｍＬナスフラスコに２－（２Ｈ－ベンゾ［ｄ］［１，２，３］トリアゾール－２－イル）－４－（２－ヒドロキシエチル)フェノール２．５ｇ（０．０２９ｍｏｌ）（ＢＬＤ Ｐｈａｒｍａｔｅｃｈ社製）と脱水テトラヒドロフラン５０ｍＬ、トリエチルアミン３．０ｇ（０．０２９ｍｏｌ）（富士フイルム和光純薬社製）、メタンスルホン酸クロライド３．４ｇ（０．０２９ｍｏｌ）（富士フイルム和光純薬社製）とを順次加えて、０℃にて１時間攪拌した。

反応終了後、１質量％塩酸水溶液５５．０ｇを加えて１５分洗浄を行った。次いで水５５．０ｇ、飽和炭酸ナトリウム水溶液５５．０ｇ、水１１０．０ｇにて順次１５分の洗浄を行った後、得られた有機相に無水硫酸ナトリウム１０，０ｇを加えて脱水を行い、自重ろ過により残渣を除去した。その後、加熱減圧下で有機溶媒を留去後、減圧乾燥を行うことで白色固体の末端メシル基を有する化合物（下記構造）９．８ｇ（収率９９％）を得た。なお、当固体は高速液体クロマトグラフィー測定において、３．６分のピーク（使用原料）が消失し、４．４分のピーク（メシル置換体）が新たに出現することを確認した。

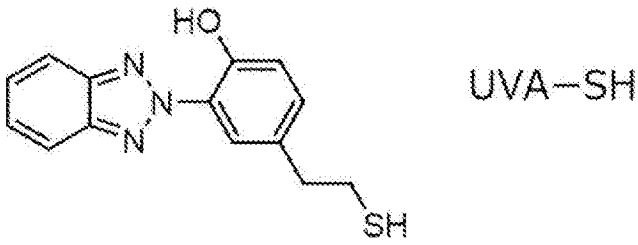
[0074]

[化15]



[0075] ２００ｍＬナスフラスコに末端メシル基を有する化合物５．０ｇ（０．０１５ｍｏｌ）とジオキサン１２０ｍＬ（富士フイルム和光純薬社製）とチオ尿素１．７ｇ（０．２２５ｍｏｌ）とを加えて、１００℃に昇温して３時間攪拌を行った。次いで６０℃に降温し、２５質量％アンモニア水溶液２．３ｇ（０．０３４ｍｏｌ）（富士フイルム和光純薬社製）を加えて３時間加熱攪拌を実施した。その後、室温に放冷し、ジクロロメタン１００ｍＬと３５質量％塩酸水溶液５０．０ｇとを加えて１５分洗浄を実施した。次いで水１００．０ｇを加えて１５分の洗浄操作を３度行った。その後、得られた有機相に無水硫酸ナトリウム１０，０ｇを加えて脱水を行い、自重ろ過により残渣を除去した。その後、加熱減圧下で有機溶媒を留去し、減圧乾燥を行うことで白色固体の末端メルカプト基を有する化合物（ＵＶＡ－ＳＨ、下記構造）３．１ｇ（収率７５％）を得た。なお、当固体は高速液体クロマトグラフィー測定において、４．４分のピークが消失し、７．４分のピーク（ＵＶＡ－ＳＨ）が新たに出現することを確認した。

[0076] [化16]

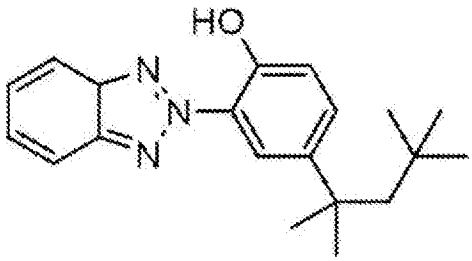


[0077] ＜比較例１＞

ポリイソシアネート化合物としてｍ－キシリレンジイソシアネート７．８質量部（三井化学社製）、硬化触媒として二塩化ジブチルスズ０．００２３

質量部、内部離型剤として酸性リン酸エステル（ゼレックＵＮ、Ｓｔｅｐａｎ社製）０．０１５質量部、及び紫外線吸収剤として下記構造の化合物（バイオソーブ５８３、共同薬品社製）０．２３質量部を、２０℃にて混合溶解させ、３０分攪拌した。ここに、ポリチオール化合物として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７．２質量部（三井化学社製）を混合し、均一液として、樹脂成形体製造用の重合性組成物を得た。

[0078] [化17]



[0079] 得られた重合性組成物を、６００Ｐａにて１時間脱泡させた後、１μｍテフロン（登録商標）フィルターによってろ過した。ろ過後の重合性組成物を、テープで固定された一対のガラス板からなるモールドに注入した。このモールドをオーブンに入れ、オーブン内温度を１０℃から１２０℃まで３８時間かけて昇温して重合性組成物中を硬化させた。モールドから取り出した硬化物に対し１２０℃で２時間のアニールを施して、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

[0080] ＜比較例２＞

ポリイソシアネート化合物を２，５－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ－［２，２，１］－ヘプタン及び２，６－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ－［２，２，１］－ヘプタンの混合物７．６質量部（三井化学社製）に変更し、二塩化ジブチルスズの量を０．００２３質量部から０．００９質量部に変更し、内部離型剤の量を０．０１５質量部から０．０１８質量部に変更し、ポリチオール化合物を４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン質量部３．８質量部及びペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）３．６質量部（三井化学社製

）に変更したこと以外は比較例１と同様の手法にて重合を行い、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

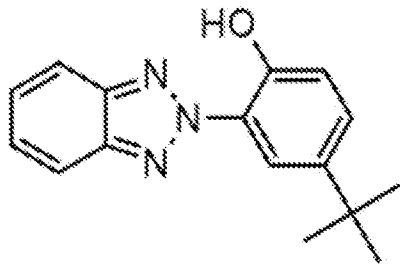
[0081] ＜比較例３＞

ｍ－キシリレンジイソシアネートの量を７．８質量部から７．６質量部に変更し、ポリチオール化合物を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及び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の混合物７．４質量部（三井化学社製）に変更したこと以外は比較例１と同様の手法にて重合を行い、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

[0082] ＜比較例４＞

ポリエピスルフィド化合物としてビス（２，３－エピチオプロピル）ジスルフィド１０．０質量部（三井化学社製）、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミン０．００２質量部（東京化成工業社製）、Ｎ，Ｎ－ジシクロヘキシルメチルアミン０．０１質量部（東京化成工業社製）、ポリチオール化合物として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及び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の混合物０．９９質量部（三井化学社製）、紫外線吸収剤として下記構造の化合物（Ｔｉｎｕｖｉｎ ＰＳ、ＢＡＳＦジャパン社製）０．１１質量部を混合し、均一液として、樹脂成形体製造用の重合性組成物を得た。

[0083] [化18]



[0084] 得られた重合性組成物を、６００Ｐａにて１時間脱泡させた後、１μｍテフロン（登録商標）フィルターによってろ過した。ろ過後の重合性組成物を、テープで固定された一対のガラス板からなるモールドに注入した。このモールドをオーブンに入れ、オーブン内温度を１０℃から１２０℃まで２０時間かけて昇温して重合性組成物中を硬化させた。モールドから取り出した硬化物に対し１２０℃で２時間のアニールを施して、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

[0085] ＜実施例１＞

紫外線吸収剤をＵＶＡ－ＯＨ０．０７５質量部に変更したこと以外は比較例１と同様の手法にて重合を行い、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

なお、重合性組成物をモールドに注入する前にＦＴ－ＩＲで測定（島津製作所社製のＩＲ　Ｓｐｉｒｉｔを使用、以下同様）を行い、ウレタン結合の形成を確認した（１６００－１７５０ｃｍ$^{-1}$に新たなピーク出現）。この結果から、重合性組成物中でＵＶＡ－ＯＨとポリイソシアネート化合物との反応生成物が生じていることを確認した。

[0086] ＜実施例２＞

紫外線吸収剤をＵＶＡ－ＯＨ０．１５質量部に変更したこと以外は比較例２と同様の手法にて重合を行い、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

なお、重合性組成物をモールドに注入する前にＦＴ－ＩＲで測定を行い、ウレタン結合の形成を確認した（１６００－１７５０ｃｍ$^{-1}$に新たなピーク出現）。この結果から、重合性組成物中でＵＶＡ－ＯＨとポリイソシアネート化合物との反応生成物が生じていることを確認した。

[0087] ＜実施例３＞

紫外線吸収剤をＵＶＡ－ＯＨ０．０７５質量部に変更したこと以外は比較例３と同様の手法にて重合を行い、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

なお、重合性組成物をモールドに注入する前にＦＴ－ＩＲで測定を行い、ウレタン結合の形成を確認した（１６００－１７５０ｃｍ$^{-1}$に新たなピーク出現）。

[0088] ＜実施例４＞

紫外線吸収剤をＵＶＡ－ＳＨ０．２０質量部に変更したこと以外は比較例１と同様の手法にて重合を行い、厚さ３．０ｍｍの平板上の樹脂成形体を得た。

なお、重合性組成物をモールドに注入する前にＦＴ－ＩＲで測定を行い、チオウレタン結合の形成を確認した（１６００－１７５０ｃｍ$^{-1}$に新たなピーク出現）。この結果から、重合性組成物中でＵＶＡ－ＳＨとポリイソシアネート化合物との反応生成物が生じていることを確認した。

[0089] ＜実施例５＞

紫外線吸収剤をＵＶＡ－ＳＨ０．２０質量部に変更したこと以外は比較例２と同様の手法にて重合を行い、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

なお、重合性組成物をモールドに注入する前にＦＴ－ＩＲで測定を行い、チオウレタン結合の形成を確認した（１６００－１７５０ｃｍ$^{-1}$に新たなピーク出現）。この結果から、重合性組成物中でＵＶＡ－ＳＨとポリイソシアネート化合物との反応生成物が生じていることを確認した。

[0090] ＜実施例６＞

紫外線吸収剤をＵＶＡ－ＳＨ０．２０質量部に変更したこと以外は比較例３と同様の手法にて重合を行い、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

なお、重合性組成物をモールドに注入する前にＦＴ－ＩＲで測定を行い、チオウレタン結合の形成を確認した（１６００－１７５０ｃｍ$^{-1}$に新たなピーク出現）。この結果から、重合性組成物中でＵＶＡ－ＳＨとポリイソシアネート化合物との反応生成物が生じていることを確認した。

[0091] ＜実施例７＞

紫外線吸収剤をＵＶＡ－ＳＨ０．１１質量部に変更したこと以外は比較例４と同様の手法にて重合を行い、厚さ３．０ｍｍの平板状の樹脂成形体を得た。

なお、アニール後の樹脂成形体についてＦＴ－ＩＲで測定を行い、メルカプト基のピーク（２４００－２６００ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認した。この結果から、樹脂成形体中でＵＶＡ－ＳＨとポリエピスルフィド化合物とが反応していることを確認した。

[0092] ＜ＵＶＡの紫外線吸収性能の評価＞

実施例及び比較例で使用した紫外線吸収剤５．０ｍｇと、クロロホルム１０ｍＬとの混合液を調製し、ＵＶ－ｖｉｓ分光光度計（ＵＶ－１８００、島津製作所製）を用いて３００ｎｍから８００ｎｍまでの紫外可視吸収スペクトルを測定した。３８０ｎｍ及び４００ｎｍにおける透過率（％）を表１に示す。

[0093] [表1]

	Viosorb 583	Eversorb 88	UVA-OH	UVA-SH
380nm 透過率(%)	0.13	0.03	0.01	4.92
400nm 透過率(%)	85.44	13.28	6.54	95.51

[0094] 表１に示すように、合成例１及び合成例２で得たＵＶＡ－ＯＨ及びＵＶＡ－ＳＨはいずれも紫外域（特に、３８０ｎｍ）における光透過率が低く、紫外線吸収剤としての性能を示した。

[0095] ＜樹脂成形体の紫外線吸収性能の評価＞

実施例及び比較例で作製した樹脂成形体に対して、ＵＶ－ｖｉｓ分光光度計（ＵＶ－１８００、島津製作所製）を用いて３００ｎｍから８００ｎｍまでの紫外可視吸収スペクトルを測定した。３８０ｎｍ、４００ｎｍ及び４２０ｎｍにおける透過率（％）を表２に示す。

[0096] ＜紫外線吸収剤の溶出性の評価＞

実施例及び比較例で作製した樹脂成形体からの紫外線吸収剤の溶出性を、下記の試験を実施して評価した。

樹脂成形体を凍結粉砕にて微粉砕化し、樹脂粉を得た。得られた樹脂粉５ｇを用いて、ジクロロメタン３５ｍＬを用いた超音波抽出を２５℃にて２回（各１０分間）実施した。得られたジクロロメタン抽出液からロータリーエバポレーターによってジクロロメタンを留去した。溶媒留去後に得られた濃縮物の量を溶出成分量Ｘ（ｍｇ）とし、使用した樹脂
粉５ｇに含まれる理論ＵＶＡ量Ｙ（ｍｇ）と溶出成分量Ｘ（ｍｇ）とから溶出分回収率（ｗｔ％）を下記式により求めた。結果を表１に示す。

溶出分回収率（ｗｔ％）＝（Ｘ／Ｙ）×１００

[0097] 上記の手法で得られた溶出成分１００ｍｇをクロロホルム１０ｍＬに溶解させて、紫外可視吸収スペクトルを測定した。このときに３７０ｎｍにおける透過率が９０％以上であれば当該波長の吸収成分を十分に含まないと判断して、溶出成分中のベンゾトリアゾール骨格の含有量は充分に少ない（１％以下である）と定めた。結果を表１に示す。

なお、検量線として下記（１）～（３）に示す量の紫外線吸収剤（Ｖｉｏｓｏｒｂ－５８３）をクロロホルム１０ｍＬに溶解させて、紫外可視吸収スペクトルを測定した。結果を下記に示す。

（１）５．０ｍｇ（約５００ｐｐｍ再現）の透過率（Ｔ％）＝０．０３％

（２）０．５ｍｇ（約５０ｐｐｍ再現）の透過率（Ｔ％）＝２０．５％

（３）０．０５ｍｇ（約５ｐｐｍ再現）の透過率（Ｔ％）＝９１．２％

[0098] [表2]

		実施例							比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
重合性成分100質量部に対する UV吸収剤の量（質量部）		0.5	0.5	1.0	1.3	1.3	1.3	1.0	1.5	1.5	1.5	1.0
UV吸収性能	380nm 透過率(%)	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00
	400nm 透過率(%)	0.25	0.29	0.00	35.10	16.10	30.90	1.82	0.02	0.00	0.72	3.43
	420nm 透過率(%)	61.70	62.33	2.97	83.30	82.05	85.40	27.50	79.10	81.20	78.60	72.50
溶出性	溶出試験使用量 (g)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	溶出成分量 (mg)	9.0	0.8	22.4	3.6	1.3	11.7	4.4	26.8	36.5	22.2	68.0
	溶出試験使用量に含まれる理論UVA量 (mg)	25.0	25.0	50.0	65.0	65.0	65.0	50.0	75.0	75.0	75.0	50.0
	溶出分回収率 (wt%)	32.0%	3.2%	44.8%	5.5%	1.9%	18.0%	8.8%	35.7%	48.7%	29.6%	136.0%
	溶出成分中のベンゾトリアゾール骨格含有量	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下	1%以下	90%以上	90%以上	90%以上	90%以上
成型体の外観		透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明

[0099] 表２に示すように、実施例１～７で得た樹脂成形体はいずれも紫外域にお

ける光透過率が低く、充分な紫外線吸収能を示した。

さらに、実施例１～７で得た樹脂成形体は、比較例１～４で得た樹脂成形体に比べて溶出成分の３７０ｎｍにおける透過率Ｔ％が高く（９０％以上）、溶出成分中のベンゾトリアゾール骨格含有量が少なかった（１％以下）。この結果から、実施例１～７で得た樹脂成形体は紫外線吸収剤の溶出が抑制されていることが分かった。これは、実施例１～７で得られた樹脂成形体中では紫外線吸収剤がポリマー構造と結合した状態であるためと考えられる。

[0100] 日本国特許出願第２０２３－１１３７０８号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に援用されて取り込まれる。

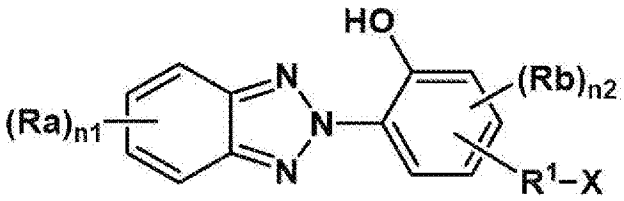
請求の範囲

[請求項1] ポリイソ（チオ）シアネート化合物及びポリエピスルフィド化合物から選択される少なくとも１つと、

ポリチオール化合物と、

下記一般式（１）で表される化合物又は下記一般式（１）で表される化合物とポリイソ（チオ）シアネート化合物又はポリエピスルフィド化合物との反応生成物と、を含む重合性組成物。

[化1]



(1)

（一般式（１）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基である。）

[請求項2] 前記ポリイソ（チオ）シアネート化合物はペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ビス（イソシアナトシクロヘキシル）メタン、２，５－ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ－［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、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、及びフェニレンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも１つを含む、請求項１に記載の重合性組成物。

[請求項3] 前記ポリチオール化合物は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、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、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）、２，５－ビス（メルカプトメチル）－１，４－ジチアン、ビス（２－メルカプトエチル）スルフィド、１，１，３，３－テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、４，６－ビス（メルカプトメチルチオ）－１，３－ジチアン、２－（２，２－ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）－１，３－ジチエタン、１，１，２，２－テトラキス（メルカプトメチルチオ）エタン、３－メルカプトメチル－１，５－ジメルカプト－２，４－ジチアペンタン、及びトリス（メルカプトメチルチオ）メタンからなる群から選択される少なくとも１つを含む請求項１に記載の重合性組成物。

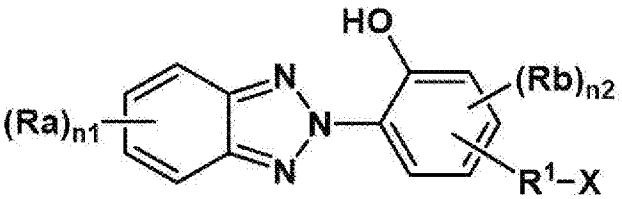
[請求項4] 請求項１に記載の重合性組成物の硬化物。

[請求項5] 請求項４に記載の硬化物を含む光学材料。

[請求項6] 請求項５に記載の光学材料を含むメガネレンズ。

[請求項7] 下記一般式（１）で表される化合物。

[化2]



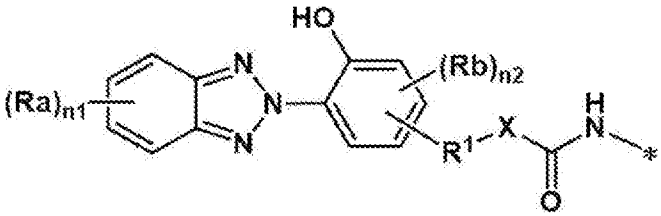
(1)

（一般式（１）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ[2]を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ[1]は２価の炭化水素基であり、ＸはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ[2]であり、Ｒ[2]は水素原子又は炭化水素基である。）

[請求項8] 請求項７に記載の化合物と、ポリイソ（チオ）シアネート化合物又はエピスルフィド化合物との反応生成物である化合物。

[請求項9] 下記一般式（２）で表される構造と、イソ（チオ）シアネート基と、を有する化合物。

[化3]

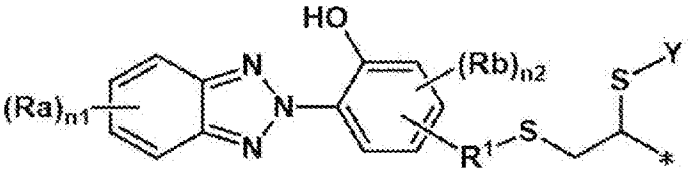


(2)

（一般式（２）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯ、Ｓ又はＮＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置である。

[請求項10] 下記一般式（３）で表される構造と、エピスルフィド基と、を有する化合物。

[化4]



(3)

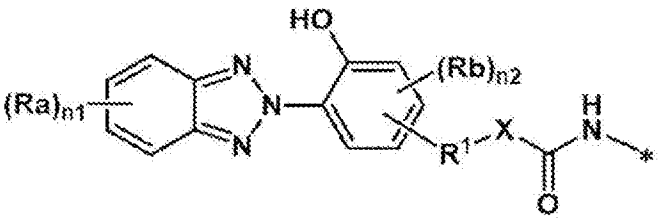
（一般式（３）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置であり、Ｙは水素原子又は結合位置である。）

[請求項11] 請求項７～請求項１０のいずれか１項に記載の化合物と、ポリイソ（チオ）シアネート化合物及びポリエピスルフィド化合物から選択される少なくとも１つと、ポリチオール化合物とを混合する工程を含む

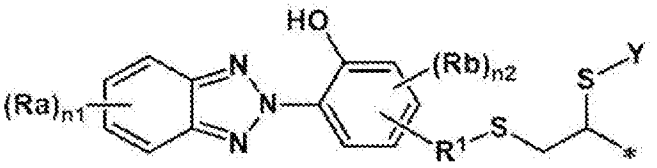
重合性組成物の製造方法。

[請求項12] 下記一般式（２）又は一般式（３）で表される構造を有する、樹脂。

[化5]



(2)



(3)

（一般式（２）又は一般式（３）中、Ｒａは１価の炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ１は０～４の数であり、ＲｂはＯＨ、ＳＨ又はＮＨＲ^{2}を含まない１価の基であり、ｎ２は０～３の数であり、Ｒ^{1}は２価の炭化水素基であり、ＸはＯ、Ｓ又はＮＲ^{2}であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭化水素基であり、＊は結合位置であり、Ｙは水素原子又は結合位置である。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/024854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/38(2006.01)i; ***C08G 18/08***(2006.01)i; ***C08G 75/06***(2006.01)i; ***G02B 1/04***(2006.01)i; ***G02C 7/00***(2006.01)i
FI: C08G18/38 076; C08G18/08 038; C08G75/06; G02C7/00; 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)

C08G18/38; C08G18/08; C08G75/06; G02B1/04; G02C7/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/136486 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 12 September 2014 (2014-09-12) comparative examples 3, 4	7
Y		1-9, 11-12
A		10
X	JP 8-208628 A (OSAKA SEIKA KOGYO KK) 13 August 1996 (1996-08-13) claim 1	7-9, 12
Y		1-9, 11-12
A		10
X	US 2013/0067664 A1 (EVERLIGHT CHEM IND CORP.) 21 March 2013 (2013-03-21) paragraph [0069]	7-9, 12
Y		1-9, 11-12
A		10

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
26 August 2024	**17 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-38411 A (IOLAB CORPORATION) 28 February 1985 (1985-02-28) claims 26-34	7
Y		1-9, 11-12
A		10
X	JP 2009-270076 A (SHIPRO KASEI KAISHA LTD.) 19 November 2009 (2009-11-19) claim 1	7
Y		1-9, 11-12
A		10
X	US 7825257 B1 (BAUSCH & LOMB INCORPORATED) 02 November 2010 (2010-11-02) column 10, formula VII	7
Y		1-9, 11-12
A		10
X	WO 2023/120036 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 29 June 2023 (2023-06-29) paragraph [0282]	7
A		1-6, 8-12
X	JP 63-248885 A (CITIZEN WATCH CO., LTD.) 17 October 1988 (1988-10-17) page 3, upper left column, lines 1-3	7
A		1-6, 8-12
Y	JP 2003-321527 A (DAICEL CHEM. IND. LTD.) 14 November 2003 (2003-11-14) paragraph [0002]	1-9, 11-12
A		10
Y	WO 2023/120606 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 29 June 2023 (2023-06-29)	1-9, 11-12
A		10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/024854

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2014/136486 A1	12 September 2014	US 2015/0380042 A1 comparative examples 3, 4 CN 105027205 A	
JP 8-208628 A	13 August 1996	(Family: none)	
US 2013/0067664 A1	21 March 2013	TW 201313779 A CN 102993408 A KR 10-2013-0030734 A	
JP 60-38411 A	28 February 1985	US 4611061 A claims 1-6 EP 131468 A2	
JP 2009-270076 A	19 November 2009	(Family: none)	
US 7825257 B1	02 November 2010	(Family: none)	
WO 2023/120036 A1	29 June 2023	TW 202328354 A	
JP 63-248885 A	17 October 1988	(Family: none)	
JP 2003-321527 A	14 November 2003	TW 200502283 A	
WO 2023/120606 A1	29 June 2023	KR 10-2024-0056733 A CN 118159876 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/024854

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 18/38(2006.01)i; C08G 18/08(2006.01)i; C08G 75/06(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; G02C 7/00(2006.01)i
FI: C08G18/38 076; C08G18/08 038; C08G75/06; G02C7/00; G02B1/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G18/38; C08G18/08; C08G75/06; G02B1/04; G02C7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2014/136486 A1 (富士フイルム株式会社) 12.09.2014 (2014-09-12) 比較例３、４	7
Y		1-9,11-12
A		10
X	JP 8-208628 A (大阪精化工業株式会社) 13.08.1996 (1996-08-13) 請求項１	7-9,12
Y		1-9,11-12
A		10
X	US 2013/0067664 A1 (EVERLIGHT CHEMICAL INDUSTRIAL CORPORATION) 21.03.2013 (2013-03-21) [0069]	7-9,12
Y		1-9,11-12
A		10

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.08.2024	17.09.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
三宅　澄也 4J 1201

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 60-38411 A (アイオーラブ・コーポレーション) 28.02.1985 (1985-02-28) 請求項２６－３４	7
Y		1-9,11-12
A		10
X	JP 2009-270076 A (シプロ化成株式会社) 19.11.2009 (2009-11-19) 請求項１	7
Y		1-9,11-12
A		10
X	US 7825257 B1 (BAUSCH & LOMB INCORPORATED) 02.11.2010 (2010-11-02) １０欄式ＶＩＩ	7
Y		1-9,11-12
A		10
X	WO 2023/120036 A1 (富士フイルム株式会社) 29.06.2023 (2023-06-29) [0282]	7
A		1-6,8-12
X	JP 63-248885 A (シチズン時計株式会社) 17.10.1988 (1988-10-17) ３ページ左上欄１－３行	7
A		1-6,8-12
Y	JP 2003-321527 A (ダイセル化学工業株式会社) 14.11.2003 (2003-11-14) [0002]	1-9,11-12
A		10
Y	WO 2023/120606 A1 (三井化学株式会社) 29.06.2023 (2023-06-29)	1-9,11-12
A		10

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/024854

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2014/136486 A1	12.09.2014	US 2015/0380042 A1 比較例３、４ CN 105027205 A	
JP 8-208628 A	13.08.1996	（ファミリーなし）	
US 2013/0067664 A1	21.03.2013	TW 201313779 A CN 102993408 A KR 10-2013-0030734 A	
JP 60-38411 A	28.02.1985	US 4611061 A 請求項１－６ EP 131468 A2	
JP 2009-270076 A	19.11.2009	（ファミリーなし）	
US 7825257 B1	02.11.2010	（ファミリーなし）	
WO 2023/120036 A1	29.06.2023	TW 202328354 A	
JP 63-248885 A	17.10.1988	（ファミリーなし）	
JP 2003-321527 A	14.11.2003	TW 200502283 A	
WO 2023/120606 A1	29.06.2023	KR 10-2024-0056733 A CN 118159876 A	