



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 22 977 T2** 2004.08.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 921 134 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 22 977.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 122 309.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.11.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.06.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(51) Int Cl.7: **C08F 4/00**

(30) Unionspriorität:

33315597 03.12.1997 JP

(73) Patentinhaber:

Menicon Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP

(74) Vertreter:

Wächtershäuser und Kollegen, 80333 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

Nagino, Haruko, Kasugai-shi, Aichi, JP; Ando, Ichiro, Kasugai-shi, Aichi, JP

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FORMKÖRPERS

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, der geeignet ist zur Herstellung von Formteilen oder Gussteilen, z. B. dreidimensionalen Formkörpern, die spezielle Formen aufweisen, wie z. B. Okularlinsen, wie z. B. Kontaktlinsen oder Intraokularlinsen, Kameralinsen, Aufnahmelinsen oder Pickuplinsen für Kompaktdisks (CDs) oder Linsen für Brillen oder für die Herstellung von Verbundwerkstoffen oder Verbundprodukten oder Compounderzeugnissen, wie z. B. Knochenzement als Ersatz oder Substitut von künstlichen Hüftgelenken.

[0002] Bislang wurden Okularlinsen, wie z. B. Kontaktlinsen oder Intraokularlinsen, nach einem so genannten Form- oder Gieß- oder Gusspolymerisationsverfahren hergestellt, wobei ein Monomer in eine Form gefüllt wird und in der Form unter Verwendung von Azobisisobutyronitril oder einem Peroxid als Polymerisationsinitiator polymerisiert wird.

[0003] Wenn jedoch ein solches Formpolymerisationsverfahren eingesetzt wird, gibt es einen Nachteil der Art, dass eine Polymerisationsschrumpfung auftritt, wenn die Polymerisation des Monomers in der Form fortschreitet, wobei es schwierig ist, einen Formkörper herzustellen, der in seiner Form genau der Form (in die das Monomer gefüllt wird) entspricht.

[0004] Ferner wurde vor kurzem eine so genannte "Stereo Lightgraphy"-Technik eingesetzt, bei der ein Polymer durch Photopolymerisation laminiert wird, um ein dreidimensional geformtes Produkt oder Formkörper zu erhalten. Bei einem solchen Verfahren ist es in vielen Fällen üblich, ein Epoxyharz oder einen Epoxykunststoff einzusetzen, das oder der weniger empfindlich gegenüber Polymerisationsschrumpfung ist. Wenn jedoch ein gegenüber Polymerisationsschrumpfung empfindliches Harz verwendet wird, wie z. B. ein Acrylmonomer, neigt die Genauigkeit des Formkörpers in seinen Ausmaßen dazu, gering zu sein, und es ist schwierig, einen Formkörper zu erhalten, der eine gewünschte Form aufweist. Diese Technik besitzt daher ein Problem der Art, dass die Typen geeigneter Harze beträchtlich beschränkt sind.

[0005] Wie aus den obigen Beispielen hervorgeht, ist es wichtig, die Polymerisationsschrumpfung auf vielen Gebieten, bei denen eine Polymerisationshärtung eines Monomers angewendet wird, zu vermindern.

[0006] Man geht in der Regel davon aus, dass die Polymerisationsschrumpfung während der Polymerisation eines Monomers stattfindet, weil sich der Van-der-Waals-Abstand unter den Monomermolekülen zu einem kovalenten Bindungsabstand durch die Polymerisation verändert. Demzufolge ist die Polymerisationsschrumpfung umso geringer, je kleiner die Menge des Monomers ist, das bei der Polymerisation eingesetzt wird. In einem Fall, bei dem eine Polymerisation aus einem teilweise polymerisierten Zustand wieder aufgenommen wird, nimmt der Grad der Polymerisationsschrumpfung auf einen Wert ab, welcher der Menge des verbleibenden Monomers entspricht. Zum Beispiel ist bei der radikalischen Blockpolymerisation von Methylmethacrylat bekannt, dass die Polymerisationsschrumpfung etwa 21% beträgt, wenn die Polymerisation von dem Monomer ausgehend durchgeführt wird. In einem Fall, bei dem eine Mischung, die zu einem Grad von 50% teilweise polymerisiert oder teilpolymerisiert ist, weiter polymerisiert wird, verringert sich die Polymerisationsschrumpfung auf einen Wert von 10%.

[0007] Durch Berücksichtigung eines solchen Punkts wurde vorgeschlagen, ein teilweise polymerisiertes oder teilpolymerisiertes Material in eine vorbestimmte Form oder Kavität oder Hohlraum zu füllen, und sie nochmals zu polymerisieren, um die Polymerisationsschrumpfung zu verringern.

[0008] Bei einem solchen Vorschlag war es üblich, als Polymerisationsinitiator eine Azoverbindung zu verwenden, wie z. B. Azobisisobutyronitril, einen thermischen Polymerisationsinitiator, wie z. B. eine Peroxidverbindung, wie z. B. Benzoylperoxid, oder einen Photopolymerisationsinitiator, wie z. B. Benzophenon, Benzil oder eine Benzoinverbindung. Bei der Polymerisation mit diesen Polymerisationsinitiatoren haften oder fügen sich aktive freie Radikale, sobald sie von dem Polymerisationsinitiator dissoziiert werden, sofort an das Monomer, und die Polymerkette wächst kontinuierlich, außer es findet eine Deaktivierung während der Polymerisation auf Grund einer Kettenübertragung oder einer Kettenabbruchsreaktion statt. Sobald eine Polymerisation gestartet ist, ist es demzufolge nicht möglich, die Polymerisation abubrechen, außer die wachsende Spezies wird deaktiviert. Sobald die wachsende Spezies deaktiviert wird, kann die Polymerisationsfähigkeit nicht wiedererlangt werden. Eine solche Charakteristik oder Eigenart macht es schwierig, eine teilweise polymerisierte Mischung quantitativ in einem gewünschten Zustand zu erhalten. Es ist z. B. schwierig, die Polymerisation vollständig abubrechen, selbst wenn das Material, bei dem die Polymerisation einmal gestartet wurde, in eine Umgebung niedriger Temperatur überführt wird, um die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern, wobei es ein Problem der Art gibt, dass die Polymerisation während der Lagerung schrittweise weiter abläuft, und das Material dadurch gehärtet wird und unbrauchbar wird. Ferner ist es unter dem Gesichtspunkt der Wiederaufnahme der Polymerisation ausgehend von einem teilweise polymerisierten Zustand unmöglich, eine Polymerisation ausgehend von einer teilweise polymerisierten Mischung, die einmal deaktiviert wurde, aus einem solchen deaktivierten Zustand wiederaufzunehmen, und ein zusätzlicher Mischvorgang wird notwendig, um ei-

nen frischen Polymerisationsinitiator einzuverleiben, und ein solches Verfahren kann kaum geeignet sein für einen üblichen Anwender, der über keine Ausrüstung verfügt, die für einen solchen Vorgang benötigt wird.

[0009] Die vorliegende Erfindung wurde im Hinblick auf den oben beschriebenen Stand der Technik gemacht, und es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers bereitzustellen durch ein Verfahren, bei dem die Polymerisationsschrumpfung vermindert wird, um einen Formkörper hoch genau in der Form der Form (in die die polymerisierbare Mischung eingefüllt wird (Vorlagenform)) herzustellen, oder einen Verbundwerkstoff herzustellen, bei dem kein Zwischenraum gebildet wird, wobei das Verfahren zur Verringerung der Polymerisationsschrumpfung die Herstellung einer teilweise polymerisierten Mischung und die Wiederaufnahme der Polymerisation durch ein optionales oder nicht notwendigerweise vorgesehenes Verfahren umfasst, wobei die teilweise polymerisierte Mischung quantitativ erhalten werden kann, die Polymerisation während der Lagerung nicht fortschreitet, und die Polymerisation aus dem teilweise polymerisierten Zustand des wieder aufgenommen werden kann, ohne irgendein aktives Mittel zugeben zu müssen.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers bereit, wobei das Verfahren folgendes umfasst: ein Polymerisieren einer einen Radikal-Fänger, einen Polymerisationsinitiator und ein radikalisch polymerisierbares Monomer umfassenden Mischung, um eine teilweise polymerisierte Mischung zu erhalten, die einen Polymerisationsgrad oder eine Überführung des Monomers in das Polymer von 5 bis 90 Gew.-% aufweist, ein Füllen der teilweise polymerisierten Mischung in einen vorbestimmten Hohlraum oder eine vorbestimmte Kavität und dann ein erneutes Zuführen oder Anwenden von Polymerisationsenergie zu der teilweise polymerisierten Mischung, um die Polymerisation zu vervollständigen.

[0011] Bei der vorliegenden Erfindung steht der Radikal-Fänger dafür, was vorübergehend oder temporär eine Polymerisationsreaktion beenden oder abbrechen kann durch Bindung von Propagations-Radikalen oder Kettenwachstums-Radikalen und aktive Radikale erzeugen kann durch reversible Dissoziation. Der Radikal-Fänger kann ein Radikal sein, muss aber kein Radikal sein, wenn die Mischung zubereitet wird.

[0012] Bei der vorliegenden Erfindung steht der Polymerisationsinitiator dafür, was Radikale erzeugt, die eine die Polymerisation initierende oder startende Funktion aufweisen nach einem Aussetzen gegenüber Energie, wie z. B. Licht oder Wärme.

[0013] Bei der vorliegenden Erfindung steht die teilweise polymerisierte Mischung für eine Mischung eines Polymers und eines nicht polymerisierten Monomers, die einen Polymerisationsgrad oder eine Überführung oder Umsetzung des Monomers in das Polymer von unter 100% aufweist.

[0014] Die vorliegende Erfindung wird nun in Einzelheiten in Bezug auf die bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

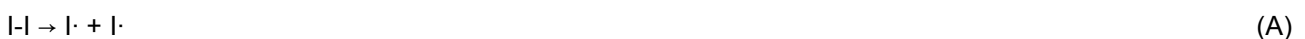
[0015] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein Formkörper hoch genau hergestellt werden, wie oben beschrieben, durch Polymerisation einer Mischung, die einen Radikal-Fänger, einen Polymerisationsinitiator und ein radikalisch polymerisierbares Monomer umfasst, um eine teilweise polymerisierte Mischung zu erhalten, die einen Polymerisationsgrad oder eine Umsetzung des Monomers in das Polymer von 5 bis 90 Gew.-% aufweist, ein Einfüllen der teilweise polymerisierten Mischung in einen vorbestimmten Hohlraum und dann ein erneutes Zuführen von Polymerisationsenergie zu der teilweise polymerisierten Mischung, um die Polymerisation zu vervollständigen.

[0016] Das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers der vorliegenden Erfindung besitzt ein Merkmal der Art, dass ein Radikal-Fänger und ein Polymerisationsinitiator in Kombination verwendet werden.

[0017] In einem Fall, bei dem ein herkömmlicher Initiator für die radikalische Polymerisation zum Starten der Polymerisation verwendet wird durch Bildung aktiver freier Radikale durch thermische Spaltung, wie z. B. Azobisisobutyronitril, oder durch Bildung aktiver Radikale durch Photolyse, wie zum Beispiel Benzil oder Benzophenon, alleine als Polymerisationsinitiator verwendet wird, endet der Fortschritt der Polymerisationsreaktion an den wachsenden Enden des Polymers auf Grund verschiedener oder zahlreicher Elementarreaktionen, wie z. B. Kettentransfer-Reaktionen, die die Kette zu dem Initiator-F, anderen Polymeren oder das Lösungsmittel oder eine Kettenabbruchreaktion übertragen oder transferieren. An den wachsenden Enden, an denen der Fortschritt der Polymerisationsreaktion der Art beendet wurde, wird die Polymerisationsreaktion nicht mehr wieder aufgenommen.

[0018] Im Gegensatz dazu nimmt man an, dass das System das einen Radikal-Fänger und einen Polymerisationsinitiator I-I in Kombination gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet, die folgenden Reaktionen bei einem Aussetzen gegenüber Energie, wie z. B. ultravioletten Strahlen oder Wärme, durchläuft.

[0019] Zuerst, wird ein Initiatorbruchstück oder Initiatorfragment I· gebildet, wie durch die folgende Formel (A) gezeigt wird:



wobei I· für ein Initiatorbruchstück steht. Dieses Initiatorbruchstück I· veranlasst das Monomer M, eine Polymerisation zu starten, wie durch die folgende Formel (B) gezeigt ist:



wobei M für ein Monomer steht, wobei eine Kettenwachstumsreaktion fortschreitet, wie durch die folgende Formel (C) gezeigt ist:



[0020] Danach geht das wachsende Ende des polymerisierten Polymers $IM_{n-1}\cdot$ eine Kettentransferreaktion mit dem relativ stabilen freien Radikal $T\cdot$ ein, wie in der folgenden Formel (D) gezeigt:



wobei $T\cdot$ ein Radikal-Fänger ist. Das terminale Ende des der Art gebildeten Polymers $IM_{n+1}T$ unterliegt wieder einer Spaltung, wie durch die Formel (E) gezeigt ist, solange es einer Energie, wie z. B. ultravioletter Strahlung, oder Wärme ausgesetzt ist:



und ein Monomer M wird wieder an das wachsende terminale Ende $IM_{n+1}\cdot$ des Polymers addiert, so dass die Polymerkette erweitert wird, wie es durch die folgende Formel (F) gezeigt ist:



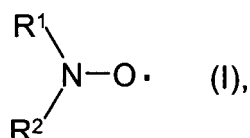
[0021] Das Radikal $T\cdot$, das als der Radikal-Fänger wirkt, kann eine die Polymerisation startende Fähigkeit aufweisen oder auch nicht.

[0022] Wie oben beschrieben ist, schreitet die Polymerisation unter Verwendung eines Radikal-Fängers und eines Polymerisationsinitiators in Kombination bei der vorliegenden Erfindung wie eine lebende Polymerisation fort, wie es durch die Formeln (A) bis (F) gezeigt ist. In anderen Worten ausgedrückt bedeutet dies, dass der Polymerisationsinitiator eine Eigenschaft der Art besitzt, dass er die Polymerisationsreaktion des Monomers fördert, wenn er Energie ausgesetzt ist, und dass er gestattet, dass der Radikal-Fänger die Polymerisationsreaktion des Monomers auf einfache Weise stoppt, wenn er nicht länger einer Energie ausgesetzt ist, und dass er wieder zum Start der Polymerisationsreaktion des Monomers dient, wenn er wieder einer Energie ausgesetzt ist.

[0023] Wenn demzufolge ein Monomer zu einem gegebenenfalls teilweise polymerisierten Zustand polymerisiert wird, z. B. durch Bestrahlung mit ultravioletter Strahlung, und wenn die Strahlung mit ultravioletter Strahlung gestoppt wird, kann der teilweise polymerisierte Zustand aufrechterhalten werden ohne einen weiteren Fortschritt der Polymerisation. Wenn es notwendig ist, kann die teilweise polymerisierte Mischung in eine vorbestimmte Form oder einen Hohlraum gefüllt werden und wieder mit ultravioletter Strahlung bestrahlt werden, wobei die Polymerisation gestartet wird, und wenn das Monomer tatsächlich verbraucht oder umgesetzt ist, endet die Polymerisation und ein Formkörper wird erhalten. Im Gegensatz zu herkömmlichen radikalischen Polymerisationsinitiatoren, die irreversibel eine Kettentransferreaktion oder eine Kettenabbruchreaktion induzieren, stellt die vorliegende Erfindung eine reversible Polymerisationseigenschaft der Art bereit, dass die Regeneration einer wachsenden aktiven Spezies ausgeführt werden kann allein durch die Gegenwart oder Abwesenheit einer externen Energie, wie z. B. ultravioletter Strahlung.

[0024] Der Radikal-Fänger, der gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist vorzugsweise mindestens ein Element, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem stabilen Nitroxyl-Radikal, einer Carbamatverbindung und einer Iod-Verbindung.

[0025] Ein typisches Beispiel des obigen stabilen Nitroxyl-Radikals kann z. B. ein stabiles Nitroxyl-Radikal der folgenden Formel (I) sein:

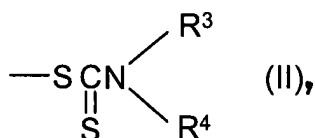


wobei jedes der R^1 und R^2 , die unabhängig voneinander sind, für eine lineare oder verzweigte C_{1-10} Alkyl- oder Alkylengruppe (unter der Bedingung, dass wenn R^1 und R^2 Alkylengruppen sind, R^1 und R^2 über eine organische Gruppe verbunden sind) steht, die einen Substituenten aufweisen kann, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxylgruppe, einer Cyanogruppe, einer Aminogruppe, einer Gruppe, die eine Esterbindung aufweist, einer Carbonylgruppe und einer Gruppe, die ein aromatisches Substitutionsprodukt enthält.

[0026] Wenn R^1 und R^2 in der Formel (n Alkylgruppen sind, kann als organische Gruppe, die R^1 und R^2 verbindet zum Beispiel eine 1,1,4,4-Tetramethylbutylen-Gruppe, eine 1,1,5,5-Tetramethylpentylen-Gruppe oder eine 1,1,6,6-Tetramethylhexylen-Gruppe genannt werden.

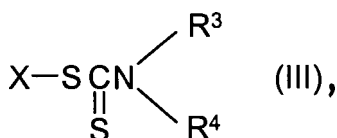
[0027] Spezielle Beispiele des stabilen Nitroxyl-Radikals der Formel (I) schließen 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy, 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 4-Acetamid-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 4-Phosphonoxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 4-Cyano-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 3-Aminomethyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Carbamoyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Cyano-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Maleimido-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-(4-Nitrophenoxycarbonyl)-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy, 3,3-Dimethyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]dec-4-yloxy, 2-Butyl-4,4-dimethyl-2-pentyl-3-oxazolidinyloxy, 4,4-dimethyl-2,2-dinonyl-3-oxazolidinyloxy, 4-Phenacyliden-2,2,5,5-tetramethylimidazolidin-1-yloxy, 4-Acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperazinyloxy, 2,2,5,5-Tetramethyl-3-carbamido-3-pyrrolin-1-oxyl, N,N-Di-tert.-butylaminoxyl, N,N-Di(1,1-dimethylethyl)aminoxyl, 2,2,7,7-Tetramethyl-1-homopiperidinyloxy, 4-Amino-2,2,7,7-tetramethyl-1-homopiperidinyloxy, 4-Acetamido-2,2,7,7-tetramethyl-1-homopiperidinyloxy, 4-Phosphonoxy-2,2,7,7-tetramethyl-1-homopiperidinyloxy, 4-Carboxy-2,2,7,7-tetramethyl-1-homopiperidinyloxy, 4-Cyano-2,2,7,7-tetramethyl-1-homopiperidinyloxy, 4-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-1-homopiperidinyloxy, 4-Maleimid-2,2,7,7-tetramethyl-1-homopiperidinyloxy und 4-(4-Nitrobenzoyloxy)-2,2,7,7-tetramethyl-1-homopiperidinyloxy ein. Diese stabilen Nitroxyl-Radikale können alleine oder in Kombination als eine Mischung von zwei oder mehreren von ihnen verwendet werden.

[0028] Ein typisches Beispiel der obigen Carbamatverbindung kann z. B. eine Carbamatverbindung sein, die eine Gruppe der folgenden Formel aufweist:

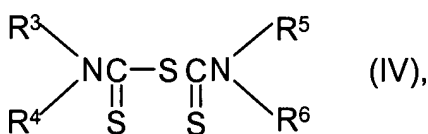


wobei jedes der R^3 und R^4 , die unabhängig voneinander sind, für ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-10} -Alkylgruppe steht.

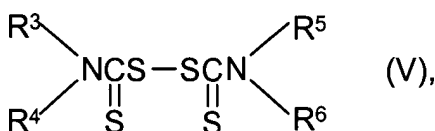
[0029] Ein typisches Beispiel der oben genannten Carbamatverbindung kann eine Carbamatverbindung der Formel (II) sein:



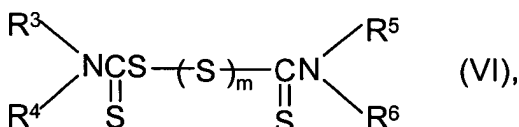
wobei jedes der R^3 und R^4 , die unabhängig voneinander sind, für ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-10} -Alkylgruppe steht, und X für eine organische Gruppe wie eine C_{1-10} -Alkylgruppe und ein Benzol-Substitutionsprodukt, das durch eine Benzylgruppe dargestellt wird, eine Carbamatverbindung der Formel (IV):



wobei jedes der R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , die unabhängig voneinander sind, für ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-10} -Alkylgruppe steht, eine Carbamatverbindung der Formel (V):

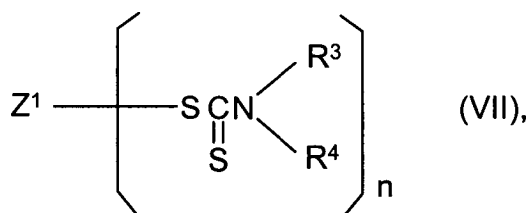


wobei R^3 , R^4 , R^5 und R^6 wie oben definiert sind, eine Carbamatverbindung der Formel (VI):



wobei R^3 , R^4 , R^5 und R^6 wie oben definiert sind, und m für 1 oder 2 steht, oder eine Carbamatverbindung der

Formel (VII):



wobei jedes der R^3 und R^4 , die unabhängig voneinander sind, für ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-10} -Alkylgruppe steht, Z^1 für eine organische Gruppe steht, wie z. B. eine 2- bis 40-wertige Kohlenwasserstoffgruppe oder eine 2- bis 6-wertige Gruppe, die ein Benzol-Substitutionsprodukt enthält, und n für eine ganze Zahl von 2 bis 40 steht.

[0030] Spezielle Beispiele der Carbamatverbindungen der Formeln (III) bis (VII) schließen *n*-Butyl-*N,N*-dimethyldithiocarbamat, Benzylthiocarbamat, Benzyl-*N,N*-dimethyldithiocarbamat, Benzyl-*N,N*-diethyldithiocarbamat, Thiurammonosulfid, *N,N'*-Dimethylthiurammonosulfid, *N,N,N',N'*-Tetramethylthiurammonosulfid, *N,N'*-Diethylthiurammonosulfid, *N,N,N',N'*-Tetraethylthiurammonosulfid, Thiuramdisulfid, *N,N*-Dimethylthiuramdisulfid, *N,N,N',N'*-Tetramethylthiuramdisulfid, *N,N'*-Diethylthiuramdisulfid, *N,N'*-Dimethylthiuramtetrasulfid, *N,N,N',N'*-Tetraethylthiuramdisulfid, *p*-Xylolbis(dithiocarbamat), *p*-Xylolbis(*N,N*-dimethyldithiocarbamat), *p*-Xylolbis(*N,N*-diethyldithiocarbamat), 1,2-Bis(*N,N*-diethyldithiocarbamyl)ethan, 1,2-Bis(*N,N*-dimethyldithiocarbamyl)ethan, 1,2,3-Tris(*N,N*-dimethyldithiocarbamyl)propan, 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N*-diethyldithiocarbamylmethyl)benzol und 1-(*N,N*-Diethyldithiocarbamyl)ethylacetat. Diese Carbamatverbindungen können allein verwendet werden oder in Kombination als eine Mischung von zwei oder mehreren von diesen.

[0031] Typische Beispiele der obigen Iod-Verbindung schließen Iodoform, Diiodmethan, Iod-1-phenylethane, Benziliodid, Iodoethan, 1,1-Diodethan, 1,1,1-Triiodoethan, 1,2-Diodoethan, 1-Iod-2-methylpropan, 2-(1-Ethoxy)ethylacetat, Methyl-2-iod-2-butanoat, Ethyl-2-iod-2-butanoat, Methyl-2-iodpropionat, Ethyl-2-iodpropionat, 4-Iodtoluol, 3-Iodtoluol, 2-Iodoethyl acetat und 2-Iodoethylpropionat ein. Sie können allein verwendet werden oder in Kombination als eine Mischung von zwei oder mehreren von diesen.

[0032] Der Polymerisationsinitiator der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird zusammen mit dem Radikal-Fänger, wie z. B. ein stabiles Nitroxyl-Radikal, eine Carbamat-Verbindung oder eine Iod-Verbindung, ist ein Radikalinitiator der herkömmlicherweise für eine radikalische Polymerisation verwendet wird.

[0033] Als ein typisches Beispiel des Radikalinitiators können z. B. Peroxide, wie z. B. Benzoylperoxid, Acetylperoxid, Lauroylperoxid, Kaliumperoxydisulfat, Ammoniumperoxydisulfat, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Dicumylperoxid und Di-tert.-butylperoxid; Azoverbindungen, wie z. B. Azobisisobutyronitril, Azobis-2,4-dimethylvaleronitril, Azobiscyclohexanarbonitril und Azobis-2-amidinopropanhydrochlorid; Kombinationen vom Redox-Typ, wie z. B. Kaliumperoxydisulfat-Natriumsulfat und Ammoniumperoxydisulfat-Natriumsulfat; und Photoinitiatoren, wie z. B. Benzil, Benzophenon, Acetophenon, Trichloracetophenon, Methylbenzoylformiat und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on genannt werden.

[0034] Das radikalisch polymerisierbare Monomer, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann geeignet ausgewählt werden für die Verwendung, abhängig von dem speziellen Zweck des Formkörpers, unter solchen, die von der oben beschriebenen Kombination eines Radikal-Fängers und eine Polymerisationsinitiators polymerisierbar sind.

[0035] Speziell ist ein Monomer, das eine polymerisierbare ungesättigte Doppelbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Acryloylgruppe, einer Methacryloylgruppe, einer Vinylgruppe und einer Allylgruppe, besonderes geeignet für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung, da ein solches Monomer hervorragend in der Polymerisierbarkeit ist durch die Kombination eines Radikal-Fängers und eine Polymerisationsinitiators. Typische Beispiele eines solchen Monomers schließen ein Alkyl(meth)acrylat ein, wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat und Butyl(meth)acrylat; Fluoralkyl(meth)acrylate, wie z. B. Trifluorethyl(meth)acrylat, Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, Hexafluorisopropyl(meth)acrylat und Octafluoropentyl(meth)acrylat; Silicium enthaltende (Meth)acrylate, wie z. B. Trimethylsilylpropyl(meth)acrylat und Tris(trimethylsilyloxy)silylpropyl(meth)acrylat; Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat; (Meth)acrylamide, wie z. B. (Meth)acrylamid, *N,N*-Dimethyl(meth)acrylamid und *N,N*-Diethyl(meth)acrylamid; Styrol; Alkylstyrole, wie z. B. *o*-Methylstyrol, *m*-Methylstyrol, *p*-Methylstyrol, *o*-Ethylstyrol, *m*-Ethylstyrol, *p*-Ethylstyrol, *o*-Octylstyrol, *m*-Octylstyrol oder *p*-Octylstyrol; Fluoralkylstyrole, wie z. B. *o*-Trifluormethylstyrol, *m*-Trifluormethylstyrol und *p*-Trifluormethylstyrol; Silicium enthaltende Styrole, wie z. B. *o*-Trimethylsilylstyrol, *m*-Trimethylsilylstyrol, *p*-Trimethylsilylstyrol, *o*-Tris(trimethylsilyloxy)silylstyrol, *m*-Tris(trimethylsilyloxy)silylstyrol und *p*-Tris(trimethylsilyloxy)silylstyrol; Vinylacetat; (Meth)acrylnitril; (Meth)acrylsäure; α -Methylstyrol; und *N*-Vinylpyrrolidon. Diese Monomere können alleine verwendet werden oder in Kombination als eine Mischung von zwei oder mehreren von diesen.

[0036] In dieser Beschreibung steht "(Meth)acryl...." für "Acryl...." und/oder "Methacryl....".

[0037] Um die mechanische Festigkeit oder Haltbarkeit des Formkörpers zu verbessern, ist es bevorzugt, ein vernetzbares Monomer einzusetzen, das eine polyfunktionale polymerisierbare Verbindung ist, die mindestens zwei copolymerisierbare ungesättigte Doppelbindungen in einem Molekül aufweist.

[0038] Ein solches vernetzbares Monomer kann z. B. sein: Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Methacryloyloxyethylacrylat, 3-Acryloyloxy-2-hydroxypropylmethacrylat, 3-Acryloyloxypropylmethacrylat, Butandiol(meth)acrylat, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Diallyladipat, 2,2-Bis(4-(meth)acryloyloxyethoxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-(meth)acryloyloxyethoxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(3-(meth)acryloyloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]propan, Di((meth)acryloyloxyethyl)trimethylhexamethylendiurethan, Triallylisocyanurat, α -Methylen-N-vinylpyrrolidon, 4-Allylbenzyl(meth)acrylat, 4-Vinylbenzyl(meth)acrylat, 3-Vinylbenzyl(meth)acrylat, 2,2-Bis(p-(meth)acryloyloxyphenyl)-hexafluorpropan, 2,2-Bis(m-(meth)acryloyloxyphenyl)hexafluorpropan, 2,2-Bis(o(meth)acryloyloxyphenyl)hexafluorpropan, 2,2-Bis(p-(meth)acryloyloxyphenyl)propan, 2,2-Bis(m-(meth)acryloyloxyphenyl)propan, 2,2-Bis(o(meth)acryloyloxyphenyl)propan, 1,4-Bis(2-(meth)acryloyloxyhexafluorisopropyl)benzol, 1,3-Bis(2-(meth)acryloyloxyhexafluorisopropyl)benzol, 1,2-Bis(2-(meth)acryloyloxyhexafluorisopropyl)benzol, 1,4-Bis(2-(meth)acryloyloxyisopropyl)benzol, 1,3-Bis(2-(meth)acryloyloxyisopropyl)benzol oder 1,2-Bis(2-(meth)acryloyloxyisopropyl)benzol. Diese vernetzbaren Monomere können alleine verwendet werden oder in Kombination als eine Mischung von zwei oder mehreren von diesen.

[0039] Die Menge des vernetzbaren Monomers kann in der Regel geeignet eingestellt werden, abhängig von dem Typ des Formkörpers.

[0040] Bei der vorliegenden Erfindung hat die Viskosität oder Fließfähigkeit der teilweise polymerisierten Mischung, die eine Umsetzung des Monomers in das Polymere oder eine Polymerisationsrate von 5 bis 90 Gew.-% aufweist, Einfluss auf die Betriebseigenschaften oder die Effizienz beim Betrieb beim Füllen der teilweise polymerisierten Mischung in einen vorherbestimmten Hohlraum, wie z. B. in eine Form. Demzufolge ist es bei der vorliegenden Erfindung bevorzugt, die Menge des vernetzbaren Monomers innerhalb eines Bereichs einzustellen, der die Viskosität oder Fließfähigkeit der teilweise polymerisierten Mischung nicht nachteilig beeinflusst.

[0041] Die Menge des vernetzbaren Monomers kann nicht allgemein definiert werden, da die Viskosität oder Fließfähigkeit der teilweise polymerisierten Mischung verschieden ist, abhängig von dem Typ des verwendeten Monomers oder abhängig von der Umsetzung des Monomers in das Polymere oder der Polymerisationsrate der teilweise polymerisierten Mischung. In der Regel beträgt sie jedoch vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des verwendeten Monomers, um einen ausreichenden Vernetzungsgrad zu erreichen, und höchstens 5 Gew.-%, um eine hohe Viskosität oder Fließfähigkeit zu vermeiden.

[0042] Nun werden einige Beispiele für die Verwendung der obigen Monomere, abhängig von den Typen und den Verwendungen der Formkörper, beschrieben.

[0043] Zum Beispiel ist es in einem Fall, bei dem eine optische Linse, wie z. B. eine Intraokularlinse, eine Kameralinse oder eine Linse für Brillen, hergestellt wird, bevorzugt, ein Monomer zu verwenden, das Methylmethacrylat als die Hauptkomponente umfasst. In einem Fall, bei dem eine optische Kunststoffaser hergestellt wird, ist es bevorzugt, ein Monomer zu verwenden, das Methylmethacrylat als den Hauptbestandteil für den Kernbereich umfasst und ein Monomer, das ein Fluoralkylmethacrylat als den Hauptbestandteil für den Mantelbereich oder den Hüllenbereich umfasst. Ferner ist es z. B. in einem Fall, bei dem eine Kontaktlinse hergestellt wird, die eine hohe Sauerstoffpermeabilität oder Sauerstoffdurchlässigkeit aufweist, bevorzugt, Methylmethacrylat und ein Silicium oder Silikon enthaltendes Methacrylat, wie z. B. Trimethylsilylpropylmethacrylat oder Tris(trimethylsilyloxy)silylpropylmethacrylat, ein Fluor enthaltendes (Meth)acrylat, wie z. B. 2,2,2-Trifluorethyl(meth)acrylat oder 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropyl(meth)acrylat, ein Silicium oder Silikon enthaltendes Styrol, wie z. B. Tris(trimethylsilyloxy)silylstyrol, oder ein hydrophiles Monomer, wie z. B. N-Vinylpyrrolidon oder Methacrylsäure in Kombination zu verwenden.

[0044] Das Polymerisationsverhalten der obigen Mischung, die den Radikal-Fänger, den Polymerisationsinitiator und das radikalisch polymerisierbare Monomer umfasst, ist wie eine lebende Polymerisation, und das Polymerisationsgewicht des sich ergebenden Polymers wird beeinflusst von der Menge des Polymerisationsinitiators.

[0045] Allgemein wird das Molekulargewicht des sich ergebenden Polymers groß, wenn die Menge des Polymerisationsinitiator gering ist, wobei die Viskosität der teilweise polymerisierten Mischung dazu neigt, groß zu sein, was umgekehrt die Betriebseigenschaften negativ beeinflusst beim Einfüllen der teilweise polymerisierten Mischung in einen vorher bestimmten Hohlraum, wie z. B. in eine Form. Ferner neigt die Zeit oder Dauer, die für die Polymerisation benötigt wird, dazu lang oder groß zu werden, wenn die Menge des Polymerisationsinitiators gering ist. Unter diesen Gesichtspunkten beträgt die Menge des Iniferters in der Regel mindestens 0,005 Gew.-Teile, vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile des radikalisch polymerisierbaren Monomers.

[0046] Andererseits neigt das Molekulargewicht des sich ergebenden Polymers dazu, gering zu sein, wenn die Menge des Polymerisationsinitiators zu groß ist, und die mechanische Festigkeit neigt dazu, gering zu sein. Demzufolge beträgt die Menge des Polymerisationsinitiators in der Regel höchstens 10 Gew.-Teile, vorzugsweise höchstens 5 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile des radikalisch polymerisierbaren Monomers.

[0047] Wie oben beschrieben ist die kombinierte Verwendung eines Polymerisationsinitiators und eines Radikal-Fängers ein Hauptmerkmal der vorliegenden Erfindung. Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung unterliegen Propagations- oder Fortpflanzungsradikale oder Radikale die der Polymerisation unterliegen, einer Terminierungs oder Abbruchreaktion, wie z. B. einer Rekombination oder Disproportionierung während der Polymerisation, wenn die Menge des Radikal-Fängers zu gering ist, und wenn eine Polymerisationsenergie wieder auf die teilweise polymerisierte Mischung angewendet wird, kann eine Polymerisation nicht wieder neu aufgenommen werden oder von statten gehen. Um dies zu vermeiden beträgt die Menge des Radikal-Fängers in der Regel mindestens 10 mol, vorzugsweise mindestens 30 mol, pro 100 mol des Initiations- oder Startfragments, das von dem Polymerisationsinitiator erzeugt wird.

[0048] Wenn andererseits die Menge des Radikal-Fängers zu groß ist, ist die Radikal-Konzentration des Systems während der Polymerisation so niedrig, dass ein langer oder großer Zeitraum für die Polymerisation benötigt wird. Unter diesen Gesichtspunkten beträgt die Menge des Radikal-Fängers in der Regel höchstens 500 mol, vorzugsweise höchstens 200 mol, pro 100 mol des Initiations- oder Startfragments, das von dem Polymerisationsinitiator erzeugt wird.

[0049] Wenn jedoch 1 mol des verwendeten Radikal-Fängers mindestens 2 mol des stabilen Radikals (T·) erzeugt, kann die Menge des Radikal-Fängers vermindert oder gesenkt werden gemäß der Anzahl der Mole oder der Stoffmenge des erzeugten stabilen Radikals.

[0050] Sofern es notwendig ist, kann ein Zusatzstoff, wie z. B. ein Farbstoff, ein Pigment, ein Füllstoff oder ein Antioxidans, zu der Mischung die den Radikal-Fänger, den Polymerisationsinitiator und das radikalisch polymerisierbare Monomer enthält, innerhalb eines Bereichs zugegeben werden, um den Zweck der vorliegenden Erfindung nicht zu beeinträchtigen. Wenn solche Additive eingesetzt werden, ist es bevorzugt, sie so zu mischen, dass die Additive einheitlich in der Mischung, die den Radikal-Fänger, den Polymerisationsinitiator und das radikalisch polymerisierbare Monomer umfasst, dispergiert oder gelöst sind.

[0051] Ferner kann ein Lösungsmittel oder dergleichen zu der Mischung, die den Radikal-Fänger, den Polymerisationsinitiator und das radikalisch polymerisierbare Monomer umfasst, gegeben werden, sofern es notwendig ist.

[0052] Es ist bevorzugt, als ein solches Lösungsmittel ein Lösungsmittel einzusetzen, das in der Lage oder geeignet oder im Stande ist, das radikalisch polymerisierbare Monomer, den Radikal-Fänger, den Polymerisationsinitiator und die Zusatzstoffe als auch das sich ergebende Polymer zu lösen, und das die Polymerisation des obigen Monomers nicht behindert und keine charakteristische Absorption im Wellenlängenbereich von Lichtstrahlen für die Polymerisation zeigt, wenn die Polymerisation durch Licht induziert oder ausgeführt wird. Als ein Lösungsmittel, das eine solche Eigenschaft oder Natur aufweist, kann z. B. Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Aceton, Methylethylketon, Ethylacetat, Dimethylformamid, Isopropylalkohol, Hexan oder Heptan genannt werden.

[0053] Eine teilweise polymerisierte Mischung, die eine Umsetzung des Monomers in das Polymer oder einen Polymerisationsgrad von 5 bis 90 Gew.-% aufweist, wird durch Polymerisation einer Mischung hergestellt, die den Radikal-Fänger, den Polymerisationsinitiator und das radikalisch polymerisierbare Monomer umfasst, oder, sofern es notwendig ist, einer Lösung einer Mischung, die den Radikal-Fänger, den Polymerisationsinitiator und das radikalisch polymerisierbare Monomer, gelöst in dem oben beschriebenen Lösungsmittel, umfasst.

[0054] Als ein Verfahren für die Polymerisation der Mischung kann z. B. eine Photopolymerisation oder eine Polymerisation mit Wärme oder einem Erwärmen genannt werden.

[0055] Die Polymerisationsenergie, die verwendet wird für die Polymerisation der Mischung, kann z. B. eine elektromagnetische Strahlungsenergie sein, wie z. B. Lichtstrahlen, oder eine Wärmeenergie, die z. B. durch Erwärmen erzeugt wird. Diese Typen von Energien können alleine oder in Kombination verwendet werden.

[0056] Ultraviolettes Licht kann als typisches Licht oder Lichtstrahlen (elektromagnetische Strahlung) genannt werden, die verwendet werden für die Photopolymerisation. Die Intensität und die Wellenlänge solchen ultravioletten Lichts können nicht allgemein definiert werden, da sie verschieden sind, in Abhängigkeit von den Typen des Radikal-Fängers, des Polymerisationsinitiators und des verwendeten Monomers, etc. In der Regel beträgt die Wellenlänge solch ultravioletten Lichts oder solcher ultravioletten Strahlen vorzugsweise mindestens 250 nm, um die Zersetzung des Monomers durch Exzitation zu vermeiden. Andererseits, wenn die Wellenlänge des ultravioletten Lichts oder der ultravioletten Strahlen lang wird nahe zu dem Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts, wird es notwendig das sichtbare Licht sorgfältig abzuschirmen, und das Verfahren neigt dazu, etwas beschwerlich zu werden. Demzufolge beträgt die Wellenlänge des ultravioletten Lichts oder der ultravioletten Strahlen vorzugsweise höchstens 450 nm.

[0057] In einem Fall, bei dem die Polymerisation des Monomers ausgeführt wird durch eine Bestrahlung mit

Lichtstrahlen, ist es möglich, die Polymerisation auszuführen durch Hineingeben des Monomers in einen Behälter der Licht durch lässt und durch Bestrahlen des Monomers mit Lichtstrahlen von außerhalb des Behälters. Die Temperatur zu diesem Zeitpunkt kann Raumtemperatur betragen oder höher oder niedriger sein als Raumtemperatur. Unter dem Gesichtspunkt eines effizienten Betriebs beträgt die Temperatur vorzugsweise Raumtemperatur.

[0058] Andererseits beträgt die Erwärmungstemperatur oder Heiztemperatur in der Regel von 10 bis 250°C, vorzugsweise 50 bis 130°C, in einem Fall, bei dem die Polymerisation durch Erwärmen ausgeführt wird. Da die optimale Temperatur verschieden ist in Abhängigkeit von dem verwendeten Radikal-Fänger und dem Polymerisationsinitiator, wird die Erwärmungs- oder Heiztemperatur vorzugsweise gemäß den Typen von dem verwendeten Radikal-Fänger und dem Polymerisationsinitiator verändert.

[0059] In einem Fall, bei dem die Polymerisation induziert oder ausgeführt wird durch Bestrahlen mit Lichtstrahlen, verändert sich die Polymerisationszeit, in Abhängigkeit von einem geringfügigen Unterschied in dem Abstand von der Lichtquelle, dem Typ des Behälters, der verwendet wird, oder der Menge des Monomers, selbst wenn das gleiche Monomer, der gleiche Radikal-Fänger und der gleiche Polymerisationsinitiator eingesetzt werden. Daher kann die Polymerisationszeit nicht allgemein definiert werden, und sie wird vorzugsweise ungefähr eingestellt, in Abhängigkeit von den verschiedenen Polymerisationsbedingungen.

[0060] Wie oben ausgeführt, wird die vorliegende Erfindung durch die Verwendung eines Radikal-Fängers gekennzeichnet, wobei das Fortschreiten und die Beendigung oder der Abbruch der Polymerisation des Monomers kontrolliert oder gesteuert werden kann durch Einstellen der Bestrahlung und der Beendigung der Bestrahlung mit Lichtstrahlen oder durch Einstellen des Erwärmens.

[0061] Demzufolge kann eine teilweise polymerisierte Mischung hergestellt werden, die einen vorherbestimmten Polymerisationsgrad oder eine vorherbestimmte Umsetzung des Monomers in das Polymer aufweist, durch Polymerisation der Mischung, die den Radikal-Fänger, den Polymerisationsinitiator und das radikalisch polymerisierbare Monomer umfasst auf eine solche Art und Weise, dass die Bestrahlung mit Lichtstrahlen oder das Erwärmen gestoppt wird durch Abschirmen des Lichts oder Kühlen, wenn die Polymerisation des Monomers bis zu einem vorherbestimmten Polymerisationsgrad oder Umsetzung des Monomers in das Polymer fortgeschritten ist.

[0062] Der Polymerisationsgrad oder die Umsetzung des Monomers in das Polymer wird in dieser Beschreibung dargestellt durch den prozentualen Gewichtsanteil, der erhalten wird, durch Teilen der Menge (nach Gewicht) des polymerisierten Monomers durch die Menge (nach Gewicht) des Monomers vor dem Start oder Beginn der Polymerisation, wie es durch die folgende Formel dargestellt wird:

Polymerisationsgrad oder Umsetzung des Monomers in das Polymer (Gew.-%) =

$$\frac{\text{Menge des polymerisierten Monomers (Gewicht)}}{\text{Menge des Monomers vor der Polymerisation (Gewicht)}} \times 100$$

[0063] Um die Polymerisationsschrumpfung während der Herstellung eines Polymers aus dem Halbpolymer zu senken oder reduzieren, wird die Umsetzung des Monomers in das Polymer der teilweise polymerisierten Mischung, die erhältlich ist durch Polymerisation der Mischung, die den Radikal-Fänger, den Polymerisationsinitiator und das radikalisch polymerisierbare Monomer umfasst, so eingestellt, dass sie mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, beträgt. Andererseits beträgt die Umsetzung des Monomers in das Polymer in der Regel höchstens 90 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 80 Gew.-%, um eine Möglichkeit zu vermeiden, dass die Viskosität der teilweise polymerisierten Mischung dazu neigt, so hoch zu sein, dass der effiziente Betrieb für ein Einfüllen der teilweise polymerisierten Mischung in eine vorgeschriebene Kavität oder einen Hohlraum dazu neigt, vermindert oder verschlechtert zu sein.

[0064] Um die Polymerisation zu beenden oder stoppen, wenn sie die gewünschte Umsetzung des Monomers in das Polymer erreicht hat, ist es bevorzugt, im Vorhinein das Verhältnis zwischen der Umsetzung des Monomers in das Polymer und der Bestrahlungszeit mit Lichtstrahlen oder der Heizdauer zu erfassen oder festzulegen.

[0065] Die teilweise polymerisierte Mischung, die auf diese Weise erhalten wird, kann unmittelbar verwendet werden für die nachfolgende Stufe oder den nachfolgenden Schritt, oder sie kann gelagert werden, so dass sie verwendet werden kann, wenn sie benötigt wird.

[0066] Bei der obigen teilweise polymerisierten Mischung schreitet die Polymerisation unter einer Bedingung, bei der Lichtstrahlen abgeschirmt werden, nicht fort, wenn ein Radikal-Fänger und ein Polymerisationsinitiator verwendet werden, die im Stande sind, mit Licht zu funktionieren. Auf gleiche Weise schreitet eine Polymerisation bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Grenztemperatur für die Polymerisation nicht fort, wenn ein Radikal-Fänger und ein Polymerisationsinitiator verwendet werden, die im Stande oder geeignet sind, mit Wärme zu funktionieren. Die teilweise polymerisierte Mischung kann daher in diesem Zustand gelagert werden.

Demzufolge ist es notwendig, Licht abzuschirmen, so dass Lichtstrahlen die teilweise polymerisierte Mischung nicht bestrahlen, wenn die teilweise polymerisierte Mischung gelagert wird, oder sie bei einer Temperatur zu halten oder aufzubewahren, die niedriger ist als die Grenztemperatur, vorzugsweise unter der Bedingung einer niedrigen Temperatur.

[0067] Einige der oben genannten Radikal-Fänger können sich während der Lagerung der teilweise polymerisierte Mischung zersetzen und ein Härten oder Polymerisieren der teilweise polymerisierte Mischung verursachen oder hervorrufen. Dementsprechend sollte die Temperatur während der Lagerung der teilweise polymerisierten Mischung, die unter Verwendung eines solchen Radikal-Fängers erhalten wurde, vorzugsweise nicht zu hoch sein. Unter einem solchen Gesichtspunkt ist es in der Regel bevorzugt, die oben genannte teilweise polymerisierte Mischung, wenn sie gelagert wird, bei einer Temperatur zu lagern, die nicht höher ist als Raumtemperatur.

[0068] Die Eigenschaft, dass die teilweise polymerisierte Mischung gelagert werden kann, wie oben beschrieben, bietet einen weiten Bereich von Vorzügen. Zum Beispiel ist es dem Hersteller möglich, die teilweise polymerisierte Mischung nach ihrer Herstellung in einem Vorrat bis zu ihrer Verwendung für die Herstellung eines Formkörpers aufzubewahren.

[0069] Dann wird die teilweise polymerisierte Mischung wieder mit Lichtstrahlen bestrahlt oder erhitzt, um ihre Polymerisation zu vervollständigen.

[0070] Bisher war es, um einen Formkörper aus der teilweise polymerisierten Mischung herzustellen, notwendig, einen Polymerisationsinitiator oder dergleichen frisch dazuzugeben, um die Polymerisation wieder aufzunehmen oder wieder neu zu starten. Wenn ein Polymerisationsinitiator zu einer solchen teilweise polymerisierten Mischung hinzugegeben wird, ist es jedoch schwierig, einen solchen Polymerisationsinitiator gleichförmig in der teilweise polymerisierten Mischung zu verteilen oder dispergieren, und, wie oben ausgeführt, kann ein solches Verfahren nicht von einem Anwender verwendet werden, der keine Ausrüstung besitzt, die benötigt wird, um einen solchen Polymerisationsinitiator zu mischen.

[0071] Im Gegensatz dazu kann mit der teilweise polymerisierten Mischung, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, eine Polymerisation einfach wieder aufgenommen werden durch Bestrahlen mit Lichtstrahlen oder durch ein Erwärmen ohne eine Zugabe eines frischen Polymerisationsinitiators, wobei ein Formkörper, der eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, einfach und wirtschaftlich hergestellt werden kann.

[0072] Durch ein Einfüllen der obigen teilweise polymerisierten Mischung in eine vorherbestimmte Kavität oder einen Hohlraum, wie z. B. eine Form, und ein Vervollständigen der Polymerisation ist es möglich, einen Formkörper zu erhalten, der hervorragende Übertragbarkeit oder Herausnehmbarkeit aus der Form aufweist oder ein gehärtetes Füllmaterial ohne Poren.

[0073] In einem Fall, bei dem der obige Formkörper eine Linse ist für eine Brille oder eine Okular- oder Augenlinse, wie z. B. eine Kontaktlinse, wird die obige teilweise polymerisierte Mischung in einen Hohlraum einer Form, welche die vorherbestimmte Linsenform aufweist, gefüllt, gefolgt von einer Bestrahlung mit Lichtstrahlen oder einem Erwärmen, um die Polymerisation zu vervollständigen, um eine Linse, welche die vorherbestimmte Form aufweist, herzustellen.

[0074] Es ist dadurch möglich, einen Formkörper zu erhalten, der eine hoch genaue vorherbestimmte Form aufweist, weil er schon auf der Stufe der teilweise polymerisierten Mischung zu einem vorherbestimmten Polymerisationsgrad oder einer vorherbestimmten Umsetzung des Monomers in das Polymer polymerisiert ist, und eine Polymerisationsschrumpfung auf der Stufe der Herstellung des Formkörpers aus der teilweise polymerisierten Mischung sehr gering ist.

[0075] Nun wird das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers der vorliegenden Erfindung in weiteren Einzelheiten an Hand von Beispielen beschrieben. Dies soll jedoch so verstanden werden, dass die vorliegende Erfindung keineswegs auf solche spezielle Beispiele beschränkt ist.

BEISPIEL 1

[0076] 100 Gewichtsteile Styrol als ein Monomer wurden mit 0,53 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator und 1 Gewichtsteil 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy als Radikal-Fänger gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 20 g der erhaltenen Mischung wurden in einem Gläschen oder Behälter (V-20, hergestellt von Nichiden Rika Glass K. K.) verschlossen oder abgedichtet, und in einem Öl-Bad bei etwa 100°C 4 Stunden lang stehen gelassen und 2 Tage lang bei etwa 130°C, um einen teilweise polymerisierten Zustand zu erhalten. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0077] Dann wurde der Polymerisationsgrad oder die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung durch einen Gelpermeationschromatograph, der mit einem Ultraviolett-Absorptions-Detektor und einem Differential-Refraktometer ausgestattet war, gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 66 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 10.600 betrug.

- [0078] Die Bedingungen bei der Analyse durch den Gelpermeationschromatograph waren wie folgt.
- [0079] Instrument: DG-980-50 (3-Linien Entgaser), PU-980 (HPLC Pumpe), CO-965 (Säulenofen), RI-930 (RI Detektor) and UV-970 (UV-VIS Detektor) hergestellt von Nippon Bunko K. K.
- [0080] Laufmittel: Tetrahydrofuran (THF) der garantierten Reinheit, Nakaraitesque
- [0081] Flussrate: 1 ml/min
- [0082] Säulentemperatur: 40 DEG C
- [0083] Säule: KF805 + KF804 + KF803 + Waters Ultrastyrigel 100 A + KF801, die in dieser Reihenfolge in der Flussrichtung verbunden sind
- Ausschlussgrenze des Molekulargewichts: etwa 3.000.000 bis zu mehreren Zehnerstellen
- [0084] Proben-Schleifenvolumen: 100 µl
- [0085] Detektor: Ein RI Detektor und ein UV Detektor (Detektionswellenlänge: 280 nm für Styrol, und 240 nm for andere), die in Reihe oder hintereinander oder seriell angeordnet sind
- [0086] Datenprozessor: CR-7Ae
- Empfindlichkeit: RI × 4
- UV × (10 für Styrol, und 7 für Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und n-Butylmethacrylat)
- [0087] Probenkonzentration: Eingestellt auf etwa 0,1 Gew.-% in THF-Lösung
- Injektionsvolumen: Etwa 0,5 ml
- [0088] Dann wurde die auf diese Weise erhaltene teilweise polymerisierte Mischung wieder in ein Gläschen oder einen Behälter gegeben und auf etwa 130°C erwärmt, woraufhin die Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt wurde, um ein Polymer (einen Formkörper) zu erhalten.
- [0089] Die Polymerisationsschrumpfung des auf diese erhaltenen Produkts oder Erzeugnisses oder Körpers wurde nach der folgenden Formel berechnet und betrug 6,7%.

Polymeristaionsschrumpfung (%) =

$$\frac{\text{Volumen der eingefüllten Mischung} - \text{Volumen des Produkts nach dem Härten}}{\text{Volumen der eingefüllten Mischung}} \times 100$$

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

- [0090] 100 Gewichtsteile Styrol als ein Monomer wurden mit 0,53 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 20 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Behälter wie er in Beispiel 1 verwendet wurde verschlossen oder abgedichtet, und in einem Öl-Bad bei 50°C 22 Stunden lang, bei 60°C 8 Stunden lang und bei 80°C 72 Stunden lang stehen gelassen, woraufhin die Polymerisation vervollständigt war.
- [0091] Dann wurde die Polymerisationsschrumpfung des erhaltenen Polymers auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 berechnet und gefunden, dass sie 17% betrug, was die 2,5-fache Schrumpfung von Beispiel 1 anzeigt.
- [0092] Aus den Ergebnissen von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 ist ersichtlich, dass wenn ein Verfahren wie in Beispiel 1 verwendet wird, das ein Herstellen einer teilweise polymerisierten Mischung durch einen Radikal-Fänger und einen Polymerisationsinitiator, und dann ein Herstellen eines Formkörpers umfasst, eine Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt werden kann durch einen einfachen Betrieb, wie z. B. ein Erwärmen in diesem Zustand, wobei es möglich ist, einen Formkörper zu erhalten, der eine geringe Polymerisationsschrumpfung aufweist.

BEISPIEL 2

- [0093] 100 Gewichtsteile Styrol als ein Monomer wurden mit 0,53 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator und 1 Gewichtsteil 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy als Radikal-Fänger gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 20 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Behälter wie in Beispiel 1 verschlossen oder abgedichtet, und in einem Öl-Bad bei etwa 90°C 3 Stunden lang und bei etwa 125°C 20 Stunden lang stehen gelassen, bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.
- [0094] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 28 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 5.630 betrug.
- [0095] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 2 Wochen lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert.

Es gab keine Veränderung in der Umsetzung des Monomers in das Polymere oder in dem Molekulargewicht-Zahlenmittel, und es wurde kein Fortschreiten in der Polymerisation während dieses Zeitraums beobachtet. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die teilweise polymerisierte Mischung hervorragend in der Stabilität während der Lagerung war.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0096] 100 Gewichtsteile Styrol als ein Monomer wurden mit 0,79 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 10 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Behälter wie er in Beispiel 1 verwendet wurde verschlossen oder abgedichtet, und in einem Öl-Bad bei 60°C 2 Stunden lang stehen gelassen bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0097] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 13 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 97.800 betrug.

[0098] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 2 Wochen lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Als Ergebnis wurde gefunden, dass sich die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht-Zahlenmittel verändert hatten. Die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht-Zahlenmittel betrugen nach 19 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur 79 Gew.-% bzw. 126.000, was einen Fortschritt der Polymerisation während der Lagerung und eine schlechte Lagerstabilität anzeigt.

[0099] Aus den Ergebnissen von Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 ist ersichtlich, dass wenn ein Verfahren wie in Beispiel 2 verwendet wird, das ein Herstellen einer teilweise polymerisierten Mischung unter Verwendung eines Radikal-Fängers und eines Polymerisationsinitiators umfasst, die Lagerstabilität in einem teilweise polymerisierten Zustand hervorragend ist.

BEISPIEL 3

[0100] 100 Gewichtsteile Styrol als ein Monomer wurden mit 0,62 Gewichtsteilen Benzoylchlorid als Polymerisationsinitiator und 0,6 Gewichtsteilen 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy als Radikal-Fänger gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 20 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Behälter wie in Beispiel 1 verschlossen oder abgedichtet, und in einem Öl-Bad bei etwa 100°C 90 Minuten lang und bei etwa 135°C 330 Minuten lang stehen gelassen, bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0101] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 28 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 8.560 betrug.

[0102] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 13 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) gelagert und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Es gab keine Veränderung in der Umsetzung des Monomers in das Polymere oder in dem Molekulargewicht-Zahlenmittel, und es wurde kein Fortschreiten in der Polymerisation während dieses Zeitraums beobachtet. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die teilweise polymerisierte Mischung hervorragend in der Stabilität während der Lagerung war.

[0103] Dann wurde die teilweise polymerisierte Mischung wieder in ein Gläschen oder einen Behälter gegeben und bei etwa 130°C erwärmt, woraufhin eine Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt wurde, um ein Polymer (einen Formkörper) zu erhalten.

[0104] Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass es möglich ist, wenn ein Radikal-Fänger und ein Polymerisationsinitiator in Kombination verwendet werden, eine Polymerisation frei oder nach Belieben zu stoppen oder unterbrechen, wieder aufzunehmen oder starten und zu vervollständigen, und die Lagerstabilität in einem teilweise polymerisierten Zustand hervorragend ist.

BEISPIEL 4

[0105] 100 Gewichtsteile Styrol als ein Monomer wurden mit 0,79 Gewichtsteilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (Darocure 1173, Handelsname, hergestellt von Ciba-Geigy Corp.) als Polymerisationsinitiator und 1,42 Gewichtsteilen N,N,N',N'-Tetraethylthiuramdisulfid als Radikal-Fänger gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 20 g der erhaltenen Mischung wurden in eine

Probenflasche (SV-20, hergestellt von Nichiden Rika Glass K. K.) gegossen und mit Lichtstrahlen (ultraviolettes Licht) aus einer Entfernung von 10 cm mit unsichtbarer Strahlung (National Black Light Blue FL10BL-B, hergestellt von Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand bestrahlt, während mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0106] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 39 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 10.700 betrug.

[0107] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 15 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert, während sie von Licht abgeschirmt wurde, und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Es gab keine Veränderung in der Umsetzung des Monomers in das Polymer oder in dem Molekulargewicht-Zahlenmittel, und es wurde kein Fortschreiten in der Polymerisation während dieses Zeitraums beobachtet. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die teilweise polymerisierte Mischung hervorragend in der Stabilität während der Lagerung war.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3

[0108] 100 Gewichtsteile Styrol als ein Monomer wurden mit 0,79 Gewichtsteilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on wie in Beispiel 4 als Polymerisationsinitiator gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 20 g der erhaltenen Mischung wurden in die gleiche Probenflasche wie in Beispiel 4 gegossen, und mit Lichtstrahlen (ultraviolettes Licht) aus einer Entfernung von 10 cm mit der gleichen unsichtbaren Strahlung die in Beispiel 4 verwendet wurde, bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand bestrahlt, während mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0109] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 41 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 34.100 betrug.

[0110] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 20 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert, während sie von Licht abgeschirmt wurde, und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Polymerisation langsam oder schrittweise fortschritt während der Lagerung bei niedriger Temperatur und bei Raumtemperatur. Die Umsetzung des Monomers in das Polymer hatte sich verändert auf 50 Gew.-% nach der Lagerung bei Raumtemperatur, was eine schlechte Lagerstabilität anzeigt.

[0111] Aus den Ergebnissen von Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 3 ist ersichtlich, dass wenn ein Verfahren wie in Beispiel 4 verwendet wird, das ein Herstellen einer teilweise polymerisierten Mischung unter Verwendung eines Radikal-Fängers und eines Polymerisationsinitiators umfasst, die Lagerstabilität in einem teilweise polymerisierten Zustand hervorragend ist.

BEISPIEL 5

[0112] 100 Gewichtsteile Methylmethacrylat als ein Monomer wurden mit 0,82 Gewichtsteilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on als Polymerisationsinitiator und 1,5 Gewichtsteilen N,N,N',N'-Tetraethylthiuramdisulfid als Radikal-Fänger wie in Beispiel 4 gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 30 g der erhaltenen Mischung wurden in die gleiche Probenflasche wie in Beispiel 4 gegossen und mit Lichtstrahlen (ultraviolettes Licht) aus einer Entfernung von 10 cm mit der gleichen unsichtbaren Strahlung die in Beispiel 4 verwendet wurde, bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand bestrahlt, während mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0113] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 47 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 15.700 betrug.

[0114] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 15 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert, während sie von Licht abgeschirmt wurde, und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Es gab keine Veränderung in der Umsetzung des Monomers in das Polymer oder in dem Molekulargewicht-Zahlenmittel, und es wurde kein Fortschreiten in der Polymerisation während dieses Zeitraums beobachtet. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die teilweise polymerisierte Mischung hervorragend in der Stabilität während der Lagerung war.

[0115] Dann wurde die teilweise polymerisierte Mischung wieder in eine Probenflasche gegeben und mit Lichtstrahlen (ultraviolettes Licht) der unsichtbaren Strahlung auf die gleiche An und Weise wie oben beschrieben bestrahlt, woraufhin eine Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt wurde, um ein Polymer (einen Formkörper) zu erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 4

[0116] 100 Gewichtsteile Methylmethacrylat als ein Monomer wurden mit 0,82 Gewichtsteilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on als Polymerisationsinitiator wie in Beispiel 4 gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 30 g der erhaltenen Mischung wurden in die gleiche Probenflasche wie in Beispiel 4 gegossen, und mit Lichtstrahlen (ultraviolettes Licht) aus einer Entfernung von 10 cm mit der gleichen unsichtbaren Strahlung die in Beispiel 4 verwendet wurde, bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand bestrahlt, während mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0117] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 20 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 37.600 betrug.

[0118] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 20 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert, während sie von Licht abgeschirmt wurde, und dann auf die gleiche An und Weise analysiert. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Polymerisation langsam oder schrittweise fortschritt, während der Lagerung bei niedriger Temperatur und bei Raumtemperatur. Die Umsetzung des Monomers in das Polymer hatte sich verändert auf 27 Gew.-% nach der Lagerung bei Raumtemperatur, was eine schlechte Lagerstabilität anzeigt.

[0119] Aus den Ergebnissen von Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 4 ist ersichtlich, dass wenn ein Verfahren wie in Beispiel 5 verwendet wird, das ein Herstellen einer teilweise polymerisierten Mischung unter Verwendung eines Radikal-Fängers und eines Polymerisationsinitiators umfasst, die Lagerstabilität in einem teilweise polymerisierten Zustand hervorragend ist, und eine Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt werden kann durch einen einfachen Schritt oder einen einfachen Betrieb wie durch ein Bestrahlen mit Licht in diesem Zustand.

BEISPIEL 6

[0120] 100 Gewichtsteile Styrol als ein Monomer wurden mit 0,79 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator und 1,4 Gewichtsteilen N,N,N',N'-Tetraethylthiuramdisulfid als Radikal-Fänger gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 10 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Gefäß wie in Beispiel 1 verschlossen oder abgedichtet und in einem Öl-Bad bei etwa 70°C 4,5 Stunden lang stehen gelassen bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0121] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 44 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 17.700 betrug.

[0122] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 15 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) gelagert, während sie von Licht abgeschirmt wurde, und dann auf die gleiche An und Weise analysiert. Es gab keine Veränderung in der Umsetzung des Monomers in das Polymer oder in dem Molekulargewicht-Zahlenmittel, und es wurde kein Fortschreiten in der Polymerisation während dieses Zeitraums beobachtet. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die teilweise polymerisierte Mischung hervorragend in der Stabilität während der Lagerung war.

[0123] Dann wurde die teilweise polymerisierte Mischung wieder in ein Gläschen oder einen Behälter gegeben und bei etwa 130°C erwärmt, woraufhin eine Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt wurde, um ein Polymer (einen Formkörper) zu erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 5

[0124] 100 Gewichtsteile Styrol als ein Monomer wurden mit 0,79 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 10 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Behälter wie in Beispiel 1 verschlossen oder abgedichtet, und in einem Öl-Bad bei etwa 60°C 2 Stunden lang stehen gelassen, bis zu einem teil-

weise polymerisierten Zustand. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0125] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 13 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 97.800 betrug.

[0126] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 19 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Als Ergebnis wurde gefunden, dass sich sowohl die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht-Zahlenmittel während der Lagerung verändert hatten. Die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht-Zahlenmittel betrugen nach 19 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur 79 Gew.-% bzw. 343.000, was ein Fortschreiten der Polymerisation während der Lagerung anzeigt.

[0127] Aus den Ergebnissen von Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 5 ist ersichtlich, dass wenn ein Verfahren wie in Beispiel 6 verwendet wird, das ein Herstellen einer teilweise polymerisierten Mischung unter Verwendung eines Radikal-Fängers und eines Polymerisationsinitiators umfasst, die Lagerstabilität in einem teilweise polymerisierten Zustand hervorragend ist, und eine Polymerisation wieder aufgenommen oder gestartet und vervollständigt werden kann, durch einen einfachen Schritt oder einen einfachen Betrieb wie ein Erwärmen in diesem Zustand.

BEISPIEL 7

[0128] 100 Gewichtsteile n-Butylacrylat als ein Monomer wurden mit 0,11 Gewichtsteilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on als Polymerisationsinitiator und 0,58 Gewichtsteilen N,N,N',N'-Tetraethylthiuramdisulfid als Radikal-Fänger wie in Beispiel 4 gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 12,8 g der erhaltenen Mischung wurden in die gleiche Probenflasche wie in Beispiel 4 gegossen und mit Lichtstrahlen (ultraviolettes Licht) aus einer Entfernung von 10 cm von der gleichen unsichtbaren Strahlung die in Beispiel 4 verwendet wurde, bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand bestrahlt, während mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0129] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 54 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 30.500 betrug.

[0130] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 12 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert, während sie von Licht abgeschirmt wurde, und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Es gab keine Veränderung in der Umsetzung des Monomers in das Polymer oder in dem Molekulargewicht-Zahlenmittel, und es wurde kein Fortschreiten in der Polymerisation während dieses Zeitraums beobachtet. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die teilweise polymerisierte Mischung hervorragend in der Stabilität während der Lagerung war.

[0131] Dann wurde die teilweise polymerisierte Mischung wieder in eine Probenflasche gegeben und mit Lichtstrahlen (ultraviolettes Licht) der unsichtbaren Strahlung auf die gleiche Art und Weise, wie oben beschrieben, bestrahlt, woraufhin die Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt wurde, um ein Polymer (einen Formkörper) zu erhalten.

[0132] Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass es möglich ist, wenn ein Radikal-Fänger und ein Polymerisationsinitiator in Kombination verwendet werden, eine Polymerisation frei oder nach Belieben zu stoppen oder unterbrechen, wieder aufzunehmen oder starten und zu vervollständigen, und die Lagerstabilität in einem teilweise polymerisierten Zustand hervorragend ist.

BEISPIEL 8

[0133] 100 Gewichtsteile Methylmethacrylat als ein Monomer wurden mit 0,82 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator und 1,5 Gewichtsteilen N,N,N',N'-Tetraethylthiuramdisulfid als Radikal-Fänger gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 10 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Gefäß wie in Beispiel 1 verschlossen oder abgedichtet und in einem Öl-Bad bei etwa 70°C 4,5 Stunden lang stehen gelassen bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0134] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 41 Gew.-% betrug, und dass das

Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 22.500 betrug.

[0135] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 15 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert, während sie von Licht abgeschirmt wurde, und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Es gab keine Veränderung in der Umsetzung des Monomers in das Polymer oder in dem Molekulargewicht-Zahlenmittel, und es wurde kein Fortschreiten in der Polymerisation während dieses Zeitraums beobachtet. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die teilweise polymerisierte Mischung hervorragend in der Stabilität während der Lagerung war.

[0136] Dann wurde die teilweise polymerisierte Mischung wieder in ein Gläschen gegeben und bei 60°C 55 Stunden lang und bei 80°C 65 Stunden lang erwärmt, woraufhin die Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt wurde, um ein Polymer (einen Formkörper) zu erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 6

[0137] 100 Gewichtsteile Methylmethacrylat als ein Monomer wurden mit 0,82 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 10 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Behälter wie in Beispiel 1 verschlossen oder abgedichtet, und in einem Öl-Bad bei etwa 40°C 150 Minuten lang stehen gelassen, bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0138] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 9 Gew.-% betrug, und dass das Molekulargewicht-Zahlenmittel etwa 302.000 betrug.

[0139] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 20 Tage lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert, während sie von Licht abgeschirmt wurde, und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Als Ergebnis wurde gefunden, dass sich sowohl die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht-Zahlenmittel während der Lagerung verändert hatten. Die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht-Zahlenmittel betrugen nach der Lagerung bei niedriger Temperatur 16 Gew.-% bzw. 538.000, und nach der Lagerung bei Raumtemperatur 82 Gew.-% bzw. 555.000, was ein Fortschreiten der Polymerisation während der Lagerung und eine schlechte Lagerstabilität anzeigt.

[0140] Aus den Ergebnissen von Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 6 ist ersichtlich, dass wenn ein Verfahren wie in Beispiel 8 verwendet wird, das ein Herstellen einer teilweise polymerisierten Mischung unter Verwendung eines Radikal-Fängers und eines Polymerisationsinitiators umfasst, die Lagerstabilität in einem teilweise polymerisierten Zustand hervorragend ist, und eine Polymerisation wieder aufgenommen oder gestartet und vervollständigt werden kann, durch einen einfachen Schritt oder einen einfachen Betrieb wie ein Erwärmen in diesem Zustand.

BEISPIEL 9

[0141] 100 Gewichtsteile Methylmethacrylat als ein Monomer wurden mit 0,82 Gewichtsteilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on als Polymerisationsinitiator und 1,5 Gewichtsteilen N,N,N',N'-Tetraethylthiuramdisulfid als Radikal-Fänger wie in Beispiel 4 gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 30 g der erhaltenen Mischung wurden in die gleiche Probenflasche wie in Beispiel 4 gegossen und mit Lichtstrahlen (ultraviolettes Licht) aus einer Entfernung von 15 cm von der gleichen unsichtbaren Strahlung die in Beispiel 4 verwendet wurde, bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand bestrahlt, während mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0142] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 36 Gew.-% betrug.

[0143] Dann wurde die teilweise polymerisierte Mischung in dem gleichen Gläschen wie in Beispiel 1 verschlossen oder abgedichtet und in einem Öl-Bad bei etwa 90°C 2 Tage lang stehen gelassen, woraufhin die Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt wurde, um ein Polymer (einen Formkörper) zu erhalten.

[0144] Dann wurde die Polymerisationsschrumpfung des erhaltenen Polymers auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 berechnet und gefunden, dass sie etwa 12,9% betrug.

VERGLEICHBSBEISPIEL 7

[0145] 100 Gewichtsteile Methylmethacrylat als ein Monomer wurden mit 0,82 Gewichtsteilen 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on als Polymerisationsinitiator wie in Beispiel 4 gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 10 g der erhaltenen Mischung wurden in die gleiche Probenflasche wie in Beispiel 4 gegossen, und mit Lichtstrahlen (ultraviolettes Licht) aus einer Entfernung von 15 cm von der gleichen unsichtbaren Strahlung die in Beispiel 4 verwendet wurde, bestrahlt, während mit einem Magnetrührer gerührt wurde, und ein Polymer wurde erhalten.

[0146] Dann wurde die Polymerisationsschrumpfung des erhaltenen Polymers auf die gleiche An und Weise wie in Beispiel 1 berechnet und gefunden, dass sie 20,9% betrug. Auf diese Weise war die Polymerisationsschrumpfung um das 1,6-fache größer im Vergleich zu Beispiel 9, wenn die Polymerisation durchgeführt wurde ohne dass sie bei einem teilweise polymerisierten Zustand gestoppt oder unterbrochen wurde.

[0147] Aus den Ergebnissen von Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel 7 ist ersichtlich, dass wenn ein Verfahren wie in Beispiel 9 verwendet wird, das ein Herstellen einer teilweise polymerisierten Mischung unter Verwendung eines Radikal-Fängers und eines Polymerisationsinitiators, und dann ein Herstellen eines Formkörpers umfasst, die Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt werden kann durch einen einfachen Betrieb oder Schritt, wie z. B. einem Erwärmen in diesem Zustand, wobei es möglich ist, einen Formkörper zu erhalten, der eine geringe Polymerisationsschrumpfung aufweist.

BEISPIEL 10

[0148] 42 Gewichtsteile Styrol und 58 Gewichtsteile n-Butylmethacrylat als Monomere wurden mit 0,45 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator und 0,85 Gewichtsteilen 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy als Radikal-Fänger gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 12 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Gefäß wie in Beispiel 1 verschlossen oder abgedichtet und in einem Öl-Bad bei etwa 90°C 3 Stunden lang und etwa 125°C 20 Stunden lang stehen gelassen bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0149] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer etwa 20 Gew.-% für Styrol, 19 Gew.-% für n-Butylmethacrylat und 20 Gew.-% gesamt betrug.

[0150] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 2 Wochen lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Es gab keine Veränderung in der Umsetzung des Monomers in das Polymer oder in dem Molekulargewicht-Zahlenmittel, und es wurde kein Fortschreiten in der Polymerisation während dieses Zeitraums beobachtet. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die teilweise polymerisierte Mischung hervorragend in der Stabilität während der Lagerung war.

[0151] Dann wurde die teilweise polymerisierte Mischung wieder in ein Gläschen gegeben und erwärmt bei etwa 130°C, woraufhin die Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt wurde, um ein Polymer (einen Formkörper) zu erhalten.

BEISPIEL 11

[0152] 45 Gewichtsteile Styrol und 55 Gewichtsteile n-Butylmethacrylat als Monomere wurden mit 0,48 Gewichtsteilen Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator und 0,9 Gewichtsteilen 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy als Radikal-Fänger gemischt, um eine Mischung, die eine einheitliche Zusammensetzung aufweist, zu erhalten. 12 g der erhaltenen Mischung wurden in dem gleichen Gläschen oder Gefäß wie in Beispiel 1 verschlossen oder abgedichtet und in einem Öl-Bad bei etwa 90°C 3 Stunden lang und etwa 125°C 20 Stunden lang stehen gelassen bis zu einem teilweise polymerisierten Zustand. Als Ergebnis wurde eine Zunahme in der Viskosität beobachtet, und eine teilweise polymerisierte Mischung wurde erhalten.

[0153] Dann wurde die Umsetzung des Monomers in das Polymer und das Molekulargewicht der erhaltenen teilweise polymerisierten Mischung auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass die Umsetzung des Monomers in das Polymer 38 Gew.-% für Styrol, 35 Gew.-% für n-Butylmethacrylat und 36 Gew.-% gesamt betrug.

[0154] Ferner wurde die obige teilweise polymerisierte Mischung etwa 2 Wochen lang bei einer niedrigen Temperatur (etwa 5°C) oder bei Raumtemperatur gelagert und dann auf die gleiche Art und Weise analysiert. Es gab keine Veränderung in der Umsetzung des Monomers in das Polymer oder in dem Molekulargewicht-Zahlenmittel, und es wurde kein Fortschreiten in der Polymerisation während dieses Zeitraums beobachtet. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die teilweise polymerisierte Mischung hervorragend in der Stabilität

während der Lagerung war.

[0155] Dann wurde die teilweise polymerisierte Mischung wieder in ein Gläschen gegeben und erwärmt bei etwa 130°C, woraufhin die Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt wurde, um ein Polymer (einen Formkörper) zu erhalten.

[0156] Aus den Ergebnissen der Beispiele 10–11 ist ersichtlich, dass wenn ein Verfahren verwendet wird, das ein Herstellen einer teilweise polymerisierten Mischung unter Verwendung eines Radikal-Fängers und eines Polymerisationsinitiators, und dann ein Herstellen eines Formkörpers umfasst, die Lagerstabilität in einem teilweise polymerisierten Zustand hervorragend ist, und die Polymerisation wieder aufgenommen und vervollständigt werden kann durch einen einfachen Schritt oder einen einfachen Betrieb wie durch ein Erwärmen in diesem Zustand.

[0157] Gemäß dem Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers der vorliegenden Erfindung ist es möglich, einen Formkörper herzustellen, der eine geringe Polymerisationsschrumpfung aufweist und der im Wesentlichen in der gleichen Form ist wie erwünscht.

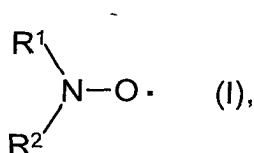
[0158] Demzufolge ist das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers der vorliegenden Erfindung geeignet für die Herstellung eines dreidimensionalen Formkörpers, der spezielle Formen aufweist, einschließlich eines Formkörpers, für den ein hoher Grad an Präzision in seinen Ausmaßen notwendig ist, wie z. B. bei einer Okularlinse, oder für die Herstellung einer zu härtenden Verbindung, die nach dem Härten keine Hohlräume oder Poren aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, wobei das Verfahren folgendes umfasst: ein Polymerisieren einer einen Radikal-Fänger, einen Polymerisationsinitiator und ein radikalisch polymerisierbares Monomer umfassenden Mischung, um eine teilweise polymerisierte Mischung zu erhalten, die eine Umsetzung des Monomers in das Polymer von 5 bis 90 Gew.-% aufweist, ein Füllen der teilweise polymerisierten Mischung in einen vorbestimmten Hohlraum und dann ein Zuführen von Polymerisationsenergie, um die Polymerisation zu vervollständigen.

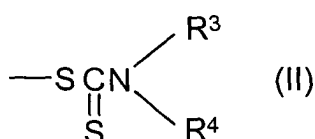
2. Das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß Anspruch 1, wobei der Radikal-Fänger mindestens ein solcher ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem stabilen Nitroxyl-Radikal, einer Carbamat-Verbindung und einer Iod-Verbindung.

3. Das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß Anspruch 1, wobei der Radikal-Fänger ein stabiles Nitroxyl-Radikal der Formel (I) ist:



wobei jedes der R¹ und R², die unabhängig voneinander sind, für eine lineare oder verzweigte C₁₋₁₀ Alkyl- oder Alkylengruppe (unter der Bedingung, dass wenn R¹ und R² Alkylengruppen sind, R¹ und R² über eine organische Gruppe verbunden sind) steht, die einen Substituenten aufweisen kann, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxylgruppe, einer Cyanogruppe, einer Aminogruppe, einer Gruppe, die eine Esterbindung aufweist, einer Carbonylgruppe und einer Gruppe, die ein aromatisches Substitutionsprodukt enthält.

4. Das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß Anspruch 1, wobei der Radikal-Fänger eine Carbamatverbindung ist, die eine Gruppe der Formel (II):



aufweist, wobei jedes der R³ und R⁴, die unabhängig voneinander sind, für ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₁₀ Alkylgruppe steht.

5. Das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß Anspruch 1, wobei der Radikal-Fänger eine Iod-Verbindung ist.

6. Das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß Anspruch 1, wobei das radikalisch polymerisierbare Monomer ein Monomer ist, das eine polymerisierbare ungesättigte Doppelbindung enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Acryloylgruppe, einer Methacryloylgruppe, einer Vinylgruppe und einer Allylgruppe.

7. Das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß Anspruch 1, wobei die Polymerisationsenergie elektromagnetische Strahlungsenergie, Wärmeenergie oder eine Kombination davon ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen