

(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2007-505172

(P2007-505172A)

(43) 公表日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 220/38	(2006.01)	C O 8 F 220/38	4 J 1 0 0
C O 8 F 290/06	(2006.01)	C O 8 F 290/06	4 J 1 2 7
G O 2 C 7/02	(2006.01)	G O 2 C 7/02	

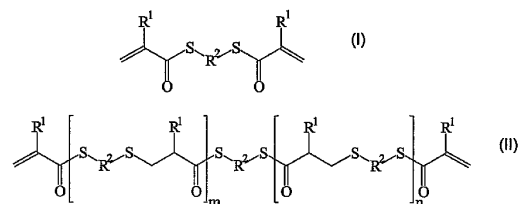
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2006-525641 (P2006-525641)	(71) 出願人	390009128
(86) (22) 出願日	平成16年7月10日 (2004. 7. 10)		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4月12日 (2005. 4. 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/EP2004/007623		ニー コマンディートゲゼルシャフト
(87) 国際公開番号	W02005/033157		Roe hm GmbH & Co. KG
(87) 国際公開日	平成17年4月14日 (2005. 4. 14)		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
(31) 優先権主張番号	10342521.7		ルシェンアレー (番地なし)
(32) 優先日	平成15年9月12日 (2003. 9. 12)		Kirsch enallee, D-642
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		93 Darmstadt, German
			y
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 透明プラスチックの製造用混合物、透明プラスチック並びにその製造方法及び使用

(57) 【要約】

本発明は透明プラスチック製造用の、a) 式 (I) 及び (I I) [式中、 R^1 はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基であり、 R^2 はそれぞれ互いに無関係に直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基であり、かつm及びnはそれぞれ互いに無関係に0以上の整数であるが、その際、 $m+n>0$ である] の化合物、及びb) 少なくとも150 g／モルの分子量を有し、少なくとも2つの末端オレフィン基を有する少なくとも1つのラジカル重合可能なモノマー (A) を含む混合物であって、モノマー (A) の少なくとも2つのオレフィン性基がオレフィン基に対して α 位及び／又は β 位に種類及び／又は数において種々の原子を、その少なくとも2つのオレフィン性基を結合する基中に有することを特徴とする混合物に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

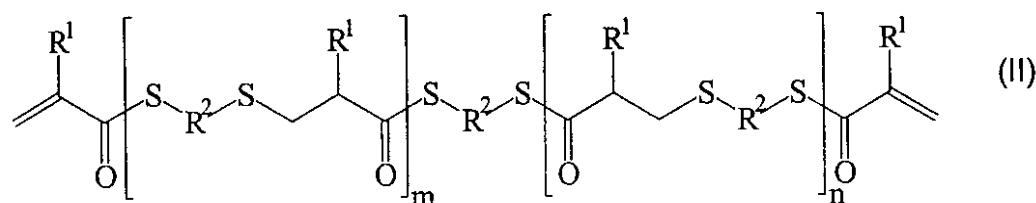
透明プラスチック製造用の

a) 式 (I) 及び (II)

【化 1】



10



〔式中、

 R^1 はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基であり、

20

 R^2 はそれぞれ互いに無関係に直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基であり、かつ m 及び n はそれぞれ互いに無関係に 0 以上の整数であるが、その際、 $m+n > 0$ である〕の化合物、及び

b) 少なくとも 150 g / モルの分子量を有し、少なくとも 2 つの末端オレフィン基を有する少なくとも 1 つのラジカル重合可能なモノマー (A)

を含む混合物であって、

モノマー (A) の少なくとも 2 つのオレフィン性基がオレフィン基に対して α 位及び／又は β 位に種類及び／又は数において種々の原子を、その少なくとも 2 つのオレフィン性基を結合する基中に有することを特徴とする混合物。

30

【請求項 2】

モノマー (A) が少なくとも 1 つのアリル基及び少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル基を有する、請求項 1 記載の混合物。

【請求項 3】

式 (I) 及び (II) の化合物の全量に対して 10 モル % より多い式 (II) の $m+n$ が 2 である化合物を含有する、請求項 1 又は 2 記載の混合物。

【請求項 4】

式 (I) 及び／又は (II) の基 R^2 が 1 ~ 10 個の炭素原子を有する脂肪族基である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 5】

40

式 (I) 及び (II) の化合物の全量に対して 5.8 モル % より多い式 (II) の $m+n$ が 3 である化合物を含有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 6】

式 (I) 及び (II) の化合物の全量に対して 0.1 ~ 50 モル % の式 (I) の化合物を含有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 7】

式 (I) 及び (II) の化合物の全量に対して 30 モル % より多い式 (II) の $m+n$ が 1 である化合物を含有する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 8】

式 (II) の $m+n$ が > 3 である化合物を含有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1

50

項記載の混合物。

【請求項 9】

式 (I) 及び (I I) の化合物の全割合が混合物の全質量に対して少なくとも 5.0 質量%である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 10】

少なくとも 2 つのオレフィン性基の最も近くに位置する炭素原子が、有利には少なくとも 5 つの結合を介して互いに分離されている、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 11】

モノマー (A) として式 (X)

10

【化 2】



[式中、

基 R は無関係に水素原子、フッ素原子及び／又はメチル基を意味し、

基 R⁹ は結合性基を意味し、かつ

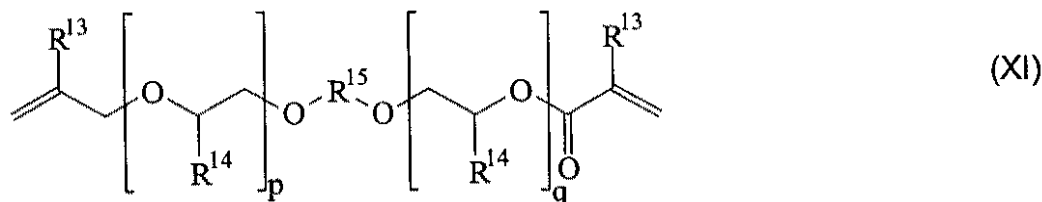
20

基 Y は結合又は 1 ~ 1000 個の炭素原子を有する結合性基を意味する] の少なくとも 1 種の化合物を含有する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 12】

モノマー (A) として、式 (X I)

【化 3】



30

[式中、

R¹³ はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基を意味し、

R¹⁴ はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基を意味し、

R¹⁵ は直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基であり、かつ

p 及び q はそれぞれ互いに無関係に 0 以上の整数であり、その際、p + q > 0 を意味する] の化合物及び／又は式 (X I I)

【化 4】



40

[式中、

R¹³ はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基を意味し、

R¹⁴ は水素及びメチル基を意味し、かつ

r は 0 より大きい整数である] の少なくとも 1 種の化合物を含有する、請求項 1 から 11

50

までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 13】

モノマー混合物の全質量に対して、1～40質量%の式(XI)及び／又は(XII)の化合物を含有する、請求項12記載の混合物。

【請求項 14】

式(XII)中の数rが7～15の範囲である、請求項12又は13記載の混合物。

【請求項 15】

式(I)及び(II)のモノマー並びにモノマー(A)と共重合可能な少なくとも1種のモノマー(B)を含有する、請求項1から14までのいずれか1項記載の混合物。

【請求項 16】

芳香族のビニル化合物及び／又は(メタ)アクリレートを含有する、請求項15記載の混合物。

【請求項 17】

ジ(メタ)アクリレートを含有する、請求項16記載の混合物。

【請求項 18】

透明プラスチックの製造方法であって、請求項1から17までのいずれか1項記載の混合物を重合させることを特徴とする方法。

【請求項 19】

請求項18記載の方法によって得られる透明プラスチック。

【請求項 20】

プラスチックのDIN53491による屈折率が1.58より高い、請求項19記載のプラスチック。

【請求項 21】

プラスチックのDIN53491によるアッペ数が36より高い、請求項19又は20記載のプラスチック。

【請求項 22】

プラスチックのISO179/1fUによる衝撃強さが6KJ/m²より高い、請求項19から21までのいずれか1項記載のプラスチック。

【請求項 23】

プラスチックのDIN5036による透過率が89.0%より高い、請求項19から22までのいずれか1項記載のプラスチック。

【請求項 24】

プラスチックのISO306によるビカー軟化温度が50.0℃より高い、請求項19から23までのいずれか1項記載のプラスチック。

【請求項 25】

請求項19から24までのいずれか1項記載の高透明プラスチックの光学レンズとしての使用。

【請求項 26】

請求項19から24までのいずれか1項記載の透明プラスチックを有する光学レンズ、特に眼鏡レンズ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は透明プラスチックの製造用混合物に関する。更に本発明は、前記混合物から製造できる透明プラスチック並びにその製造方法に関する。更に本発明は光学レンズ、とりわけ眼鏡レンズの製造のための透明プラスチックの使用に関する。

【0002】

眼鏡は今日、日常生活にもはや欠かせないものとなっている。その上、特にこのところのプラスチックガラスによる眼鏡は重要性を得ている。それというのも係る眼鏡は無機材料よりなる眼鏡ガラスより軽量であり、かつ壊れにくく、そして好適な着色剤で着色でき

10

20

30

40

50

るからである。プラスチック眼鏡ガラスの製造のために、一般に、例えばジエチレングリコールビス（アシルカーボネート）（DAC）、 α ， ω -末端多重結合を有するチオウレタン化合物又は硫黄含有の（メタ）アクリレートから出発して得られる高透明プラスチックが使用される。

【0003】

DACプラスチックは、良好な衝撃強さ、透明性及び良好な加工性を有する。しかしながら、比較的低い約1.50という屈折率 n_D に基づいて、当該プラスチックガラスの中央部も辺縁部も強化せねばならないので、眼鏡ガラスは相応して厚くかつ重いことが欠点である。従ってDACプラスチックガラスによる眼鏡の装着時の快適さは明らかに下がる。

10

【0004】

2つのイソシアネート基を有する α ， ω -二官能性チオウレタン-プレポリマーとツェレピチノフ活性水素原子を有する不飽和化合物との反応によって得られる α ， ω -末端多重結合を有するチオウレタン-プレポリマーは、例えばDD298645号に記載されている。チオウレタン-プレポリマーの応用可能性としては透明層又は良好に付着性のフィルムが挙げられる。光学レンズ及び眼鏡レンズとしての使用はDD298645号に開示されていない。

【0005】

JP5-215995号に記載されるプラスチック眼鏡ガラスは、S-（フェニル-S）₂単位を有する α ， ω -ジ（メタ）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（ β -チオプロピオネート）及びジビニルベンゼンからなる三元組成物のラジカル共重合によって得られる。得られるプラスチックの屈折率が比較的高い（ $n_D \geq 1.58$ ）にも拘わらず、そのガラスは28～36の範囲内という比較的低いアッペ数を欠点として有する。

20

【0006】

アッペ数が小さくなれば、分散がより高くなり、そして色ぶちが生じるので、相応のプラスチックガラスは裸眼視力補助具としては限定的に適するに過ぎない。

【0007】

プラスチックガラスの衝撃強さ並びにそのビカー軟化温度に関してJP5-215995号には述べられていない。

30

【0008】

また、少なくとも2つの（メタ）アクリロイル基を有するモノマーであって、更にその分子内にチオウレタン結合及び／又はジチオウレタン結合を有するモノマーのラジカル重合によって得られる刊行物WO01/36506号に開示されるプラスチックにも同じことが言える。例示されたポリマーは屈折率1.60及びアッペ数34～35を有する。プラスチックのビカー軟化温度についてのデータは前記の文献からもうかがえない。

【0009】

光学的用途としての透明プラスチックの更なる群はEP0810210号に開示されている。この場合、使用される硫黄含有の（メタ）アクリレートモノマーは前記の化合物の存在下に、形式上はヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートからではなく、メルカプトアルキル（メタ）アクリレートから誘導される。EP0810210号に記載されるプラスチックは、改善された衝撃強さと1.589～1.637の範囲内という高い屈折率 n_D を有する。アッペ数は、JP5-215995号に記載されるプラスチックと比較してやや高いに過ぎず、27.5～40.7である。

40

【0010】

従ってまたEP0810210号に開示されるプラスチックは眼鏡ガラスのために限定的に適しているに過ぎない。プラスチックのビカー軟化温度についてのデータは前記の文献からもうかがえない。

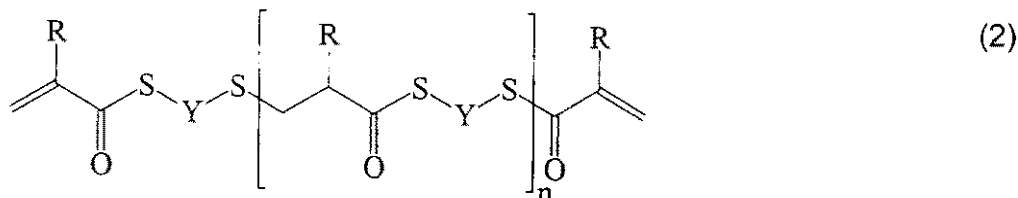
【0011】

刊行物DE4234251号は、式（1）及び（2）

50

【0012】

【化1】



10

の化合物よりなるモノマー混合物のラジカル共重合によって得られる硫黄含有のポリメタクリレートを開示している。

【0013】

この場合に、Yは分枝鎖状又は非分枝鎖状の環式又は非環式の2～12個の炭素原子を有するアルキル基又は6～14個の炭素原子を有するアリール基又は7～20個の炭素原子を有するアルカリール基を表し、その際、炭素鎖は1つ以上のエーテル基又はチオエーテル基によって中断されていてよい。Rは水素又はメチルを表し、かつnは1～6の範囲内の整数である。

20

【0014】

DE4234251号によれば式(1)及び(2)のモノマーは一般に1:0.5～0.5:1のモル比にある。

【0015】

モノマー混合物の製造は、少なくとも2モルの(メタ)アクリル酸塩化物又は(メタ)アクリル酸無水物と1モルのジチオールとの反応によって行われるが、その際、不活性有機溶剤中の(メタ)アクリル酸塩化物又は(メタ)アクリル酸無水物とアルカリ性水溶液中のジチオールとが反応される。適当な溶剤としては、誘電率が20℃で2.6、2.4もしくは2.3～2.6であるメチル-tert-ブチルエーテル、トルエン及びキシレンが挙げられる。

30

【0016】

DE4234251号に記載されるプラスチックは、無色であり、硬質であり、かつ僅かに脆性であり、そして1.602～1.608の範囲内という高い屈折率 n_D を有する。アッペ数は35～38である。

【0017】

従ってまたこのプラスチックは眼鏡ガラスのために限定的に適しているに過ぎない。プラスチックのビカー軟化温度についてのデータは前記の文献からもうかがえない。

40

【0018】

刊行物WO03/011925号には、チオメタクリレートとポリエチレングリコール誘導体との重合が記載されている。そうして製造されるプラスチックは、とりわけ光学レンズの製造のために使用できる。このレンズの欠点はその機械的特性である。例えば特に衝撃強さが多くの要求を満たさない。

【0019】

先行技術を鑑みて、本発明の課題は、光学レンズ用材料として適当な透明プラスチックであって、その際、できる限り良好な機械的特性、特に高い衝撃強さを有し、かつ同時に高い、有利には1.58より高い屈折率を示し、かつできる限り高い、有利には36より

50

高いアッペ数を示すプラスチックの製造用の混合物を提供することであった。特に、低い分散を有し、かつ色ぶちを有さないプラスチック眼鏡ガラスを製造できることが望ましい。

【0020】

また本発明の課題は、室温より高い温度でも改善された機械的特性を有する高透明プラスチックの製造用の出発組成物を提供することであった。特に本発明によるプラスチックはできる限り高い、有利には50.0℃より高いISO306により測定されたビカー軟化温度を有することが望ましい。

【0021】

従って本発明の課題は、出発組成物から出発して、簡単な様式で、工業的規模でかつコスト的に廉価に製造できる高透明プラスチックを選択することであった。特に該プラスチックは常圧及び20.0℃～80.0℃の温度で流動性の混合物から出発してフリーラジカル重合を介して得られることが望ましい。

【0022】

また本発明の課題は、本発明による高透明プラスチックの応用分野及び使用可能性を選択することであった。

【0023】

前記の課題並びに更に明示的に挙げられていないが、これまでに論じられた関連から容易に導出できるか又は推論できる課題は、請求項1の特徴の全てを有する混合物により解決される。本発明による混合物の有利な実施態様は、請求項1に引用される引用形式請求項において保護される。その他に、本発明による混合物から得られる高透明プラスチック並びにその製造方法についても特許請求の範囲に記載している。使用カテゴリーの請求項は、本発明による高透明プラスチックの有利な使用を保護している。本発明による高透明プラスチックを有する光学レンズ、有利には眼鏡レンズは更なるプロダクトクレームに記載している。

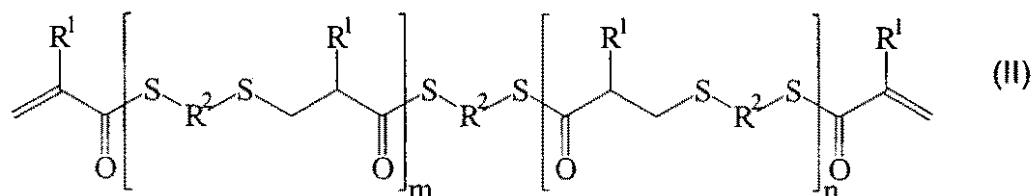
【0024】

透明プラスチック製造用の混合物中のモノマー(A)が少なくとも2つのオレフィン性基を有し、それらのオレフィン性基に対してα位及び／又はβ位に種類及び／又は数において種々の原子を有することによって、透明プラスチックの製造のために適当であり、優れた機械的特性及び光学特性を有する

a) 式(I)及び(II)

【0025】

【化2】



[式中、

R¹ はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基であり、

R² はそれぞれ互いに無関係に直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基であり、かつ

10

20

30

40

50

m及びnはそれぞれ互いに無関係に0以上の整数であるが、その際、 $m+n>0$ である]の化合物、及び

b) 少なくとも150 g／モルの分子量を有し、少なくとも2つの末端オレフィン性基を有する少なくとも1つのラジカル重合可能なモノマー (A)

を含む混合物が提供されることは容易に予測できるものではない。本発明による透明プラスチックは、今まで知られていない優れた特性の組み合わせ、例えば高い屈折率、高いアッペ数、良好な衝撃強さ並びに高いビカー軟化温度を有する。相応のプラスチック眼鏡ガラスは低い分散を示し、色ぶちは観察されない。

【0026】

同時に本発明による透明プラスチックは更なる利点を有する。これには特に次のものが該当する： → 本発明によるプラスチックの高い屈折率に基づいて、相応のプラスチック眼鏡ガラスの中央部及び辺縁部の強化、従って肥厚化は必要なく、かかる眼鏡の装着時の快適さは比較的軽い重さの故明らかに高まる。

10

【0027】

→ 本発明によるプラスチックの非常に良好な衝撃強さは相応のプラスチック眼鏡ガラスを“日常の危険性”から保護する。機械的応力の作用による、特に薄い眼鏡ガラスの損傷もしくは回復不能な破壊は大部分で回避される。

【0028】

→ 本発明による高透明プラスチックは、ISO 306による高い、有利には50.0℃より高いビカー軟化温度を有し、そして従って前記温度まではその優れた機械的特性、特に高い衝撃強さ及びその硬度は保持される。

20

【0029】

→ 本発明による高透明プラスチックは、常圧及び20.0℃～80.0℃の範囲の温度で流動性のモノマー混合物のラジカル共重合によって簡単な様式で工業的規模にかつコスト的に有利に製造できる。

【0030】

→ 基礎となるモノマー混合物は、同様に簡単な様式で工業的規模にかつコスト的に有利に製造することが可能である。

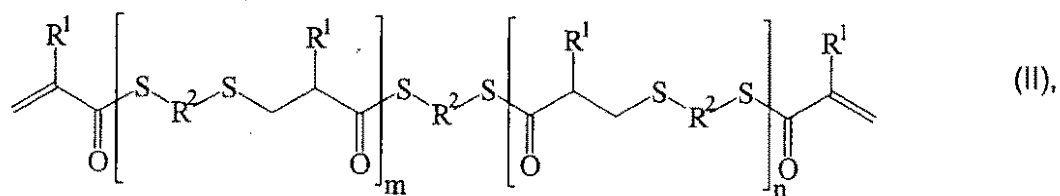
【0031】

本発明の混合物は、式 (I) 及び／又は (II)

30

【0032】

【化3】



40

[式中、

基 R^1 はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基、有利にはメチル基を表し、かつ基 R^2 はそれぞれ互いに無関係に直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基を表すが、その際、基 R^2 は有利には1～100個、特に1～20個の炭素原子を有してよい]の化合物を含む。

【0033】

50

有利な直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基には、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基又はシクロヘキシレン基が該当する。

【0034】

有利な二価の芳香族又は複素芳香族の基には、特にベンゼン、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、アントラセン及びフェナントレンから誘導される基が該当する。この場合に、本発明の範囲では、脂環式基は、また二環式、三環式及び多環式の脂肪族基を含む。

【0035】

更に基 R^2 はまた式

【0036】

【化4】



10

〔式中、

R^3 はそれぞれ互いに無関係に直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基又はシクロヘキシレン基である〕の基を含む。基 X はそれぞれ互いに無関係に酸素又は硫黄であり、かつ基 R^4 は直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基又はシクロヘキシレン基を表す。この場合に、本発明の範囲では、脂環式基は、また二環式、三環式及び多環式の脂肪族基を含む。

20

【0037】

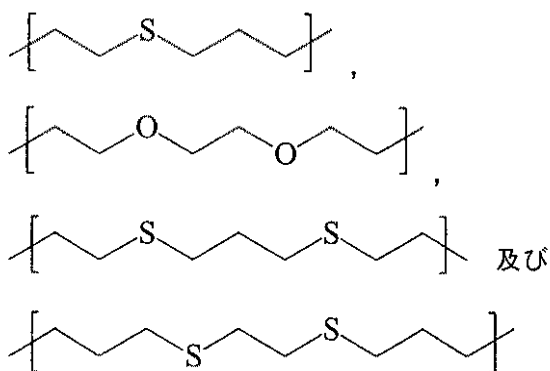
y は1～10の整数、特に1、2、3及び4である。

【0038】

式(1a)の有利な基は、例えば

【0039】

【化5】



40

である。有利な基 R^2 は、1～10個の炭素原子を有する脂肪族基、有利には2～8個の炭素原子を有する直鎖状の脂肪族基である。

【0040】

係数 m 及び n はそれぞれ互いに無関係に0以上の整数、例えば0、1、2、3、4、5又は6である。

【0041】

この場合に合計 $m+n$ は0より大きい、有利には1～6の範囲、適切には1～4の範囲、特に1、2又は3である。

50

【0042】

式(I)の化合物並びに式(II)の化合物は、それぞれ単独に又は式(I)もしくは式(II)の複数の化合物の混合物としても使用してよい。

【0043】

本発明によるモノマー混合物中の式(I)及び式(II)の化合物の相対割合は原則的に任意であり、その割合は、本発明によるプラスチックの特性プロファイルを用途の要求に応じて“テーラーメイド”するのに役立つことがある。

【0044】

例えば更に、モノマー混合物が式(I)及び式(II)の化合物の全量に対してそれぞれ明らかに過剰な式(I)の化合物又は式(II)の化合物を含有することが適切なこともある。

10

【0045】

しかしながら本発明の目的のためには、該混合物が式(I)及び式(II)の化合物の全量に対して10モル%より高い、有利には12モル%より高い、特に14モル%より高い式(II)で示され、 $m+n=2$ である化合物を含有することが特に好ましい。

【0046】

更に本発明の目的のためには、該混合物が式(I)及び式(II)の化合物の全量に対して5.8モル%より高い、有利には6.5モル%より高い、特に7.5モル%より高い式(II)で示され、 $m+n=3$ である化合物を含有することが特に好ましい。化合物(I)の割合は、式(I)及び式(II)の化合物の全量に対して0.1~50.0モル%、適切には10.0~45.0モル%、特に20.0~35.0モル%である。 $m+n=1$ である化合物(II)の割合は、式(I)及び式(II)の化合物の全量に対して30.0モル%より高い、適切には35.0モル%より高い、特に40モル%より高い。 $m+n>3$ である化合物(II)の割合は、式(I)及び式(II)の化合物の全量に対して0モル%より高い、適切には1モル%より高い、特に2モル%より高い。

20

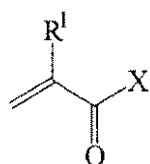
【0047】

式(I)及び式(II)の化合物の製造方法は当業者にはDE4234251号から公知であり、これは参照をもって開示されたものとする。それにも拘わらず、本発明の範囲では、式(I)及び式(II)の化合物の混合物を、1.0~<2.0モル、有利には1.1~1.8モル、適切には1.2~1.6モル、特に1.2~1.5モルの少なくとも1つの式(III)

30

【0048】

【化6】



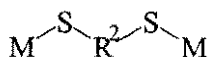
(III)

の化合物を1モルの少なくとも1つの式(IV)

40

【0049】

【化7】



(IV)

のポリチオールと反応させる方法によって製造することが殊に有利であると見なされる。

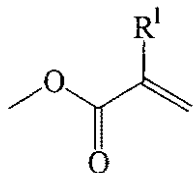
【0050】

基Xはハロゲン、特に塩素又は臭素を表すか、又は基

【0051】

50

【化 8】



を表す、すなわち式 (I I I) の化合物は、とりわけアクリル酸塩化物、メタクリル酸塩化物、アクリル酸無水物及びメタクリル酸無水物を含み、その際、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物又は両者の混合物を使用することが特に有利である。

10

【0052】

Mは、それぞれ互いに無関係に水素又は金属カチオンを表す。有利な金属カチオンは、電気陰性度 2.0 未満、適切には 1.5 未満の元素から誘導され、その際、アルカリ金属カチオン、特に Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 及びアルカリ土類金属カチオン、特に Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} を使用することが特に有利である。殊に好ましい結果は金属カチオン Na^+ 及び K^+ によって達成できる。

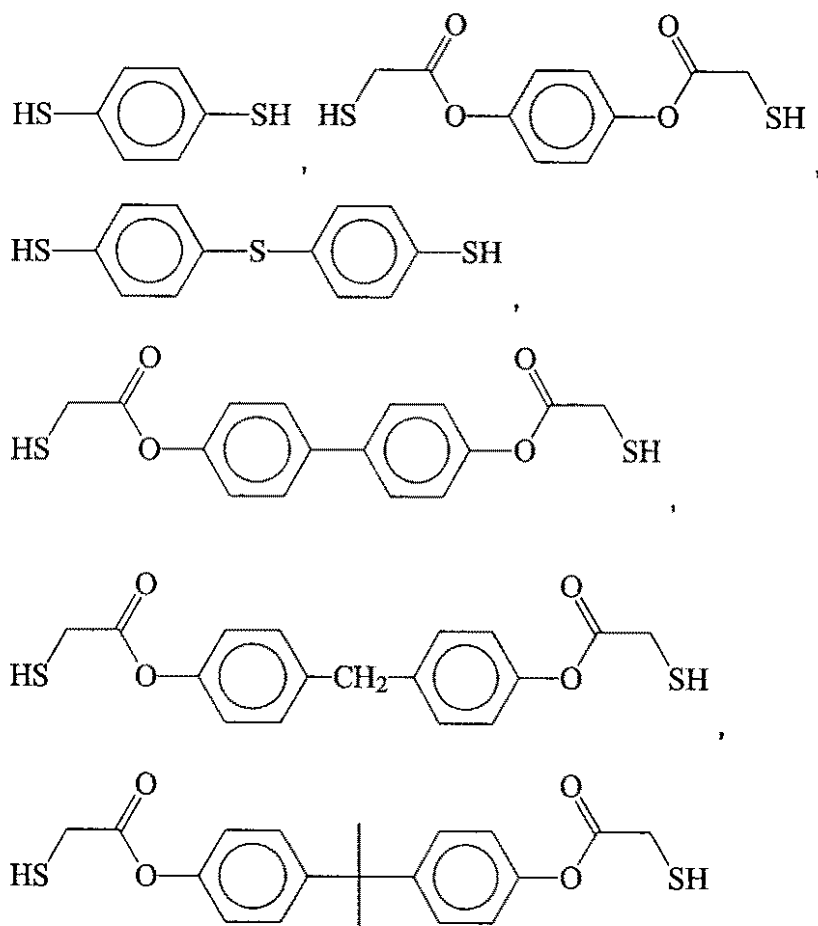
【0053】

この関連で特に適当な式 (I V) のポリチオールは、例えば 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-ジオキサー-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の反応によって得られる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(メルカプトメチル)ベンゼン、式

20

【0054】

【化 9】



10

20

の化合物並びに式

【0055】

30

【化10】



40

〔式中、

R^3 はそれぞれ互いに無関係に直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基、 t -ブチレン基又はシクロヘキシレン基である〕の化合物である。この場合に、本発明の範囲では、脂環式基は、また二環式、三環式及び多環式の脂肪族基を含む。基 X はそれぞれ互いに無関係に酸素又は硫黄であり、かつ基 R^4 は直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基、 t -ブチレン基又はシクロヘキシレン基を表す。この場合に、本発明の範囲では、脂環式基は、また二環式、三環式及び多環式の脂肪族基を含む。

【0056】

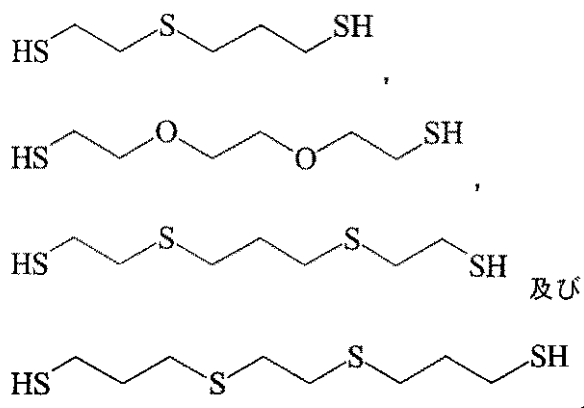
y は 1 ~ 10 の整数、特に 1、2、3 及び 4 である。

【0057】

式 (IVa) の有利な基は、例えば

【0058】

【化 1 1】



10

である。

【0059】

前記の方法の殊に有利な実施形の範囲では、式 (I V) の化合物として 1, 2-エタンジチオールが使用される。

【0060】

前記方法によれば、少なくとも 1 種の不活性有機溶剤 L 中の式 (I I I) の化合物とアルカリ性水溶液中の式 (I V) の化合物とが反応されるが、その際、用語 "不活性有機溶剤" はその都度の反応条件下に反応系中に存在する化合物と反応しない有機溶剤を表す。

20

【0061】

有利には少なくとも 1 種の溶剤 L は、それぞれ 20 °C で測定された比誘電率 > 2.6、有利には > 3.0、適切には > 4.0、特に > 5.0 を有する。

【0062】

この関連で、比誘電率は、(理論的に) 真空中に存在するコンデンサの容量 C が平板の間に誘電性特性を有する物質、いわゆる誘電体を置いた場合に何倍にまで高まるかを示す無次元数を表す。この値は 20 °C で測定され、そして低い振動数 ($\omega \rightarrow 0$) に外挿される。更なる詳細に関しては、通常の技術文献、特にウールマンの工業化学事典、第 2 / 1 巻、研究所における物理的方法及び物理化学的方法の使用、見出語：誘電率、第 455 ~ 479 頁 (Ullmann Encyklopaedie der technischen Chemie, Band 2/1 Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium, Stichwort: Dielektrizitätskonstante, S. 455-479) を指摘する。溶剤の誘電性値は、とりわけ化学及び物理のハンドブック、第 71 版、CRC 出版、バコ・ラトン、アナーバー、ボストン、1990 ~ 1991 年、第 8-44 頁、第 8-46 頁及び第 9-9 ~ 9-12 頁 (Handbook of Chemistry and Physics, 71. Auflage, CRC Press, Baco Raton, Ann Arbor. Boston, 1990-1991, S. 8-44, 8-46 und 9-9 bis 9-12) に示されている。

30

【0063】

前記の方法の範囲では、溶剤及び水溶液が反応の間に 2 相を形成し、均質に混合できないことが殊に好ましい。この目的のために、溶剤は、有利には 100 g の溶剤に対して 10 g 未満の水という 20 °C で測定された水溶性を有する。

40

【0064】

本発明により有利な溶剤 L は、例えば

- 脂肪族エーテル、例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；
- 脂環式エーテル、例えばテトラヒドロフラン (7.6)；
- 脂肪族エステル、例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、メチルアセテート、酢酸エステル、n-ブチルアセテート (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

50

エチルアセテート；

芳香族エステル、例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、例えばアセトン、メチルエチルケトン（18.5）、ペンタノン-2（15.4）、ペンタノン-3（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、例えばアセトフェノン；

ニトロ芳香族化合物、例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；

ハロゲン化芳香族化合物、例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；

複素芳香族化合物、例えばピリジン、2-メチルピリジン（9.8）、キノリン、イソキノリン；

又はこれらの化合物の混合物であり、その際、それぞれの付属の括弧内のデータは20℃での比誘電率である。

【0065】

この場合に、本願の方法の目的のために、脂肪族エステル及び脂環式エーテル、特にエチルアセテート及びテトラヒドロフランが殊に適している。

【0066】

本発明の方法の範囲では、溶剤Lは単独でも溶剤混合物としても使用でき、その際、混合物中に含まれる全ての溶剤は上述の誘電性水準を満たさねばならない。例えばテトラヒドロフラン／シクロヘキサン混合物も本発明によれば使用できる。しかしながら、溶剤混合物は、それぞれ20℃で測定された比誘電率>2.6、有利には>3.0、適切には>4.0、特に>5.0を有することが適切であると見なされる。特に有利な結果は、それぞれ20℃で測定された比誘電率>2.6、有利には>3.0、適切には>4.0、特に>5.0を有する溶剤のみを含有する溶剤混合物で達成できる。

【0067】

式（IV）の化合物のアルカリ性水溶液は、式（III）の化合物の全量に対して、有利には1.1～1.5当量の少なくとも1種のブレンステッド塩基を含有する。本発明の範囲内での有利なブレンステッド塩基は、例えばアルカリ金属水酸化物及びアルカリ土類金属水酸化物、特に水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムである。

【0068】

反応の実施は、原則的にあらゆる考えられる様式で実施でき、例えば式（III）の化合物を溶剤（混合物）L中に供し、そして式（IV）の化合物のアルカリ性水溶液を段階的に又は連続的に添加することも可能である。それにも拘わらず、本願の方法の範囲では、少なくとも1種の不活性有機溶剤L中の式（III）の化合物及びアルカリ性水溶液中の式（IV）の化合物を並行して反応容器に添加することが殊に好ましいと見なされる。

【0069】

反応温度は広範囲に変更してよいが、温度は屢々、20.0℃～120.0℃、有利には20.0℃～80.0℃の範囲である。

【0070】

反応を行う圧力に関しても同様のことが言える。このように反応は低圧でも過圧でも行うことができる。しかしながら有利には常圧で実施される。反応を空気中でも行えるにも拘わらず、本願の方法の範囲では、反応を保護ガス雰囲気下、有利には窒素及び／又はアルゴン下で実施し、その際、有利には少量の酸素含分が存在することが殊に好ましいと見なされる。

【0071】

好ましくは、反応混合物を更なる工程でブレンステッド酸と、有利には水溶液が20℃

10

20

30

40

50

で 7.0 未満、適切には 6.0 未満、特に 5.0 未満の pH 値を有するようになるまで反応させる。使用可能な酸は、例えばこの関連では無機鉱酸、例えば塩酸、硫酸、リン酸、有機酸、例えば酢酸、プロピオン酸、及び酸性イオン交換体、例えば酸性の人工樹脂イオン交換体、例えば^(R) Dowex M-31 (H) である。この場合に、1 g の乾燥されたイオン交換体に対して、少なくとも 1.0 ミリ当量、有利には少なくとも 2.0 ミリ当量、特に少なくとも 4.0 ミリ当量の H⁺ イオンの負荷を有し、10～50 メッシュの粒度及びイオン交換体の全容量に対して 10～50 % の範囲の多孔率を有する酸性の人工樹脂イオン交換体の使用が殊に選択される。

【0072】

式 (I) 及び (II) の化合物の単離のために、好適には、溶剤 L からなる有機相を分離し、場合により洗浄し、乾燥させ、そして溶剤を蒸発させる。 10

【0073】

式 (III) の化合物と式 (IV) の化合物との反応において、反応の間に (メタ) アクリル基のラジカル重合を抑制する禁止剤を添加してよい。これらの禁止剤は、業界で一般に知られている。

【0074】

主に 1, 4-ジヒドロキシベンゼンが使用される。しかしながら他の置換ジヒドロキシベンゼンを使用することもできる。一般にかかる禁止剤は一般式 (V)

【0075】

【化 12】



20

[式中、

R⁵ は 1～8 個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基、ハロゲン又はアリール、有利には 1～4 個の炭素原子を有するアルキル基、特に有利にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、Cl、F 又は Br を意味し；

30

o は 1～4 の範囲の整数、有利には 1 又は 2 であり、かつ

R⁶ は水素、1～8 個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基又はアリール、有利には 1～4 個の炭素原子を有するアルキル基、特に有利にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル又は t-ブチルを意味する] で示すことができる。

【0076】

しかしながら、骨格化合物として 1, 4-ベンゾキノンを含む化合物も使用できる。該化合物は、式 (VI)

【0077】

【化 13】



40

[式中、

R⁵ は 1～8 個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基、ハロゲン又はアリール、有利には 1～4 個の炭素原子を有するアルキル基、特に有利にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、Cl

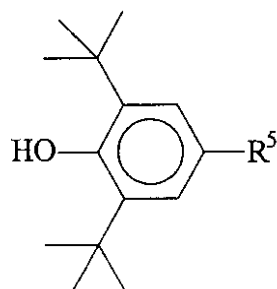
50

、F又はBrを意味し；かつ

oは1～4の範囲の整数、有利には1又は2である」で記載することができる。同様に一般構造(VII)

【0078】

【化14】



(VII)

10

[式中、

R^5 は1～8個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基、アリール又はアラ
ルキル、一価～四価のアルコールとのヘテロ原子、例えばS、O及びNを有してよいプロ
ピオン酸エステル、有利には1～4個の炭素原子を有するアルキル基、特に有利にはメチ
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-ブチル、t-
ブチルを意味する」のフェノールが使用される。

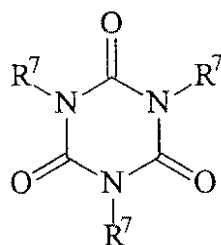
20

【0079】

更なる有利な物質種は、式(VIII)

【0080】

【化15】



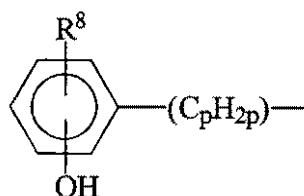
(VIII)

30

のトリアジン誘導体を基礎とするヒンダードフェノールであり、その際、 R^7 は式(IX)

【0081】

【化16】



(IX)

40

[式中、

$R^8 = C_p H_{2p+1}$ であり、
 $p = 1$ 又は2である」の化合物である。

【0082】

特に効果的には、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-ベンゾキノン、1,3,5-トリメチル-2,
4,6-トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2

50

、6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-*t*-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-プロパンジイルエステル、2,2'-チオジエチルビス-〔3-(3,5-ジ-*t*-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-*t*-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-*t*-ブチル)フェノール、トリス-(4-*t*-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-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)-*s*-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン又は*t*-ブチル-3,5-ジヒドロキシベンゼンの化合物が使用される。 10

【0083】

全反応混合物の質量に対して、禁止剤の割合は単独又は混合物として一般に0.01～0.50% (質量/質量)であり、その際、禁止剤の濃度は、有利にはDIN 55945による色数を損ねないように選択される。前記の多くの禁止剤は市販されている。

【0084】

本発明の範囲において本混合物は、式(I)及び(II)の化合物の他に更に、少なくとも2つの末端オレフィン性基を有する少なくとも1つのラジカル重合可能なモノマー(A)を含有する。末端とは、二重結合の2つの炭素原子と結合される4つの基のうち少なくとも3つの基が最大で1個の炭素原子を有することを意味する。有利にはオレフィン性基は少なくとも2つの水素原子及び/又はフッ素原子を有する。第四の基を介して、少なくとも2つのオレフィン性基は互いに結合されている。 20

【0085】

少なくとも2つのオレフィン性基は異なり、その際、モノマー(A)のオレフィン性基はそのオレフィン性基に対して α 位及び/又は β 位に種類及び/又は数において種々の原子を、少なくとも2つのオレフィン性基が結合する基中に有する。オレフィン性基に対して α 位の原子は、共有結合を介して二重結合の炭素原子と結合している。 β 位の原子は、2つの共有結合を介して二重結合の炭素原子と結合している。

【0086】

有利なオレフィン性基には、とりわけアリル基、アクリロイル基及びメタクリロイル基が該当する。アリル基は、例えば二重結合に対して α 位に1個の炭素原子を有し、かつ β 位に2つの水素原子を有する。(メタ)アクリロイル基は、例えば二重結合に対して α 位に1つの炭素原子を有し、かつ β 位に2つの酸素原子を有する。 30

【0087】

ラジカル重合可能なモノマー(A)のモル質量は、少なくとも150 g/モル、有利には少なくとも250 g/モル、特に有利には少なくとも500 g/モルである。少なくとも2つのオレフィン性基の最も近くに位置する炭素原子は、有利には少なくとも5個、特に少なくとも10個、特に有利には少なくとも15個の結合を介して互いに分離されている。

【0088】

有利には、それぞれの二重結合における種々の置換基によって種々の重合速度が生じる。多様に置換された二重結合の重合速度は、例えばその空時収量を介して規定することができる。これについての詳細はウールマン、第3版、第14巻、第131頁以降(Ullmann, 3.Auflage, Band 14, S.131ff)に記載されている。 40

【0089】

意想外にも、モノマー(A)の添加により、本発明によるプラスチック材料の機械的特性が、その光学特性に悪影響を及ぼすことなく改善される。多くの場合に、光学特性に対する有利な影響が確認できる。

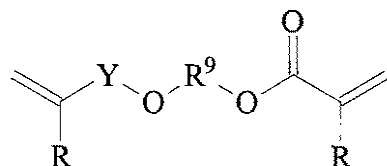
【0090】

本発明の特定の態様によれば、モノマー(A)で示される化合物は、有利には一般式(50

X)

【0091】

【化17】



(X),

〔式中、

基 R は無関係に水素原子、フッ素原子及び／又はメチル基を意味し、

基 R^9 は、有利には 1～1000 個、特に 2～100 個の炭素原子を有する結合性基を意味し、かつ

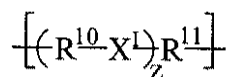
基 Y は結合又は 0～1000 個の炭素原子、特に 1～1000 個の炭素原子、有利には 1～100 個の炭素原子を有する結合性基を意味する〕の直鎖状に構成された種々の鎖長の分子である。分子部分 R^9 により分子長を変更できる。式 (X) の化合物は、分子の一方の末端に末端（メタ）アクリレート官能を有し、もう一方の末端にメタアクリレート官能と異なる基を有する。有利な基 Y には、特に結合（ビニル基）、 CH_2 基（アリル基）並びに 1～20 個の炭素原子を有する脂肪族又は芳香族の基、例えばベンゼンから誘導される基が該当し、その際、脂肪族又は芳香族の基は、特に有利にはウレタン基を有する。

【0092】

基 R^9 は、有利には直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基又はシクロヘキシレン基又は一般式

【0093】

【化18】



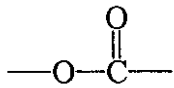
(Xa),

〔式中、

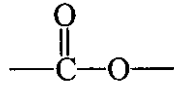
基 R^{11} は直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基又はシクロヘキシレン基、又はベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルジメチルメタン、ビスフェノン、ジフェニルスルホン、キノリン、ピリジン、アントラセン及びフェナントレンから誘導される二価の芳香族又は複素芳香族を表す〕の基である。この場合に、本発明の範囲では、脂環式基は、また二環式、三環式及び多環式の脂肪族基を含む。基 R^{10} はそれぞれ互いに無関係に直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基又はシクロヘキシレン基、又はベンゼン、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、アントラセン及びフェナントレンから誘導される二価の芳香族又は複素芳香族の基を示している。この場合に、本発明の範囲では、脂環式基は、また二環式、三環式及び多環式の脂肪族基を含む。基 X^1 はそれぞれ互いに無関係に酸素、硫黄、一般式 (Xb)、(Xc)

【0094】

【化 1 9】



(Xb)



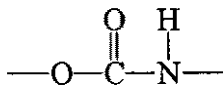
(Xc)

のエステル基、一般式 (X d)、(X e)、(X f) 又は (X g)

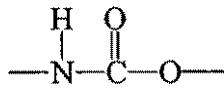
10

【0 0 9 5】

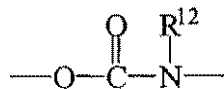
【化 2 0】



(Xd)

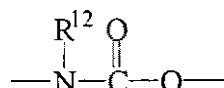


(Xe)



(Xf)

20

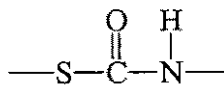


(Xg)

のウレタン基、一般式 (X h)、(X i)、(X j) 又は (X k)

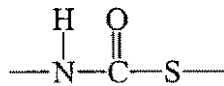
【0 0 9 6】

【化 2 1】

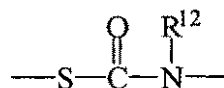


(Xh)

30

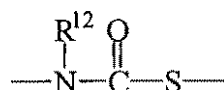


(Xi)



(Xj)

40

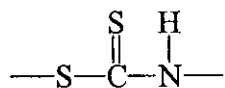


(Xk)

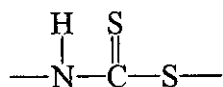
のチオウレタン基、一般式 (X l)、(X m)、(X n) 又は (X o)

【0 0 9 7】

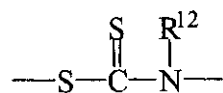
【化 2 2】



(Xl)

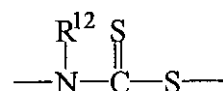


(Xm)



(Xn)

10

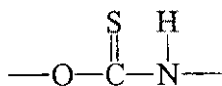


(Xo)

のジチオウレタン基又は一般式 (X p)、(X q)、(X r) 又は (X s)

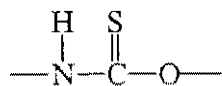
【0098】

【化 2 3】

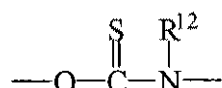


(Xp)

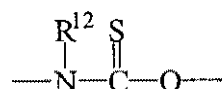
20



(Xq)



(Xr)



(Xs)

30

のチオカルバメート基、有利には酸素であり、その際、基 R^{12} は直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基又はシクロヘキシル基、又はベンゼン、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、アントラセン及びフェナントレンから誘導される一価の芳香族又は複素芳香族の基を表す。この場合に本発明の範囲では、脂環式基は、二環式、三環式及び多環式の脂肪族基も含む。*z* は 1 ~ 1000 の整数、適切には 1 ~ 100 の整数、特に 1 ~ 25 の整数である。

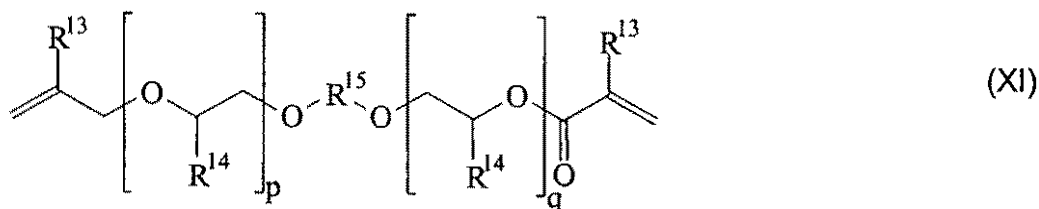
40

【0099】

式 (X) の特定の実施態様では、式 (X I)

【0100】

【化 2 4】



及び／又は式 (X I I)

【0 1 0 1】

10

【化 2 5】



〔式中、

基 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基を表し、かつ
 基 R^{15} は直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の二価の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の二価の基を表す〕の化合物である。有利な基は既に説明した。

20

【0 1 0 2】

鎖長は、ポリアルキレンオキシド単位、有利にはポリエチレングリコール単位の数の変更によって動かすことができる。式 (X I) 及び (X I I) で示され、式中、 r 、 p 及び q について互いに無関係に 1 ~ 40 個、有利には 5 ~ 20 個、特に 7 ~ 15 個、特に 8 ~ 12 個のポリアルキレンオキシド単位を有する化合物が、前記課題の解決のために特に適当であると見なされる。

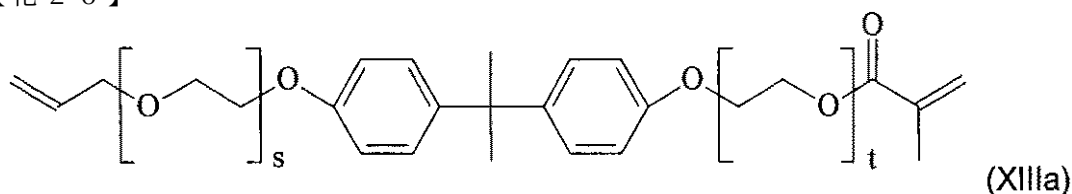
【0 1 0 3】

本発明により殊に有利なモノマー (A) は、例えば式 (X I) の化合物、特に

30

【0 1 0 4】

【化 2 6】

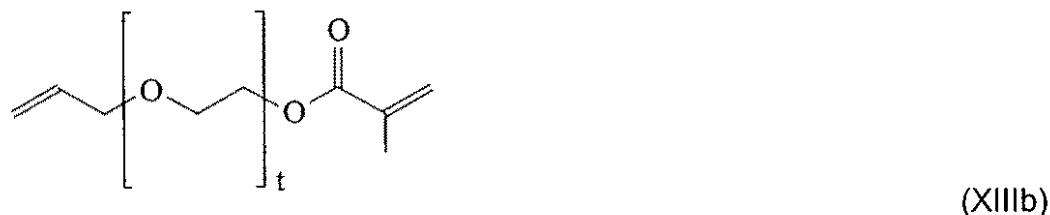


〔式中、 s 及び t は 0 以上であり、かつ合計 $s + t$ は有利には 1 ~ 20 の範囲、特に 2 ~ 10 の範囲である〕並びに式 (X I I) の化合物、特に

40

【0 1 0 5】

【化 2 7】



〔式中、 s 及び t は 0 以上であり、かつ合計 $s + t$ は有利には 1 ~ 20 の範囲、特に 2 ~

50

10の範囲である]である。

【0106】

特定の態様によれば、本混合物は、モノマー混合物の全質量に対して、有利には1～40質量%、特に5～35質量%の式(XI)及び／又は(XII)の化合物を含有する。

【0107】

本発明の特に有利な実施態様の範囲では、本発明による混合物は、更に少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマー(B)を含有する。これらのモノマー(B)は、不斉モノマー(A)及び式(I)及び／又は(II)のチオ(メタ)アクリレートとは異なる。該モノマー(B)は業界において公知であり、かつ有利にはモノマー(A)及び式(I)及び／又は(II)のチオ(メタ)アクリレートと共重合可能である。モノマー(B)には、
特に(メタ)アクリル酸のニトリル及び別の窒素含有のメタクリレート、例えばメタクリロイルアミドアセトニトリル、2-メタクリロイルオキシエチルメチルシアナミド、シアノメチルメタクリレート；

飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、2-t-ブチルヘプチル(メタ)アクリレート、3-イソプロピルヘプチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、5-メチルウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-メチルドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、5-メチルトリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、2-メチルヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、5-イソプロピルヘプタデシル(メタ)アクリレート、4-t-ブチルオクタデシル(メタ)アクリレート、5-エチルオクタデシル(メタ)アクリレート、3-イソプロピルオクタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、セチルエイコシル(メタ)アクリレート、ステアリルエイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート及び／又はエイコシルテトラトリアコンチル(メタ)アクリレート；

シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えばシクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、3-ビニル-2-ブチル-シクロヘキシル(メタ)アクリレート及びボルニル(メタ)アクリレート；

不飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えば2-プロピニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート及びオレイル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート；

アリール基がそれぞれ非置換又は四置換までされていてよいアリール(メタ)アクリレート、例えばベンジル(メタ)アクリレート又はフェニル(メタ)アクリレート；

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えば3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3, 4-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-1, 6-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオール(メタ)アクリレート、1, 2-プロパンジオール(メタ)アクリレート；

(メタ)アクリル酸のポリオキシエチレン誘導体及びポリオキシプロピレン誘導体、例えばトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート；

ジ(メタ)アクリレート、例えば1, 2-エタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレ

10

20

30

40

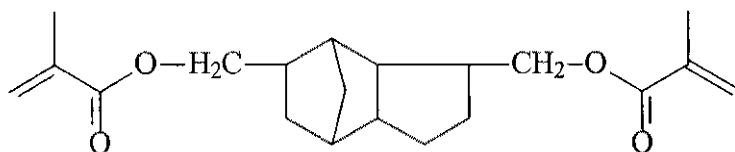
50

ート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（有利には200～5000000 g／モル、適切には200～25000 g／モル、特に200～1000 g／モルの範囲の質量平均分子量を有する）、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（有利には200～5000000 g／モル、適切には250～4000 g／モル、特に250～1000 g／モルの範囲の質量平均分子量を有する）、2，2'-チオジエタノールジ（メタ）アクリレート（チオジグリコールジ（メタ）アクリレート）、3，9-ジ（メタ）アクリロイルオキシメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0 (2. 6)] デカン、特に

10

【0108】

【化28】

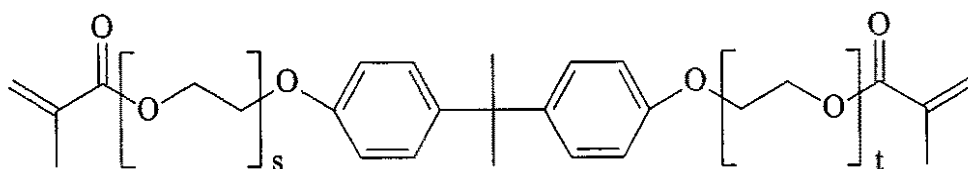


3，8-ジ（メタ）アクリロイルオキシメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0 (2. 6)] デカン、4，8-ジ（メタ）アクリロイルオキシメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0 (2. 6)] デカン、4，9-ジ（メタ）アクリロイルオキシメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0 (2. 6)] デカン、エトキシ化されたビスフェノールA-ジ（メタ）アクリレート、特に

20

【0109】

【化29】

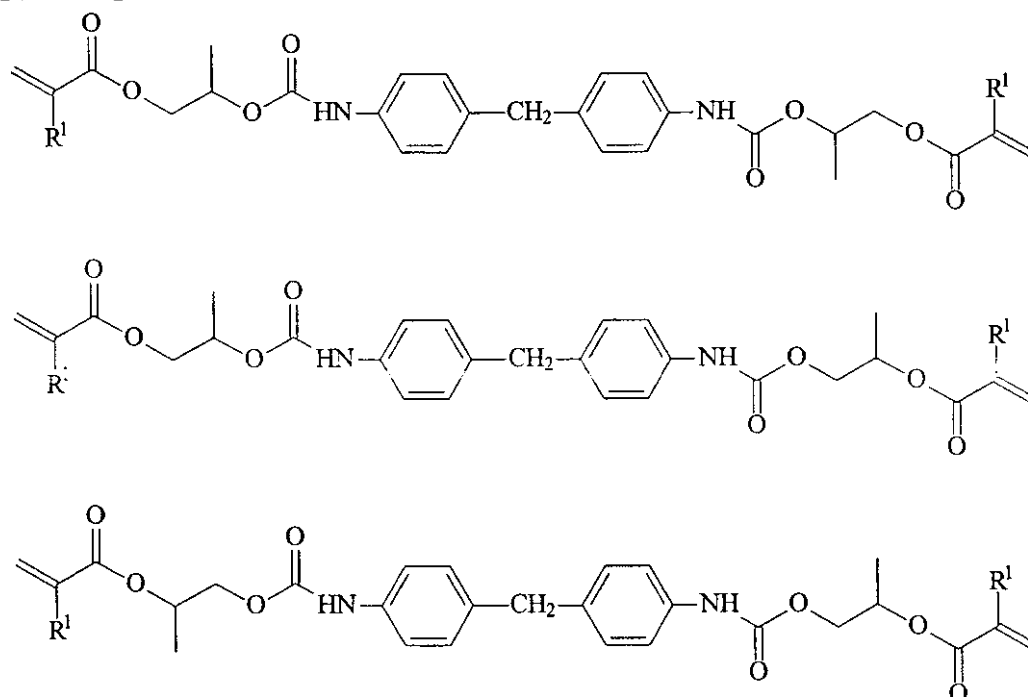


〔式中、s 及び t は0以上であり、かつ合計 s + t は有利には1～20、特に2～10の範囲である〕、及びジイソシアネートと2当量のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとの反応によって得られるジ（メタ）アクリレート、特に

30

【0110】

【化 30】



10

20

30

40

50

〔式中、基 R^1 はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基を意味する〕、
 アミノアルキル（メタ）アクリレート、例えばトリス（2-メタクリルオキシエチル）ア
 ミン、N-メチルホルムアミドエチル（メタ）アクリレート、2-ウレイドエチル（メタ）
 アクリレート；

カルボニル含有の（メタ）アクリレート、例えば2-カルボキシエチル（メタ）アクリレ
 ート、カルボキシメチル（メタ）アクリレート、オキサゾリジニルエチル（メタ）アクリ
 レート、N-（メタクリロイルオキシ）ホルムアミド、アセトニル（メタ）アクリレート
 、N-メタクリロイルモルホリン、N-メタクリロイル-2-ピロリジノン；

エーテルアルコールの（メタ）アクリレート、例えばテトラヒドロフルフリル（メタ）ア
 クリレート、ビニルオキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエトキシエチ
 ル（メタ）アクリレート、1-ブトキシプロピル（メタ）アクリレート、1-メチルー（
 2-ビニルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルオキシメチル（メタ）
 アクリレート、メトキシメトキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジルオキシメチル（
 メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）ア
 クリレート、2-エトキシエトキシメチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（
 メタ）アクリレート、アリルオキシメチル（メタ）アクリレート、1-エトキシブチル（
 メタ）アクリレート、メトキシメチル（メタ）アクリレート、1-エトキシエチル（メタ）
 アクリレート、エトキシメチル（メタ）アクリレート；

ハロゲン化されたアルコールの（メタ）アクリレート、例えば2,3-ジブromoプロピル
 （メタ）アクリレート、4-ブromoフェニル（メタ）アクリレート、1,3-ジクロロー
 2-プロピル（メタ）アクリレート、2-ブromoエチル（メタ）アクリレート、2-ヨー
 ドエチル（メタ）アクリレート、クロロメチル（メタ）アクリレート；

オキシラニル（メタ）アクリレート、例えば2,3-エポキシブチル（メタ）アクリレ
 ート、3,4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート；

（メタ）アクリル酸のアミド、例えばN-（3-ジメチルアミノプロピル）（メタ）アク
 リルアミド、N-（ジエチルホスホノ）（メタ）アクリルアミド、1-（メタ）アクリロ
 イルアミド-2-メチルー2-プロパノール、N-（3-ジブチルアミノプロピル）（メ
 タ）アクリルアミド、N-7-ブチルーN-（ジエチルホスホノ）（メタ）アクリルアミ
 ド、N,N-ビス（2-ジエチルアミノエチル）（メタ）アクリルアミド、4-（メタ）
 アクリロイルアミド-4-メチルー2-ペンタノール、N-（メトキシメチル）（メタ）

アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N-アセチル（メタ）アクリルアミド、N-（ジメチルアミノエチル）（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-フェニル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド；

複素環式の（メタ）アクリレート、例えば2-（1-イミダゾリル）エチル（メタ）アクリレート、2-（4-モルホリニル）エチル（メタ）アクリレート及び1-（2-メタクリロイルオキシエチル）-2-ピロリドン；

リン、ホウ素及び／又はケイ素を含有する（メタ）アクリレート、例えば2-（ジメチルホスファート）プロピル（メタ）アクリレート、2-（エチレンホスファイト）プロピル（メタ）アクリレート、ジメチルホスフィノメチル（メタ）アクリレート、ジメチルホスホノエチル（メタ）アクリレート、ジエチル（メタ）アクリロイルホスホネート、ジプロピル（メタ）アクリロイルホスフェート；

硫黄含有の（メタ）アクリレート、例えばエチルスルフィニルエチル（メタ）アクリレート、4-チオシアナトブチル（メタ）アクリレート、エチルスルホニルエチル（メタ）アクリレート、チオシアナトメチル（メタ）アクリレート、メチルスルフィニルメチル（メタ）アクリレート、ビス（（メタ）アクリロイルオキシエチル）スルフィド；

トリ（メタ）アクリレート、例えばトリメチロイルプロパントリ（メタ）アクリレート及びグリセリントリ（メタ）アクリレート；

ビス（アリルカーボネート）、例えばエチレングリコール-ビス（アリルカーボネート）、1, 4-ブタンジオール-ビス（アリルカーボネート）、ジエチレングリコール-ビス（アリルカーボネート）；

ビニルハロゲン化物、例えば塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン及びフッ化ビニリデン；

ビニルエステル、例えば酢酸ビニル；

芳香族のビニル化合物、例えばスチレン、鎖中に1つのアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば α -メチルスチレン及び α -エチルスチレン、環中に1つのアルキル置換基を有する置換スチレン、例えばビニルトルエン及びp-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブロモスチレン及びテトラブロモスチレン；

複素環式のビニル化合物、例えば2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-エチル-4-ビニルピリジン、2, 3-ジメチル-5-ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルピペリジン、9-ビニルカルバゾール、3-ビニルカルバゾール、4-ビニルカルバゾール、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリジン、3-ビニルピロリジン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルブチロラクタム、ビニルオキサラン、ビニルフラン、ビニルチオフェン、ビニルチオラン、ビニルチアゾール及び水素化ビニルチアゾール、ビニルオキサゾール及び水素化ビニルオキサゾール；

ビニルエーテル及びイソプレニルエーテル；

マレイン酸及びマレイン酸誘導体、例えばマレイン酸のモノエステル及びジエステルであって、アルコール基が1～9個の炭素原子を有するもの、無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物、マレインイミド、メチルマレインイミド；

フマル酸及びフマル酸誘導体、例えばフマル酸のモノエステル及びジエステルであって、アルコール基が1～9個の炭素原子を有するもの；並びに

ジエン、例えば1, 2-ジビニルベンゼン、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 2-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン及び1, 4-ジイソプロペニルベンゼン

が該当する。

【0111】

この明細書中で（メタ）アクリレートの表現は、メタクリレート及びアクリレート並び

10

20

30

40

50

にこれら両方からなる混合物を包含する。従って、(メタ)アクリル酸の表現は、メタクリル酸及びアクリル酸並びにこれら両方からなる混合物を包含する。

【0112】

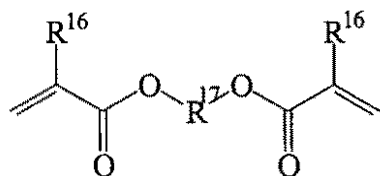
このエチレン性不飽和モノマーは、単独で又は混合物として使用することができる。

【0113】

モノマー (B) として式 (XIV)

【0114】

【化31】



(XIV),

10

のジ(メタ)アクリレート及びスチレンが特に選択された。この場合に、 R^{16} はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチルを表す。 R^{17} は、有利には1~100個、好ましくは1~40個、より好ましくは1~20個、適切には1~8個、特に1~6個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基、シクロアルキル基又は芳香族基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基又はフェニル基を示す。この場合に、本発明の範囲では、脂環式基は、また二環式、三環式及び多環式の脂肪族基を含む。1~6個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基又はシクロアルキル基は R^{17} として殊に有利である。

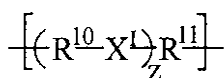
20

【0115】

基 R^{17} は、有利には直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基又はシクロヘキシレン基又は一般式

【0116】

【化32】



(XIVa)

30

[式中、

基 R^{11} は直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基又はシクロヘキシレン基、又はベンゼン、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、アントラセン及びフェナントレンから誘導される二価の芳香族又は複素芳香族を表す]の基である。この場合に、本発明の範囲では、脂環式基は、また二環式、三環式及び多環式の脂肪族基を含む。基 R^{10} はそれぞれ互いに無関係に直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基又はシクロヘキシレン基、又はベンゼン、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、アントラセン及びフェナントレンから誘導される二価の芳香族又は複素芳香族の基を示している。この場合に、本発明の範囲では、脂環式基は、また二環式、三環式及び多環式の脂肪族基を含む。基 X^1 はそれぞれ互いに無関係に酸素、硫黄、一般式 (XIV

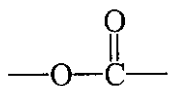
40

50

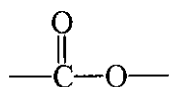
b)、(XIVc)

【0117】

【化33】



(XIVb)



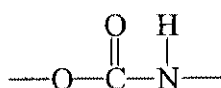
(XIVc)

10

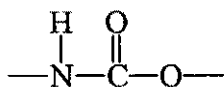
のエステル基、一般式(XIVd)、(XIVe)、(XIVf)又は(XIVg)

【0118】

【化34】

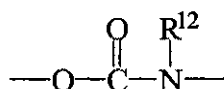


(XIVd)

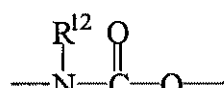


(XIVe)

20



(XIVf)



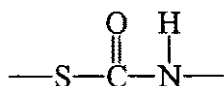
(XIVg)

30

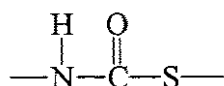
のウレタン基、一般式(XIVh)、(XIVi)、(XIVj)又は(XIVk)

【0119】

【化35】

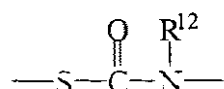


(XIVh)

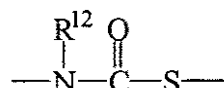


(XIVi)

40



(XIVj)



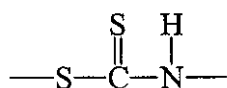
(XIVk)

のチオウレタン基、一般式(XIVl)、(XIVm)、(XIVn)又は(XIVo)

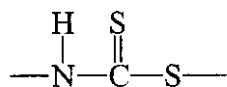
【0120】

50

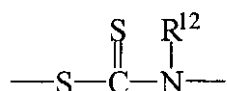
【化 3 6】



(XIVl)

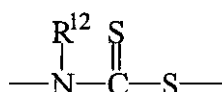


(XIVm)



(XIVn)

10

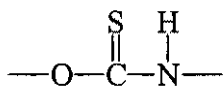


(XIVo)

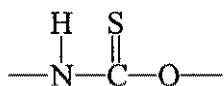
のジチオウレタン基又は一般式 (XIVp)、(XIVq)、(XIVr) 又は (XIVs) 20

【0121】

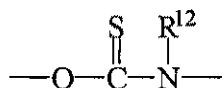
【化 3 7】



(XIVp)

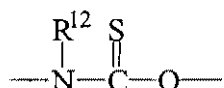


(XIVq)



(XIVr)

30



(XIVs)

のチオカルバメート基、有利には酸素であり、その際、基 R^{12} は直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族又は脂環式の基又は置換又は非置換の芳香族又は複素芳香族の基、例えばメチル基 40
、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基又はシクロヘキシル基、又はベンゼン、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、アントラセン及びフェナントレンから誘導される一価の芳香族又は複素芳香族の基を表す。この場合に本発明の範囲では、脂環式基は、二環式、三環式及び多環式の脂肪族基も含み、z は 1 ~ 1000 の整数、適切には 1 ~ 100 の整数、特に 1 ~ 25 の整数である。

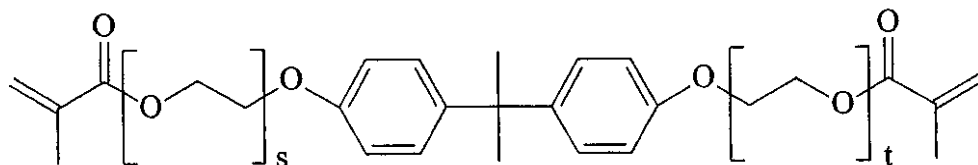
【0122】

特に有利な式 (XIV) のジ(メタ)アクリレートは、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化されたビスフェノールA-ジ(メタ)アクリレート、特 50

に

【0123】

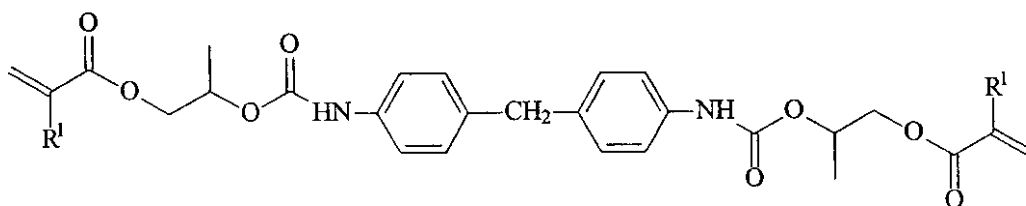
【化38】



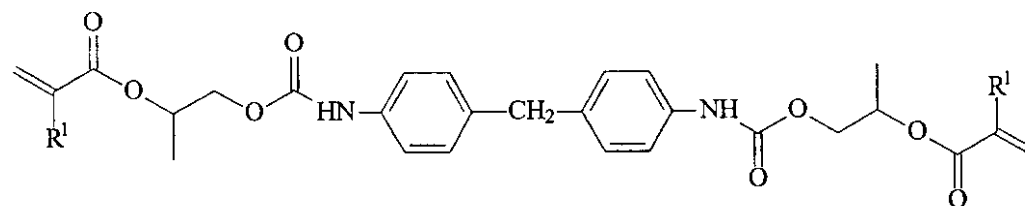
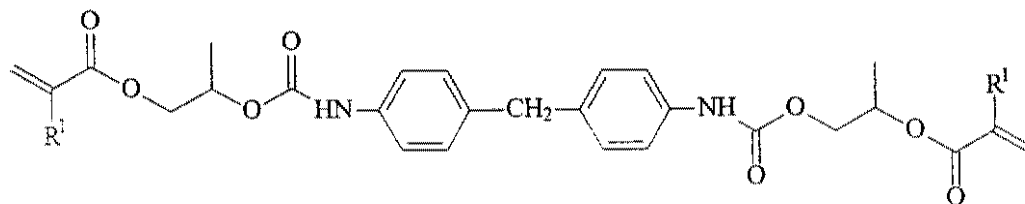
〔式中、s 及び t は 0 以上であり、かつ合計 $s + t$ は有利には 1 ～ 20、特に 2 ～ 10 である〕並びに、ジイソシアネートと 2 当量のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとの反応によって得られるジ（メタ）アクリレート、特に

【0124】

【化39】



20



30

〔式中、基 R^1 はそれぞれ互いに無関係に水素又はメチル基を意味する〕、3，8－ジ（メタ）アクリロイルオキシメチルトリシクロ〔5．2．1．0（2．6）〕デカン、3，9－ジ（メタ）アクリロイルオキシメチルトリシクロ〔5．2．1．0（2．6）〕デカン、4，8－ジ（メタ）アクリロイルオキシメチルトリシクロ〔5．2．1．0（2．6）〕デカン、4，9－ジ（メタ）アクリロイルオキシメチルトリシクロ〔5．2．1．0（2．6）〕デカン、チオジグリコールジ（メタ）アクリレート、有利には 200 ～ 1000 g／モルの範囲の質量平均分子量を有するポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート及び／又は有利には 200 ～ 1000 g／モルの範囲の質量平均分子量を有するポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートである。この場合に前記の化合物のジメタクリレートが特に有利である。殊に有利な結果は、有利には 200 ～ 1000 g／モルの範囲の質量平均分子量を有するポリエチレングリコールジメタクリレートを使用することで達成される。

40

【0125】

本発明による混合物の特に有利な実施態様においては、エチレン性不飽和モノマー（B）に対して、少なくとも 70．0 質量％のエチレン性不飽和モノマー（B）、特に有利には 80．0 質量％より高い、適切には 90．0 質量％の、特に 95．0 質量％のエチレン性不飽和モノマーは、式（XIV）のジ（メタ）アクリレート及び／又はスチレンである

50

。

【0126】

本発明によるモノマー混合物の組成は原則的に任意である。該モノマー混合物は、本発明によるプラスチックの特性プロフィールを用途の要求に適合させるために用いることができる。例えば、モノマー混合物が明らかに過剰な式 (I) 及び (II) の化合物又はモノマー (A) を含有することが極めて適切であることがある。混合物中の式 (I) 及び (II) の化合物並びにモノマー (A) のモル数の合計に対してそれぞれ、99.5モル%の式 (I) 及び (II) の化合物もしくはモノマー (A) 及び0.5モル%のモノマー (A) もしくは式 (I) 及び (II) の化合物を含有する混合物がかかる混合物のための例である。ほぼ等モルの式 (I) 及び (II) の化合物とモノマー (A) の混合物も可能である。 10

【0127】

しかしながらモノマー混合物の組成を、式 (I) 及び (II) の化合物及び少なくとも1種のモノマー (A) が所望の重合温度で均質に混和されるように選択することが極めて好適であると見なされる。それというのかかる混合物は一般にその低粘度に基づいて取り扱いが容易であり、更に重合させると改善された材料特性を有する均質なプラスチックを得ることができるからである。

【0128】

本発明の特に有利な実施態様によれば、モノマー混合物は、モノマー混合物の全質量に対してそれぞれ、少なくとも5.0質量%、有利には少なくとも20.0質量%、特に有利には少なくとも50.0質量%、適切には少なくとも60.0質量%、特に少なくとも80.0質量%の式 (I) 及び (II) の化合物を含有する。モノマー (A) の質量割合は、モノマー混合物の全質量に対してそれぞれ、少なくとも2.0質量%、有利には少なくとも20.0質量%、特に有利には少なくとも40.0質量%、適切には少なくとも50.0質量%、特に少なくとも80.0質量%である。 20

【0129】

本発明の特定の態様によれば、本混合物は、モノマー混合物の全質量に対してそれぞれ、50~90質量%、特に60~85質量%の式 (I) 及び/又は (II) のモノマー、2~50質量%、特に10~30質量%のモノマー (A) 及び0~45質量%、特に10~30質量%のモノマー (B) を有する。 30

【0130】

本発明により使用されるモノマー混合物の製造は当業者には明らかである。その製造は、例えばモノマー (A) 並びに式 (I) 及び/又は (II) のチオ (メタ) アクリレート自体公知のように混合することによって行うことができる。

【0131】

本発明の目的のために、モノマー混合物は、常圧及び20.0℃~80.0℃の範囲の温度で有利には流動性である。“流動性”の概念は当業者には公知である。該混合物は、有利には種々の形態で注入でき、そして適当な助剤を使用して攪拌でき、そして均質化できる液体である。特に本発明の範囲での流動性材料は、特に25℃及び常圧 (101325 Pa) において0.1 mPa·s~10 Pa·s、適切には0.65 mPa·s から1 Pa·s の範囲のオーダーの動的粘度を有する。 40

【0132】

本発明の殊に有利な実施態様においては、注入されるモノマー混合物は、泡、特に気泡を有さない。泡、特に気泡を適当な方法、例えば温度上昇及び/又は真空印加によって除去できるモノマー混合物も同様に有利である。

【0133】

本発明による高透明プラスチックは、前記の低粘度 ($\eta < 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) のモノマー混合物のフリーラジカル共重合によって得られる。フリーラジカル共重合は、フリーラジカルによって開始され、低分子モノマーの混合物を高分子化合物、いわゆるポリマーに変換する一般に知られた方法である。更なる詳細については、H. G. エリアス、高分子 50

、第1巻及び第2巻、パーゼル、ハイデルベルク、ニューヨーク、ヒュティッヒ及びヴェブフ．1990年（H.G.Elias, Makromolekuele, Band 1 und 2, Basel, Heidelberg, New York Huethig und Wepf. 1990）及びウールマンの工業化学事典、第5版、見出し語“重合法”（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5.Aufl., Stichwort "Polymerization Processes"）を指摘する。

【0134】

本発明の有利な実施態様においては、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又はブロック重合によって得られる。この場合に、塊状重合又はブロック重合とは、モノマーを溶剤不使用で重合させるので、重合反応は塊状で又はブロック状で進行することを意味する。それに対して、エマルジョン中での重合（いわゆる乳化重合）及び分散液中での重合（いわゆる懸濁重合）も留意され、その際、有機モノマーを保護コロイド及び／又は安定剤により水相中に懸濁し、そして多かれ少なかれ粒状の重合粒子が形成される。不均一相での重合の特定の形態は、実質的に懸濁重合と考慮されるパール重合である。

10

【0135】

重合反応は、基本的に当業者に一般に用いられる方法で行われ、例えばラジカル開始剤（例えばペルオキシド、アゾ化合物）を使用して又はUV線、可視光、 α 線、 β 線又は γ 線を照射することによって、又はその組み合わせを行ってよい。

【0136】

本発明の有利な実施態様においては、重合の開始のために親油性のラジカル重合開始剤が使用される。ラジカル重合開始剤はそれゆえ特に親油性であり、その場合、該開始剤はブロック重合の混合物中に溶解する。使用可能な化合物には、典型的なアゾ開始剤、例えばアゾイソ酪酸ニトリル（AIBN）もしくは1, 1-アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル、とりわけ脂肪族ペルオキシ化合物、例えば t -アミルペルオキシネオデカノエート、 t -アミルペルオキシピバレート、 t -ブチルペルオキシピバレート、 t -アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -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-（ t -アミルペルオキシ）ブチレート、 t -ブチルペルベンゾエート、 t -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及び前記の化合物の任意の混合物が該当する。前記の化合物のうちAIBNが殊に有利である。

20

30

【0137】

本発明の更に有利な実施態様においては、重合の開始は公知の光開始剤を使用してUV線などで照射することによって行われる。ここでは、一般に市販されている化合物、例えばベンゾフェノン、 α , 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などを使用でき、その際、前記の光開始剤は単独又は2種以上の組み合わせ又は前記の重合開始剤の1種との組み合わせで用いることができる。

40

【0138】

ラジカル形成剤の量は、広範に変更してよい。有利には、例えば全組成物の質量に対して0.1～5.0質量%の範囲の量で使用される。特に有利には全組成物の質量に対してそれぞれ、0.1～2.0質量%、特に0.1～0.5質量%の範囲の量で使用される。

【0139】

重合のために選択されるべき重合温度は当業者には明らかである。その温度はまず、選

50

択される開始剤及び開始の種類及び様式（熱的、照射による等）によって規定される。重合温度はポリマーの生成物特性に影響を及ぼすことができることが知られている。従って、本発明の範囲では、重合温度は、 $20.0^{\circ}\text{C} \sim 100.0^{\circ}\text{C}$ 、適切には $20.0^{\circ}\text{C} \sim 80.0^{\circ}\text{C}$ 、特に $20.0^{\circ}\text{C} \sim 60.0^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。本発明の特に有利な実施態様においては、反応温度は反応の間に、有利には段階的に高められる。

【0140】

更にまた反応の終わり近くに、より高い温度、例えば $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ で熱処理することが適切であると見なされている。

【0141】

反応は低圧でも過圧でも行うことができる。しかしながら有利には常圧で実施される。10
反応は空気下でも保護ガス雰囲気下でも行うことができ、その際、有利にはできる限り低い酸素割合が存在する。それというのも酸素は考えられる重合を阻害するからである。

【0142】

本発明の特に有利な実施態様において、本発明による高透明プラスチックの製造のために、モノマー混合物、開始剤及び更なる添加剤、例えば滑剤という成分よりなる均質な混合物を製造し、そしてこれを更に、レンズ、眼鏡ガラス、プリズム又はその他の光学構成部品としての用途によって予定されている形のガラス板の間に充填するという措置をとる。ブロック重合の開始は、エネルギー供給によって、例えば高エネルギー照射、特にUV光による照射によって、又は加熱、適切には水浴中で複数時間にわたる加熱によって行われる。前記のように光学材料はその所望の形状で、澄明な、透明な、無色の、硬質なプラスチックとして得られる。20

【0143】

本発明の範囲では滑剤は、充填物の滑りをより良くし、そしてそれにより圧縮材料を容易に成形可能にする、充填される可塑性材料、例えば圧縮材料及び射出成形材料のための添加物質を表す。このためには、例えば金属セッケン及びシロキサン組合せ物が適当である。プラスチックへのその不溶性のため、滑剤の一部は加工の間に表面上に行き渡り、そして離型剤としてはたらく。特に適当な滑剤、例えば非イオン性のフッ素系界面活性剤、非イオン性のケイ素系界面活性剤、第四級アルキルアンモニウム塩及び酸性のリン酸エステルはEP271839号Aに記載され、これは参照をもって本願に開示されたものとする。30

【0144】

本発明によれば非常に良好な光学特性及び機械的特性を有する高透明プラスチックが提供される。このように該プラスチックはDIN5036によれば、有利には88.5%より高い、適切には89.0%より高い、好ましくは89.5%より高い、特に90.0%より高い透過性を有する。

【0145】

本発明によるプラスチックの屈折率 n_D は、有利には1.57より高い、特に1.58より高い、特に有利には1.6より高い。

【0146】

媒体の屈折率は、一般に入射線の波長及び温度に依存する。本発明による屈折率のデータは、従ってDIN53491で特定された標準データ（ナトリウムの（黄色）D線の標準波長（約589nm））に関するものである。40

【0147】

本発明によれば本プラスチックは、DIN53491によるアッペ数 >35.0 、特に >36.0 を有する。アッペ数は、E. アッペによって紹介された光学媒体の分散の指標としての大きさ v_D

【0148】

【数 1】

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

〔式中、 n_D 、 n_F 及び n_C はフラウンホーファー線 D、F 及び C での媒体の屈折率である〕を表す。この場合、D はナトリウム D 線 $\lambda_1 = 589.6 \text{ nm}$ と $\lambda_2 = 589.0 \text{ nm}$ の平均値であり、F は水素線 ($\lambda = 486.1 \text{ nm}$) であり、かつ C は水素線 ($\lambda = 656.3 \text{ nm}$) である。大きなアッペ数は分散が小さいことを意味する。当業者は、アッペ数の更なる情報を文献、例えば物理事典 (Walter Greulich (Hrsg.); Lexikon der Physik; Heidelberg; Spektrum, Akademischer Verlag; Band 1; 1998) から引用できる。 10

【0149】

本発明の特に有利な実施態様によれば、本プラスチックはアッペ数 > 36.0 、適切には > 37.0 、特に > 39.0 を有する。この場合に、アッペ数 > 40.0 、有利には > 42.0 を有するプラスチックが殊に有利であると見なされる。本発明によればアッペ数 > 43.0 、特に > 44.0 を有するプラスチックに最も関心を置いている。

【0150】

本発明によるプラスチックの ISO 179/1 f U により測定されるシャルピー衝撃強さは、有利には 4.0 kJ/m^2 より高い、特に 6.0 kJ/m^2 より高い、特に有利には 8.0 kJ/m^2 である。 20

【0151】

更に本発明によるプラスチックは有利には ISO 306 により測定された高いビカー軟化温度に優れているので、室温より高い温度でもその優れた機械的特性、特にシャルピー衝撃強さ及びその硬度は維持される。有利には本発明によるプラスチックの ISO 306 により測定されたビカー軟化温度は、 50 より高い、適切には 60°C より高い、特に 70°C より高い。

【0152】

この場合に、本発明によるプラスチックの ISO 306 により測定されたビカー軟化温度が 80°C より高い、有利には 90°C より高い、適切には 100°C より高い、特に 120°C より高いことが殊に有利であると見なされる。本発明の殊に有利な実施態様の範囲では、プラスチックは 140°C より高い、有利には 160°C より高い、特に 180°C より高い ISO 306 により測定されたビカー軟化温度を有する。 30

【0153】

本発明の範囲では ISO 6721-7 に従ってねじれ振動測定により測定される本発明によるプラスチックのタンジェント δ の最大値は、有利には 50 以上、適切には 70 以上である。

【0154】

本発明による高透明プラスチックのための可能な使用分野は当業者に明らかである。特に、透明プラスチックのために指示されている全ての用途に適している。 40

【0155】

その特徴的な特性に基づいて、とりわけ光学レンズ、特に眼鏡レンズのために適当である。

【0156】

以下の実施例及び比較例は本発明を説明するために用いるものであり、これにより制限を行うべきではない。

【0157】

チオメタクリレート混合物の合成

75.36 g の 1, 2-エタンジチオールを保護ガス導入部を有するエルレンマイヤーフラスコ中に秤量し、そして攪拌し、かつ 416.43 g の $13\% \text{ NaOH}$ 溶液を $25 \sim$ 50

30℃で30分以内に水冷下に計量供給する。帯褐色の澄明な溶液が形成される。

【0158】

178.64gのメタクリル酸無水物及びNaチオレート溶液をここで所望の供給温度で並行して45分以内に、反応フラスコ中に装入され攪拌された酢酸エステル／水に供給する。その際、場合により保護ガスを該バッチ上に導入する。一般にフラスコ内容物は供給の開始に際して約2℃だけ冷却され、約5～10分後に軽度の発熱反応が始まる、すなわちここで所望の反応温度（35℃）に保持するために相応して冷却する。供給が完了した後に、バッチを更に5分間35℃で攪拌し、そして次いで攪拌下に約25℃に冷却する。

【0159】

該バッチを分液漏斗に移し、分離させ、そして下方の水相を排出する。後処理のために、有機相をエルレンマイヤーフラスコ中に移し、そして^(R)Dowex M-31と一緒に約15分間攪拌し、引き続きイオン交換体を濾過分離する。

【0160】

幾らか混濁ないしほぼ澄明な粗製エステル溶液をここで100ppmのHQMEで安定化し、そして回転蒸発器において最大50℃で濃縮する。無色の最終生成物を場合により室温（20～25℃）で0.5%の珪藻土と混合し、そして約10分間攪拌する。引き続きザイツ濾床K800及び0.45μm濾過膜を介して約1バールで濾過する。140gの無色の澄明なエステルが得られる。

【0161】

アリルポリエチレングリコールメタクリレートの合成

4415.4g（8.87モル）のアリルポリエチレングリコール（BASF、クラリアント）、6213.8g（62.06モル）のメチルメタクリレート及び2510mg（500ppm）のヒドロキノンモノメチルエーテルを装入し、そして攪拌下及び通気下に加熱した。脱水のために約700gの蒸留物を抜き取った。

【0162】

次いでその蒸留物に相当する量のメチルメタクリレート及び触媒（イソプロピルチタネート、アルコールに対して1.5%、66.2g）を添加し、そしてアルコール分解を行った。蒸留物の抜き取りを塔中央温度を介して調節した。80℃の塔中央温度をもはや保持できない場合、温度を段階的に99℃に高めた。頂部温度が99℃で一定になったら（反応時間（脱水含まず）：2.5時間）、アルコール分解を終えた。

【0163】

短時間の冷却の後に、触媒を硫酸で沈殿させ、炭酸ナトリウムで中和した。引き続きザイツK1000型の圧力濾過器を介して濾過した。粗製エステルを回転蒸発器上で脱ガスした。

【0164】

実施例1～3及び比較例1～5

第1表から組成が明白な種々の混合物を製造した。既に説明されたチオメタクリレート混合物及び前記のようにして得られた約10のエトキシ化度を有するアリルポリエチレングリコールメタクリレートの他に、RoeHm GmbH & Co. KG社から市販されている約10のエトキシ化度を有するポリエチレングリコールジメタクリレートを使用した。スチレンはBASFから購入した。該混合物を引き続き注型し、そして0.3質量%のIrgacur 819及び0.2質量%のトブチルペルオクトエートを使用してUV硬化装置において1200Wの水銀高压放射器で重合させた。引き続き成形体を乾燥室中で120℃において2時間貯蔵した。

【0165】

第1表：

【0166】

10

20

30

40

【表 1】

	チオメタクリレート混合物 [質量%]	スチレン [質量%]	アリルポリエチレングリコールメタクリレート [質量%]	ポリエチレングリコールジメタクリレート [質量%]
実施例 1	60	20	20	-
比較例 1	60	20	-	20
実施例 2	60	25	15	-
比較例 2	60	25	-	15
実施例 3	80	-	20	-
比較例 3	80	-	-	20
比較例 4	80	20	-	-
比較例 5	100	-	-	-

10

20

【0167】

得られたプラスチック体の機械的特性及び光学特性を測定し、その際、得られたデータは第2表で説明している。

【0168】

30

第2表：

【0169】

【表 2】

	DIN ISO179/1fUによる シャルピー衝撃強さ [KJ/m ²]	DIN53491による 589nm での屈折率
実施例 1	9,6	1,588
比較例 1	7,7	1,588
実施例 2	8,6	1,590
比較例 2	7,2	1,593
実施例 3	4,2	1,592
比較例 3	3,2	1,594
比較例 4	3,2	1,613
比較例 5	3,3	1,617

10

【0170】

20

本発明による混合物は非常に衝撃に強いプラスチックへと重合できたことを示している。それに対して、公知のプラスチック体の衝撃強さは比較的 low、それは不斉モノマーの使用に起因すると見なされる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/007623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F220/38 C08F212/34 G02B1/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 214 116 A (MATSUOKA SINGO ET AL) 25 May 1993 (1993-05-25) the whole document	1-26
A	US 5 384 379 A (BADER MARTINA ET AL) 24 January 1995 (1995-01-24) the whole document	1-26
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ 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. "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 November 2004		Date of mailing of the international search report 11/11/2004
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 Trauner, H-G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007623

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5214116	A	25-05-1993	JP 2207068 A	16-08-1990
			JP 2546887 B2	23-10-1996
			AU 619952 B2	06-02-1992
			AU 4916390 A	16-08-1990
			DE 69018661 D1	24-05-1995
			DE 69018661 T2	12-10-1995
			EP 0382477 A1	16-08-1990
US 5384379	A	24-01-1995	DE 4234251 A1	14-04-1994
			EP 0592935 A2	20-04-1994
			JP 3363968 B2	08-01-2003
			JP 6199963 A	19-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007623

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/38 C08F212/34 G02B1/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F G02B

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 214 116 A (MATSUOKA SINGO ET AL) 25. Mai 1993 (1993-05-25) das ganze Dokument	1-26
A	US 5 384 379 A (BADER MARTINA ET AL) 24. Januar 1995 (1995-01-24) das ganze Dokument	1-26

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/11/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Trauner, H-G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007623

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5214116 A	25-05-1993	JP 2207068 A	16-08-1990
		JP 2546887 B2	23-10-1996
		AU 619952 B2	06-02-1992
		AU 4916390 A	16-08-1990
		DE 69018661 D1	24-05-1995
		DE 69018661 T2	12-10-1995
		EP 0382477 A1	16-08-1990
US 5384379 A	24-01-1995	DE 4234251 A1	14-04-1994
		EP 0592935 A2	20-04-1994
		JP 3363968 B2	08-01-2003
		JP 6199963 A	19-07-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, PL, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(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 アン デア ヘリング 26 ベー

(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) 4J100 AB02R AL66P AL66Q BA02Q BA12P BA51P CA04 CA05 DA23 DA52

DA62 DA63 JA32 JA33

4J127 AA03 AA04 AA06 BB031 BB111 BB191 BB221 BB301 BC021 BC151

BD221 BE11Z BE111 BE21Y BE211 BE34Y BE341 BF18Y BF181 BF27Y

BF271 BG12Y BG121 BG14Y BG141 BG17Y BG17Z BG171 CB062 CB271

CC311 FA21 FA25