

(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  
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/143233 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 319/02 (2006.01) C07C 321/14 (2006.01)  
C07C 319/22 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)  
C07C 321/02 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046290

(22) 国際出願日: 2023年12月25日(25.12.2023)

(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 2022-209573 2022年12月27日(27.12.2022) JP

(71) 出願人(USを除く全ての指定国について):ホヤ  
レンズ タイランド リミテッド(HOYA LENS  
THAILAND LTD.) [TH/TH]; 12130 パトムタニ  
県タンヤブリ郡プラチャティパット町ファホル  
ヨティンロード 8 5 3 Pathumthani (TH).

(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,  
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))

(72) 発明者; および

(71) 出願人(USについてのみ): 谷澤 秀 弥  
(TANIZAWA Hideya) [JP/JP]; 〒1608347 東京  
都新宿区西新宿六丁目10番1号 H  
OYA株式会社内 Tokyo (JP). 川上 宏典  
(KAWAKAMI Hironori) [JP/JP]; 〒1608347 東  
京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H  
OYA株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI  
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎  
ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E S  
ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYTHIOL COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING POLYMERIZABLE COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING RESIN

(54) 発明の名称: ポリチオール組成物の製造方法、重合性組成物の製造方法、及び樹脂の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a polythiol composition, the method comprising a reaction step in which a thiourethane resin and at least one nitrogenous compound selected from the group consisting of quaternary ammonium salts and amine compounds are reacted in the presence of water to yield a polythiol composition.

(57) 要約: チオウレタン樹脂、並びに、第4級アンモニウム塩及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種である窒素含有化合物を、水の存在下で反応させてポリチオール組成物を生成させる反応工程を含む、ポリチオール組成物の製造方法。



WO 2024/143233 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ポリチオール組成物の製造方法、重合性組成物の製造方法、及び樹脂の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、ポリチオール組成物の製造方法、重合性組成物の製造方法、及び樹脂の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 樹脂を含むレンズであるプラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため、近年、メガネレンズ、カメラレンズ等の用途に急速に普及してきている。

例えば、チオウレタン樹脂を含むレンズについて、これまでに様々な検討がなされている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0003] チオウレタン樹脂を製造するための原料（以下、「チオウレタン樹脂原料」ともいう）としては、例えば、4，8-ジメルカプトメチルー1，11-ジメルカプト-3，6，9-トリチアウンデカン等のポリチオール組成物と、m-キシリレンジイソシアネート（XDI）等のポリイソシアネート化合物とが用いられる。ポリイソシアネート化合物は、例えば、ポリアミン化合物から製造される。ポリイソシアネート化合物の原料であるポリアミン化合物も、チオウレタン樹脂原料（即ち、チオウレタン樹脂を製造するための原料）に該当する。

[0004] チオウレタン樹脂を含むレンズ（例えばメガネレンズ）は、チオウレタン樹脂を含む成形体を切削加工することによって製造される。その結果、レンズの製造過程では、廃棄物として、チオウレタン樹脂を含む切削加工粉が大量に発生する場合がある。また、チオウレタン樹脂を含む成形体を製造する工程において、成形不良品又は加工不良品が発生する場合がある。斯かる廃棄物は、通常、有効利用（即ち、リサイクル）されずに、焼却処理、埋立処

理されているのみであった。

そこで、材料の有効利用の観点から、廃棄物としてのチオウレタン樹脂を含む切削加工粉や成形、加工不良品を出発原料として、ポリチオール組成物を製造する技術が開発されている（例えば、特許文献4参照）。

ここで、特許文献4には、塩基としてのアミン化合物と、水と混和しにくい有機溶媒（高沸点アルコール、トルエン）とを用いた反応によりポリチオール組成物を得ることが開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭63-46213号公報
- 特許文献2：特開平2-270859号公報
- 特許文献3：特開平7-252207号公報
- 特許文献4：国際公開第2021/157701号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、ポリチオール組成物を製造する際の反応を効率的に行い、ポリチオール組成物を短時間で得ることを達成できていなかった。よって、エネルギー消費量の削減や副生成物生成の抑制の観点から、チオウレタン樹脂を出発物質としてポリチオール組成物を短い反応時間で製造することができる反応系の開発が強く望まれていた。

- [0007] 斯かる状況下、本開示の一態様は、チオウレタン樹脂を出発原料としてポリチオール組成物を短い反応時間で製造することができるポリチオール組成物の製造方法、該ポリチオール組成物の製造方法を用いた重合性組成物の製造方法、該重合性組成物の製造方法を用いた樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本開示の実施形態は、以下の[1]～[8]に関する。

[1] チオウレタン樹脂、並びに、第4級アンモニウム塩及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種である窒素含有化合物を、水の存在下で反応させてポリチオール組成物を生成させる反応工程を含む、ポリチオール組成物の製造方法。

[2] 前記反応工程の反応系における水の含有量が2～50質量%である、上記[1]に記載のポリチオール組成物の製造方法。

[3] 前記第4級アンモニウム塩は第4級アンモニウムカチオン及びカウンターアニオンからなり、前記カウンターアニオンは水酸化物イオンである、上記[1]又は[2]に記載のポリチオール組成物の製造方法。

[4] 前記アミン化合物は、第1級アミン、第2級アミン、及び第3級アミンからなる群より選択される少なくとも1種である、上記[1]～[3]のいずれかに記載のポリチオール組成物の製造方法。

[5] 前記反応工程における反応系がアルコールをさらに含む、上記[1]～[4]のいずれかに記載のポリチオール組成物の製造方法。

[6] 前記アルコールは、水と混和可能なアルコールを1種以上含む、上記[5]に記載のポリチオール組成物の製造方法。

[7] 上記[1]～[6]のいずれかに記載のポリチオール組成物の製造方法によってポリチオール組成物を製造する工程と、前記製造されたポリチオール組成物を含むポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合することにより、前記ポリチオール組成物及びポリイソシアネート化合物を含有する重合性組成物を得る工程とを含む、重合性組成物の製造方法。

[8] 上記[7]に記載の重合性組成物の製造方法によって重合性組成物を製造する工程と、前記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を得る工程とを含む、樹脂の製造方法。

## 発明の効果

[0009] 本開示の一態様によれば、チオウレタン樹脂を出発原料としてポリチオール組成物を短い反応時間で製造することができるポリチオール組成物の製造方法、該ポリチオール組成物の製造方法を用いた重合性組成物の製造方法、

該重合性組成物の製造方法を用いた樹脂の製造方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の実施形態の一例に基づいて説明する。但し、以下に示す実施態様は、本開示の技術思想を具体化するための例示であって、本開示は以下の記載に限定されない。

本明細書における記載事項を任意に選択した態様又は任意に組み合わせた態様も本開示に含まれる。

本明細書において、好ましいとする規定は任意に選択でき、好ましいとする規定同士の組み合わせはより好ましいといえる。

本明細書において、「XX～YY」との記載は、「XX以上YY以下」を意味する。

本明細書において、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは10～90、より好ましくは30～60」という記載から、「好ましい下限値（10）」と「より好ましい上限値（60）」とを組み合わせ、「10～60」とすることもできる。

本明細書において、組成物に含まれる各成分の量は、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。

本明細書において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において、「反応系」との用語は、「ポリチオール組成物の製造方法における反応工程の反応系」を意味する。

なお、反応工程における反応系には、チオウレタン樹脂、窒素含有化合物、及び水からなる必須成分に加えて、アルコール、反応溶媒等の任意成分も含まれる。よって、反応系における含有量（質量％）とは、反応系における

必須成分及び任意成分の合計含有量を100質量%とした場合の含有量（質量%）を意味する。

本明細書において、モノエタノールアミンのようにアルコールとアミン化合物の両方に該当する化合物を含む反応系である場合、アルコールとアミン化合物の両方をダブルカウントせずにアルコール及びアミン化合物の一方のみをカウントして「反応系における必須成分及び任意成分の合計含有量」を算出する。ここで、「反応系におけるアルコールの含有量（質量%）」は、「アルコールとアミン化合物の両方に該当する化合物の質量」を、アルコール及びアミン化合物の一方のみでカウントして算出した「反応系における必須成分及び任意成分の合計含有量」で除した値であり、「反応系におけるアミン化合物の含有量（質量%）」は、「アルコールとアミン化合物の両方に該当する化合物の質量」を、アルコール及びアミン化合物の一方のみでカウントして算出した「反応系における必須成分及び任意成分の合計含有量」で除した値となり、「反応系におけるアルコールの含有量（質量%）」と「反応系におけるアミン化合物の含有量（質量%）」とは同じ値となる。

本明細書において、反応系（組成物）が、ある成分（以下、「成分X」とする）を「主成分として含む」とは、成分Xの含有量（成分Xが2種以上の化合物からなる場合には、2種以上の化合物の総含有量）が、反応系（組成物）の全量に対し、50質量%以上であることを意味する。

主成分である成分Xの含有量は、反応系（組成物）の全量に対し、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。

本明細書において、「高沸点アルコール」における「高沸点」とは、140°C以上を意味する。

本明細書において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>の定義及び例示は、第4級アンモニウムにおけるRの定義及び例示と同様であるものとする。

#### [0011] [ポリチオール組成物の製造方法]

本開示の実施形態に係るポリチオール組成物の製造方法は、チオウレタン

樹脂、並びに、第4級アンモニウム塩及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種である窒素含有化合物を、水の存在下で反応させてポリチオール組成物を生成させる反応工程を含む。

本開示の実施形態に係るポリチオール組成物の製造方法は、チオウレタン樹脂、並びに、第4級アンモニウム塩及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種である窒素含有化合物を、水の存在下で反応させているため、チオウレタン樹脂を出発原料としてポリチオール組成物を短い反応時間で製造することができる。

反応系がアルコールをさらに含む場合、上記反応工程では、アルコールによってチオウレタン樹脂がより分解される加アルコール分解が起こり、この加アルコール分解により、目的物であるポリチオール組成物が生成される。

反応系がアルコールをさらに含む場合、上記反応工程では、アルコールが、加アルコール分解における分解剤として機能し、窒素含有化合物が、加アルコール分解における分解助剤として機能すると考えられる。

反応系がアルコールを含まない場合、窒素含有化合物としての第4級アンモニウム塩におけるカウンターアニオン又はアミン化合物自体がチオウレタン樹脂のカルボニル基の炭素に求核反応すると考えられる（後述の反応式（X）、反応式（6）、反応式（7）参照）。

[0012] 本開示の実施形態に係るポリチオール組成物の製造方法は、少なくとも反応工程を含み、必要に応じて、分離工程；分級工程、篩工程、洗浄工程、破碎（粉碎）工程等のその他の工程；を含む。

以下、ポリチオール組成物の製造方法に含まれ得る各工程について説明する。

[0013] [ [反応工程] ]

反応工程は、チオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、必要に応じてアルコール等の任意成分とを、水の存在下で反応させてポリチオール組成物を生成させる工程である。

[0014] <チオウレタン樹脂>

チオウレタン樹脂は、本工程及びポリチオール組成物の製造方法における出発原料である。

チオウレタン樹脂としては、特に制限はなく、例えば、特開昭63-46213号公報、特開平2-270859号公報、特開平7-252207号公報、国際公開第2008/047626号公報等の公知文献に記載されているチオウレタン樹脂が挙げられる。

[0015] チオウレタン樹脂は、通常、ポリイソシアネート化合物及びポリチオール組成物を原料とし、これらの反応生成物として製造される。

チオウレタン樹脂としては、例えば；高屈折率レンズ材料であるMR-6、MR-7、MR-8、MR-8 Plus、MR-60、MR-10、MR-20（以上、三井化学株式会社製）から得られるチオウレタン樹脂；EYAS1.60（HOYA株式会社製）；等が挙げられる。

[0016] チオウレタン樹脂は、メガネレンズの製造過程、メガネの製造過程、及びメガネの廃棄過程のうち少なくとも1つにおいて回収されたものであることが好ましい。この態様によれば、メガネレンズの材料であるチオウレタン樹脂のリサイクルが実現される。

ここで、メガネレンズの製造過程とは、樹脂原料であるモノマーを調合して注型重合することにより樹脂を製造する過程、及び／又は、樹脂成形体を切削加工してメガネレンズを得る過程を意味し、メガネの製造過程とは、メガネレンズとメガネフレーム等の他の部材とを組み合わせる過程を意味し、メガネの廃棄過程とは、製造したが不要となったメガネ、使用済みのメガネ等を廃棄する過程を意味する。

いずれの過程でも、廃棄物として、メガネレンズの材料であるチオウレタン樹脂が発生し得る。

これらの過程のうち少なくとも1つにおいて生じたチオウレタン樹脂を出発物質として用い、このチオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、必要に応じてアルコール等の任意成分とを水の存在下で反応させ、チオウレタン樹脂の分解物である、ポリチオール組成物を得ることが好ましい。

[0017] 上述したように、本開示のポリチオール組成物の製造方法では、ポリチオール組成物の製造のために、使用済みのチオウレタン樹脂を使用することにより、焼却廃棄されるチオウレタン樹脂の量を低減することが可能となり、その結果、二酸化炭素等の温室効果ガス、硫黄酸化物、窒素酸化物等の大気汚染物質の発生の低減が可能となる。また、ポリチオール組成物の製造にチオ尿素を使用しないため、チオ尿素を含有する廃水の生成が無く、環境にやさしい製造法である。

具体例を挙げて説明すると、チオウレタン樹脂 1 k g を焼却廃棄する場合、チオウレタン樹脂中の炭素原子、窒素原子、及び硫黄原子の含有率はそれぞれ 48.5 質量%、7.6 質量%、及び 30.2 質量%となる。このチオウレタン樹脂を燃焼した場合、燃焼方法によってさまざまな種類の炭素原子、窒素原子及び硫黄原子の酸化物がガスとなって発生するが、生成物を二酸化炭素、一酸化窒素、及び二酸化硫黄とすると、1 k g のチオウレタン樹脂を廃棄する際に二酸化炭素 1.78 k g、一酸化窒素 0.16 k g、及び二酸化硫黄 0.6 k g が発生することになる。

本開示のポリチオール組成物の製造方法では、これら、二酸化炭素、一酸化窒素、及び二酸化硫黄の発生の低減が可能となる。

[0018] 上記出発原料は、チオウレタン樹脂を含む切削加工粉を含むことが好ましい。

この態様におけるポリチオール組成物を生成させる工程では、チオウレタン樹脂を含む切削加工粉と、窒素含有化合物と、必要に応じてアルコール等の任意成分とを水の存在下で接触させることにより、上記チオウレタン樹脂と、上記窒素含有化合物と、上記アルコール等の任意成分とを上記水の存在下で反応させる。

この態様では、窒素含有化合物と、出発原料中のチオウレタン樹脂と、上記アルコール等の任意成分と、水との反応性により優れるので、ポリチオール組成物をより効果的に生成させることができる。

[0019] (チオウレタン樹脂を含む粉体)

反応工程では、チオウレタン樹脂を含む粉体（以下、「チオウレタン樹脂粉」ともいう）と、窒素含有化合物と、アルコール等の任意成分と、を水の存在下で接触させることにより、上記粉体中のチオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、アルコール等の任意成分と、水とを反応させることが好ましい。これにより、チオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、アルコール等の任意成分と、水との反応効率をより向上させることができる。

チオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、アルコール等の任意成分と、水とを接触させる方法としては、特に制限はなく、例えば、反応容器中にチオウレタン樹脂粉、窒素含有化合物、及び水（並びに、必要に応じ、アルコール、反応溶媒など）を入れて攪拌する方法が挙げられる。この例において、反応容器に、チオウレタン樹脂粉、窒素含有化合物、及び水（並びに、必要に応じ、アルコール、反応溶媒など）を入れる順序には特に制限はない。

[0020] チオウレタン樹脂粉としては特に制限されないが、好ましくは、チオウレタン樹脂を含む成形体の切削加工粉（研磨粉の概念を含む。以下同じ。）及び／又は上記切削加工粉を篩にかけたもの（即ち、篩を通過した切削加工粉）である。

チオウレタン樹脂を含む成形体の切削加工粉は、例えば、チオウレタン樹脂を含む成形体を切削加工して光学材料（例えばレンズ）を製造する際に生じる。

また、チオウレタン樹脂粉は、チオウレタン樹脂を含む成形体を破砕及び／又は粉砕して得られた塊状粉でもよい。

[0021] 反応工程の反応系におけるチオウレタン樹脂の含有量としては、特に制限はないが、チオウレタン樹脂の反応性をより向上させる観点から、好ましくは2～50質量%、より好ましくは4～30質量%、特に好ましくは6～20質量%である。

[0022] （チオウレタン樹脂の原料としてのポリイソシアネート化合物）

チオウレタン樹脂の原料としてのポリイソシアネート化合物は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

チオウレタン樹脂の原料としてのポリイソシアネート化合物は、イソシアナト基を2つ以上含むポリイソシアネート化合物を含むことが好ましい。

チオウレタン樹脂の原料としてのポリイソシアネート化合物としては、例えば、前述した公知文献（即ち、特開昭63-46213号公報、特開平2-270859号公報、特開平7-252207号公報、国際公開第2008/047626号公報等）に記載されている、公知のポリイソシアネート化合物が挙げられる。

[0023] （チオウレタン樹脂の原料としてのポリチオール組成物）

チオウレタン樹脂の原料としてのポリチオール組成物は、1種だけのポリチオール化合物であってもよいし、2種以上のポリチオール化合物であってもよい。

チオウレタン樹脂の原料としてのポリチオール組成物は、チオール基（即ち、メルカプト基）を2つ以上含むポリチオール化合物を含んでいればよく、その他には特に限定されない。

チオウレタン樹脂の原料としてのポリチオール組成物としては、例えば、前述した公知文献（即ち、特開昭63-46213号公報、特開平2-270859号公報、特開平7-252207号公報、国際公開第2008/047626号公報等）に記載されている、公知のポリチオール組成物が挙げられる。

[0024] チオウレタン樹脂は、少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とポリチオール組成物との重合体以外のその他の成分を含有していてもよい。

チオウレタン樹脂に含有され得るその他の成分については、後述する重合性組成物に含有され得る成分を適宜参照できる。

[0025] <窒素含有化合物>

窒素含有化合物は、第4級アンモニウム塩及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種である。即ち、窒素含有化合物は、第4級アンモニウム塩単独、アミン化合物単独、並びに、第4級アンモニウム塩及びアミン化合物の混合物のいずれであってもよい。

[0026] 反応工程の反応系における窒素含有化合物の含有量としては、特に制限はないが、チオウレタン樹脂との反応性をより向上させる観点から、好ましくは1～40質量%、より好ましくは2～30質量%、特に好ましくは3～20質量%である。

[0027] (窒素含有化合物の仕込み量)

反応工程において、チオウレタン樹脂に対する窒素含有化合物の仕込み質量比(即ち、仕込み質量比〔窒素含有化合物/チオウレタン樹脂〕)は適宜調整可能であるが、好ましくは0.1～10、より好ましくは0.2～9、特に好ましくは0.4～6である。

仕込み質量比〔窒素含有化合物/チオウレタン樹脂〕が0.1以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

仕込み質量比〔窒素含有化合物/チオウレタン樹脂〕が10以下である場合には、反応混合物中における窒素含有化合物の残存をより抑制できる。

[0028] 反応工程において、チオウレタン樹脂1gに対する窒素含有化合物の仕込みミリモル数は、好ましくは1.0～100.0mmol/g、より好ましくは2.0～50.0mmol/g、特に好ましくは3.0～25.0mmol/gである。

[0029] 反応工程において、チオウレタン樹脂に対する窒素含有化合物の仕込み当量(仕込み当量〔窒素含有化合物/チオウレタン樹脂〕)は、好ましくは1.0～10.0、より好ましくは1.0～8.0、特に好ましくは1.0～6.0である。

仕込み当量〔窒素含有化合物/チオウレタン樹脂〕が1.0以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

仕込み当量〔窒素含有化合物/チオウレタン樹脂〕が10.0以下である場合には、反応混合物中における窒素含有化合物の残存をより抑制できる。

[0030] <<第4級アンモニウム塩>>

第4級アンモニウム塩は、第4級アンモニウムカチオンとカウンターアニオンとからなる限り、特に制限はなく、テトラメチルアンモニウムヒドロキ

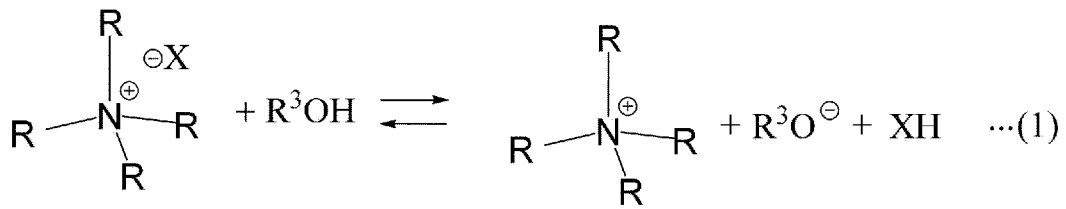
シド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH)、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、N, N, N-トリス (ポリオキシエチレン) -N-メチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムフルオリド (TBAF)、テトラブチルアンモニウムクロリド (TBACl)、テトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB)、テトラブチルアンモニウムヨージド (TBAI)、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンゼトニウムヒドロキシド、ベンザルコニウムヒドロキシド、セチルピリジニウムヒドロキシド、などが好適に挙げられる。

[0031] 反応系が任意成分としてのアルコールを含む場合、下記反応式 (1) に示されるように、左辺の「第4級アンモニウム塩 (第4級アンモニウムカチオン  $NR_4^+$  及びカウンターアニオン  $X^-$ )」並びに「アルコール  $R^3OH$ 」が反応して、右辺の「 $NR_4^+$ 」「 $R^3O^-$ 」が生成される。下記反応式 (2) に示されるように、生成された「 $R^3O^-$ 」がチオウレタン樹脂の分解を促していると推察される。ここで、「 $R^3O^-$ 」が過剰に生成されると、副反応が進行しまうと推察される。そこで、本願発明では、任意成分としてのアルコールに対して水を添加してアルコール濃度を調節することで、「 $R^3O^-$ 」が過剰に生成されるのを防ぎ、もって副反応を抑制して、短い反応時間でポリチオール組成物を製造することができる。

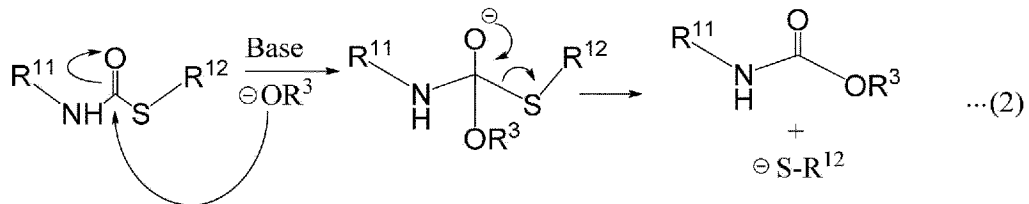
なお、反応系が任意成分としてのアルコールを含まない場合、下記反応式 (X) に示されるように、生成された「 $X^-$ 」がチオウレタン樹脂の分解を促していると推察される。

[0032]

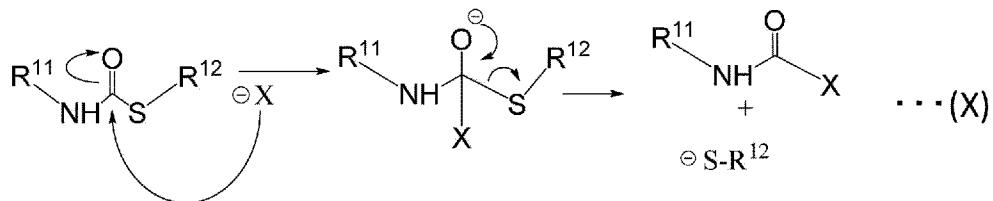
[化1]



[0033] [化2]



[0034] [化3]



[0035] 反応工程の反応系における第4級アンモニウム塩の含有量としては、特に制限はないが、チオウレタン樹脂との反応性をより向上させる観点から、好ましくは1～40質量%、より好ましくは2～30質量%、特に好ましくは3～20質量%である。

[0036] (第4級アンモニウム塩の仕込み量)

反応工程において、チオウレタン樹脂に対する第4級アンモニウム塩の仕込み質量比（即ち、仕込み質量比〔第4級アンモニウム塩／チオウレタン樹脂〕）は適宜調整可能であるが、好ましくは0.1～1.0、より好ましくは0.2～0.9、特に好ましくは0.4～0.6である。

仕込み質量比〔第4級アンモニウム塩／チオウレタン樹脂〕が0.1以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

仕込み質量比〔第4級アンモニウム塩／チオウレタン樹脂〕が1.0以下である場合には、反応混合物中における第4級アンモニウム塩の残存をより抑制できる。

[0037] 反応工程において、チオウレタン樹脂 1 g に対する第 4 級アンモニウム塩の仕込みミリモル数は、好ましくは 1.0~100.0 mmol/g、より好ましくは 2.0~50.0 mmol/g、特に好ましくは 3.0~25.0 mmol/g である。

[0038] 反応工程において、チオウレタン樹脂に対する第 4 級アンモニウム塩の仕込み当量（仕込み当量〔第 4 級アンモニウム塩／チオウレタン樹脂〕）は、好ましくは 1.0~10.0、より好ましくは 1.0~8.0、特に好ましくは 1.0~6.0 である。

仕込み当量〔第 4 級アンモニウム塩／チオウレタン樹脂〕が 1.0 以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

仕込み当量〔第 4 級アンモニウム塩／チオウレタン樹脂〕が 10.0 以下である場合には、反応混合物中における第 4 級アンモニウム塩の残存をより抑制できる。

ここで、チオウレタン樹脂に対する第 4 級アンモニウム塩の仕込み当量（仕込み当量〔第 4 級アンモニウム塩／チオウレタン樹脂〕）は、仕込んだチオウレタン樹脂中のチオウレタン結合の総数に対する仕込んだ第 4 級アンモニウム塩中の第 4 級アンモニウムカチオンの数の比を意味する。

[0039]（第 4 級アンモニウムカチオン）

第 4 級アンモニウムカチオンは  $\text{NR}_4^+$  で表されるが、4 個の R は全て同一基であってもよく、4 個の R のうちの 3 個は同一基であり、4 個の R のうちの他の 1 個は前記同一基とは異なる基であってもよい。

[0040] 第 4 級アンモニウムカチオン ( $\text{NR}_4^+$ ) の具体例としては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン（4 個の R は全てメチル基）、テトラエチルアンモニウムイオン（4 個の R は全てエチル基）、テトラブチルアンモニウムイオン（4 個の R は全てブチル基）、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン（4 個の R のうち、3 個はメチル基、他の 1 個はベンジル基）、などが挙げられる。

[0041] 第 4 級アンモニウムカチオン  $\text{NR}_4^+$  における 4 個の R としては、特に制限

はなく、例えば、それぞれ独立して、アルキル基、芳香族基、ヘテロアリー  
ル基、及びエーテル含有基からなる群より選択された基である。

[0042] アルキル基としては、特に制限はないが、炭素数が1～20であり、且つ、直鎖状、分岐状、又は環状であることが好ましい。ここで、アルキル基は、置換基を有する置換のアルキル基であってもよく、置換基を有さない無置換のアルキル基であってもよい。当該置換基としては、例えば、ニトロ基、ヒドロキシ基、などが挙げられる。なお、アルキル基の炭素数は、アルキル基が無置換である場合の炭素数を表し、置換されている場合の置換基の炭素数を含めない。

置換基を有さない無置換のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、などが挙げられる。

[0043] 芳香族基としては、特に制限はないが、炭素数が4～20であることが好ましい。ここで、芳香族基は、置換基を有する置換の芳香族基であってもよく、置換基を有さない無置換の芳香族基であってもよい。当該置換基としては、例えば、メチル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、などが挙げられる。なお、芳香族基の炭素数は、芳香族基が無置換である場合の炭素数を表し、置換されている場合の置換基の炭素数を含めない。

置換基を有さない無置換の芳香族基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基、フェネチル基、アントリル基、ピレニル基、チオフェニル基、などが挙げられる。

[0044] ヘテロアリール基としては、特に制限はないが、炭素数が4～20であることが好ましい。ここで、ヘテロアリール基は、置換基を有する置換のヘテロアリール基であってもよく、置換基を有さない無置換のヘテロアリール基であってもよい。当該置換基としては、例えば、メチル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、などが挙げられる。なお、ヘテロアリール基の炭素数は、ヘテロアリール基が無置換である場合の炭素数を表し、置換されている場合の置換基の炭素数を含めない。

置換基を有さない無置換のヘテロアリアル基の具体例としては、例えば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラン、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、トリアジン、ビピロール、テルピロール、ビチオフェン、テルチオフェン、ビピリジン、及びテルピリジンから選ばれる単環又は環集合の炭素原子又は窒素原子上の1個の水素原子を除くことにより得られる1価の残基である非縮合ヘテロアリアル基；インドール、カルバゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ジ（ベンゾイミダゾ）ベンゾ[1, 3, 5]トリアゼピン、（ベンゾイミダゾ）ベンゾイミダゾール、（ベンゾイミダゾ）フェナントリジン、（ベンゾインドロ）ベンゾアゼピン、ジベンゾフラン、及びジベンゾチオフェンから選ばれる化合物の炭素原子又は窒素原子上の1個の水素原子を除くことにより得られる1価の残基である縮合ヘテロアリアル基；などが挙げられる。

[0045] エーテル含有基としては、特に制限はないが、炭素数が2～20であることが好ましい。ここで、エーテル含有基は、置換基を有する置換のエーテル含有基であってもよく、置換基を有さない無置換のエーテル含有基であってもよい。当該置換基としては、例えば、メチル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、などが挙げられる。なお、エーテル含有基の炭素数は、エーテル含有基が無置換である場合の炭素数を表し、置換されている場合の置換基の炭素数を含めない。

置換基を有さない無置換のエーテル含有基の具体例としては、例えば、ポリオキシアルキレン基、ポリグリセリン基、テトラヒドロフラニル基、ベンゾフラニル基、などが挙げられる。

[0046] (カウンターアニオン (対イオン))

カウンターアニオン $X^-$ としては、特に制限はないが、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、よう素イオン等のハロゲンイオン；水酸化物イオン等の $OR^{2-}$ で表されるアニオン；などが挙げられる。これらは、1種単独で用

いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。なお、 $R^2$ は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表す。

これらの中でも、脱離能の観点で、水酸化物イオンが好ましい。

[0047] <<アミン化合物>>

アミン化合物としては、特に制限はなく、第1級アミン、第2級アミン、及び第3級アミン、などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

これらの中でも、副反応を抑制する観点から、第1級アミン、第2級アミンが好ましい。

なお、アミン化合物は、環状アミンであってもよく、環状アミンでなくてもよい。

[0048] アミン化合物としては、アミノ基及びモノアルキルアミノ基の少なくとも一方を含みアミノ基及びモノアルキルアミノ基の総数が1～6（好ましくは1～3、より好ましくは1又は2）であるアミン化合物が好ましい。

チオウレタン樹脂との反応性をより向上させる観点から、アミン化合物の分子量は、好ましくは1000以下であり、より好ましくは500以下であり、更に好ましくは300以下であり、更に好ましくは200以下である。

アミン化合物の分子量の下限は、例えば45以上であり、好ましくは59以上であり、より好ましくは60以上である。

アミン化合物の分子量としては、特に制限はないが、好ましくは45～1000、より好ましくは59～500、更に好ましくは60～300、更に好ましくは60～200である。

アミン化合物の具体例としては、例えば、炭素数2～10のアルキルアミン；ベンジルアミン等の炭素数7～10のアラルキルアミン；ジ $n$ -ブチルアミン等の炭素数2～10のジアルキルアミン；エチレンジアミン、ビス（2-アミノエチル）エーテル等の炭素数2～10のアルキルジアミン；ビス（2-アミノエチル）アミン等の炭素数2～10のアルキルトリアミン；モノエタノールアミン等の炭素数2～10のヒドロキシアルキルアミン；ビス

(ヒドロキシエチル) アミン等の炭素数 2~10 のビス (ヒドロキシアルキル) アミン ; ジアザビスクロウンデセン (DBU) 、 モルホリン等の炭素数 2~10 の環状アミン ; メチルエタノールアミン、 イソプロピルエタノールアミン等の炭素数 2~10 のアルキル (ヒドロキシアルキル) アミン ; などが挙げられる。

[0049] 反応工程の反応系におけるアミン化合物の含有量としては、特に制限はないが、チオウレタン樹脂との反応性をより向上させる観点から、好ましくは 1~40 質量%、より好ましくは 2~30 質量%、特に好ましくは 3~20 質量%である。

[0050] (アミン化合物の仕込み量)

反応工程において、チオウレタン樹脂に対するアミン化合物の仕込み質量比 (即ち、仕込み質量比 [アミン化合物/チオウレタン樹脂]) は適宜調整可能であるが、好ましくは 0.1~10、より好ましくは 0.2~9、特に好ましくは 0.3~6 である。

仕込み質量比 [アミン化合物/チオウレタン樹脂] が 0.1 以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

仕込み質量比 [アミン化合物/チオウレタン樹脂] が 10 以下である場合には、反応混合物中におけるアミン化合物の残存をより抑制できる。

[0051] 反応工程において、チオウレタン樹脂 1 g に対するアミン化合物の仕込みミリモル数は、好ましくは 1.0~100.0 mmol/g、より好ましくは 2.0~50.0 mmol/g、特に好ましくは 3.0~25.0 mmol/g である。

[0052] 反応工程において、チオウレタン樹脂に対するアミン化合物の仕込み当量 (仕込み当量 [アミン化合物/チオウレタン樹脂]) は、好ましくは 1.0~10.0、より好ましくは 1.0~8.0、特に好ましくは 1.0~6.0 である。

仕込み当量 [アミン化合物/チオウレタン樹脂] が 1.0 以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

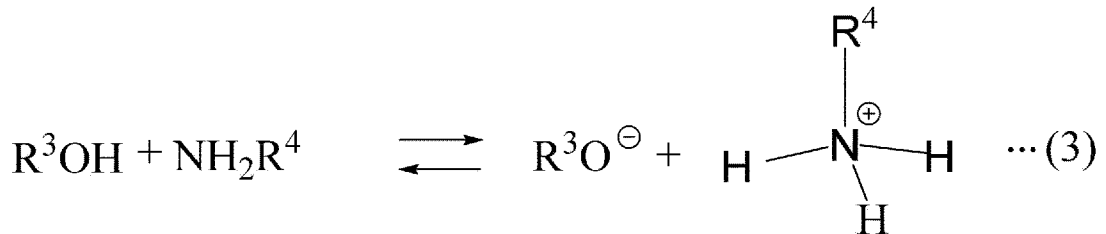
仕込み当量〔アミン化合物／チオウレタン樹脂〕が10.0以下である場合には、反応混合物中におけるアミン化合物の残存をより抑制できる。

[0053] (第1級アミン)

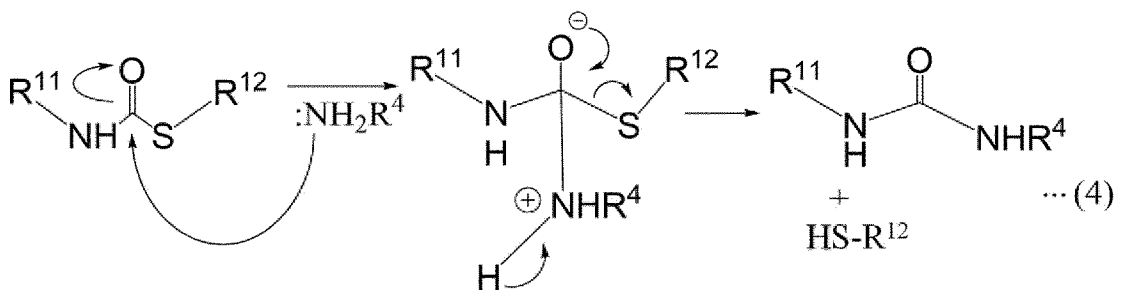
第1級アミンの具体例としては、例えば、ベンジルアミン、エチレンジアミン、ビス(2-アミノエチル)エーテル、ビス(2-アミノエチル)アミン、モノエタノールアミン、アニリン、フェネチルアミン、などが挙げられる。

反応系が任意成分としてのアルコールをさらに含む場合、下記式(3)に示すように、第1級アミンと、任意成分としてのアルコールとが反応してアルコキシド( $R^3O^-$ )を生成するが、下記式(4)に示すように第1級アミン自体が塩基として求核反応に関与するので、アルコキシド( $R^3O^-$ )が過剰に生成することなく、副反応を抑制することができるかと推察される。

[0054] [化4]



[0055] [化5]



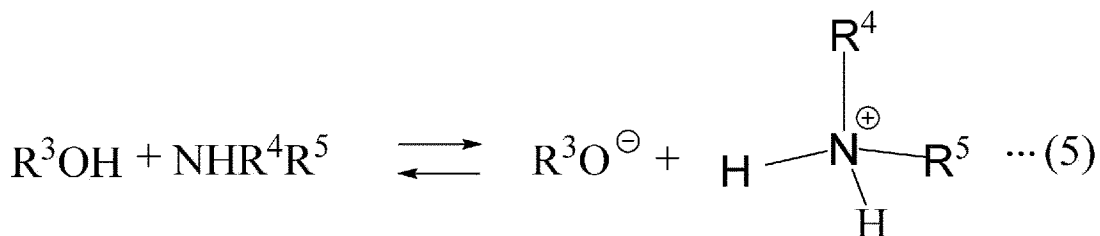
[0056] (第2級アミン)

第2級アミンの具体例としては、例えば、ジ $n$ -ブチルアミン、ビス(ヒドロキシエチル)アミン、メチルエタノールアミン、イソプロピルエタノールアミン、ジフェニルアミン、などが挙げられる。

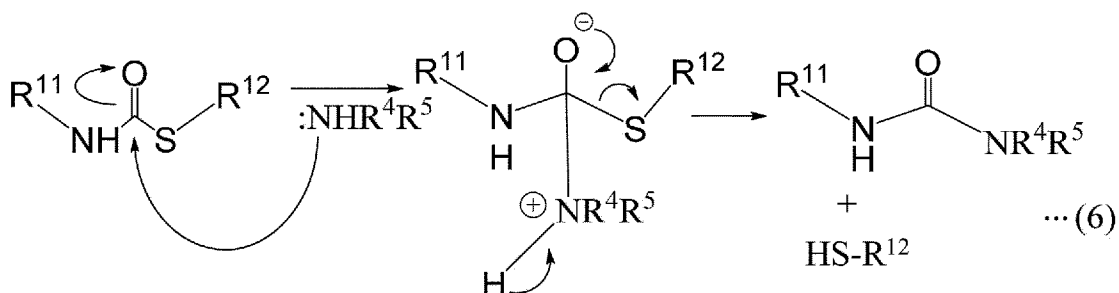
反応系が任意成分としてのアルコールをさらに含む場合、下記式(5)に

示すように、第2級アミンと、任意成分としてのアルコールとが反応してアルコキシド ( $R^3O^-$ ) を生成するが、下記式 (6) に示すように第2級アミン自体が塩基として求核反応に関与するので、アルコキシド ( $R^3O^-$ ) が過剰に生成することなく、副反応を抑制することができるかと推察される。

[0057] [化6]



[0058] [化7]

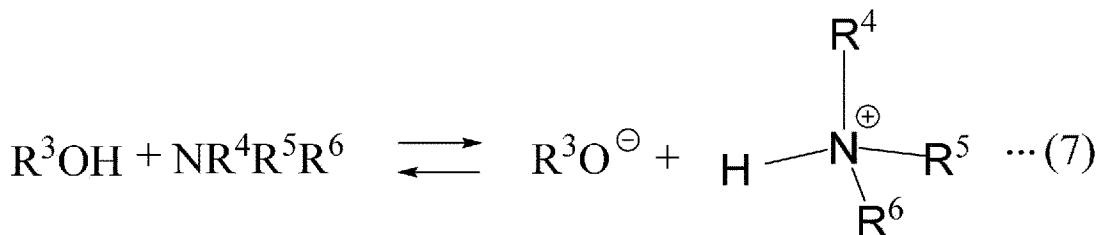


[0059] (第3級アミン)

第3級アミンの具体例としては、例えば、N、N-ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリイソブチルアミン、などが挙げられる。

[0060] 反応系が任意成分としてのアルコールをさらに含む場合、任意成分としてのアルコール ( $R^3OH$ ) と第3級アミン ( $NR^4R^5R^6$ ) とを用いた反応系は、下記反応式 (7) における右辺の「 $R^3O^-$ 」を生成させるためには高温にして反応平衡を右に移行させる必要がある。

[0061] [化8]



[0062] (環状アミン)

環状アミンの具体例としては、例えば、ジアザビシクロウンデセン（DBU）、モルホリン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、などが挙げられる。

[0063] <水>

反応工程の反応系における水の含有量としては、特に制限はないが、チオウレタン樹脂との反応性をより向上させる観点から、好ましくは2~50質量%、より好ましくは3~40質量%、さらに好ましくは4~35質量%、さらに好ましくは10~35質量%、さらに好ましくは15~35質量%、特に好ましくは20~35質量%である。

[0064] (水の仕込み量)

反応工程において、チオウレタン樹脂に対する水の仕込み質量比（即ち、仕込み質量比〔第水/チオウレタン樹脂〕）は適宜調整可能であるが、好ましくは0.1~10、より好ましくは0.2~9、特に好ましくは0.3~6である。

仕込み質量比〔水/チオウレタン樹脂〕が0.1以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

仕込み質量比〔水/チオウレタン樹脂〕が10以下である場合には、反応混合物中における水の残存をより抑制できる。

[0065] 反応工程において、チオウレタン樹脂1gに対する水の仕込みミリモル数は、好ましくは1.0~200.0mmol/g、より好ましくは2.0~150.0mmol/g、特に好ましくは3.0~130.0mmol/gである。

[0066] 反応工程において、チオウレタン樹脂に対する水の仕込み当量（仕込み当量〔水/チオウレタン樹脂〕）は、好ましくは1.0~10.0、より好ましくは1.0~8.0、特に好ましくは1.0~6.0である。

仕込み当量〔水/チオウレタン樹脂〕が1.0以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

仕込み当量〔水/チオウレタン樹脂〕が10.0以下である場合には、反

応混合物中における水の残存をより抑制できる。

[0067] 本願発明では、有機溶媒と比較して「環境にやさしい」溶媒である水を反応系が含有することにより、将来、環境調和型の化学プロセス開発に通じる可能性があり、精製処理が容易である。

[0068] <任意成分>

任意成分としては、特に制限はなく、例えば、アルコール、反応溶媒、水酸化ナトリウム等の窒素含有化合物以外の塩基、などが挙げられる。

[0069] <<アルコール>>

反応工程では、チオウレタン樹脂に対し、任意成分としてのアルコールを少なくとも1種反応させることが好ましい。

任意成分であるアルコールは、チオウレタン樹脂に対する分解剤として機能すると考えられる。

反応工程の反応系における任意成分であるアルコールとしては、公知のアルコールを特に制限なく用いることができる。

反応工程の反応系における任意成分であるアルコール（即ち、チオウレタン樹脂と反応させてもよいアルコール）は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

反応工程の反応系における任意成分であるアルコールは、ヒドロキシ基を1つのみ含むモノアルコールであってもよいし、ヒドロキシ基を2つ以上含むポリオールであってもよい。

反応工程の反応系における任意成分であるアルコールは、エタノール、*n*-プロパノール、モノエタノールアミン等の1級アルコール；イソプロパノール（2-プロパノール）等の2級アルコール；*t*-ブチルアルコール等の3級アルコールのいずれであってもよいが、低温度領域での反応の観点から、メタノールやエタノール等の低級アルコールが好ましい。

[0070] 反応工程の反応系における任意成分であるアルコールの具体例としては、特に制限はなく、例えば、メタノール、エタノール、*t*-ブチルアルコール、イソプロパノール（2-プロパノール）、*n*-プロパノール、プロピレン

グリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、1-ノナノール、1-オクタノール、1-ヘプタノール、1-ヘキサノール、1-ペンタノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、モノエタノールアミン、などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

これらの中でも、窒素含有化合物水溶液との混和性という観点で、水と混和可能なアルコールを1種以上含むことが好ましい。

水と混和可能なアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*t*-ブチルアルコール、イソプロパノール（2-プロパノール）、*n*-プロパノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、モノエタノールアミン、などが挙げられる。

なお、本明細書において、「混和可能」との用語は、「常温（25℃）常圧（1気圧）で水1kgに対し、アルコール化合物が10g以上溶解すること」を意味する。

[0071] チオウレタン樹脂との反応性をより向上させる観点から、反応工程における任意成分であるアルコールの分子量は、好ましくは1000以下、より好ましくは500以下、さらに好ましくは300以下、特に好ましくは200以下である。

反応工程の反応系における任意成分であるアルコールの分子量の下限は、例えば30以上である。

反応工程における任意成分であるアルコールの分子量としては、特に制限はないが、好ましくは30~1000、より好ましくは30~500、さらに好ましくは30~300、特に好ましくは30~200である。

[0072] 反応工程における任意成分であるアルコールは、沸点が60℃~250℃であるアルコール（以下、「アルコールA」ともいう）を含むことが好ましい。本明細書において、沸点とは、1気圧（101325Pa）下における沸点を意味する。

[0073] 反応工程の反応系における任意成分であるアルコールの全量中に占めるアルコールAの割合は、好ましくは50質量%~100質量%、より好ましくは60質量%~100質量%、特に好ましくは80質量%~100質量%である。

[0074] 反応工程の反応系における任意成分であるアルコールの含有量としては、特に制限はないが、チオウレタン樹脂との反応性をより向上させる観点から、好ましくは1~90質量%、より好ましくは2~80質量%、特に好ましくは3~70質量%である。

[0075] 以下、反応工程の反応系における任意成分であるアルコールの好ましい仕込み量を示す。

以下に示す好ましい仕込み量は、アルコールA（即ち、沸点が60℃~250℃であるアルコール）の好ましい仕込み量にも該当する。

[0076] （反応工程の反応系における任意成分であるアルコールの仕込み量）

反応工程において、チオウレタン樹脂に対する任意成分であるアルコールの仕込み質量比（即ち、仕込み質量比〔アルコール/チオウレタン樹脂〕）は適宜調整可能であるが、好ましくは0.10~20、より好ましくは0.30~15、特に好ましくは0.40~10である。

仕込み質量比〔アルコール/チオウレタン樹脂〕が0.10以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

仕込み質量比〔アルコール/チオウレタン樹脂〕が20以下である場合には、反応混合物中におけるアルコールの残存をより抑制できる。

[0077] 反応工程において、チオウレタン樹脂1gに対する任意成分であるアルコールの仕込みミリモル数は、好ましくは1.0~100.0mmol/g、より好ましくは3.0~90.0mmol/g、特に好ましくは5.0~85.0mmol/gである。

[0078] 反応工程において、チオウレタン樹脂に対するアルコールの仕込み当量（仕込み当量〔アルコール/チオウレタン樹脂〕）は、好ましくは1.0~25、より好ましくは1.2~20、特に好ましくは1.5~15である。

仕込み当量〔アルコール／チオウレタン樹脂〕が1.0以上である場合には、ポリチオール組成物の生成がより促進される。

仕込み当量〔アルコール／チオウレタン樹脂〕が2.5以下である場合には、反応混合物中におけるアルコールの残存をより抑制できる。

ここで、チオウレタン樹脂に対するアルコールの仕込み当量（仕込み当量〔アルコール／チオウレタン樹脂〕）は、仕込んだチオウレタン樹脂中のチオウレタン結合の総数に対する仕込んだアルコール中のヒドロキシ基の数の比を意味する。

[0079]（反応溶媒）

反応工程では、反応溶媒の存在下で、チオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、任意成分としてのアルコールとを反応させてもよい。

反応溶媒とは、任意成分としてのアルコール及び水以外の反応溶媒を意味し、例えば、炭素数5～12（好ましくは6～10、より好ましくは7～9）の炭化水素、炭素数4～12のエーテル、炭素数3～12のケトン、炭素数4～12のエステル、炭素数2～12のニトリル、などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0080] 上記炭化水素としては、好ましくは、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、キシレン、メシチレン、又はトルエンであり、より好ましくは、ヘプタン、オクタン、ノナン、キシレン、メシチレン、又はトルエンであり、特に好ましくは、キシレン又はトルエンである。

上記エーテルとしては、好ましくは、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、又は1,4-ジオキサンであり、より好ましくは、ジメトキシエタンである。

上記ケトンとしては、好ましくは、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、又は2-オクタノンであり、より好ましくは、メチルイソブチルケトンである。

上記エステルとしては、好ましくは酢酸エチル、酢酸ブチル、又は酢酸ペンチルであり、より好ましくは酢酸ペンチルである。

上記ニトリルとして、好ましくは、アセトニトリル又はプロピオニトリルであり、より好ましくはアセトニトリルである。

[0081] 反応工程の反応系における反応溶媒の含有量としては、特に制限はないが、チオウレタン樹脂との反応性をより向上させる観点から、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、特に好ましくは85質量%以下である。

[0082] <反応温度>

反応工程におけるチオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、任意成分としてのアルコールとの反応温度は、適宜調整可能である。

反応工程では、チオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、水と、任意成分としてのアルコールとを、15～110℃（より好ましくは30℃～105℃、特に好ましくは40～100℃）の温度条件下（即ち、反応温度）で反応させることが好ましい。

反応温度が15～110℃である場合には、目的物としてのポリチオール組成物における、主成分としてのポリチオール成分の純度（即ち、ポリチオール組成物の全量に対する主成分の含有量）をより向上させることができる。

また、反応工程では、加圧条件下で反応を行ってもよい。加圧条件下で反応を行った場合、反応時間を短縮できる場合がある。

[0083] <反応時間>

反応工程におけるチオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、水と、任意成分としてのアルコールとの反応時間は、適宜調整可能であるが、好ましくは0.10～5.50時間、より好ましくは0.50～5.00時間、さらに好ましくは1.00～4.50時間、特に好ましくは1.00～4.00時間である。

[0084] <ポリチオール組成物>

本開示において、ポリチオール組成物とは、少なくとも1種のポリチオール化合物を含有する組成物を意味し、ポリイソシアネート化合物、ポリアミ

ン化合物等の他の成分が含まれていてもよい。

本開示では、ポリチオール組成物に含有されるポリチオール化合物を、「ポリチオール成分」とも称する。

ポリチオール組成物は、少なくとも1種のポリチオール化合物を主成分として含むことが好ましい。ここで、「ポリチオール組成物は、少なくとも1種のポリチオール化合物を主成分として含む」とは、ポリチオール組成物の全量に対する少なくとも1種のポリチオール化合物の総含有量が、50質量%以上であることを意味する。ポリチオール組成物の全量に対する少なくとも1種のポリチオール化合物の総含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。

[0085] 目的物としてのポリチオール組成物としては、公知のポリチオール化合物を含むポリチオール組成物が挙げられる。

[0086] 目的物としてのポリチオール組成物と、出発物質としてのチオウレタン樹脂の原料としてのポリチオール組成物と、は完全に同一である必要はない。

但し、目的物としてのポリチオール組成物によって製造されるチオウレタン樹脂の性能の観点からみると、目的物としてのポリチオール組成物における主成分としてのポリチオール成分の種類と、原料としてのポリチオール組成物における主成分としてのポリチオール成分の種類と、は同一であることが好ましい。この場合には、例えば、光学材料Aの製造の際に生じた切削加工粉（チオウレタン樹脂）を原料として、光学材料Aと遜色ない性能を有する光学材料B（チオウレタン樹脂を含む光学材料）を製造することができる。

[0087] 目的物としてのポリチオール組成物は、出発物質としてのチオウレタン樹脂の原料としてのポリチオール組成物に対し、主成分としてのポリチオール成分が同一であり、かつ、不純物の含有量が低減されていてもよい。

目的物としてのポリチオール組成物において、不純物の含有量が低減されている場合には、ポリチオール組成物の増粘が抑制され、ポリチオール組成物のポットライフが長いという利点を有し得る。

[0088] 目的物としてのポリチオール組成物の用途には特に制限はない。

目的物としてのポリチオール組成物は、例えば、チオウレタン樹脂の製造に用いることができる。

目的物としてのポリチオール組成物の具体的な用途として、光学材料（例えばメガネレンズ）製造用のポリチオール組成物が挙げられる。

言い換えれば、本開示のポリチオール組成物の製造方法の具体例として、光学材料の製造用のポリチオール組成物を製造する方法が挙げられる。この具体例において、出発物質として、光学材料を製造する際に生じたチオウレタン樹脂を含む切削加工粉を用いた場合には、材料（チオウレタン樹脂及びその原料であるポリチオール組成物）の有効利用（即ち、リサイクル）が効果的に実現される。

また、本開示における反応工程では、チオウレタン樹脂と窒素含有化合物とを水の存在下で反応させることによってポリチオール組成物を得ることにより、公知の方法（例えば、チオウレタン樹脂と水酸化ナトリウムとの反応によってポリチオール組成物を得る方法）と比較して、主成分としてのポリチオール成分の純度が高いポリチオール組成物が得られる。

従って、目的物としてのポリチオール組成物を、光学材料（例えばレンズ）の製造に用いた場合においても、良好な性能を有する光学材料を得ることができる。

光学材料の性能としては、光学物性（例えば、屈折率及び／又はアッペ数）、耐熱性、比重、などが挙げられる。

[0089] （ポリチオール化合物）

ポリチオール化合物としては、チオール基（別名：メルカプト基）を2つ以上含む化合物である限り、特に制限はない。

ポリチオール化合物については、前述した公知文献（即ち、特開昭63-46213号公報、特開平2-270859号公報、特開平7-252207号公報、国際公開第2008/047626号公報等）を適宜参照できる。

[0090] ポリチオール化合物としては、特に制限はなく、例えば、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、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、などが好適に挙げられる(以下、「ポリチオール成分A」ともいう)。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

ポリチオール組成物は、ポリチオール成分Aを主成分として含むことがより好ましい。この場合、ポリチオール組成物は、ポリチオール成分A以外のその他の成分(例えば、その他のポリチオール化合物、ポリチオール化合物以外の成分、等)を少なくとも1種含有していてもよい。

[0091] その他のポリチオール化合物としては、特に制限はなく、例えば、メタンジチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2, 3-ジメルカプトプロピル)スルフィド、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 1, 2, 2-テトラキス(メルカプトメチルチオ)エタン、4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン、などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0092] (ポリイソシアネート化合物)

ポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基を2つ以上含む化合物であればよい。

ポリイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、例えば、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、*p*-キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、2,5-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2,6-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

これらの中でも、*m*-キシリレンジイソシアネート、2,5-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2,6-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタンが好ましい。

[0093] (ポリアミン化合物)

ポリアミン化合物は、アミノ基を2つ以上含む化合物であればよい。

ポリアミン化合物は、特に制限はなく、例えば、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、2,5-ビス(アミノメチル)ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2,6-ビス(アミノメチル)ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、トリレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミン、フェニレンジアミン、などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

これらの中でも、*m*-キシリレンジアミン、2,5-ビス(アミノメチル)ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2,6-ビス(アミノメチル)ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタンが好ましい。

[0094] (ポリチオール組成物を生成させる工程の好ましい態様)

ポリチオール組成物を生成させる工程は、チオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、任意成分としてのアルコールとを水の存在下で反応させ、ポリチオール組成物として、ポリチオール化合物並びに任意のポリアミン化合物を生成させる工程であることが好ましい。

かかる好ましい態様では、チオウレタン樹脂が、分解剤としてのアルコールにより、ポリチオール化合物並びに任意のポリアミン化合物とに分解される分解反応が起こる。上記分解反応は、加アルコール分解反応である。

[0095] (チオウレタン樹脂を含む樹脂混合物)

ポリチオール組成物を生成させる工程は、チオウレタン樹脂を含む樹脂混合物と、窒素含有化合物と、任意成分としてのアルコールとを水の存在下で接触させることにより、樹脂混合物中のチオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、任意成分としてのアルコールとを水の存在下で反応させてポリチオール組成物を生成させる工程であってもよい。

[0096] チオウレタン樹脂を含む樹脂混合物は、チオウレタン樹脂以外の成分をさらに含む。

チオウレタン樹脂以外の成分としては、チオウレタン樹脂以外の樹脂、レンズ作製の無機材料（例えばガラス）、などが挙げられる。

[0097] チオウレタン樹脂以外の樹脂としては、特に制限はなく、例えば、チオウレタン樹脂を製造する際、原料にポリオールを加えることによって製造された、チオウレタン樹脂とウレタン樹脂とのハイブリット材料；チオウレタン樹脂を製造する際、原料にポリアミン化合物を加えることによって製造された、チオウレタン樹脂とウレア樹脂とのハイブリット材料；メガネレンズ作製の樹脂成形体の表面を保護するポリオレフィン製フィルム；メガネレンズ作製の樹脂成形体の表面を保護するハードコート又はプライマーコート；メガネレンズ作製の樹脂成形体を研磨する際に使用する研磨剤；メガネレンズ作製の樹脂成形体を切削加工する際に樹脂成形体を固定するための樹脂材料；メガネレンズ作製の樹脂成形体を作成する際に使用するガラス

モールドを固定するために使用されるテープ又はテープ糊；などが挙げられる。

チオウレタン樹脂以外の樹脂の具体例としては、特に制限はなく、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリアリルカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エピスルフィド樹脂、などが好適に挙げられる。

[0098] チオウレタン樹脂を含む樹脂混合物は、メガネレンズの製造過程、メガネの製造過程、及びメガネの廃棄過程のうちの少なくとも1つにおいて回収されたものであることが好ましい。

メガネレンズの製造過程、メガネの製造過程、及びメガネの廃棄過程については前述したとおりである。

チオウレタン樹脂を含む樹脂混合物は、チオウレタン樹脂を含む切削加工粉を含むことが好ましい。

[0099] (ポリチオール組成物を含む反応混合物)

ポリチオール組成物を生成させる工程は、チオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、任意成分としてのアルコールとを水の存在下で反応させポリチオール組成物を生成させ、目的物としてのポリチオール組成物を含む反応混合物を得る工程であってもよい。

反応混合物は、加アルコール分解によって生じる主生成物としてのポリチオール組成物と、ポリチオール組成物以外のその他の成分と、を含んでいてもよい。

反応混合物における、ポリチオール組成物以外のその他の成分としては、加アルコール分解によって生じる副生成物（例えばポリカルバメート）、前述した反応溶媒、原料（チオウレタン樹脂、任意成分としてのアルコール、及び／又は窒素含有化合物）の残留物、原料中に含まれていた不純物等が挙げられる。

[0100] [ [分離工程] ]

ポリチオール組成物の製造方法は、上記ポリチオール組成物を含む反応混合物から、目的物としてのポリチオール組成物を分離する分離工程を含んで

もよい。

分離工程における分離の方法としては、特に制限はなく、濾過、デカンテーション、抽出、蒸留、乾燥（減圧乾燥を含む）、精製（例えばカラムクロマトグラム）、などの公知の方法が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0101] 分離工程は、好ましくは、反応工程で得られたポリチオール組成物を含む反応混合物を濾過することにより、ポリチオール組成物を含む濾液を得ることを含む。

この態様によれば、反応混合物中に含まれる固形分をより除去しやすい。

[0102] ポリチオール組成物におけるポリチオール化合物の分離方法としては、ポリチオール化合物を溶解することが可能な有機溶媒又は無機溶媒で抽出する方法が挙げられる。

ポリチオール化合物の精製方法としては、カラム精製、蒸留精製、再結晶精製、造塩抽出などの一般的な精製方法が使用される。

[0103] ポリチオール組成物におけるポリアミン化合物の分離方法としては、ポリアミン化合物を溶解することが可能な有機溶媒又は無機溶媒で抽出する方法が挙げられる。

ポリアミン化合物の精製方法としては、カラム精製、蒸留精製、再結晶精製、造塩抽出などの一般的な精製方法が使用される。

[0104] ポリチオール組成物を生成させる工程が、上述した、ポリチオール化合物及びポリアミン化合物を生成させる工程である場合、分離工程は、ポリチオール化合物及びポリアミン化合物誘導体を含む反応混合物を濾過することにより、濾液としてポリチオール化合物を含む濾液を得ること、及び、濾物としてポリアミン化合物誘導体を含む混合物を得ることの少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0105] 分離工程が、濾液としてポリチオール化合物を含む濾液を得ることを含む場合、濾液からポリチオール化合物を分離することにより、ポリチオール組成物としてのポリチオール化合物が得られる。

この場合の分離工程の一例として、ポリチオール組成物としてのポリチオール化合物及びポリアミン化合物を含む反応混合物を濾過することにより、ポリチオール化合物を含む濾液を得ることと、ポリチオール化合物を含む濾液に、アルカリ金属を含む塩基を添加し、次いで水を添加して抽出を行うことにより、ポリチオール化合物のアルカリ金属塩を含む水抽出液を得ることと、ポリチオール化合物のアルカリ金属塩を含む水抽出液に酸を添加し、ポリチオール化合物を含む水性液体を得ることと、ポリチオール化合物を含む水性液体に、抽出溶媒としての炭素数5～12の炭化水素を添加して抽出を行うことにより、ポリチオール化合物を含む抽出液を得ることと、ポリチオール化合物を含む抽出液からポリチオール化合物を分離することと、を含む方法が挙げられる。

この一例では、まず、ポリチオール化合物を含む濾液中のポリチオール化合物をアルカリ金属塩に転化し、次いで水で抽出を行うことにより、ポリチオール化合物のアルカリ金属塩を含む水抽出液を得る。次いで、ここに、酸を添加することにより、ポリチオール化合物のアルカリ金属塩をポリチオール化合物に戻す。得られたポリチオール化合物を含む水性液体からポリチオール化合物を、上記抽出溶媒によって抽出し、ポリチオール化合物を含む抽出液を得る。得られたポリチオール化合物を含む抽出液から、ポリチオール化合物を分離する。

この一例によれば、ポリチオール化合物を含む濾液中に、ポリチオール化合物以外のその他の成分が多く含まれる場合においても、主成分としてのポリチオール成分の純度がより高いポリチオール化合物が得られる。

[0106] アルカリ金属を含む塩基におけるアルカリ金属としては、特に制限はないが、好ましくは、ナトリウム、カリウム、リチウム、より好ましくは、ナトリウム、カリウムである。

アルカリ金属を含む塩基としては、特に制限はなく、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、などが挙げられる。

アルカリ金属を含む塩基は、必要に応じて、アルコール溶液（メタノール溶液、エタノール溶液等）の形態で、濾液に添加することができる。

[0107] ポリチオール化合物のアルカリ金属塩を含む水抽出液に添加される酸としては、特に制限はなく、塩酸、炭酸、硝酸、硫酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、などが挙げられる。

[0108] 抽出溶媒は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

抽出溶媒の好ましい態様は、前述した反応溶媒の好ましい態様と同様である。

但し、反応溶媒と抽出溶媒とは、同一であっても異なってもよい。

[0109] [ [その他の工程] ]

ポリチオール組成物の製造方法は、必要に応じて、上記工程以外のその他の工程を含んでもよい。

その他の工程としては、例えば、分級工程；篩工程；洗浄工程；破碎（粉砕）工程；などが挙げられる。

[0110] <分級工程>

ポリチオール組成物の製造方法は、ポリチオール組成物を生成させる反応工程の前に、チオウレタン樹脂を含む切削加工粉を分級することにより、前記切削加工粉よりも平均粒子径（例えば、円相当径の数平均値）が小さい、チオウレタン樹脂を含む粉体（即ち、平均粒子径が低下した切削加工粉）を得る分級工程をさらに含んでもよい。

[0111] この分級工程を含む場合のポリチオール組成物を生成させる反応工程では、上記粉体と、上記窒素含有化合物と、任意成分としての上記アルコールとを水の存在下で接触させることにより、上記粉体中のチオウレタン樹脂と、上記窒素含有化合物と、任意成分としての上記アルコールとを水の存在下で反応させる。

ポリチオール組成物の製造方法が分級工程を含む場合には、反応工程において、粒子サイズ（即ち、平均粒子径）が小さい粒子からなる粉体と、上記窒素含有化合物と、任意成分としての上記アルコールとを水の存在下で接触

させるので、上記粉体中のチオウレタン樹脂と、上記窒素含有化合物と、任意成分としての上記アルコールとの反応効率をより向上させることができる。

[0112] 平均粒子径としては、例えば、数平均粒子径が挙げられる。

粒子径としては、例えば、円相当径が挙げられる。

分級の方法としては、篩分け、遠心分離、などが挙げられる。

分級として篩分けを行う態様については、下記篩工程を参照できる。

[0113] <篩工程>

ポリチオール組成物の製造方法は、上記ポリチオール組成物を生成させる反応工程の前に、チオウレタン樹脂を含む切削加工粉を篩にかけることにより、篩を通過した、チオウレタン樹脂を含む粉体（即ち、篩を通過した切削加工粉）を得る篩工程を含んでもよい。

この篩工程を含む場合のポリチオール組成物を生成させる反応工程では、上記粉体と、上記窒素含有化合物と、任意成分としての上記アルコールとを水の存在下で接触させることにより、上記粉体中のチオウレタン樹脂と、上記窒素含有化合物と、任意成分としての上記アルコールとを水の存在下で反応させる。

ポリチオール組成物の製造方法が篩工程を含む場合には、反応工程において、粒子サイズが小さい粒子からなる粉体と、窒素含有化合物と、任意成分としてのアルコールとを水の存在下で接触させるので、チオウレタン樹脂と、窒素含有化合物と、任意成分としてのアルコールとの反応効率をより向上させることができる。

[0114] 上記篩には特に制限はない。

篩のJIS Z-8801-1:2019で規定される公称目開きは、例えば、0.1~20mm、好ましくは0.1~10mm、より好ましくは0.1~5mm、さらに好ましくは0.1~2mm、さらに好ましくは0.3~2mm、特に好ましくは0.5~1.5mmである。

[0115] <洗浄工程>

ポリチオール組成物の製造方法は、上記ポリチオール組成物を生成させる反応工程の前に、チオウレタン樹脂粉（即ち、チオウレタン樹脂を含む粉体）を、洗浄溶媒としての炭素数5～12の炭化水素によって洗浄する洗浄工程を含んでもよい。

この洗浄工程を含む場合のポリチオール組成物を生成させる反応工程では、洗浄工程で洗浄された上記粉体と、上記窒素含有化合物と、任意成分としての上記アルコールとを水の存在下で接触させることにより、上記粉体中のチオウレタン樹脂と、上記窒素含有化合物と、任意成分としての上記アルコールとを水の存在下で反応させる。これにより、主成分としてのポリチオール成分の純度がより高いポリチオール組成物が得られる。

特に、ポリチオール組成物の製造方法において、チオウレタン樹脂を含む切削加工粉を出発物質として用いる場合には、上記洗浄工程により、切削加工粉に付着している切削加工機由来のオイルを効果的に除去することができるので、主成分としてのポリチオール成分の純度がより高いポリチオール組成物が得られる。

[0116] 洗浄溶媒としての炭化水素は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

洗浄溶媒としての炭化水素の好ましい態様は、前述した反応溶媒としての炭化水素の好ましい態様と同様である。

但し、反応溶媒と洗浄溶媒とは、同一であっても異なってもよい。

[0117] 洗浄工程における洗浄の方法としては、特に制限はなく、チオウレタン樹脂粉に対し、上記洗浄溶媒を加えて混合する方法等、公知の方法を適用できる。

[0118] ポリチオール組成物の製造方法が、前述した篩工程と洗浄工程とを含む場合、篩工程及び洗浄工程は、この順に実施することが好ましい。この場合、篩を通過しなかった切削加工粉を洗浄する必要がないので、洗浄溶媒の使用量をより低減できる。

[0119] <破碎（粉碎）工程>

ポリチオール組成物の製造方法は、ポリチオール組成物を生成させる反応工程の前に、チオウレタン樹脂を破碎及び／又は粉碎する破碎（粉碎）工程を含んでもよい。

破碎（粉碎）工程における破碎（粉碎）の方法としては、特に制限はなく、公知の方法を適用できる。

[0120] 〔重合性組成物の製造方法〕

本開示の重合性組成物の製造方法は、本開示のポリチオール組成物の製造方法によってポリチオール組成物を製造する工程と、少なくとも上記製造されたポリチオール組成物を含むポリチオール組成物とポリイソシアネートとを混合することにより、ポリチオール組成物、ポリイソシアネート、及び他の任意成分を含有する重合性組成物を得る工程と、を含み、必要に応じて、その他の工程をさらに含んでもよい。

[0121] 本開示の重合性組成物の製造方法は、ポリチオール組成物を製造する工程において、チオウレタン樹脂（例えば、チオウレタン樹脂の成形体の研削加工粉中のチオウレタン樹脂）を出発物質として、ポリチオール組成物を製造し、重合性組成物を得る工程において、上記で製造されたポリチオール組成物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する重合性組成物を製造する。

得られた重合性組成物は、再度、チオウレタン樹脂の製造に用いることができる。

このようにして、重合性組成物の製造方法では、材料（即ち、チオウレタン樹脂及びその原料であるポリチオール組成物）の有効利用（即ち、リサイクル）が実現される。

[0122] また、前述したとおり、ポリチオール組成物の製造方法によれば、公知の方法（例えば、チオウレタン樹脂と水酸化ナトリウムとの反応によってポリチオール組成物を得る方法）と比較して、主成分としてのポリチオール成分の純度が高いポリチオール組成物が得られる。重合性組成物の製造方法によって得られた重合性組成物によれば、諸性能〔例えば、光学物性（例えば、屈折率及び／又はアッベ数）、耐熱性、比重等〕に優れる樹脂を製造できる

。

このため、本開示の重合性組成物の製造方法によって得られる重合性組成物は、特に、光学材料用のチオウレタン樹脂の製造用の組成物として好適である。

[0123] [〔ポリチオール組成物を製造する工程〕]

ポリチオール組成物を製造する工程については、前述した本開示のポリチオール組成物の製造方法を適宜参照できる。

[0124] [〔重合性組成物を得る工程〕]

重合性組成物を得る工程では、少なくとも上記ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合することにより、上記ポリチオール組成物及びポリイソシアネート化合物を含有する重合性組成物を得る。

[0125] 重合性組成物を得る工程に用いるポリイソシアネート化合物の好ましい態様は、「ポリチオール組成物」の項で説明した、「ポリイソシアネート化合物」の好ましい態様と同様である。

[0126] 重合性組成物を得る工程において、ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物との混合割合は、特に制限されない。

重合性組成物を得る工程において、ポリイソシアネート化合物の仕込み質量に対するポリチオール組成物の仕込み質量の比（即ち、仕込み質量〔ポリチオール組成物／ポリイソシアネート化合物〕）は、好ましくは0.10～10.0、より好ましくは0.20～5.00、さらに好ましくは0.50～1.50、特に好ましくは0.70～1.30である。

また、ポリチオール組成物に含まれるポリチオール化合物のメルカプト基とポリイソシアネート化合物のイソシアナト基のモル比（メルカプト基／イソシアナト基）としては、好ましくは0.5～3.0、より好ましくは0.6～2.0、特に好ましくは0.8～1.3である。

[0127] 重合性組成物を得る工程において、ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物との総仕込み質量としては、特に制限はないが、製造される重合性組成物の全量に対して、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80

質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。

[0128] 重合性組成物を得る工程では、少なくとも上記ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合するが、必要に応じて、上記ポリチオール組成物及びポリイソシアネート化合物と、その他の成分と、を混合してもよい。

また、重合性組成物を得る工程では、少なくとも上記ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合した後、混合物に対し、その他の成分を添加してもよい。

その他の成分としては、特に制限はなく、例えば、重合触媒、内部離型剤、樹脂改質剤、鎖延長剤、架橋剤、ラジカル捕捉剤、光安定剤、紫外線吸収剤、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、などが挙げられる。

[0129] <重合触媒>

重合触媒としては、特に制限はなく、例えば、第3級アミン、第3級アミンの無機酸塩又は有機酸塩、二塩化ジメチルスズ等の金属化合物、第4級アンモニウム塩、有機スルホン酸、などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0130] <内部離型剤>

内部離型剤としては、特に制限はなく、例えば、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル等の酸性リン酸エステル；などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

[0131] <樹脂改質剤>

樹脂改質剤としては、特に制限はなく、例えば、エピスルフィド；エポキシ；有機酸；有機酸の無水物；（メタ）アクリレート；オレフィン；などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種類以上を併用して用いてもよい。

なお、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方を意味する。

[0132] 重合性組成物を得る工程において、上述した成分の混合は、常法に従って行うことができ、混合の方法は特に制限されない。

[0133] 〔樹脂の製造方法〕

本開示の樹脂の製造方法は、上述し重合性組成物の製造方法によって重合性組成物を製造する工程と、上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を得る工程と、を含む。

本開示の樹脂の製造方法は、必要に応じて、その他の工程を含んでもよい。

本開示の樹脂の製造方法によれば、上述した本開示の重合性組成物の製造方法と同様の効果が奏される。

[0134] 本開示の樹脂の製造方法によって製造される樹脂は、チオウレタン樹脂であるが、ポリチオール組成物の出発物質の一つであるチオウレタン樹脂と区別するために、本開示では、単に「樹脂」と称する。

[0135] 樹脂を得る工程では、上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を得る。

上記重合性組成物の硬化は、上記重合性組成物中のモノマー（具体的には、ポリチオール組成物及びポリイソシアネート化合物。以下同じ。）を重合させることによって行うことができる。重合の前処理として、重合性組成物に対し、濾過、脱気等の処理を施してもよい。

上記重合性組成物中のモノマーを重合させるための重合条件（例えば、重合温度、重合時間等）は、組成物の組成、組成物中のモノマーの種類及び使用量、組成物中の重合触媒の種類及び使用量、後述のモールドを用いる場合にはモールドの性状、等を考慮し、適宜設定される。

重合温度としては、特に制限はないが、好ましくは $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。

重合時間としては、特に制限はないが、好ましくは $1\sim 200$ 時間、より好ましくは $1\sim 80$ 時間である。

[0136] 樹脂を得る工程は、モノマーの重合によって得られた重合体に対し、アニ

ール等の処理を施して樹脂を得てもよい。

アニールの温度としては、特に制限はないが、好ましくは50～150℃、より好ましくは90～140℃、特に好ましくは100～130℃である。

[0137] [〔成形体の製造方法〕]

成形体の製造方法は、樹脂を含む成形体を製造する方法であって、上述した重合性組成物の製造方法によって重合性組成物を製造する工程と、上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を含む成形体を得る工程と、を含み、必要に応じて、その他の工程を含んでもよい。

成形体の製造方法によれば、上述した重合性組成物の製造方法と同様の効果が奏される。

[0138] 樹脂を含む成形体を得る工程では、上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を含む成形体を得る。

上記重合性組成物の硬化、即ち、上記重合性組成物中のモノマーの重合の好ましい条件は、「樹脂の製造方法」の項を適宜参照できる。

[0139] 本工程における重合の一例として、注型重合が挙げられる。

注型重合では、はじめに、ガスケット又はテープ等で保持された成型モールド間に、上記重合性組成物を注入する。この際、必要に応じて、脱泡処理、濾過処理等を行ってもよい。

次に、成型モールド間に注入された重合性組成物中のモノマーを重合させることにより、成型モールド間で組成物を硬化させて硬化物を得る。次いで、硬化物を成型モールドから外し、樹脂を含む成形体を得る。

上記モノマーの重合は、重合性組成物を加熱することによって行ってもよい。この加熱は、例えば、オーブン中、水中等で加熱対象物を加熱する機構を備えた加熱装置を用いて行うことができる。

[0140] [〔光学材料の製造方法、レンズの製造方法〕]

光学材料（例えばレンズ）の製造方法は、樹脂を含む成形体を含む光学材料（例えばレンズ）を製造する方法であって、上述した重合性組成物の製造

方法によって重合性組成物を製造する工程と、上記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を含む成形体を得る工程と、を含み、必要に応じて、その他の工程を含んでもよい。

光学材料の製造方法によれば、上述した重合性組成物の製造方法と同様の効果が奏される。

[0141] 光学材料の製造方法は、成形体の製造方法の応用である。

例えば、成形体の製造方法において、前述した注型重合に用いる成型モールドの形状を適宜選択することにより、光学材料（例えばレンズ）に適用可能な成形体を得ることができる。

[0142] 光学材料としては、レンズ（例えば、眼鏡レンズ、カメラレンズ、偏光レンズ）、発光ダイオード（LED）、などが挙げられる。

[0143] 光学材料（例えばレンズ）の製造方法は、樹脂を含む成形体に対し、片面又は両面にコーティング層を形成する工程を含んでもよい。

[0144] コーティング層として、具体的には、プライマー層、ハードコート層、反射防止層、防曇コート層、防汚染層、撥水層、などが挙げられる。

これらのコーティング層は、それぞれ単独で形成してもよいし、複数のコーティング層を多層化して形成してもよい。両面にコーティング層を形成する場合、それぞれの面に同様なコーティング層を形成してもよいし、異なるコーティング層を形成してもよい。

[0145] コーティング層の成分は、目的に応じて適宜選択できる。

コーティング層の成分としては、例えば、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等の樹脂；赤外線吸収剤；光安定剤；酸化防止剤；フォトクロ化合物；染料；顔料；帯電防止剤；などが挙げられる。

[0146] メガネレンズ及びコーティング層については、例えば、国際公開第2017/047745号等の公知文献の記載を適宜参照できる。

[0147] 〔〔重合性組成物〕〕

重合性組成物は、ポリチオール組成物の製造方法によって得られたポリチ

オール組成物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。

重合性組成物は、前述した重合性組成物の製造方法によって製造することができる。

重合性組成物によれば、前述した重合性組成物の製造方法と同様の効果が奏される。

重合性組成物の好ましい態様は、前述した重合性組成物の製造方法を適宜参照できる。

但し、仕込み質量〔ポリチオール組成物／ポリイソシアネート化合物〕は、含有質量比〔ポリチオール組成物／ポリイソシアネート化合物〕と読み替え、ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物との総仕込み質量は、ポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物との総含有質量と読み替える。

[0148] 〔〔樹脂、成形体、光学材料（例えばレンズ）〕〕

樹脂は、上述した重合性組成物の硬化物である。

成形体は、上述した樹脂を含む成形体である。

光学材料（例えばレンズ）は、上述した樹脂を含む光学材料（例えばレンズ）である。

樹脂、成形体、及び光学材料（例えばレンズ）によれば、前述した重合性組成物の製造方法と同様の効果が奏される。

[0149] 樹脂、成形体、及び光学材料（例えばレンズ）は、それぞれ、前述した樹脂の製造方法、成形体の製造方法、及び光学材料（例えばレンズ）の製造方法によって製造できる。

樹脂、成形体、及び光学材料（例えばレンズ）の好ましい態様は、それぞれ、樹脂の製造方法、成形体の製造方法、及び光学材料（例えばレンズ）の製造方法の好ましい態様を参照できる。

[0150] <樹脂又は成形体の好ましい性能>

樹脂（又は成形体）のガラス転移温度  $T_g$  としては、特に制限はないが、耐熱性の観点から、好ましくは  $70^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $80^\circ\text{C}$  以上、特

に好ましくは $85^{\circ}\text{C}$ 以上である。

上記ガラス転移温度 $T_g$ の上限としては、特に制限はなく、 $130^{\circ}\text{C}$ 以下であってもよく、 $120^{\circ}\text{C}$ 以下であってもよく、 $110^{\circ}\text{C}$ 以下であってもよい。

上記ガラス転移温度 $T_g$ としては、特に制限はなく、好ましくは $70^{\circ}\text{C}$ ～ $130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ ～ $120^{\circ}\text{C}$ であってもよく、特に好ましくは $85^{\circ}\text{C}$ ～ $110^{\circ}\text{C}$ である。

[0151] 樹脂（又は成形体）の屈折率（ $n_e$ ）としては、特に制限はないが、光学材料への適用の観点から、好ましくは $1.500$ 以上、より好ましくは $1.540$ 以上、特に好ましくは $1.590$ 以上である。

上記屈折率（ $n_e$ ）の上限としては、特に制限はないが、好ましくは $1.750$ である。

上記屈折率（ $n_e$ ）としては、特に制限はないが、好ましくは $1.500$ ～ $1.750$ 、より好ましくは $1.540$ ～ $1.750$ 、特に好ましくは $1.590$ ～ $1.750$ である。

[0152] 樹脂（又は成形体）のアッベ数としては、特に制限はないが、光学材料への適用の観点から、好ましくは $28$ 以上、より好ましくは $30$ 以上である。

上記アッベ数の上限としては、特に制限はないが、好ましくは $50$ 、より好ましくは $45$ である。

上記アッベ数としては、特に制限はないが、好ましくは $28$ ～ $50$ 、より好ましくは $30$ ～ $45$ である。

[0153] 樹脂（又は成形体）の比重としては、特に制限はないが、光学材料への適用の観点から、好ましくは $1.10$ 以上、より好ましくは $1.20$ 以上である。

上記比重の上限としては、特に制限はないが、好ましくは $1.50$ 、より好ましくは $1.40$ である。

上記比重としては、特に制限はないが、好ましくは $1.10$ ～ $1.50$ 、より好ましくは $1.20$ ～ $1.40$ である。

[0154] 本開示は、上記各成分の例、含有量、各種物性については、発明の詳細な説明に例示又は好ましい範囲として記載された事項を任意に組み合わせてもよい。

また、実施例に記載した組成に対し、発明の詳細な説明に記載した組成に調整を行えば、クレームした組成範囲全域にわたって実施例と同様に発明を実施することができる。

## 実施例

[0155] 以下、本開示を実施例によりさらに説明する。但し、本開示は実施例に示す実施形態に限定されるものではない。

[0156] [製造例 1]

### <チオウレタン樹脂を含む成形体の製造>

攪拌装置の付いたフラスコ中に、重合触媒である二塩化ジメチルスズ（下記ポリイソシアネート化合物と下記ポリチオール組成物との合計量 100 質量部に対して 0.0075 質量部）と、離型剤である JP-506H（城北科学工業株式会社製；酸性リン酸エステル）（下記ポリイソシアネート化合物と下記ポリチオール組成物との合計量 100 質量部に対して 0.15 質量部）と、ポリイソシアネート化合物である m-キシリレンジイソシアネート（XDI）（49.6 質量部）とを加えた。各種添加剤が十分に溶解するまで攪拌した後、ポリチオール成分として、4,8-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、及び5,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカンを主成分とするポリチオール組成物（50.4 質量部）とを加え、混合し、透明な均一溶液である、重合性組成物を得た。この重合性組成物を 300 Pa にて 30 分間以上脱気を行った後、孔径 5  $\mu$ m のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターにて濾過を行った。続いて所望のレンズ形状を有したガラスモールドとガスケットからなる成型型へ注入した。重合性組成物が注入された成型型はそのレンズの形状に応じて 1

0℃から120℃まで温度範囲で24時間かけてオーブンにて重合させた。オーブンから成型型を取り出し、脱型して光学部材用樹脂からなる眼鏡用レンズ成形体を得た。得られた成形体は120℃2時間のアニール処理を行った。

[0157] <チオウレタン樹脂粉の製造>

上記で得られた成形体を切削加工することにより、レンズを製造した。この際に生じた切削加工粉を集め、JIS Z-8801-1:2019で規定される公称目開き1mmの篩にかけることにより、篩を通過したチオウレタン樹脂粉（即ち、チオウレタン樹脂を含む粉体）を得た。

[0158] [実施例1-1]

<テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとエタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

（反応工程）

製造例1で得られたチオウレタン樹脂粉15.0gを秤量し、冷却管を付けた300mLのフラスコに全量装入し、ここに、アルコールとしてのエタノール（55.3g；1.2mol）と、第4級アンモニウム塩水溶液としての25質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液（43.8g；0.12mol）とを加え、40℃（反応温度）で3.00時間（反応時間）加熱攪拌することにより、ポリチオール組成物を含む反応混合物を得た（以上、反応工程）。なお、反応系（15.0+55.3+43.8）における水（43.8×0.75）の含有量は、28.8質量%（ $43.8 \times 0.75 / (15.0 + 55.3 + 43.8) \times 100$ ）であった。

[0159] （分離工程）

上記反応工程で得られた反応混合物を室温まで冷却し、次いで濾過により固形物を除去した。得られた濾液に、分離溶媒としてのトルエン（45.0g）を加えた。得られた液体を、1M塩酸100mLで2回洗浄して過剰なテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）を除去し、次いで、1

00 mLの水で2回洗浄して過剰な塩酸を除去した。得られた液体に、28質量%ナトリウムメトキシドメタノール溶液(16.4 g; 0.085 mol)を加えて攪拌した。ここに、200.0 gの水を加えて可溶成分を抽出し、生じた水抽出液を45.0 gのトルエンで2回洗浄した後、1 M塩酸21 gを加えて攪拌した。得られた水性液体から、200.0 gのトルエンで可溶成分を抽出し、生じた抽出液に対し、100 mLの水で2回洗浄・分液操作を実施することにより、ポリチオール組成物のトルエン溶液を得た。

得られたトルエン溶液から、シリカゲルカラムによって高極性の副生成物を除去し、次いでロータリーエバポレーターによってトルエンを留去した。得られた混合物に対し、真空ポンプによる低沸点成分の除去、及び、1ミクロンのPTFE製メンブランフィルターによる濾過をこの順に施すことにより、4,8-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、及び5,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン(即ち、ポリチオール成分)を主成分とするポリチオール組成物を3.1 g(収率:41質量%)得た(以上、分離工程)。

[0160] [実施例1-2]

<ベンジルアミン(第1級アミン)とエタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

(反応工程)

製造例1で得られたチオウレタン樹脂粉15.0 gを秤量し、冷却管を付けた300 mLのフラスコに全量装入し、ここに、アミン化合物としてのベンジルアミン(12.9 g; 0.12 mol)と、アルコールとしてエタノール(55.3 g; 0.12 mol)と純水(18.0 g)を加え、80°C(反応温度)で2.75時間(反応時間)加熱攪拌することにより、ポリチオール組成物を含む反応混合物を得た(以上、反応工程)。

なお、反応系(15.0+55.3+12.9+18.0)における水(1

8.0)の含有量は、17.8質量% ( $18.0 / (15.0 + 55.3 + 12.9 + 18.0) \times 100$ )であった。

(分離工程)

上記反応工程で得られた反応混合物を室温まで冷却し、次いで濾過により固形物を除去した。得られた濾液に、分離溶媒としてのトルエン (50.0 g) を加えた。得られた液体を、1 M塩酸100 mLで2回洗浄して過剰なベンジルアミンを除去し、次いで、100 mLの水で2回洗浄して過剰な塩酸を除去した。得られたトルエン溶液から、シリカゲルカラムによって高極性の副生成物を除去し、次いでロータリーエバポレーターによってトルエンを留去した。得られた混合物に対し、真空ポンプによる低沸点成分の除去、及び、1ミクロンのPTFE製メンブランフィルターによる濾過をこの順に施すことにより、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 (即ち、ポリチオール成分) を主成分とするポリチオール組成物を3.2 g (収率: 42質量%) 得た (以上、分離工程)。

[0161] [実施例1-3]

<メチルエタノールアミン (第2級アミン) とエタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-2において、反応工程で、第1級アミンとしてのベンジルアミン (12.9 g ; 0.12 mol) を用いる代わりに、第2級アミンとしてのメチルエタノールアミン (9.0 g ; 0.12 mol) 及び純水18.0 gを用い、反応時間を3.25時間にしたこと以外は、実施例1-2と同様に反応工程及び分離工程を行った。但し、分離工程における、1 M塩酸100 mLで2回洗浄して除去したのは、過剰なベンジルアミンではなく、過剰な第2級アミンである。その結果、ポリチオール組成物を2.9 g (収率: 38質量%) 得た。なお、反応系 (15.0 + 55.3 + 9.0 + 18.0

)における水(18.0)の含有量は、 $18.5 \text{ 質量}\% \left( 18.0 / (15.0 + 55.3 + 9.0 + 18.0) \times 100 \right)$ であった。

[0162] [実施例1-4]

<N,N-ジメチルエタノールアミン(第3級アミン)とエタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-1において、反応工程で、第4級アンモニウム塩水溶液としての25質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液(43.8g; 0.12mol)を用いる代わりに、第3級アミンとしてのN,N-ジメチルエタノールアミン(10.7g; 0.12mol)及び純水18.0gを用い、反応温度を80℃とし、反応時間を3.50時間に変更したこと以外は、実施例1-1と同様に反応工程及び分離工程を行った。但し、分離工程における、1M塩酸100mLで2回洗浄して除去したのは、過剰なテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)ではなく、過剰な第3級アミンである。その結果、ポリチオール組成物を2.4g(収率:32質量%)得た。なお、反応系(15.0+55.3+10.7+32.9)における水(32.9)の含有量は、 $18.2 \text{ 質量}\% \left( 18.0 / (15.0 + 55.3 + 10.7 + 18.0) \times 100 \right)$ であった。

[0163] [実施例1-5]

<ジアザビスクロウンデセン(DBU)とエタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-1において、反応工程で、第4級アンモニウム塩水溶液としての25質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液(43.8g; 0.12mol)を用いる代わりに、環状アミンとしてのジアザビスクロウンデセン(DBU)(18.3g; 0.12mol)及び純水18.0gを用い、反応時間を3.50時間にしたこと以外は、実施例1-1と同様に反応工程及び分離工程を行った。但し、分離工程における、1M塩酸100mLで2回洗浄して除去したのは、過剰なテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)ではなく、過剰なジアザビスクロウンデセン

(DBU)である。その結果、ポリチオール組成物を1.3g(収率:17質量%)得た。なお、反応系(15.0+55.3+18.3+18.0)における水(18.0)の含有量は、16.8質量%( $18.0 / (15.0 + 55.3 + 18.3 + 18.0) \times 100$ )であった。

[0164] [実施例2]

<モノエタノールアミンによるチオウレタン樹脂の分解>

(反応工程)

製造例1で得られたチオウレタン樹脂粉10.2gを秤量し、冷却管を付けた300mLのフラスコに全量装入し、ここに、アミン化合物及びアルコールとしてのモノエタノールアミン(5.0g; 0.081mol)と、反応溶媒としてトルエン(120.0g)と純水(12.0g)を加え、100°C(反応温度)で2.75時間(反応時間)加熱攪拌することにより、ポリチオール組成物を含む反応混合物を得た(以上、反応工程)。なお、反応系(10.2+5.0+120.0+12.0)における水(12.0)の含有量は、8.2質量%( $12.0 / (10.2 + 5.0 + 120.0 + 12.0) \times 100$ )であった。

[0165] (分離工程)

上記反応工程で得られた反応混合物を室温まで冷却し、次いで濾過により固形物を除去した。得られた濾液を、1M塩酸50mLで2回洗浄して過剰なモノエタノールアミンを除去し、次いで、100mLの水で2回洗浄して過剰な塩酸を除去した。得られたトルエン溶液から、シリカゲルカラムによって高極性の副生成物を除去し、次いでロータリーエバポレーターによってトルエンを留去した。得られた混合物に対し、真空ポンプによる低沸点成分の除去、及び、1ミクロンのPTFE製メンブランフィルターによる濾過をこの順に施すことにより、4,8-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、及び5,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウン

デカン（即ち、ポリチオール成分）を主成分とするポリチオール組成物を 2.6 g（収率：52質量%）得た（以上、分離工程）。

[0166] [実施例 3-1]

<テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例 1-1 において、反応工程でエタノール（55.3 g；1.2 mol）を用いる代わりに、メタノール（38.4 g；1.2 mol）を用い、反応時間を 2.75 時間に、反応温度を 60℃にしたこと以外は、実施例 1-1 と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を 3.9 g（収率：51質量%）得た。なお、反応系（15.0 + 38.4 + 43.8）における水（43.8 × 0.75）の含有量は、33.8 質量%（43.8 × 0.75 / (15.0 + 38.4 + 43.8) × 100）であった。

[0167] [実施例 3-2]

<ベンジルアミン（第 1 級アミン）とメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例 1-2 において、反応工程でエタノール（55.3 g；1.2 mol）を用いる代わりに、メタノール（38.4 g；1.2 mol）を用い、反応時間を 2.50 時間にし、反応温度を 60℃にしたこと以外は、実施例 1-2 と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を 3.6 g（収率：48質量%）得た。なお、反応系（15.0 + 38.4 + 12.9 + 18.0）における水（18.0）の含有量は、21.4 質量%（18.0 / (15.0 + 38.4 + 12.9 + 18.0) × 100）であった。

[0168] [実施例 3-3]

<メチルエタノールアミン（第 2 級アミン）とメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例 1-3 において、反応工程でエタノール（55.3 g；1.2 mol）

1) を用いる代わりに、メタノール (38.4 g ; 1.2 mol) を用い、反応時間を 3.00 時間にし、反応温度を 60°C にしたこと以外は、実施例 1-3 と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を 3.1 g (収率 : 41 質量%) 得た。なお、反応系 (15.0 + 38.4 + 9.0 + 18.0) における水 (18.0) の含有量は、23.0 質量% ( $18.0 / (15.0 + 38.4 + 9.0 + 18.0) \times 100$ ) であった。

[0169] [実施例 3-4]

<N, N-ジメチルエタノールアミン (第 3 級アミン) とメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例 1-4 において、反応工程でエタノール (55.3 g ; 1.2 mol) を用いる代わりに、メタノール (38.4 g ; 1.2 mol) を用い、反応時間を 3.00 時間にし、反応温度を 60°C にしたこと以外は、実施例 1-4 と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を 2.9 g (収率 : 38 質量%) 得た。なお、反応系 (15.0 + 38.4 + 10.7 + 18.0) における水 (18.0) の含有量は、21.9 質量% ( $18.0 / (15.0 + 38.4 + 10.7 + 18.0) \times 100$ ) であった。

[0170] [実施例 3-5]

<ジアザビスクロウンデセン (DBU) とメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例 1-5 において、反応工程でエタノール (55.3 g ; 1.2 mol) を用いる代わりに、メタノール (38.4 g ; 1.2 mol) を用い、反応時間を 3.25 時間にし、反応温度を 60°C にしたこと以外は、実施例 1-5 と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を 1.6 g (収率 : 21 質量%) 得た。なお、反応系 (15.0 + 38.4 + 18.3 + 18.0) における水 (18.0) の含有量は、20.0 質量% ( $18.0 / (15.0 + 38.4 + 18.3 + 18.0) \times 100$ )

)であった。

[0171] [実施例4-1]

<テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとイソプロパノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-1において、反応工程でエタノール(55.3g; 1.2mol)を用いる代わりに、イソプロパノール(2-プロパノール)(72.1g; 1.2mol)を用いたこと以外は、実施例1-1と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を2.7g(収率:36質量%)得た。なお、反応系(15.0+72.1+43.8)における水(43.8×0.75)の含有量は、25.1質量%(43.8×0.75/(15.0+72.1+43.8)×100)であった。

[0172] [実施例4-2]

<ベンジルアミン(第1級アミン)とイソプロパノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-2において、反応工程でエタノール(55.3g; 1.2mol)と純水(18.0g)を用いる代わりに、イソプロパノール(2-プロパノール)(72.1g; 1.2mol)と純水(72.0g)を用い、反応温度を100℃にしたこと以外は、実施例1-2と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を3.4g(収率:45質量%)得た。なお、反応系(15.0+72.1+12.9+72.0)における水(72.0)の含有量は、41.9質量%(72.0/(15.0+72.1+12.9+72.0)×100)であった。

[0173] [実施例4-3]

<メチルエタノールアミン(第2級アミン)とイソプロパノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-3において、反応工程でエタノール(55.3g; 1.2mol)と純水(18.0g)を用いる代わりに、イソプロパノール(2-プロパノール)(72.1g; 1.2mol)と純水(90.0g)を用い、反応温

度を100℃にしたこと以外は、実施例1-3と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を2.2g(収率:29質量%)得た。なお、反応系(15.0+72.1+9.0+90.0)における水(90.0)の含有量は、48.4質量%( $90.0 / (15.0 + 72.1 + 9.0 + 90.0) \times 100$ )であった。

[0174] [実施例4-4]

<N,N-ジメチルエタノールアミン(第3級アミン)とイソプロパノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-4において、反応工程でエタノール(55.3g;1.2mol)と純水(18.0g)を用いる代わりに、イソプロパノール(2-プロパノール)(72.1g;1.2mol)と純水(54.0g)を用い、反応時間を3.25時間にし、反応温度を100℃にしたこと以外は、実施例1-4と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を2.7g(収率:36質量%)得た。なお、反応系(15.0+72.1+10.7+32.9)における水(54.0)の含有量は、35.6質量%( $54.0 / (15.0 + 72.1 + 10.7 + 54.0) \times 100$ )であった。

[0175] [実施例4-5]

<ジアザビスクロウンデセン(DBU)とイソプロパノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-5において、反応工程でエタノール(55.3g;1.2mol)を用いる代わりに、イソプロパノール(2-プロパノール)(72.1g;1.2mol)を用い、反応温度を100℃にしたこと以外は、実施例1-5と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を1.4g(収率:19質量%)得た。なお、反応系(15.0+72.1+18.3+18.0)における水(18.0)の含有量は、14.6質量%( $18.0 / (15.0 + 72.1 + 18.3 + 18.0) \times 100$ )であった。

## [0176] [実施例5-1]

<テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとベンジルアルコールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-1において、反応工程でエタノール(55.3g; 1.2mol)を用いる代わりに、ベンジルアルコール(129.8g; 1.2mol)を用い、反応時間を2.75時間にしたこと以外は、実施例1-1と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を3.0g(収率: 40質量%)得た。なお、反応系(15.0+129.8+43.8)における水(43.8×0.75)の含有量は、17.4質量%(43.8×0.75 / (15.0+129.8+43.8) × 100)であった。

## [0177] [実施例5-2]

<ベンジルアミン(第1級アミン)とベンジルアルコールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-2において、反応工程でエタノール(55.3g; 1.2mol)を用いる代わりに、ベンジルアルコール(129.8g; 1.2mol)を用い、反応温度を100℃にしたこと以外は、実施例1-2と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を3.1g(収率: 41質量%)得た。なお、反応系(15.0+129.8+12.9+18.0)における水(18.0)の含有量は、10.2質量%(18.0 / (15.0+129.8+12.9+18.0) × 100)であった。

## [0178] [実施例5-3]

<メチルエタノールアミン(第2級アミン)とベンジルアルコールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-3において、反応工程でエタノール(55.3g; 1.2mol)を用いる代わりに、ベンジルアルコール(129.8g; 1.2mol)を用い、反応時間を3.00時間にし、反応温度を100℃にしたこと以外は、実施例1-3と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポ

リチオール組成物を2.7g(収率:36質量%)得た。なお、反応系(15.0+129.8+12.9+32.9)における水(18.0)の含有量は、10.5質量%( $18.0 / (15.0 + 129.8 + 9.0 + 18.0) \times 100$ )であった。

[0179] [実施例5-4]

<N,N-ジメチルエタノールアミン(第3級アミン)とベンジルアルコールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例1-4において、反応工程でエタノール(55.3g;1.2mol)を用いる代わりに、ベンジルアルコール(129.8g;1.2mol)を用い、反応時間を3.25時間にし、反応温度を100℃にしたこと以外は、実施例1-4と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を2.3g(収率:30質量%)得た。なお、反応系(15.0+129.8+10.7+18.0)における水(18.0)の含有量は、10.4質量%( $18.0 / (15.0 + 129.8 + 10.7 + 18.0) \times 100$ )であった。

[0180] [実施例5-5]

<ジアザビスクロウンデセン(DBU)とベンジルアルコールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例5-5において、反応工程でエタノール(55.3g;1.2mol)を用いる代わりに、ベンジルアルコール(129.8g;1.2mol)を用い、反応時間を3.50時間にし、反応温度を100℃にしたこと以外は、実施例5-5と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を1.8g(収率:24質量%)得た。なお、反応系(15.0+129.8+18.3+18.0)における水(18.0)の含有量は、9.9質量%( $18.0 / (15.0 + 129.8 + 18.3 + 18.0) \times 100$ )であった。

[0181] [比較例1]

<モノエタノールアミンによるチオウレタン樹脂の分解>

## (反応工程)

製造例1で得られたチオウレタン樹脂粉10.2gを秤量し、冷却管を付けた300mLの300mLのフラスコに全量装入し、ここに、アミン化合物及びアルコールとしてのモノエタノールアミン(5.0g; 0.081mol)と反応溶媒としてトルエン(120.0g)とを加え、100°C(反応温度)で6.00時間(反応時間)加熱攪拌することにより、ポリチオール組成物を含む反応混合物を得た(以上、反応工程)。なお、反応系における水の含有量は、0.0質量%であった。

## [0182] (分離工程)

上記反応工程で得られた反応混合物を室温まで冷却し、次いで濾過により固形物を除去した。得られた濾液を、1M塩酸50mLで2回洗浄して過剰なモノエタノールアミンを除去し、次いで、50mLの水で2回洗浄して過剰な塩酸を除去した。得られたトルエン溶液から、シリカゲルカラムによって高極性の副生成物を除去し、次いでロータリーエバポレーターによってトルエンを留去した。得られた混合物に対し、真空ポンプによる低沸点成分の除去、及び、1ミクロンのPTFE製メンブランフィルターによる濾過をこの順に施すことにより、4,8-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、4,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン、及び5,7-ジメルカプトメチルー1,11-ジメルカプト-3,6,9-トリチアウンデカン(即ち、ポリチオール成分)を主成分とするポリチオール組成物を2.8g(収率:54質量%)得た(以上、分離工程)。

## [0183] [比較例2-1]

<テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例3-1において、反応工程でメタノール(38.4g; 1.2mol)及び25質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液(43.8g; 0.12mol)を用いる代わりに、10質量%テトラ

メチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) メタノール溶液 (109.4 g ; 0.12 mol) を用い、反応時間を6.00時間にし、反応温度を60°Cにしたこと以外は、実施例3-1と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を2.9 g (収率: 38質量%) 得た。なお、反応系における水の含有量は、0.0質量%であった。

[0184] [比較例2-2]

<ベンジルアミン (第1級アミン) とメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例3-2において、反応工程で反応時間を5.75時間にし、純水18.0 g を用いないこと以外は、実施例3-2と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を2.5 g (収率: 33質量%) 得た。なお、反応系における水の含有量は、0.0質量%であった。

[0185] [比較例2-3]

<メチルエタノールアミン (第2級アミン) とメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例3-3において、反応工程で反応時間を6.50時間にし、純水18.0 g を用いないこと以外は、実施例3-3と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を2.1 g (収率: 28質量%) 得た。なお、反応系における水の含有量は、0.0質量%であった。

[0186] [比較例2-4]

<N,N-ジメチルエタノールアミン (第3級アミン) とメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

実施例3-4において、反応工程で反応時間を6.25時間にし、純水32.9 g を用いないこと以外は、実施例3-4と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を1.8 g (収率: 24質量%) 得た。なお、反応系における水の含有量は、0.0質量%であった。

[0187] [比較例2-5]

<ジアザビスクロウンデセン (DBU) とメタノールによるチオウレタン樹脂の分解>

## 脂の分解&gt;

実施例 3-5 において、反応工程で反応時間を 6.50 時間にし、純水 32.9 g を用いないこと以外は、実施例 3-5 と同様に反応工程及び分離工程を行った。その結果、ポリチオール組成物を 1.1 g (収率: 15 質量%) 得た。なお、反応系における水の含有量は、0.0 質量%であった。

## [0188] [収率の評価]

実施例 1-1 ~ 5-5 及び比較例 1 ~ 2-5 の収率を表 1 に示す。

## [0189] [反応時間の定義]

それぞれの反応の進行を反応開始から 15 分おきにシリカゲル TLC (薄層クロマトグラフィー) で追跡した。反応が飽和するまでの時間を目視で確認し、反応飽和時間として記録し、その反応飽和時間を反応時間とした。その結果を表 1 に示す。ここでいう、「反応飽和時間」とは、少量を取り、チオラートをチオールに変える後処理をしたサンプルが、TLC (展開溶媒; 酢酸エチル: トルエン = 1: 10 ~ 1: 7、検出試薬; リンモリブデン酸エタノール溶液) にて R<sub>f</sub> 値 0.7 付近のスポットを目視で確認し、これ以上の進行がみられなかった時を反応終了時間、すなわち反応飽和時間として本明細書では定義する。ここで R<sub>f</sub> 値とは、化合物が移動した距離を、TLC プレート上の溶媒が移動した距離で除算したものである。また、リンモリブデン酸エタノール試薬はリンモリブデン酸ナトリウム n 水和物 5 g をエタノール 100 mL に溶解させて調整した溶液である。

## [0190]

[表1]

表1

	窒素含有化合物		アルコール	反応温度 (°C)	反応系における 水の含有量 (質量%)	反応飽和 時間 (h)	収量 (g)	収率 (質量%)
	第4級アンモニウム塩	アミン 化合物						
実施例1-1	TMAH	-	エタノール	40	28.8	3.00	3.1	41
実施例1-2	-	ベンジルアミン	エタノール	80	17.8	2.75	3.2	42
実施例1-3	-	メチルエタノールアミン	エタノール	80	18.5	3.25	2.9	38
実施例1-4	-	N,N-ジメチルエタノールアミン	エタノール	80	18.2	3.50	2.4	32
実施例1-5	-	DBU	エタノール	40	16.8	3.50	1.3	17
実施例2	-	モノエタノールアミン		100	8.2	2.75	2.6	52
実施例3-1	TMAH	-	メタノール	60	33.8	2.75	3.9	51
実施例3-2	-	ベンジルアミン	メタノール	60	21.4	2.50	3.6	48
実施例3-3	-	メチルエタノールアミン	メタノール	60	23.0	3.00	3.1	41
実施例3-4	-	N,N-ジメチルエタノールアミン	メタノール	60	21.9	3.00	2.9	38
実施例3-5	-	DBU	メタノール	60	20.0	3.25	1.6	21
実施例4-1	TMAH	-	2-プロパノール	40	25.1	3.00	2.7	36
実施例4-2	-	ベンジルアミン	2-プロパノール	100	41.9	2.75	3.4	45
実施例4-3	-	メチルエタノールアミン	2-プロパノール	100	48.4	3.25	2.2	29
実施例4-4	-	N,N-ジメチルエタノールアミン	2-プロパノール	100	35.6	3.25	2.7	36
実施例4-5	-	DBU	2-プロパノール	100	14.6	3.50	1.4	19
実施例5-1	TMAH	-	ベンジルアルコール	40	17.4	2.75	3.0	40
実施例5-2	-	ベンジルアミン	ベンジルアルコール	100	10.2	2.75	3.1	41
実施例5-3	-	メチルエタノールアミン	ベンジルアルコール	100	10.5	3.00	2.7	36
実施例5-4	-	N,N-ジメチルエタノールアミン	ベンジルアルコール	100	10.4	3.25	2.3	30
実施例5-5	-	DBU	ベンジルアルコール	100	9.9	3.50	1.8	24
比較例1	-	モノエタノールアミン		100	0.0	6.00	2.8	54
比較例2-1	TMAH	-	メタノール	60	0.0	6.00	2.9	38
比較例2-2	-	ベンジルアミン	メタノール	60	0.0	5.75	2.5	33
比較例2-3	-	メチルエタノールアミン	メタノール	60	0.0	6.50	2.1	28
比較例2-4	-	N,N-ジメチルエタノールアミン	メタノール	60	0.0	6.25	1.8	24
比較例2-5	-	DBU	メタノール	60	0.0	6.50	1.1	15

[0191] 以上、表1から、チオウレタン樹脂及び窒素含有化合物を水の存在下で反

応させてポリチオール組成物を生成させる反応工程を含む実施例 1-1~5-5 のポリチオール組成物の製造方法によれば、チオウレタン樹脂を出発原料としてポリチオール組成物を短い反応時間で製造することができることが分かる。

[0192] 今回開示された実施の形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本開示の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

本開示は、上記各成分の例、含有量、各種物性については、発明の詳細な説明に例示又は好ましい範囲として記載された事項を任意に組み合わせてもよい。

また、実施例に記載した組成に対し、発明の詳細な説明に記載した組成となるように調整を行えば、クレームした組成範囲全域にわたって実施例と同様に開示の実施の形態を実施することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] チオウレタン樹脂、並びに、第4級アンモニウム塩及びアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種である窒素含有化合物を、水の存在下で反応させてポリチオール組成物を生成させる反応工程を含む、ポリチオール組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記反応工程の反応系における水の含有量が2～50質量%である、請求項1に記載のポリチオール組成物の製造方法。
- [請求項3] 前記第4級アンモニウム塩は第4級アンモニウムカチオン及びカウンターアニオンからなり、前記カウンターアニオンは水酸化物イオンである、請求項1又は2に記載のポリチオール組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記アミン化合物は、第1級アミン、第2級アミン、及び第3級アミンからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリチオール組成物の製造方法。
- [請求項5] 前記反応工程における反応系がアルコールをさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリチオール組成物の製造方法。
- [請求項6] 前記アルコールは、水と混和可能なアルコールを1種以上含む、請求項5に記載のポリチオール組成物の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のポリチオール組成物の製造方法によってポリチオール組成物を製造する工程と、前記製造されたポリチオール組成物を含むポリチオール組成物とポリイソシアネート化合物とを混合することにより、前記ポリチオール組成物及びポリイソシアネート化合物を含有する重合性組成物を得る工程とを含む、重合性組成物の製造方法。
- [請求項8] 請求項7に記載の重合性組成物の製造方法によって重合性組成物を製造する工程と、前記重合性組成物を硬化させることにより、樹脂を得る工程とを含む、樹脂の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/046290**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C07C 319/02</i> (2006.01)i; <i>C07C 319/22</i> (2006.01)i; <i>C07C 321/02</i> (2006.01)i; <i>C07C 321/14</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/38</i> (2006.01)i FI: C07C319/02; C07C319/22; C07C321/02; C07C321/14; C08G18/38 ZAB; C08G18/38 076		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C319/00-319/30; C07C321/00-321/30; C07C269/00-269/08; C07C271/00-271/68; C07C333/00-333/32; C08G18/00-18/87		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2021/157701 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 12 August 2021 (2021-08-12) claims, paragraphs [0020]-[0021], [0028]-[0040], [0046], [0058]-[0059], [0066]-[0075], examples, comparative example 1	1-2, 4-8  3
Y A	WO 2022/107830 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 27 May 2022 (2022-05-27) claims, paragraphs [0004], [0042]-[0059], [0062]-[0070], [0073]-[0082], examples, comparative example 1	1-2, 4-8  3
Y A	JP 2001-342172 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 11 December 2001 (2001-12-11) paragraph [0046]	1-2, 4-8  3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>06 March 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>19 March 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LI, Lingqiao et al., Reprocessable Polymer Networks via Thiourethane Dynamic Chemistry: Recovery of Cross-link Density after Recycling and Proof-of-Principle Solvolysis Leading to Monomer Recovery, <i>Macromolecules</i> , 2019, vol. 52, pp. 8207-8216 entire text	1-8
A	WO 2019/189762 A1 (HOYA LENS THAILAND LTD.) 03 October 2019 (2019-10-03) entire text	1-8
A	WO 2015/064548 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 07 May 2015 (2015-05-07) entire text	1-8
A	JP 02-270859 A (MITSUI TOATSU CHEM., INC.) 05 November 1990 (1990-11-05) entire text	1-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/046290**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/157701	A1	12 August 2021	US 2023/0088165 A1 claims, paragraphs [0123]- [0127], [0153]-[0175], [0184], [0227]-[0240], [0260]-[0288], examples, comparative example 1 EP 4101836 A1 CN 113498420 A KR 10-2021-0111322 A	
-----					
WO	2022/107830	A1	27 May 2022	US 2023/0365770 A1 claims, paragraphs [0007], [0134]-[0169], [0178]-[0202], [0212]-[0242], examples, comparative example 1 EP 4194436 A1 KR 10-2023-0043915 A CN 115943139 A	
-----					
JP	2001-342172	A	11 December 2001	US 2002/0022713 A1 paragraph [0121] EP 1138670 A1 CN 1317515 A KR 10-2001-0100851 A	
-----					
WO	2019/189762	A1	03 October 2019	US 2020/0377452 A1 whole document EP 3659999 A1 KR 10-2020-0043464 A CN 111344278 A	
-----					
WO	2015/064548	A1	07 May 2015	US 2016/0229798 A1 whole document EP 3064488 A1 KR 10-2016-0083846 A CN 105683160 A	
-----					
JP	02-270859	A	05 November 1990	US 5087758 A whole document EP 378895 A1 KR 10-1990-0009576 A CN 1043498 A	
-----					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 319/02(2006.01)i; C07C 319/22(2006.01)i; C07C 321/02(2006.01)i; C07C 321/14(2006.01)i; C08G 18/38(2006.01)i FI: C07C319/02; C07C319/22; C07C321/02; C07C321/14; C08G18/38 ZAB; C08G18/38 076		
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）） C07C319/00-319/30; C07C321/00-321/30; C07C269/00-269/08; C07C271/00-271/68; C07C333/00-333/32; C08G18/00-18/87 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）		
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
Y A	WO 2021/157701 A1（三井化学株式会社）12.08.2021（2021-08-12） 特許請求の範囲、段落 [0020] ~ [0021]、[0028] ~ [0040]、[0046]、 [0058] ~ [0059]、[0066] ~ [0075]、実施例、比較例 1	1-2, 4-8  3
Y A	WO 2022/107830 A1（三井化学株式会社）27.05.2022（2022-05-27） 特許請求の範囲、段落 [0004]、[0042] ~ [0059]、[0062] ~ [0070]、 [0073] ~ [0082]、実施例、比較例 1	1-2, 4-8  3
Y A	JP 2001-342172 A（三井化学株式会社）11.12.2001（2001-12-11） 段落 [0046]	1-2, 4-8  3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “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	
06.03.2024	19.03.2024	
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）	
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	柳本 航佑 4H 5080	
	電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	LI, Lingqiao et al., Reprocessable Polymer Networks via Thiourethane Dynamic Chemistry: Recovery of Cross-link Density after Recycling and Proof-of-Principle Solvolysis Leading to Monomer Recovery, <i>Macromolecules</i> , 2019, vol.52, 8207-8216頁 全文	1-8
A	WO 2019/189762 A1 (ホヤ レンズ タイランド リミテッド) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) 全文	1-8
A	WO 2015/064548 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 07.05.2015 (2015 - 05 - 07) 全文	1-8
A	JP 02-270859 A (三井東圧化学株式会社) 05.11.1990 (1990 - 11 - 05) 全文	1-8

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/JP2023/046290

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/157701 A1	12.08.2021	US 2023/0088165 A1 Claims, paragraph [0123] ~ [0127]、 [0153] ~ [0175]、 [0184]、 [0227] ~ [0240]、 [0260] ~ [0288]、 Examples、 Comparative Example 1 EP 4101836 A1 CN 113498420 A KR 10-2021-0111322 A	
WO 2022/107830 A1	27.05.2022	US 2023/0365770 A1 特許請求の範囲、段落 [0007]、 [0134] ~ [0169]、 [0178] ~ [0202]、 [0212] ~ [0242]、 Examples、 Comparative Example 1 EP 4194436 A1 KR 10-2023-0043915 A CN 115943139 A	
JP 2001-342172 A	11.12.2001	US 2002/0022713 A1 paragraph [0121] EP 1138670 A1 CN 1317515 A KR 10-2001-0100851 A	
WO 2019/189762 A1	03.10.2019	US 2020/0377452 A1 whole document EP 3659999 A1 KR 10-2020-0043464 A CN 111344278 A	
WO 2015/064548 A1	07.05.2015	US 2016/0229798 A1 whole document EP 3064488 A1 KR 10-2016-0083846 A CN 105683160 A	
JP 02-270859 A	05.11.1990	US 5087758 A whole document EP 378895 A1 KR 10-1990-0009576 A CN 1043498 A	