

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-533882
(P2005-533882A)

(43) 公表日 平成17年11月10日(2005.11.10)

(51) Int. Cl. ⁷ C08F 220/38 G02B 1/04 // C07C 327/22	F I C O 8 F 220/38 G O 2 B 1/04 C O 7 C 327/22	テーマコード (参考) 4 H 0 0 6 4 J 1 0 0
---	---	---------------------------------------

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

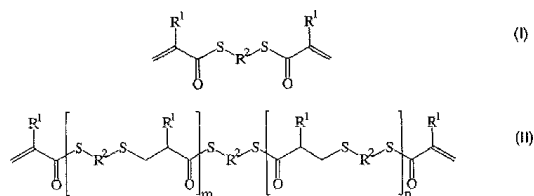
(21) 出願番号 特願2004-520394 (P2004-520394)	(71) 出願人 390009128
(86) (22) 出願日 平成15年6月13日 (2003. 6. 13)	レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュ
(85) 翻訳文提出日 平成17年1月12日 (2005. 1. 12)	レンクテル ハフツング ウント コンパ
(86) 国際出願番号 PCT/EP2003/006271	ニー コマンディートゲゼルシャフト
(87) 国際公開番号 W02004/007575	ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
(87) 国際公開日 平成16年1月22日 (2004. 1. 22)	ルシェンアレー (番地なし)
(31) 優先権主張番号 102 31 869.7	K i r s c h e n a l l e e, D - 6 4 2
(32) 優先日 平成14年7月12日 (2002. 7. 12)	9 3 D a r m s t a d t, G e r m a n
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	y
(31) 優先権主張番号 103 16 671.8	(74) 代理人 100061815
(32) 優先日 平成15年4月10日 (2003. 4. 10)	弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(74) 代理人 100094798
	弁理士 山崎 利臣
	(74) 代理人 100099483
	弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学材料のための高い透明性を有するプラスチックの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、高い透明性を有するプラスチックを製造するための方法に関し、この場合、このプラスチックは、式 (I) および (II) の化合物 (式中は明細書中に示す意味を有する) を含有する混合物のラジカル重合によって得られるものである。前記プラスチックは、10モル%を上回る (式 (I) および (II) の化合物の全量に対して) 量の式 (II) の化合物 (m + n = 2) を含有することを特徴とする。さらに本発明は化合物 (I) および化合物 (II) の混合物に関し、前記混合物を製造するための方法および高い透明度を有するプラスチックの特定の使用に関する。

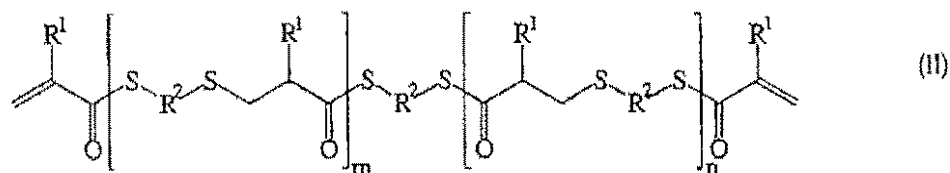


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) および式 (II)

【化 1】



10

[式中、 R^1 は互いに独立して水素またはメチル基であり、 R^2 は互いに独立して直鎖または分枝の、脂肪族または環式脂肪族基、または置換または非置換の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、かつ m および n はそれぞれ互いに独立して 0 以上の整数であるが、但し、 $m + n > 0$ である] の化合物を含有する混合物を製造するための方法において、式 (I) および (II) の化合物による化合物の全量に対して、10 モル% を上回る量の、式 (II) の化合物 ($m + n = 2$ である) を含有し、この場合、これらの化合物は、式 (II)

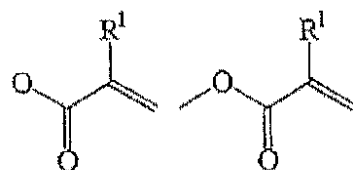
20

【化 2】



[式中、X は塩素または基

【化 3】



30

である] の化合物 1.0 ~ 2.0 モル未満と、式 (IV)

【化 4】



40

[式中、M はそれぞれ互いに独立して水素または金属カチオンである] の少なくとも 1 個のポリチオール 1 モルとを反応させることで製造可能であり、かつ、溶剤 L としてアセトン、アセトニトリル、アセトフェノン、ベンジルアセテート、*n*-ブチルアセテート、キノリン、クロロベンゼン、*o*-クロロトルエン、*m*-クロロトルエン、*p*-クロロトルエン、*o*-クロロベンゼン、*m*-クロロベンゼン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメチルフタレート、ジイソプロピルエーテル、ジメチルフタレート、ジプロピルエーテル、酢酸エチル、エチルベンゾエート、エチルブチレート、エチルホルミエート、エチルサリチレート、イソキノリン、2-メトキシエチルアセテート、メチルアセテート、メチルベンゾエート、メチルブチレート、メチルエチルケトン、メ

50

チルホルミエート、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピオネート、2 - メチルピリジン、N - メチル - 2 - ピロリドン、メチルサリチレート、ニトロベンゼン、o - ニトロトルエン、m - ニトロトルエン、p - ニトロトルエン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、フェニルアセテート、プロピルホルミエート、ピリジン、テトラヒドロフランまたはこれらの混合物を使用することを特徴とする、式 (I) および式 (I I) の化合物を含有する混合物を製造するための方法。

【請求項 2】

反応を保護ガス雰囲気下で実施する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

式 (I I I) の化合物としてアクリル酸無水物、メタクリル酸無水物またはこれらの混合物を使用する、請求項 1 または 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

式 (I V) のポリチオールとしてエタンジチオールを使用する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

式 (I V) の 1 個または複数個の化合物のアルカリ性水溶液を使用し、その際、式 (I I I) の 1 個または複数個の化合物の全量に対して、少なくとも 1 個のブレンステッド酸 1 . 1 ~ 1 . 5 等量を含有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

少なくとも 1 個の不活性の有機溶剤 L 中の 1 個または複数個の式 (I I I) の化合物と、アルカリ水溶液中の 1 個または複数個の式 (I V) の化合物とを並流で、反応容器中に供給する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 7】

反応を、20 ~ 80 の範囲の温度で実施する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

酸性イオン交換体を使用する、請求項 1 に記載の方法の使用。

【請求項 9】

光学レンズ、好ましくは眼科学レンズとしての、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の高い透明性を有するプラスチックの使用。 30

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の、高い透明性を有するプラスチックを含む、光学レンズ、特に眼科学レンズの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明なプラスチックの製造方法に関する。特に本発明は、光学レンズ、特に眼科学レンズを製造するための、高い透明性を有するプラスチックに関する。

【0002】

メガネは今日においては日常生活にかかせないものである。特に、プラスチックガラスを有するメガネは、近年その重要性が増してきており、それというのも、これらが、無機材料から成るメガネガラスよりもより軽く、幾分か壊れにくく、かつ適した染料で着色可能であるためである。プラスチックメガネを製造するために、一般には、高く透明性を有するプラスチックを使用し、たとえば、ジエチレングリコール - ビス (アリルカルボネート) (DAC)、 β - 末端多重結合するチオウレタン化合物または硫黄含有 (メト) アクリレートを含むチオウレタンから得ることができる。 40

【0003】

DACプラスチックは、極めて良好な衝撃耐性を示し、透明であり、かつ良好な加工特性を有する。しかしながら、これは、約 1 . 50 の極めて低い屈折率 n_D の理由から、中心ばかりでなく、プラスチックレンズの端の部分も補強しなければならず、これによって 50

メガネガラスは厚くかつ重くなるといった欠点を有する。したがってD A Cプラスチックガラス備えたメガネの装着快適性は著しく低下する。

【0004】

、 - 末端多重結合を有するチオウレタンプレポリマーは、 、 - 二官能性チオウレタン（この場合、2個のイソシアネート基を有する）とZ e r e v i t i n o v - 活性H原子を有する不飽和化合物とを反応させることによって得られるものであり、たとえば、D D 2 9 8 6 4 5に記載されている。チオウレタンプレポリマーの適用可能性としては、透明膜または粘着フィルムが挙げられる。D D 2 9 8 6 4 5では、光学レンズおよび眼科学レンズとしての使用については開示されていない。

【0005】

J P 5 - 2 1 5 9 9 5では、プラスチック製メガネガラスが、S - (フェニル - S)₂単位を有する 、 - ジ(メト)アクリレート - 末端チオウレタン化合物、トリメチロールプロパントリス(- チオプロピオネート)およびジビニルベンゼンからの三元組成物のラジカル共重合によって得られることが記載されている。得られるプラスチックの屈折率はかなり大きい(n_D 1.58)ものの、このガラスは、28~36のかなり低いアッペ数であるといった欠点を有する。専ら低いアッペ数は、相当するプラスチックの高い分散性および着色された末端を生じるものであり、視覚的補助手段としてはその使用が制限される。J P 5 - 2 1 5 9 9 5では、プラスチックガラスの衝撃耐性およびそのビカー温度に関しては触れられていない。

【0006】

プラスチックに対する同様の適用がW O 0 1 / 3 6 5 0 6で開示されており、この場合、これらは、少なくとも2個の(メト)アクリロール基を含有するモノマーのラジカル重合によって得られ、その際、モノマーはさらにチオウレタン - および/またはジチオウレタン架橋を分子中に有する。例証されたポリマーは、屈折率1.60およびアッペ数34~35を有するものである。またこの文献においてもプラスチックのビカー温度については触れていない。

【0007】

光学的適用のための透明プラスチックの他の群は、E P 0 8 1 0 2 1 0に記載されている。前記に示された化合物とは対照的に使用される硫黄含有(メト)アクリレート - モノマーは、形式的にはヒドロアルキル(メト)アクリレートから誘導されるものではなく、メルカプトアルキル(メト)アクリレートから誘導されるものである。E P 0 8 1 0 2 1 0では、改善された衝撃耐性および高い屈折率 n_D を1.589~1.637の範囲で有するプラスチックが記載されている。アッペ数は、J P 5 - 2 1 5 9 9 5で記載されたプラスチックと比較してわずかにのみ増加し、27.5~40.7の間である。したがって、E P 0 8 1 0 2 1 0で開示されたプラスチックは、メガネガラスにおけるその使用にかんしては制限される。またこの文献においての、プラスチックのビカー温度に関する記載はない。

【0008】

D E 4 2 3 4 2 5 1では、式(1)および(2)

【0009】

10

20

30

40

出された。特に、本発明による高い透明性を有するプラスチックは、大気圧で、かつ 20 . 0 ~ 80 . 0 の温度で流動可能な少なくとも 1 個のモノマーから、ラジカル重合によって得ることが可能である。

【0016】

さらに本発明は、本発明の方法によって製造可能な高い透明性を有するプラスチックについての適用範囲および可能な用途を示すことを目的とする。

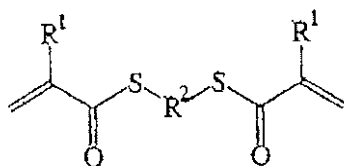
【0017】

これらの対象および例証されていないものの、前記内容から容易に導かれるか再構築可能な他の対象は、請求項 1 のすべての特徴を有する高い透明性を有するプラスチックを製造するための方法によって達成される。プラスチックを製造するための方法の有利な変法は、請求項 1 に係る従属クレームにおいて保護される。使用のカテゴリーに属するクレームは、本発明による方法により製造可能な、高い透明性を有するプラスチックの好ましい使用を保護するものである。光学レンズ、好ましくは眼科学レンズは、本発明による高い透明性を有するプラスチックを示し、他の生成物クレームにおいて請求されている。したがって、高い透明性を有するプラスチックを製造するための方法が提供され、この場合、これらの方法は、式 (I) および (II)

10

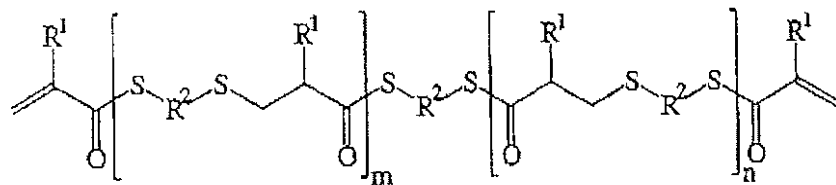
【0018】

【化 2】



(I)

20



(II)

30

[式中、 R^1 はそれぞれ互いに独立して水素またはメチル基であり、 R^2 はそれぞれ互いに独立して、直鎖または分枝の、脂肪族または環式脂肪族基であるか、あるいは置換または非置換の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、かつ、 m および n はそれぞれ互いに独立して 0 以上の整数であるが、但し $m + n > 0$ である] の化合物を含有する混合物をラジカル重合することによって達成されるものであり、かつ、高い透明性を有するプラスチックが、式 (I) および (II) の化合物の全量に対して、式 (II) ($m + n = 2$ である) の化合物を 10 モル% 以上含有する混合物から得られることによって特徴付けられる。高い透明性を有するプラスチックは、光学、特に眼科学レンズに関して極めて有用であり、予測できない方法で得ることが可能である。本発明による高い透明性を有するプラスチックは、前記特性、たとえば高い屈折率、高いアッペ数、良好なシャルピー衝撃耐性および高いビカー温度の従来知られていない組合せを含むものである。相当するプラスチックメガネガラスは、低い分散性を示し、かつ着色された末端を有していない。

40

【0019】

高い透明性を有するプラスチックは、光学、特に眼科学レンズのための、極めて有用な前記方法によって製造することが可能である。本発明の高い透明性を有するプラスチックは、従来公知の特性の顕著な組合せ、たとえば高い屈折指数、高いアッペ指数、良好なシャルピー衝撃耐性および高いビカー温度を包含する。相当するプラスチックメガネガラスは、低い分散率を示し、この場合、これらは着色された末端を有するものではない。

【0020】

50

さらに、本発明の方法を用いて得ることが可能な高い透明性を有するプラスチックは、以下の利点を有している：

- 本発明によって得られるプラスチックの高い屈折率によって、相当するプラスチック - メガネガラスの中心および端は補強する必要がなく、そのために薄くすることが可能であり、このようなメガネの装着快適性は、比較的少ない重量から著しく改善される。

- 本発明による方法により得ることが可能な、本発明によるプラスチックの良好な衝撃耐性は、日常的な危険性に対して相当するプラスチックメガネガラスを保護するものである。損傷または回復不能の破壊、特に薄いメガネガラスが機械的応力から本質的に保護される。

- 本発明の高い透明性を有するプラスチックは、好ましくは50.0を上回る高いISO 306によるビカー温度を示し、したがってこの温度まで前記機械的特性、特に高い衝撃耐性およびその硬度を保持するものである。

- 本発明による方法により得ることが可能な高い透明性を有するプラスチックは、ラジカル共重合によって、大気圧および20.0 ~ 80.0の温度範囲で、好ましくは流動性のモノマー混合物を、簡単な方法で、工業的スケールで、コスト削減的に製造可能である。

【0021】

同様に下塗りの (underlying) モノマー混合物は、簡単な方法で、かつ工業的スケールでコスト削減的に製造することが可能である。

【0022】

本発明は、高い透明性を有するプラスチックを製造するための方法に関する。本発明によるプラスチックは、DIN 5036によれば好ましくは少なくとも89.0%の透過度を有する。

【0023】

本発明によって得ることが可能な高い透明性を有するプラスチックは、ラジカル共重合によって、大気圧および20.0 ~ 80.0の温度範囲で、好ましくは流動性のモノマー混合物を得ることが可能である。ラジカル共重合は、低分子量のモノマー混合物を高分子量の化合物、すなわちポリマーに変換するためにラジカル開始法によって、よく知られている。詳細には、H. G. Elias, Makromolekuele, volumes 1 and 2, Basle, Heidelberg, New York Huet 30
hig und Wepf, 1990 and Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, polymerization processに記載されている。

【0024】

本発明の好ましい実施態様において、本発明によるプラスチックはモノマー混合物の塊状重合またはバルク重合 (Masse- oder Substanzpolymerisation) によって得ることが可能である。塊状重合またはバルク重合は、モノマーが溶剤なしに重合させる重合方法であり、したがって、ポリマー反応は、塊またはバルク中で進行する。これは、エマルジョン中での重合 (いわゆるエマルジョン重合) および分散液中での重合 (いわゆる懸濁重合) とは対照的であり、それというのもこれらの重合は、有機性モノマーを、保護コロイドお 40
よび/または安定化剤と一緒に水相中で懸濁し、かつ幾分か粗いポリマー粒子を形成するためである。不均一相中のポリマーの特定の形は、粒状重合であり、この場合、これらは本質的に懸濁重合に該当する。

【0025】

重合反応は、原則的に当業者に公知の方法で開始させることができ、たとえばラジカル開始剤を用いてか (たとえば過酸化物、アゾ化合物)、あるいはUV線、可視光線、線、線または線またはこれらの組合せ物を照射することによって開始させることができる。

【0026】

本発明の好ましい実施態様において、重合は親油性ラジカル重合開始剤を用いて開始さ 50

れる。したがってラジカル重合開始剤は、本質的に親油性であるために、バルク重合の混合物中で溶解させることができる。有用な化合物は、古典的なアゾ開始剤、たとえばアゾイソブチロニトリル(AIBN)または1,1-アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル、特に脂肪族ペルオキシ化合物、たとえばtert-アミルペルオキシネオデカノエート、tert-アミルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-アミルペルオキシ-2-エチル-ヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-アミルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、エチル3,3-ジ(tert-アミルペルオキシ)ブチレート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルヒドロペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドおよび前記化合物の任意の混合物を含む。前記に示された化合物において、AIBNは極めて特に好ましい。

10

【0027】

本発明の他の好ましい実施態様において、重合は公知の光開始剤を用いて、UV線等を照射することによって開始される。有用な化合物は、広範囲の市販の化合物、たとえばベンゾフェノン、 α -ジエトキシアセトフェノン、4,4-ジエチルアミノベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4-イソプロピルフェニル-2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、イソアミル-p-ジメチルアミノベンゾエート、メチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、メチル-o-ベンゾイルベンゾエート、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-イソプロピル-チオキサントン、ジベンゾスベロン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド等を使用することが可能であり、その際、かつ挙げられた光開始剤は、単独でかまたは2個またはそれ以上の組合せでか、あるいは前記の重合開始剤の一つとの組合せで使用することができる。

20

【0028】

ラジカル形成剤の量は、広い範囲で可変であってもよい。好ましくは、全組成物の量に対して0.1~5質量%の範囲で使用される。特に好ましくは、全組成物の量に対してそれぞれ0.1~2質量%、特に好ましくは0.1~0.5質量%の量であってもよい。

【0029】

重合に対して選択すべき重合温度は、当業者において明らかである。最初に、開始剤および開始方法(熱的に、放射等によって)を選択することによって定められる。重合温度が、ポリマーの生成物特性に作用することが知られている。この理由から、本発明の重合温度は、20.0~100.0、有利には20.0~80.0および特に好ましくは20.0~60.0の範囲である。本発明の特に好ましい実施態様において、反応温度は反応中で、好ましくは徐々に増加する。さらに温度は、反応の終了時に向かって高められた温度、たとえば100で適切に作用する。

30

【0030】

反応は減圧下のみならず、過圧下で実施することも可能である。しかしながら、好ましくは大気圧下で実施する。反応は空気中で、さらに保護ガス雰囲気下で実施することが可能であり、その際、極めてわずかな画分の酸素が存在することは有利であってもよく、それというのでも可能な重合を抑制するためである。

40

【0031】

本発明の特に好ましい実施態様において、本発明による高い透明性を有するプラスチックは、モノマー混合物、開始剤および他の添加剤、たとえば滑剤からの均質な混合物を製造し、これらをガラスプレート間に充填し、この場合、このガラスプレートは後の適用、たとえばレンズ、メガネガラス、プリズムまたはいわゆる光学用構成材料によって、形付けられるものである。バルク重合は、エネルギー供給によって、たとえば高いエネルギー照射、特にUV光を用いての照射によって開始されるか、あるいは加熱によって、有利には数時間に亘って水浴につけることによって開始される。これらの方法によって、光学的

50

材料をその好ましい形状で、クリアーな、透明、無色、硬質のプラスチックとして提供される。

【0032】

本発明の目的のために、滑剤は、充填されたプラスチック材料、たとえば圧縮成形材料および射出成形材料のための添加剤であり、充填材料を簡単に滑らせ、これによって圧縮成形材料を簡単に成形可能にする。たとえば金属石鹸およびシロキサン組み合わせ物が適している。そのプラスチック中で不溶であることから、滑剤は、加工の過程において表面上に移動し離型剤として作用する。特に適した滑剤、たとえば非イオン性フッ素表面活性剤、非イオン性シリコン表面活性剤、第4級アンモニウム塩および酸性の燐酸エステルは、EP271839Aに記載されており、この場合、これは本発明における参考文献として包含されるものである。

10

【0033】

本発明の目的のために、ラジカル重合のためのモノマー混合物は、好ましくは大気圧および20.0~80.0の温度で流動性である。“流動性”の用語は当業者に公知である。好ましくは種々の形に鑄造可能な、かつ適切な助剤を用いて攪拌され、かつホモジナイズ可能な、幾分かの粘性を有する液体により特徴付けられる。本発明の目的のための流動性材料は、特に25および大気圧(101325Pa)での動的粘度が、0.1mPa·s~10Pa·s、かつ有利には0.65mPa·s~1Pa·sの範囲である。本発明の極めて好ましい実施態様において、鑄造モノマー混合物はバブルフリーであり、特に気泡を有しないものである。また、バブル、特に気泡を有するこのようなモノマー混合物は、適した方法、たとえば温度上昇および/または真空下での適用によって除去可能である。

20

【0034】

本発明による方法によって得ることが可能な、本発明のプラスチックは、好ましくは屈折率 $n_D > 1.608$ 、特に1.61を上廻る。屈折率 n_D は、当業者に公知の尺度であって、かつ本発明によれば偏向によって特徴付けられ、この場合、これは、光線を、光学的に異なる媒体、たとえば空気から、本発明の高い透明性を有するプラスチックに入射させる角度で、その伝播速度(c = 真空中の光の速度、 c/n = 屈折率 n を有する媒体中の光の速度)が異なる。1615年におけるスネル法則の屈折に関する最初の式は：

【0035】

30

【化3】

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}$$

[式中 n_1 および n_2 は、それぞれ2個の媒体の屈折率であり、 α は媒体1中の角度であり、 β は媒体2中の角度である]

媒体の屈折率は、一般には示された照射波長および温度に依存する。したがって本発明の屈折率のデータは、DIN53491(ナトリウムの(黄色)Dラインの標準波長(約589nm))に示された標準値に基づくものである。

40

【0036】

本発明による方法を用いて得ることが可能なプラスチックは、DIN53491によればアッペ数 > 36.0 を有する。アッペ数はE.アッペにより導かれた尺度 V_D であり、

【0037】

【化4】

$$V_D = \frac{(n_D - 1)}{(n_F - n_C)}$$

により、光学的媒体の分散能が特徴付けられる。 n_D 、 n_F および n_C は、それぞれフラ

50

ウンホーファー線 D、F、および C における媒体の屈折率である。D はナトリウム D 線 $\lambda_1 = 589.6 \text{ nm}$ および $\lambda_2 = 589.0 \text{ nm}$ の平均値を示し、F は $\lambda = 486.1 \text{ nm}$ の水素線および C は $\lambda = 656.3 \text{ nm}$ の水素線である。大きいアッベ数は、低い分散能を示す。アッベ数に関する詳細は、文献から当業者に公知であり、たとえば、Lexikon der Physik (Walter Greulich (編者); Lexikon der Physik; Heidelberg; Spektrum, Akademischer Verlag; volume 1; 1998) に記載されている。

【0038】

本発明の特に好ましい実施態様によれば、プラスチックはアッベ数 > 36.0 、有利には > 37.0 、特に > 38.0 を有する。アッベ数 > 39.0 および好ましくは > 40.0 を有するプラスチックが特に有利である。本発明によれば、アッベ数 > 41.0 および特に > 42.0 を有するプラスチックが特に重要である。

【0039】

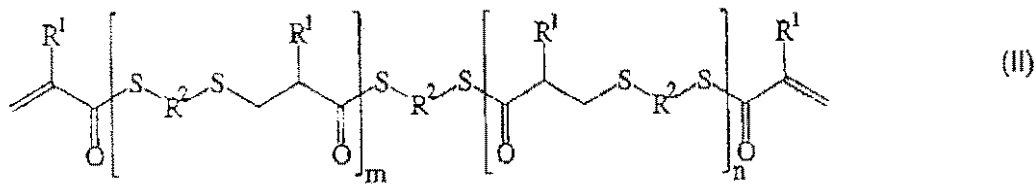
本発明の目的のために、高い透明性を有するプラスチックは、式 (I) および (II)

【0040】

【化5】



20



[式中、 R^1 はそれぞれ互いに独立して水素又はメチル基であり、好ましくはメチル基である。 R^2 はそれぞれ互いに独立して、直鎖または分枝鎖の、脂肪族または環式脂肪族基であるか、あるいは置換または非置換の芳香族またはヘテロ芳香族基、たとえばメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、イソブチレン、 t -ブチレンまたはシクロヘキシレン基または二価の芳香族またはヘテロ芳香族基であり、この場合、これらは、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルジメチルメタン、ビスフェノン、ジフェニル、スルホン、キノリン、ピリジン、アントラセンおよびフェナントレンから誘導されたものである。本発明の目的のための環式脂肪族基はさらに、ビ-、トリ-およびポリ-環式脂肪族基を包含する。

【0041】

基 R^2 はさらに式 (Ia)

【0042】

【化6】



40

[式中、 R^3 はそれぞれ互いに独立して、直鎖または分枝鎖の、脂肪族または環式脂肪族基であり、たとえばメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、イソブチレン、 t -ブチレンまたはシクロヘキシレン基である。基 X はそれぞれ互いに独立して、酸素または硫黄であり、かつ R^4 は直鎖または分枝鎖の、脂肪族または環式脂肪族基、たとえばメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、イソブチレン、 t -ブチレンまたはシクロヘキシレン基である]の基を包含する。本発明の目的のための環式脂肪族基は、さらに、ビ-、トリ-およびポリ-環式脂肪族基を包含する

50

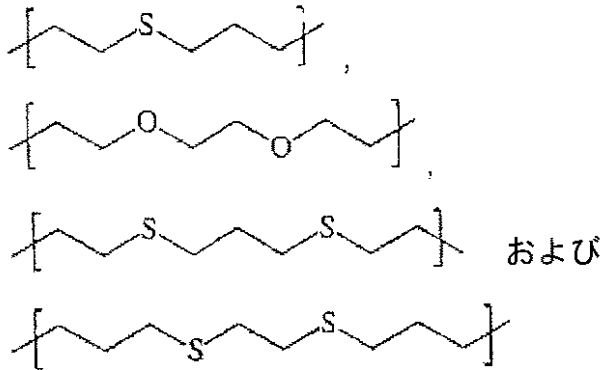
。Yは1～10の整数、特に1、2、3および4である。

【0043】

好ましい基は式(Ia)：

【0044】

【化7】



[式中、R²は1～10個の炭素原子、好ましくは直鎖の2～8個の炭素原子を有する脂肪族基である]の基を含む。

【0045】

mおよびnはそれぞれ互いに独立して0以上の整数であり、特に0、1、2、3、4、5または6の整数である。但し、m+nの合計は0を上廻り、好ましくは1～6の範囲であり、有利には1～4であり、特に1、2または3の範囲である。

【0046】

本発明の目的のために、混合物は、式(I)および(II)の化合物の全量に対して、10モル%を上廻り、好ましくは12モル%を上廻り、かつ特に好ましくは14モル%を上廻って式(II)の化合物を含有することが必要不可欠であり、その際、m+nは2である。

【0047】

式(I)の化合物ならびに式(II)の化合物は、それぞれ単独でか、あるいは式(I)または(II)の複数個の化合物の混合物として使用することができる。

【0048】

本発明によるモノマー混合物の組成は原則として任意であり、かつ本発明のプラスチックの性能プロフィールを、工業的使用の要求に対して調整することが可能である。たとえば、モノマー混合物が、式(I)の1個または複数個の化合物または式(II)の1個または複数個の化合物の著しい過剰量を含有することは特に有利である。

【0049】

しかしながら、モノマー混合物の組成を、式(I)の少なくとも1個の化合物と、式(II)の少なくとも1個の化合物が、好ましい重合温度で均質に混合される程度に選択することは特に有利であり、それというもこのような混合物は、その一般的に低い粘度から取り扱いが容易であり、さらに、改善された材料特性を有する均質なプラスチックに重合することが可能である。

【0050】

本発明によれば特に有利であるのは、式(I)および(II)の化合物の全量に対して、5.8モル%を上廻り、有利には6.5モル%を上廻り、かつ特に有利には7.5モル%上廻る式(II)の化合物を含有することであり、その際、m+n=3である。式(I)の化合物の割合は、式(I)および(II)の化合物の全量に対して、好ましくは0.1～50.0モル%、有利には10.0～45.0モル%および特に好ましくは20.0～35.0モル%である。m+n=1である場合の式(II)の割合は、式(I)および(II)の化合物に全量に対して、好ましくは20.0モル%を上廻り、有利には30.0モル%を上廻り、さらに有利には約35.0モル%を上廻り、かつ特に40モル%を上

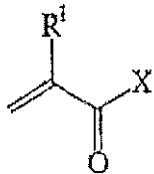
廻る。 $m + n > 3$ である場合の化合物 (I I) の割合は、好ましくは約 0 モル % を上廻り、有利には 1 モル % を上廻り、かつ特に有利には 2 モル % を上廻る。

【 0 0 5 1 】

本発明のモノマー組成物を製造するための方法は、当業者に公知の方法から明らかである。たとえば、これは、別個の成分の単段階または多段階混合によって得ることができる。それにもかかわらず、本発明の内容に関して、本発明によるモノマー混合物は、1.0 ~ < 2.0 モル、好ましくは 1.1 ~ 1.8 モル、有利には 1.2 ~ 1.6 モルおよび特に有利には 1.2 ~ 1.5 モルの式 (I I I)

【 0 0 5 2 】

【 化 8 】



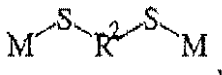
(III)

10

の少なくとも 1 個の化合物を、式 (I V)

【 0 0 5 3 】

【 化 9 】



(IV)

20

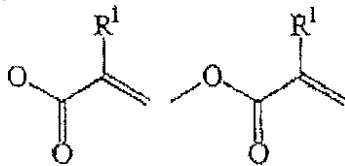
の少なくとも 1 個のポリチオールと反応させることによって製造することが特に有利であることが見出された。

【 0 0 5 4 】

基 X は塩素または基

【 0 0 5 5 】

【 化 1 0 】



30

を示し、たとえば、式 (I I I) の化合物は塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル、アクリル酸無水物およびメタクリル酸無水物を包含し、特に、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物またはこれらの混合物が好ましい。

【 0 0 5 6 】

M はそれぞれ互いに独立して水素または金属カチオンである。好ましい金属カチオンは、2.0 未満、好ましくは 1.5 未満の電気陰性度を有する元素から誘導され、その際、アルカリ金属カチオン、特に Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ および Cs^+ およびアルカリ土類金属カチオン、特に Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} および Ba^{2+} が特に好ましい。極めて好ましい結果は、金属カチオン Na^+ および K^+ を用いて得ることができる。

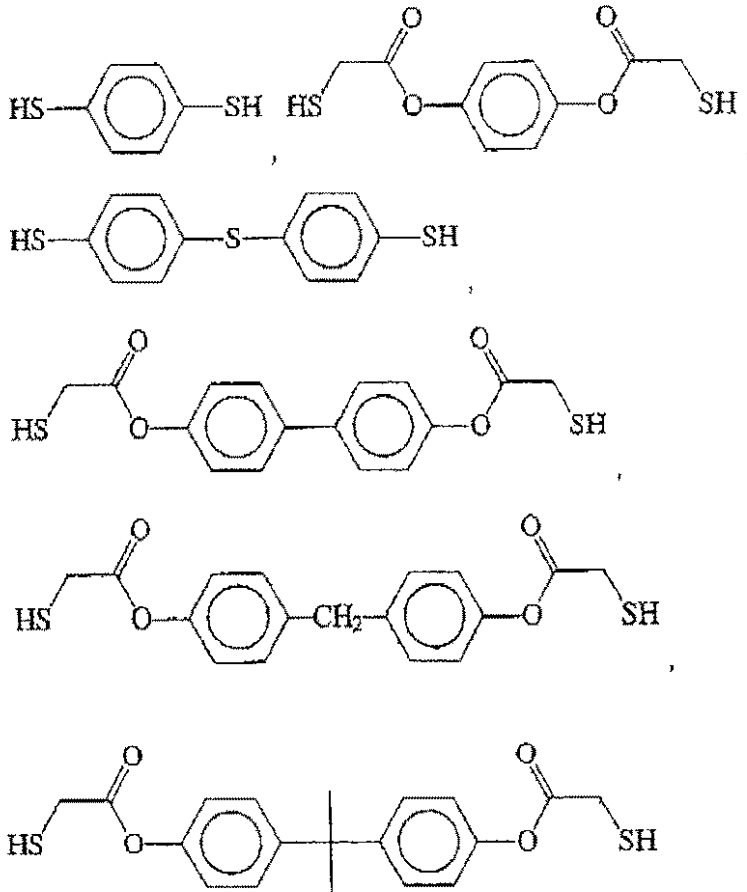
40

【 0 0 5 7 】

本発明による特に適した式 (I V) のポリチオールは、1, 2 - エタンジチオール、1, 2 - プロパンジチオール、1, 3 - プロパンジチオール、1, 2 - ブタンジチオール、1, 3 - ブタンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジチオール、2 - メチル - プロパン - 1, 3 - ジチオール、3, 6 - ジオキサ - 1, 8 - オクタンジチオール、4 - エテニルシクロヘキセンと硫化水素とを反応させることによって得ることが可能なエチルシクロヘキシル ジメルカプタン、オルト - ビス - (メルカプトメチル) ベンゼン、メタ - ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、パラ - ビス (メルカプ

50

トメチル)ベンゼン、
 【0058】
 【化11】

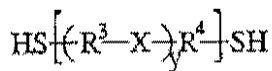


10

20

の化合物、さらには式
 【0059】
 【化12】

30



(IVa)

[式中、それぞれ R^3 はそれぞれ独立して、直鎖または分枝鎖の、脂肪族または環式脂肪族基、たとえばメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、イソブチレン、 t -ブチレンまたはシクロヘキシレン基である]の化合物を含む。本発明において環式脂肪族基は、ビ-、トリ-およびポリ環式脂肪族基を包含する。基 X はそれぞれ互いに独立して酸素または硫黄であり、かつ R^4 は直鎖または分枝の、脂肪族または環式脂肪族基、たとえばメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、 n -ブチレン、イソブチレン、 t -ブチレンまたはシクロヘキシレン基を示す。本発明に関して環式脂肪族基は、ビ-、トリ-およびポリ-環式脂肪族基を包含する。 y は、1~10の整数であり、特に1、2、3および4である。

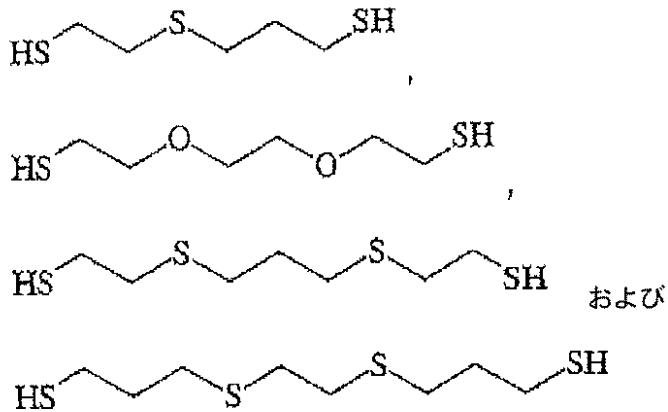
40

【0060】

式(IVa)の好ましい化合物は：

【0061】

【化 1 3】



10

を含む。

【0062】

本発明の特に好ましい実施態様は、式(IV)の化合物として1,2-エタンジチオールを使用する。

【0063】

本発明によれば、少なくとも1個の不活性の有機溶剤L中での式(III)の1個または複数個の化合物と、アルカリ水溶液中の式(IV)の1個または複数個の化合物を反応させ、その際、「不活性の有機溶剤」とは、それぞれの反応条件下で反応系において存在する化合物と反応することがない有機溶剤を意味するものである。

20

【0064】

本発明の目的に関して、少なくとも1個の溶剤Lは、それぞれの場合において20で測定された相対的な誘電率 > 2.6 、好ましくは > 3.0 、有利には > 4.0 および特に > 5.0 を有していてもよい。これに関連しての相対的な誘電率とは、(理論的に)排除されたコンデンサの静電容量Cがどの程度、プレート間の誘電体の導入において増加するかを示す無次元数である。この値は、20で測定され、かつ低い周波数(0)に挿入される。詳細には、文献は通常の技術的文献から得られ、特に、Ullmann Encklopaedie der technischen Chemie, pvolum e 2 / 1 Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium, "Dielektrizitaetskonnstante", pp. 455 - 479に記載されている。溶剤の誘電値は、特に、Handbook of Chemistry and Physics, 71st edition, CRC Press, Baco Raton, Ann Arbor, Boston, 1990 - 1991, pp. 8 - 44, 8 - 46および9 - 9 ~ 9 - 12に記載されている。

30

【0065】

溶剤および水性溶剤がその反応において2個の相を形成し、均一に混和することのないことは、本発明のための目的に対して特に有利である。この目的のために溶剤は好ましくは、溶剤100gに対して水10g未満の水溶解性(20で測定されたもの)を有する。

40

【0066】

好ましくは本発明による溶剤Lは、
 脂肪族エーテル、たとえばジエチルエーテル(4.335)、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル；
 環式脂肪族エーテル、たとえばテトラヒドロフラン(7.6)；
 脂肪族エステル、たとえばメチルホルミエート(8.5)、エチルホルミエート、プロピルホルミエート、酢酸メチル、酢酸エチル、n-ブチルアセート(5.01)、メチルプロピオネート、メチルブチレート(5.6)、エチルブチレート、2-メトキシエチル

50

アセテート；芳香族エステル、たとえばベンジルアセテート、ジメチルフタレート、メチルベンゾエート（6.59）、エチルベンゾエート（6.02）、メチルサリチレート、エチルサリチレート、フェニルアセテート（5.23）；

脂肪族ケトン、たとえばアセテート、メチルエチルケトン（18.5）、2-ペンタノン（15.4）、3-ペンタノン（17.0）、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン（13.1）；芳香族ケトン、たとえばアセトフェノン；

ニトロ芳香族、たとえばニトロベンゼン、o-ニトロトルエン（27.4）、m-ニトロトルエン（23）、p-ニトロトルエン；ハロゲン化芳香族、たとえばクロロベンゼン（5.708）、o-クロロトルエン（4.45）、m-クロロトルエン（5.55）、p-クロロトルエン（6.08）、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン；

ヘテロ芳香族、たとえばピリジン、2-メチルピリジン（9.8）、キノリン、イソキノリン；

またはこれらの混合物を含み、その際、カッコ中の数はそれぞれ、20での誘電率に関する。

【0067】

本発明の目的のために、脂肪族エステルおよび環式脂肪族エーテル、特に酢酸エチルおよびテトラヒドロフランが特に適している。

【0068】

本発明において、溶剤Lは単独でのみならず、溶剤混合物として使用することができ、その際、混合物中に存在する溶剤のすべてが、前記誘電率を満たすわけではない。たとえば、さらに本発明によればテトラヒドロフラン/シクロヘキサン混合物を使用することが可能である。しかしながら、溶剤混合物が>2.6、好ましくは>3.0、有利には>4.0および特に>5.0の、それぞれの場合において20で測定した相対的な誘電率を有することは有利であってもよい。特に有利な結果は、相対的誘電率>2.6、好ましくは>3.0、有利には>4.0および特に有利には>5.0を、それぞれの場合において20で測定した相対的な誘電率を有する溶剤の溶剤混合物によってのみ、達成することができる。

【0069】

式（IV）の1個または複数個の化合物のアルカリ水溶液は、式（III）の1個または複数個の全量に対して、少なくとも1個のブレンステッド塩基 1.1~1.5等量を含む。本発明の目的のために好ましいブレンステッド塩基は、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物、特に水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを包含する。

【0070】

反応の実施は、原則として、任意の可能な方法で実施することができる。たとえば式（III）の1個または複数個の化合物を、溶剤または溶剤混合物Lに導入し、かつ、段階的にまたは連続的に、式（IV）の1個または複数個のアルカリ水溶液を添加することが好ましい。それにもかかわらず、少なくとも1個の不活性の有機溶剤L中での式（III）の1個または複数個の化合物と、アルカリ水溶液中での式（IV）の1個または複数個の化合物を、反応容器と並流で供給される。

【0071】

反応温度は広範囲に亘って可変であってもよく、しかしながら、しばしば温度は20.0~120.0、好ましくは20.0~80.0の温度であってもよい。反応を実施する圧力も同様である。したがって、反応は減圧下で実施するのみならず、過圧下で実施することもできる。しかしながら、好ましくは大気圧で実施することができる。反応は空気下で実施可能であるけれども、本発明においては保護ガス下で、好ましくは窒素および/またはアルゴン下で実施することが極めて特に有利であり、その際、好ましくは少量の酸素画分が存在する。

【0072】

有利には、反応混合物はさらなる工程において、好ましくは水性溶液が20でpH7

10

20

30

40

50

・ 0 未満、有利には 6 . 0 未満および特に 5 . 0 未満になるまでブレンステッド酸を添加する。これに関連して使用される酸は、無機性の鉱酸、たとえば塩酸、硫酸、リン酸、有機酸、たとえば酢酸、プロピオン酸および酸性イオン交換体、特に酸性の合成樹脂イオン交換体、たとえば^(R) D o w e x M - 3 1 (H) である。その際、酸性の合成樹脂イオン交換体は、1 g の乾燥イオン交換体に対して少なくとも 1 . 0 m e q、好ましくは少なくとも 2 . 0 m e q および特に少なくとも 4 . 0 m e q の H⁺ イオン、10 ~ 50 メッシュの粒径およびイオン交換体の全容量に基づいて 10 ~ 50 % の孔度を有するものが特に適している。

【 0 0 7 3 】

式 (I) および (I I) の化合物を単離するために、溶剤 L から構成される有機相を分離除去し、必要である場合には洗浄し、乾燥させ、かつ溶剤を蒸発させることが有利であってもよい。

10

【 0 0 7 4 】

式 (I I I) の 1 個または複数個の化合物と、式 (I V) の 1 個または複数個の化合物との反応は、阻害剤の存在下で実施されてもよく、この場合、これは反応中で (メト) アクリル基のラジカル重合を回避するものである。これらの阻害剤は当業者に公知である。

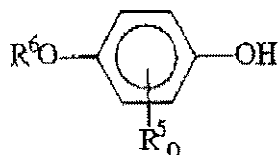
【 0 0 7 5 】

1 , 4 - ジヒドロキシベンゼンが主に使用される。しかしながら、他の置換されたジヒドロキシベンゼンもまた同様に使用されてもよい。一般に、このような阻害剤は、一般式 (V)

20

【 0 0 7 6 】

【 化 1 4 】



(V)

[式中、R⁵ は直鎖または分枝の 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲンまたはアリールであり、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、特に好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、s e c - ブチル、t e r t - ブチル、C l、F または B r であり；
O は 1 ~ 4 の整数、好ましくは 1 または 2 の整数であり；かつ、
R⁶ は水素、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基またはアリール基、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、特に好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、s e c - ブチルまたは t e r - ブチルである] によって示すことができる。

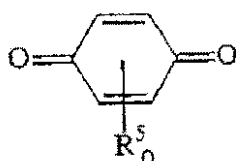
30

【 0 0 7 7 】

しかしながら、さらに親化合物として 1 , 4 - ベンゾキノン を有する化合物を使用することも可能である。これらは式 (V I)

【 0 0 7 8 】

【 化 1 5 】



(VI)

[R⁵ は 1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基、ハロゲンまたはアリールを意味し、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基、特に好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、s e c - ブチル、t e r - ブチル、C l、F または B r であり；かつ

50

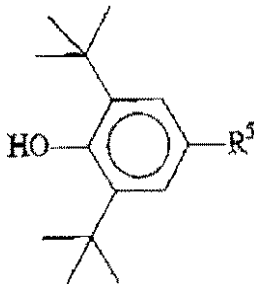
o は 1 ~ 4 の整数、好ましくは 1 または 2 である] で記載されていてもよい。

【 0 0 7 9 】

同様に、一般式 (V I I)

【 0 0 8 0 】

【 化 1 6 】



(VII)

10

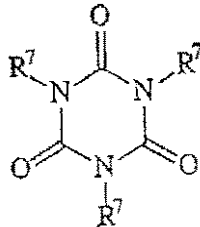
[式中、 R^5 は 1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基、アリールまたはアルアルキル、1 ~ 4 個のアルコールを有するプロピオン酸エステル、この場合、これらはさらに S、O および N のようなヘテロ原子を有していてもよく、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有していてもよいアルキル基、特に好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチルである] のフェノールを使用する。

【 0 0 8 1 】

他の有利な物質群としては、式 (V I I I)

【 0 0 8 2 】

【 化 1 7 】



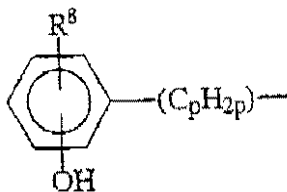
(VIII)

30

[式中、 R^7 は式 (I X)

【 0 0 8 3 】

【 化 1 8 】



(IX)

40

の化合物であり、その際、

$R^8 = C_p H_{2p+1}$ であり、

かつ $p = 1$ または 2 である]

のトリアジン誘導体に基づくヒンダートフェノールである。

【 0 0 8 4 】

特に好ましくは、化合物 1, 4 - ジヒドロキシベンゼン、4 - メトキシフェノール、2, 5 - ジクロロ - 3, 6 - ジヒドロキシ - 1, 4 - ベンゾキノリン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 4 - ジメチル - 6 - tert - ブチルフェノール、2, 2 - ビス [3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル - 1 - オキソプロポキシメチル)] 1, 3 - プロパンジエ

50

チルエステル、2, 2'-チオジエチルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネート、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 5-ビス(1, 1-ジメチル-エチル-2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチル)フェノール、トリス-(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-s-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)-s-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオンまたはtert-ブチル-3, 5-ジヒドロキシベンゼンを使用する。

【0085】

全反応混合物の質量に対して、単独でかまたは混合物として、一般には0.01~0.50% (質量/質量)の阻害剤量を有しており、その際、阻害剤の濃度は、好ましくはDIN 55945による色数が損なわれない程度に選択される。これらの阻害剤の多くが市販されている。

【0086】

本発明による方法によって、良好な機械的特性を有する高い透明性を有するプラスチックが提供される。本発明の好ましい実施態様において、高い透明性を有するプラスチックはISO 179/1fUにより測定されたシャルピー衝撃耐性 3.0 kJ/m^2 を有する。

【0087】

さらに本発明のプラスチックは、ISO 306により測定された高いビカー温度によって特徴付けられ、したがって、本発明のプラスチックは、さらに室温を上廻る温度でのその良好な機械的特性、特にシャルピー衝撃耐性およびその硬度を維持する。本発明によるプラスチックのISO 306によるビカー温度は50 を上廻り、好ましくは60 を上廻り、かつ特に70 を上廻る。その際、ISO 306により測定された本発明によるプラスチックのビカー温度は80 を上廻り、好ましくは90 を上廻り、有利には100 を上廻り、特に120 を上廻る。本発明の特に好ましい実施態様において、プラスチックはISO 306によって測定された140 を上廻るビカー温度を有し、好ましくは160 を上廻り、特に180 を上廻る。

【0088】

本発明の高い透明性を有するプラスチックに関する可能な領域は、当業者において明らかである。特に、本発明の高い透明性を有するプラスチックは、高い透明性を有するプラスチックに対してのすべての用途に適している。その特徴的な性質に基づいて、特に光学レンズ、特に眼科学レンズに適している。

【0089】

以下の本発明による例B1~B4および比較例VB1~VB3は、本発明を制限することなく例証するものである。それぞれの場合において使用される物質は第1表に示されており、試験の詳細については第2表に、得られる生成物混合物の性質については第3表に示されている。

比較例VB1~VB3 (DE 4 234 251による例)

4 lの攪拌装置中に、4-メチル-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール 500 ppmおよび好ましい溶剤766 mlで安定化された、メタクリル酸無水物(MAA)の好ましい量を装填する。同時に窒素雰囲気下で15~20 で、1, 2-エタンジチオール 94.2 g (1モル)を、13% NaOH水溶液の好ましい量中で溶解させる。その後、得られたナトリウムチオレート溶液を、場合によっては不活性化し、好ましい供給温度で、攪拌しながら1時間に亘って滴加する。その後、回分を好ましい後反応条件下で攪拌する。

【0090】

反応混合物を後処理するために、室温に冷却し、下部の水相を分離除去し、かつ有機相をアンモニア希釈液(5%) 333 gで抽出した。その後、それぞれの場合においてDM水 333 gで3回に亘って抽出した後に分離した。粗エステル溶液をさらに4-メチル

- 2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール 300 ppmで安定化し、かつ最大45で、ロータリーエバポレーター中で濃縮した。

本発明による実施例 B 1 および B 2

1, 2 - エタンジチオール 94.2 g (1モル)を、保護ガス入口を備えた三角フラスコに計量供給し、かつ攪拌し、13% NaOH溶液の好ましい量を、25~30 で、30分に亘って水で冷却しながら添加した。透明な褐色がかった溶液が形成する。

【0091】

M A A およびナトリウムチオレート溶液の好ましい量を並流で、好ましい供給温度で、45分に亘って、反応フラスコ中に存在し、かつ攪拌された溶剤/水に供給する。その際、必要である場合には保護ガスを、回分を介して導いた。フラスコの内容物を供給開始時に、約2 の温度で冷却し、かつ約5~10分後にわずかな発熱反応を生じ、たとえばそれに応じて冷却し、好ましい反応温度に調整した。供給後にさらに回分を好ましい反応条件下で攪拌させ、その後に攪拌しながら約25 に冷却した。

10

【0092】

回分をさらに分離漏斗に移し、分離し、かつ下部の水相を搬出させた。有機相を5%の燐酸水溶液 87.5 gで抽出し、その後にDM水 50 gで2回に亘って洗浄し、中和させた。

【0093】

混濁したものからほぼ透明なものまでの粗エステル溶液は、H Q M E 100 ppmで安定化し、かつ最大50 でロータリーエバポレーター中で濃縮した。最終生成物は、適切な場合には室温(20~25)で、珪藻土0.5%と混合し、かつ約10分に亘って攪拌した。その後にこれをS e i t z K 800フィルター層および0.45 μmフィルターメンブレンを介して、約1パールで濾過することによっておこなった。

20

本発明による例 B 3 および B 4

1, 2 - エタンジチオール 94.2 g (1モル)を、保護ガス入口を有する三角フラスコ中に計量供給し、攪拌し、13% NaOH溶液の好ましい量を25~30 で、30分に亘って水で冷却しながら添加した。褐色がかった透明な溶液が形成する。

【0094】

M A A およびナトリウムチオレート溶液の好ましい量を、並流で、好ましい供給温度で、45分に亘って、反応フラスコ中に存在し、かつ攪拌された溶液/水に供給した。その際、必要である場合には保護ガスを、回分を介して導いた。フラスコの内容物を供給開始時に、約2 の温度に冷却し、かつ約5~10分後にわずかな発熱反応を生じ、たとえばそれに応じて冷却し、好ましい反応温度に調整した。供給終了時にさらに回分を好ましい反応条件下で攪拌させ、その後に攪拌しながら約25 に冷却した。

30

【0095】

回分をさらに分離漏斗に移し、分離し、かつ下部の水相を搬出させた。有機相を後処理するために、三角フラスコ中に移し、かつD o w e x M 31で、約15分に亘って攪拌し、その後に、イオン交換体を用いて濾別した。

【0096】

混濁したものからほぼ透明なものまでの粗エステル溶液は、H Q M E 100 ppmで安定化させ、かつ最大50 でロータリーエバポレーター中で濃縮した。無色の最終生成物は、適切な場合には室温(20~25)で、珪藻土0.5%と混合させ、かつ約10分に亘って攪拌した。その後にこれをS e i t z K 800フィルター層および0.45 μmフィルターメンブレンを介して、約1パールで濾過した。

40

第1表：使用した材料

【0097】

【表 1】

	1,2-エタン ジチオール [mol]	MAA [mol]	NaOH [mol]	溶 剤
VB1	1	2.100	2.300	メチル tert-ブチル エーテル
VB2	1	1.520	1.500	メチル tert-ブチル エーテル
VB3	1	2.100	2.300	酢酸エチル
B1	1	1.520	1.760	酢酸エチル
B2	1	1.520	1.760	酢酸エチル
B3	1	1.450	1.692	酢酸エチル
B4	1	1.450	1.692	酢酸エチル

10

第 2 表：反応条件

【 0 0 9 8 】

【表 2】

	供給温度 [°C]	保護ガス	後反応条件	EDTDMA 反応溶液中での 濃度 [% 理論値]
VB1	10~15	無	3 時間、40°C	24.7
VB2	20~25	有	2 時間、40°C	25.0
VB3	15~20	有	3 時間、40°C	23.0
B1	40	無	2 時間、40°C	15.0
B2	40	無	2 時間、40°C	15.0
B3	35	有	5 分、35°C	15.0
B4	35	有	5 分、35°C	20.0

20

30

第 3 表：生成物混合物の特徴付け

【 0 0 9 9 】

【表 3】

	n_D^{20}	色	MAA [mol%]	EDTDMA [mol%]	モノ- アダクト [mol%]	ジ- アダクト [mol%]	トリ- アダクト [mol%]
VB1	1.5645	無色		52.3	27.4	6.6	5.8
VB2	1.5600	無色	4.5	58.5	23.3	6.3	2.4
VB3	1.5571	黄色	< 1	71.4	18.9	2.6	< 1
B1	1.5700	黄色	< 1	37.9	37.5	13.2	5.9
B2	1.5704	無色		39.2	36.3	14.4	6.3
B3	1.5733	無色	< 1	29.6	38.8	13.9	8.0
B4	1.5729	無色	< 1	24.0	44.1	16.3	8.0

10

EDTDMA：1，2-エタンジチオール ジメタクリレート

モノアダクト：式 (I I) による化合物、その際、 $R^1 =$ メチル、 $R^2 =$ 1，2-エチレン； $m + n = 1$ 、

ジアダクト：式 (I I) による化合物、その際、 $R^1 =$ メチル、 $R^2 =$ 1，2-エチレン； $m + n = 2$ 、

トリアダクト：式 (I I) による化合物、その際、 $R^1 =$ メチル、 $R^2 =$ 1，2-エチレン； $m + n = 3$ 。

例 B 4 の重合

重合のために、例 4 のオリゴマー混合物 90 g および t-ブチルペルオクトエート 0.15% (135 mg) を計量供給し、かつ溶解させた。その後、回分を $200 \times 150 \times 3$ mm のチャンパー中に導入し、かつ重合させた。

【0100】

温度プログラム：62 で水浴中で 20 時間、加熱室中で 80 で 3 時間かつ 120 で 3 時間。

得られるポリマーの特性：

n_D^{20} (DIN 53491、 $\lambda = 589$ nm)：1.6169

アッペ数 (DIN 53491 に対して)：38.9

シャルピー 衝撃耐性 (ISO 179 1fU による)：3.28 kJ/m²

ビカー温度 (ISO 306 による)：> 180

透過率 (DIN 5076 による)：89.31%

DE 4234251 の比較例 (例 VI) は以下の特性を有する：

n_D^{20} ：1.6079

アッペ数：35

衝撃耐性 (質的な表現のみで記載)：無色で硬質、わずかに脆性の材料

ビカー温度：開示されていない

透過率：開示されていない

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PCT/EP 03/06271
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F22/10 G02B1/04 C07C323/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 592 935 A (RÖHM GMBH) 20 April 1994 (1994-04-20) cited in the application claims 1-4 ---	1
A	EP 0 810 210 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 3 December 1997 (1997-12-03) cited in the application ---	
A	WO 96 38486 A (SOLA INT. HOLDINGS LTD.) 5 December 1996 (1996-12-05) -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 12 November 2003		Date of mailing of the international search report 26/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/06271

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 592935	A	20-04-1994	DE 4234251 A1	14-04-1994
			EP 0592935 A2	20-04-1994
			JP 3363968 B2	08-01-2003
			JP 6199963 A	19-07-1994
			US 5384379 A	24-01-1995
EP 810210	A	03-12-1997	CN 1308060 A	15-08-2001
			CN 1308061 A	15-08-2001
			CN 1173490 A ,B	18-02-1998
			DE 69703861 D1	15-02-2001
			DE 69703861 T2	13-06-2001
			EP 0810210 A2	03-12-1997
			JP 10067736 A	10-03-1998
			KR 250418 B1	01-04-2000
			KR 253879 B1	15-04-2000
			KR 253474 B1	15-04-2000
			US 6114485 A	05-09-2000
			US 6265510 B1	24-07-2001
			US 5916987 A	29-06-1999
US 2001044555 A1	22-11-2001			
WO 9638486	A	05-12-1996	AT 199916 T	15-04-2001
			AU 709040 B2	19-08-1999
			AU 5680796 A	18-12-1996
			WO 9638486 A1	05-12-1996
			BR 9608514 A	08-06-1999
			CA 2221939 A1	05-12-1996
			CN 1185789 A ,B	24-06-1998
			DE 69612195 D1	26-04-2001
			DE 69612195 T2	02-08-2001
			EP 0828766 A1	18-03-1998
			IL 118440 A	23-12-2001
			JP 11507087 T	22-06-1999
			US 6166158 A	26-12-2000
			US 6313251 B1	06-11-2001
US 5977276 A	02-11-1999			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International	Abkürzungen
PCT/EP 03/06271	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F22/10 G02E1/04 C07C323/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 592 935 A (RÖHM GMBH) 20. April 1994 (1994-04-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4	1
A	EP 0 810 210 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 3. Dezember 1997 (1997-12-03) in der Anmeldung erwähnt	
A	WO 96 38486 A (SOLA INT. HOLDINGS LTD.) 5. Dezember 1996 (1996-12-05)	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist **X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden **Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. November 2003		26/11/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentsymbol
PCT/EP 03/06271

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 592935 A	20-04-1994	DE 4234251 A1	14-04-1994
		EP 0592935 A2	20-04-1994
		JP 3363968 B2	08-01-2003
		JP 6199963 A	19-07-1994
		US 5384379 A	24-01-1995
EP 810210 A	03-12-1997	CN 1308060 A	15-08-2001
		CN 1308061 A	15-08-2001
		CN 1173490 A , B	18-02-1998
		DE 69703861 D1	15-02-2001
		DE 69703861 T2	13-06-2001
		EP 0810210 A2	03-12-1997
		JP 10067736 A	10-03-1998
		KR 250418 B1	01-04-2000
		KR 253879 B1	15-04-2000
		KR 253474 B1	15-04-2000
		US 6114485 A	05-09-2000
		US 6265510 B1	24-07-2001
		US 5916987 A	29-06-1999
US 2001044555 A1	22-11-2001		
WO 9638486 A	05-12-1996	AT 199916 T	15-04-2001
		AU 709040 B2	19-08-1999
		AU 5680796 A	18-12-1996
		WO 9638486 A1	05-12-1996
		BR 9608514 A	08-06-1999
		CA 2221939 A1	05-12-1996
		CN 1185789 A , B	24-06-1998
		DE 69612195 D1	26-04-2001
		DE 69612195 T2	02-08-2001
		EP 0828766 A1	18-03-1998
		IL 118440 A	23-12-2001
		JP 11507087 T	22-06-1999
		US 6166158 A	26-12-2000
		US 6313251 B1	06-11-2001
		US 5977276 A	02-11-1999

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 バルド シュミット

ドイツ連邦共和国 マインツ カールシュトラッセ 15

(72)発明者 ヨアヒム クネーベル

ドイツ連邦共和国 アルスパッハ - ヘーンライン アルスパッハー シュトラッセ 11

(72)発明者 パトリック ハルトマン

ドイツ連邦共和国 ビュッテルボルン オーバードルフ 29

Fターム(参考) 4H006 AA02 AA03 AB46 AC60 BA02 BA29 BB15 BB17 BB25 BB61

BC10 BE10

4J100 AL66P AL66Q BA51P BA51Q BA55Q CA03 JA33