

(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2004-509187

(P2004-509187A)

(43) 公表日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 20/14	C08F 20/14	4F204
B29C 39/02	B29C 39/02	4J011
C08F 2/48	C08F 2/48	4J100
// B29K 33:04	B29K 33:04	
B29L 7:00	B29L 7:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2002-526945 (P2002-526945)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成13年9月6日 (2001.9.6)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成15年3月14日 (2003.3.14)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/010284		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(87) 国際公開番号	W02002/022697	(74) 代理人	100078662
(87) 国際公開日	平成14年3月21日 (2002.3.21)		弁理士 津国 肇
(31) 優先権主張番号	00810826.8	(74) 代理人	100075225
(32) 優先日	平成12年9月14日 (2000.9.14)		弁理士 篠田 文雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100113653
			弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリレート注型用樹脂中のアシルホスフィンオキシド光開始剤

(57) 【要約】

メタクリレート注型用樹脂から成形品を製造する光重合方法であって(1)(A1)50%を超えるメチルメタクリレート、及び/又は高割合でメチルメタクリレートを含有する初期重合物、(A2)0~40%の、メチルメタクリレートと共重合することができる他のモノマー、(B)0.1~10%の、少なくとも1種のモノ又はビスアシルホスフィンオキシド光開始剤、(C)0~10%の他の光開始剤、(D)0~5%の熱開始剤及び(E)場合により更なる慣用添加剤を含有するメタクリレート注型用樹脂配合物を、型に注型し、そして(2)200~800nmの範囲の光源での照射により完全に硬化させて、機械的に安定な成形品を形成させる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタクリレート注型用樹脂から成形品を製造する光重合方法であって、

(1) (A1) 50%を越えるメチルメタクリレート、及びノ又は高割合でメチルメタクリレートを含有する初期重合物

(A2) 0~40%の、メチルメタクリレートと共重合することができる他のモノマー

(B) 0.1~10%の少なくとも1種のモノ又はビスアシルホスフィンオキシド光開始剤

(C) 0~10%の他の光開始剤

(D) 0~5%の熱開始剤及び

(E) 場合により更なる慣用添加剤

を含有するメタクリレート注型用樹脂配合物を、型に注型し、そして

(2) 200~800nmの範囲の光源での照射により完全に硬化させて、機械的に安定な成形品を形成する

方法。

【請求項 2】

注型用型の平均厚さが、1mmより大きく、特に3mmより大きい、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

光重合を、100 未満、特に75 未満の温度で行う、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

メチルメタクリレート注型用樹脂配合物が、成分(D)として、0.01~5%、特に0.01~2%のアゾ又は過酸化物化合物の群から選択された熱開始剤を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

照射工程(2)の後に、(3)メタクリレート注型用樹脂配合物を型中で、照射と共に又は照射なしで、100 を越える温度に加熱する、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

露光(2)を、5時間未満、特に3時間未満の期間にわたって行う、請求項1に記載の方法。

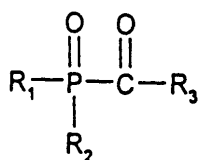
【請求項 7】

メタクリレート注型用樹脂混合物が、追加の添加剤(E)として、0.1~49.9%、特に0.1~25%の染料、顔料及びノ又は充填剤を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

成分(B)として、式I:

【化1】



【ここで、

R₁ は、非置換であるか又はフェニル、C₁~C₁₂アルキルフェニル、ハロフェニル、C₁~C₁₂アルコキシフェニル、C₂~C₅アルコキシカルボニル、C₁~C₁₂アルコキシ、CNもしくはハロゲンにより置換されているC₁~C₁₈アルキルであり；あるいはR₁ は、C₂~C₁₈アルケニル又はC₅~C₈シクロアルキルであり；あるいはR₁ は、フェニル、ナフチル、ピフェニリル、又は5もしくは6員のO-、S-もしくはN-含有複素環式基であり、これらの基フェニル、ナフチル、ピフェニリル及び複素環式基は、非置換であるか又はC₁~C₁₂アルキル、C₁~C₁₂アルコキシ及びノもしくはハロゲンにより置換されており；

10

20

30

40

50

R_2 は、 R_1 について与えられた意味の一つを有するか、又は基： $-(CO)R_3$ もしくは $-OR_4$ であり；あるいは

R_1 及び R_2 は、それらが結合されているリン原子と一緒に、環を形成し；

R_3 は、非置換であるか又はフェニル、 $C_2 \sim C_5$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、フェニルチオもしくはハロゲンにより置換されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは R_3 は、フェニルビニルであるか又は非置換もしくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、フェノキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_5$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ及び/もしくはハロゲンにより置換された $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり；あるいは R_3 は、フェニル、ナフチル、ピフェニリル、又は5もしくは6員のO-、S-もしくはN-含有複素環式基であり、これらの基フェニル、ナフチル、ピフェニリル及び複素環式基は、非置換であるか又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ及び/もしくはハロゲンにより置換されており；そして R_4 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、フェニル- $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、フェニル又はナフチルである]

の化合物を用いる、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

成分(B)として、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド及び/又は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を用いる、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

追加の光開始剤(C)として、 α -ヒドロキシケトン、 α -アミノケトン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、置換ベンゾフェノン、ベンゾイン及びフェニルグリオキサール酸エステルの群から選択された少なくとも1種の化合物を用いる、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

(A1) 50%を超えるメチルメタクリレート、及び/又は高割合でメチルメタクリレートを含有する初期重合物

(A2) 0～40%の、メチルメタクリレートと共重合することができる他のモノマー

(B) 0.1～10%の少なくとも1種のモノ又はビスアシルホスフィンオキシド光開始剤

(C) 0～10%の他の光開始剤

(D) 0～5%の熱開始剤及び

(E) 場合により更なる慣用添加剤

を含有するメタクリレート注型用樹脂配合物。

【請求項12】

請求項1に記載の方法により得られた硬化成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、特定のメタクリレート注型用樹脂配合物からの成形品を製造する方法、メタクリレート注型用樹脂配合物、並びにこの方法から得られた成形品に関する。

【0002】

EP006,972は、アゾ化合物の存在下におけるUV光での(メタ)アクリレートの光重合において、熱状態の制御が肝要であり、かつ重合が緩慢に起こる光重合を記載している。

【0003】

メタクリレートは、光重合の観点では、アクリレート系より一般に反応性が劣る。この理由のために、放射線硬化性の表面塗料及び印刷インキの分野において、重要視されているのは、一般にアクリレート系(アクリレート官能化モノマー、架橋剤、オリゴマー)である。特にアシルホスフィンオキシド光開始剤の導入以来、厚層化かつ着色されたアクリレ

10

20

30

40

50

ート系、及び特に不飽和ポリエステル/スチレンをベースとした系を光重合を経て硬化させることも可能となった。このことは、多数の刊行物、たとえばUS4,710,523及びUS5,767,169に記載されている。

【0004】

特定の比較的薄層の用途 (< 1 mm) については、反応性が劣るメタクリレート系もまた放射線硬化に適している、ということが知られている。たとえば、EP436,205は、UV光による、たとえば主としてメチルメタクリレート(MMA)並びにベンゾフェノン、ベンゾイン又は - ヒドロキシケトンタイプの光開始剤を含むメタクリレート混合物とアクリルガラス板との接着性結合を開示している。より最近では、EP548,740は、かかる接着剤がモノアシルホスフィンオキシドと配合することができ配合されて昼光硬化性系を形成することを記載している。

10

【0005】

当業界には、厚層メタクリレーと配合物も硬化する効果的かつ経済的な方式に対するニーズがある。

【0006】

一定の条件下で、メタクリレートの厚層配合物を、光重合によって非常に速く完全に固化させて、機械的に使用可能な成形品を形成させることも可能であることが今般見出された。

【0007】

本発明は、メタクリレート注型用樹脂から成形品を製造する光重合方法において、

20

(1) (A1) 50%を越えるメチルメタクリレート、及び/又は高割合でメチルメタクリレートを含有する初期重合物

(A2) 0~40%の、メチルメタクリレートと共重合することができる他のモノマー

(B) 0.1~10%の、少なくとも1種のモノ又はビスアシルホスフィンオキシド光開始剤

(C) 0~10%の、他の光開始剤

(D) 0~5%の、熱開始剤及び

(E) 場合により更なる慣用添加剤

を含有するメタクリレート注型用樹脂配合物を、型に注型し、そして

(2) 200~800nmの範囲の光源での照射により完全に硬化させて、機械的に安定

30

な成形品を形成する

方法に関する。

【0008】

際立つ特徴は、メタクリレート注型用樹脂配合物がモノ又はビスアシルホスフィンオキシド光開始剤を含むことである。

【0009】

メタクリレート注型用樹脂配合物は、成分(A1)として、たとえば、次の構成要素の一つ又は混合物を含む：

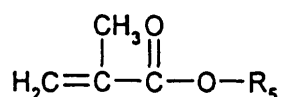
- 重合可能な構成要素として：メチルメタクリレート(MMA)

- 初期重合物(PP)として：ポリメチルメタクリレート(PMMA)、又はメチルメタクリレートと少量、たとえば初期重合物を基準として最大40%までのモノマー(M)、たとえばアクリル酸と1~18個の炭素原子を有するアルコールとのエステル(たとえばメチルアクリレート、ブチルアクリレート等)メタクリル酸の誘導体、たとえば式

40

【0010】

【化2】



50

【0011】

(ここで、 R_5 は、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、フェニル、ナフチル又はベンジルである)を有するものとのコポリマー。($C_1 \sim C_{18}$ アルキル及び $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルの定義は、下記において成分(B)の記載下で与えられる)。

【0012】

(M)の更なる例は、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、($C_1 \sim C_4$ アルキル)置換スチレン、 α -メチルスチレン、マレイン酸無水物、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸又はメタクリル酸と官能化アルコールとのエステルをベースとした官能性モノマー(たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート)、アクリル酸及びメタクリル酸のアミド(たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-($C_1 \sim C_4$ アルキル)置換アクリルアミド)、及びメタクリルアミド(たとえばジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)である。

10

【0013】

適しているのはまた、たとえば、メチルメタクリレート及びアクリレートのコポリマーであり、ここでメチルメタクリレートは有利にはコポリマーの主割合、たとえば95%より多い、たとえば95%~99.9%を構成し、そして多官能性アクリレートの含有率は、たとえば約0.1~5%である。

20

【0014】

架橋用モノマー(M)として、特に多官能性メタクリルモノマー又は多官能性アクリルモノマーが考慮される。架橋用成分として、二官能性又は三官能性メタクリルモノマー、及びより高官能性、(たとえば四官能性メタクリルモノマー)を用いることができる。それらは、好ましくは、エステル官能性である。適切な多官能性メタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルは、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個、特に少なくとも4個のヒドロキシ基、及び好ましくは2~6個の炭素原子を有する脂肪族ポリヒドロキシ化合物から誘導される。それらの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、テトラメチロールエタン、ソルビタン、又はアルコキシ化多価アルコール(たとえばエトキシ化トリメチロールプロパン及びポリエチレングリコール)である。適切なエステルの例は、グリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ジメチロールプロパンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、1,2,3,4-ブタンテトラオールテトラメタクリレート、テトラメチロールエタンテトラメタクリレート、2,2-ジヒドロキシプロパンジオール1,3-テトラメタクリレート、ソルビタンテトラメタクリレート、ソルビタンペンタメタクリレート及びソルビタンヘキサメタクリレートである。

30

40

【0015】

2~4個又はそれ以上のエチレン性不飽和なフリーラジカル重合性基を有する架橋用モノマーの混合物を用いることも可能である。

【0016】

モノマー(M)はまた、本質的に公知の次の架橋用モノマー、たとえば分子中にフリーラジカル重合性ビニル基を有するモノマー(たとえばアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌラート、ジビニルベンゼン又はジアリルフタレート)を包含し得る。

【0017】

注型用樹脂配合物中の、成分(A1)すなわちメチルメタクリレート、及び/又は高割合

50

でメチルメタクリレートを含む初期重合物の含有率は、50%より大きく、たとえば50%~99.9%、典型的には80%~99.9%、好ましくは95%~99.9%である。

【0018】

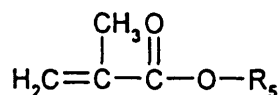
MMAに加えて、メタクリレート注型用樹脂配合物はまた、成分(A2)として、0~40%の量の異なるモノマーを含むことができ、これらはMMAと共重合可能なモノマーである。かかる共重合性モノマーの例は、初期重合物の構成要素として上記に記載された成分(M)に相当する。同じ単又は多不飽和モノマーが包含される：

成分A2(モノマー(M)に相当する)は、アクリル酸と、1~18個の炭素原子を有するアルコールとのエステル、(たとえばメチルアクリレート、ブチルアクリレート等)

10

【0019】

【化3】



【0020】

(ここで、R₅は、C₁~C₁₈アルキル、C₅~C₁₂シクロアルキル、フェニル、ナフチル又はベンジルである)(C₁~C₁₈アルキル及びC₅~C₁₂シクロアルキルの定義は、下記において成分(B)の記載下で与えられる)を有するもの、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、(C₁~C₄アルキル)置換スチレン、-メチルスチレン、マレイン酸無水物、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸又はメタクリル酸と官能化アルコールとのエステルをベースとした官能性モノマー(たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート)、アクリル酸及びメタクリル酸のアミド(たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド)、N-(C₁~C₄アルキル)置換アクリルアミド及びメタクリルアミド(たとえばジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)から選択される。

20

30

【0021】

特に適切なものは、0~5%の量の単純アクリレート(たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート)、及び0~5%の量の多官能性アクリレートである。

【0022】

架橋用モノマーMとして、特に多官能性メタクリルモノマー又は多官能性アクリルモノマーもまた考慮される。架橋用成分として、二官能性又は三官能性メタクリルモノマー、及びより高官能性たとえば四官能性メタクリルモノマーを用いることができる。それらは、好ましくは、エステル官能性である。適切な多官能性メタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルは、少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個、特に少なくとも4個のヒドロキシ基、及び好ましくは2~6個の炭素原子を有する脂肪族ポリヒドロキシ化合物から誘導される。それらの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、テトラメチロールエタン、ソルビタン、又はアルコキシ化多価アルコール(たとえばエトキシ化トリメチロールプロパン及びポリエチレングリコール)である。適切なエステルの例は、グリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ジメチロールプロパンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、1,2,3,4-ブタンテトラオールテトラメタクリレート、テトラ

40

50

メチロールエタンテトラメタクリレート、2,2-ジヒドロキシプロパンジオール1,3-テトラメタクリレート、ソルビタンテトラメタクリレート、ソルビタンペンタメタクリレート及びソルビタンヘキサメタクリレートである。

【0023】

2~4個又はそれ以上のエチレン性不飽和なフリーラジカル重合性基を有する架橋用モノマーの混合物を用いることも可能である。

【0024】

モノマーMはまた、本質的に公知の次の架橋用モノマー、たとえば分子中にフリーラジカル重合性ビニル基を有するモノマー(たとえばアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン又はジアリルフタレート)を含むことができる。

10

【0025】

成分(A2)、すなわちMMAと共重合可能なモノマーの含有率は、0~40%、典型的には0~20%、好ましくは0~10%である。

【0026】

本発明によれば、光開始剤成分(B)として、モノアシルホスフィンオキシド又はビスアシルホスフィンオキシドが用いられる。かかる化合物の混合物、すなわち1種もしくはそれ以上のモノアシルホスフィンオキシド、1種もしくはそれ以上のビスアシルホスフィンオキシド、又は1種もしくはそれ以上のモノアシルホスフィンオキシドと1種もしくはそれ以上のビスアシルホスフィンオキシドとの混合物もまた可能である。

【0027】

ビスアシルホスフィンオキシド、又はモノ及びビスアシルホスフィンオキシドの混合物を用いることが好ましい。ビスアシルホスフィンオキシドは、特に興味深い。

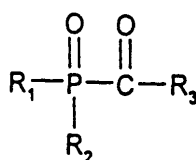
20

【0028】

成分(B)として適切な光開始剤化合物は、たとえば、式I:

【0029】

【化4】



30

【0030】

〔ここで、

R₁は、非置換であるか又はフェニル、C₁~C₁₂アルキルフェニル、ハロフェニル、C₁~C₁₂アルコキシフェニル、C₂~C₅アルコキシカルボニル、C₁~C₁₂アルコキシ、CNもしくはハロゲンにより置換されているC₁~C₁₈アルキルであり;あるいはR₁は、C₂~C₁₈アルケニル又はC₅~C₈シクロアルキルであり;あるいはR₁は、フェニル、ナフチル、ピフェニリル、又は5もしくは6員のO-、S-もしくはN-含有複素環式基であり、これらの基フェニル、ナフチル、ピフェニリル及び複素環式基は非置換であるか又はC₁~C₁₂アルキル、C₁~C₁₂アルコキシ及び/もしくはハロゲンにより置換されており;

40

R₂は、R₁について与えられた意味の一つを有するか又は基:- (CO)R₃もしくは-OR₄であり;あるいは

R₁及びR₂は、それらが結合されているリン原子と一緒に、環を形成し;

R₃は、非置換であるか又はフェニル、C₂~C₅アルコキシカルボニル、C₁~C₁₂アルコキシ、フェノキシ、C₁~C₁₂アルキルチオ、フェニルチオもしくはハロゲンにより置換されているC₁~C₁₈アルキルであり;あるいはR₃は、フェニルビニルであるか又は非置換もしくはC₁~C₁₂アルキル、フェニル、フェノキシ、C₁~C₁₂アルコキシ、C₂~C₅アルコキシカルボニル、C₁~C₄アルキルチオ及び/もしくはハロゲンにより置換されたC₅~C₈シクロアルキルであり;あるいはR₃は、フェニル、

50

ナフチル、ピフェニリル、又は5もしくは6員のO -、S - もしくはN - 含有複素環式基であり、これらの基フェニル、ナフチル、ピフェニリル及び複素環式基は非置換であるか又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコシアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ及び/もしくはハロゲンにより置換されており；そして R_4 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、フェニル又はナフチルである]

の化合物である。

【0031】

$C_1 \sim C_{18}$ アルキルは線状又は分岐状であり、そしてたとえば $C_1 \sim C_{12}$ 、 $C_1 \sim C_8$ 、 $C_1 \sim C_6$ 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである。それらの例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2,4,4-トリメチルペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル及びオクタデシルである。たとえば、 R_1 及び R_2 は、特に $C_1 \sim C_8$ アルキル、たとえば2,4,4-トリメチルペンチルである。

10

【0032】

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルは同様に線状又は分岐状であり、そしてたとえば、適切な数までの炭素原子の上記に与えられた意味を有する。

【0033】

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシは線状又は分岐状基を指し、そしてたとえば $C_1 \sim C_{10}$ 、 $C_1 \sim C_8$ 、 $C_1 \sim C_6$ 又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシである。それらの例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブチルオキシ、*sec*-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、*tert*-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、2,4,4-トリメチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ及びドデシルオキシ、特にメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブチルオキシ、*sec*-ブチルオキシ、イソブチルオキシ及び*tert*-ブチルオキシ、好ましくはメトキシである。

20

【0034】

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオは線状又は分岐状基を指し、そしてたとえば $C_1 \sim C_8$ 、 $C_1 \sim C_6$ 又は $C_1 \sim C_4$ アルキルチオである。それらの例は、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、*n*-ブチルチオ、*sec*-ブチルチオ、イソブチルチオ、*tert*-ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、2,4,4-トリメチルペンチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、オクチルチオ、ノニルチオ、デシルチオ及びドデシルチオ、特にメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソブチルチオ、*n*-ブチルチオ、*sec*-ブチルチオ、イソブチルチオ及び*tert*-ブチルチオ、好ましくはメチルチオである。

30

【0035】

$C_5 \sim C_{12}$ 及び $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルは、少なくとも1個の環を含有する線状又は分岐状アルキル、たとえばシクロペンチル、メチル - シクロペンチル、シクロヘキシル、メチル - もしくはジメチル - シクロヘキシル、シクロオクチル又はシクロノニル、特にシクロペンチル及びシクロヘキシルを指す。

40

【0036】

$C_2 \sim C_{12}$ アルコシアルキルは、アルコキシ基により置換されたアルキルを指し、すなわちそれはO原子により中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルである。それらの例は、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル及びプロピルプロピルである。

【0037】

フェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキルは、たとえば、ベンジル、フェニルエチル、*n*-メチルベンジル、フェニルブチル、フェニルプロピル又は、*n*-ジメチルベンジル、特にベンジルである。フェニル - $C_1 \sim C_2$ アルキルが好ましい。

50

【0038】

C₂ ~ C₁₈ アルケニル基は、単又は多不飽和及び線状又は分岐状であることができ、そしてたとえば C₂ ~ C₁₂、C₂ ~ C₁₀、C₂ ~ C₈、C₂ ~ C₆ 又は C₂ ~ C₄ アルケニルである。それらの例は、ビニル、アリル、メタリル、1,1-ジメチルアリル、1-ブテニル、2-ブテニル、1,3-ペンタジエニル、1-ヘキセニル、1-オクテニル、デセニル及びドデセニル、特にアリルである。

【0039】

置換フェニルは、フェニル環において一~五置換、たとえば一、二又は三置換、特に二又は三置換されている。

【0040】

フェニル又はナフチルとしての R₁、R₂ 及び R₃ についての好ましい置換基は、C₁ ~ C₄ アルキル、特にメチル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、特にメトキシ、及び塩素である。特に好ましいものは、たとえば、2,4,6-トリメチルフェニル、2,6-ジクロロフェニル、2,6-ジメチルフェニル及び2,6-ジメトキシフェニルである。

10

【0041】

C₁ ~ C₁₂ アルキルフェニルは C₁ ~ C₁₂ アルキルにより置換されたフェニルであり、そしてたとえばトシル、キシリル、メシチル、エチルフェニル又はジエチルフェニル、好ましくはトシル又はメシチルである。

【0042】

C₁ ~ C₁₂ アルコキシフェニルは C₁ ~ C₁₂ アルコキシにより置換されたフェニルであり、そしてたとえばメトキシフェニル、ジメトキシフェニル、トリエトキシフェニル、エトキシフェニル又はジエトキシフェニル、好ましくはメトキシフェニルである。

20

【0043】

C₂ ~ C₅ アルコキシカルボニルは、C₁ ~ C₄ アルコキシにより置換されたカルボニル基、すなわち C₁ ~ C₄ アルコキシ-(CO)-を指す。それらの例は、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル及びtert-ブトキシカルボニルである。

【0044】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素、特に塩素及び臭素、好ましくは塩素である。

30

【0045】

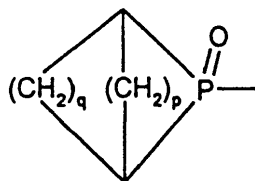
O-、S-又はN-含有5又は6員複素環式環として、R₁、R₂ 及び R₃ は、たとえば、フリル、チエニル、ピロリル、オキシニル、ジオキシニル又はピリジルである。挙げられた複素環式基は、単又は多置換、たとえば一又は二置換され得る。それらの例は、ジメチルピリジル、ジメチルピロリル及びメチルフリルである。

【0046】

R₁ 及び R₂ がそれらが結合されているリン原子と一緒に環を形成する場合、その環はまた、たとえば、橋かけ環であることができる。たとえば、次の構造

【0047】

【化5】



40

【0048】

(ここで、p = 1 ~ 8 であり、そして q = 2 又は 3 である) を形成することができる。

【0049】

本願に関して、用語「及び/又は」、「及び/もしくは」は、定められた選択肢(置換基

50

)の一方が存在し得ることのみならず、定められたものの複数の異なる選択肢(置換基)が同時に、すなわち異なる選択肢(置換基)の混合物が存在し得ることも表すよう意図されている。

【0050】

用語「少なくとも」は、1又は1より多い、たとえば1又は2又は3、好ましくは1又は2を意味するよう意図されている。

【0051】

明細書及び請求の範囲において、用語「含有する」は、そうでないように明示的に記載されていなければ、定められた対象物又は定められた対象物の群が含まれるが、しかし明示的には挙げられていないいかなる他の物質をも排除しないという意味と理解されるべきである。

10

【0052】

R_1 及び R_2 は、同一である必要はない。

【0053】

R_2 が基： $-(CO)R_3$ である場合、この基中の基 R_3 は、式I中のカルボニル基にて位置するその他の基 R_3 と同一である必要はない。

【0054】

式Iの化合物は公知であり、そしてそれらの製造はしばしば文献、たとえばUS4,710,523及びUS5,767,169に記載されている。式Iの化合物の多くは、商業的に入手できる。

20

【0055】

特に挙げられるべきなのは、式Iにおいて

R_1 が、非置換であるか又はフェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシもしくはハロゲンにより置換されている $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり；あるいは R_1 が、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり；あるいは R_1 が、非置換であるか又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ及び/もしくはハロゲンにより置換されているフェニルであり；

R_2 が、 R_1 について与えられた意味の一つを有するか又は基： $-(CO)R_3$ もしくは $-OR_4$ であり；

R_3 が、非置換であるか又はフェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、フェノキシもしくはハロゲンにより置換されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；あるいは R_3 が、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキルであり；あるいは R_3 が、非置換であるか又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ及び/もしくはハロゲンにより置換されているフェニルであり；そして

30

R_4 が、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである

式Iの化合物である。

【0056】

特に好ましいものは、 R_1 及び R_2 が同一である式Iの化合物である。

【0057】

式Iの興味深い化合物は、 R_2 が基： $-(CO)R_3$ であるものである。

40

【0058】

R_2 が基： $-(CO)R_3$ でありそして R_1 がフェニルであるか又は上記に定められたとおり置換されたフェニルである式Iの化合物もまた好ましい。

【0059】

式Iの適切な化合物の例は、

ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド

ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニル-ホスフィンオキシド、

ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジペンチルオキシフェニル-ホスフィンオキシド、

50

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、
2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - フェニル - ホスフィン酸エチルエステル
である。

【0060】

本発明はまた、成分(B)として、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニル
ホスフィンオキシド及び/又は2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィン
オキシドを用いる方法に関する。

【0061】

成分(B)は、メタクリレート注型用樹脂配合物中に0.1 ~ 10%、たとえば0.1 ~
5%又は0.5 ~ 5%、特に0.5 ~ 3%の量にて存在させることが好都合である。

10

【0062】

ホスフィンオキシド光開始剤はまた、他の化学分類の光開始剤と組合わせて用いることが
できる、ということが理解される。適切な他の光開始剤化合物の例は、成分(C)として
記載されたものである。

【0063】

成分(C)として、たとえば、カンファーキノン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導
体(たとえば2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン、2 - メチルベンゾフェノン、3 -
メチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、4, 4 - ジメチルベンゾフェノン
、4, 4 - ビス(クロロメチル)ベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4 - フェ
ニルベンゾフェノン、3, 3 - ジメチル - 4 - メトキシ - ベンゾフェノン、〔4 - (20
4 - メチルフェニルチオ)フェニル〕 - フェニルメタノン、メチル - 2 - ベンゾイルベン
ゾエート)、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、たとえば - ヒドロキシシクロアル
キルフェニルケトン又は2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパノン、ジ
アルコキシアセトフェノン、 - ヒドロキシ - 又は - アミノ - アセトフェノン(たと
えば(4 - メチルチオベンゾイル) - 1 - メチル - 1 - モルホリノ - エタン、(4 - モルホ
リノ - ベンゾイル) - 1 - ベンジル - 1 - ジメチルアミノ - プロパン、4 - アロイル - 1
、3 - ジオキソラン)、ベンゾインアルキルエーテル及びベンジルケタール(たとえばベ
ンジルジメチルケタール)、フェニルグリオキサレート及びそれらの誘導体(たとえばフェ
ニルグリオキサール酸メチルエステル、ダイマーフェニルグリオキサレート)、過酸エス
テル(たとえばベンゾフェノンテトラカルボン酸過酸エステル(たとえば、EP 1 2 6,
5 4 1に記載されているような))、トリスアシルホスフィンオキシド、八口メチルトリ
アジン(たとえば2 - [(2 - (4 - メトキシ - フェニル) - ビニル) - 4, 6 - ビス - ト
リクロロメチル - [1, 3, 5 -]トリアジン、2 - (4 - メトキシ - フェニル) - 4,
6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - (3, 4 - ジメトキシ -
フェニル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン、2 - メチル
- 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - [1, 3, 5]トリアジン)、ヘキサアリーールビス
イミダゾール/共開始剤系(たとえば2 - メルカプトベンゾチアゾール)、フェロセニウ
ム化合物又はチタノセン(たとえば、ジシクロペンタジエニル - ビス(2, 6 - ジフルオ
ロ - 3 - ピロロ - フェニル)チタン)と組み合わせられたオルト - クロロヘキサフェニル
- ビスイミダゾールが考慮される。共開始剤として、たとえばホウ酸塩化合物を用いるこ
とも可能である。

20

30

40

【0064】

成分(C)として、 - ヒドロキシケトン、 - アミノケトン、ベンジルジメチルケタール
、ベンゾフェノン、置換ベンゾフェノン、ベンゾイン及びフェニルグリオキサール酸エス
テルの使用は、特に興味深い。

【0065】

従って、本発明はまた、追加の光開始剤(C)として、 - ヒドロキシケトン、 - アミ
ノケトン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、置換ベンゾフェノン、ベンゾイ
ン及びフェニルグリオキサール酸エステルの群から選択された少なくとも1種の化合物を用
いる方法に関する。

50

【0066】

本発明による方法において、又は本発明によるメタクリレート注型用樹脂配合物において用いるのに特に適しているものは、ビス(2,6-ジメトキシ-ベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オンとの様々な混合比、たとえば5%：95%もしくはたとえば25%：75%にての組合わせ；又はたとえばビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドと1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-プロパン-1-オンとのたとえば25%：75%もしくはたとえば50%：50%の混合比にての組合わせであり；また2,4,6-ビス(トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-プロパン-1-オン及びベンゾフェノンの混合物(1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-プロパン-1-オン対ベンゾフェノンの比率は、好ましくは1：1である)も適している。

10

【0067】

様々な光開始剤が、単独にて又はモノマー中のもしくは適切な溶媒中の、取り扱い容易な光開始剤の液状混合物もしくは溶液の形態にて、配合物に添加され得る。

【0068】

モノアシルホスフィンオキシド化合物又はビスアシルホスフィンオキシド化合物とヒドロキシケトンとの組合わせはまた、たとえば、分子錯体の形態で存在することができる。かかる化合物及びそれらの製造は、たとえば、US5,942,290に開示されている。

20

【0069】

メタクリレート注型用樹脂配合物中の成分(C)の含有率は、有利には0~10%、たとえば0.1~10%、0~5%、0.1~5%である。

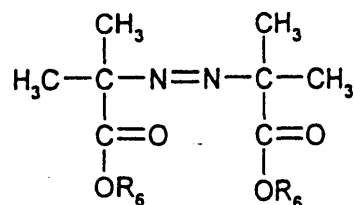
【0070】

本発明の方法に適した熱開始剤は、一般に、当該技術において慣用の及び当業者に知られた化合物である。かかる化合物の例は、過酸化物化合物であるところの、過酸化物、たとえば過酸化水素又はベンゾイルペルオキシド、脂肪族ジアシルペルオキシド、ヒドロペルオキシドたとえばtert-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキシ酸、ペルオキシ酸エステル、過炭酸塩又はペルオキシ二硫酸塩、(たとえばナトリウム、カリウムもしくはアンモニウムのペルオキシ二硫酸塩)である。熱開始剤の更なる例は、アゾイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、又はUS2,471,959に記載されているもののような、アゾ化合物である。ニトロ基フリーなアゾ開始剤、たとえば式III：

30

【0071】

【化6】



40

【0072】

(式中、R₆は、C₁~C₈アルキル、特にメチル又はエチルである)を有するものもまた適している。

【0073】

成分(D)として、ヒドロキシル基含有誘導体、たとえばジ(2-ヒドロキシエチル)-2,2'-アゾ-ビス-イソブチレート、ジ(2-ヒドロキシプロピル)-2,2'-アゾ-ビス-イソブチレート、並びにアゾクメン化合物たとえば1,1'-アゾ-ビス-4-メチルクメン及び1,1'-アゾ-ビス-4-イソプロピルクメンもまた興味深い。

【0074】

50

メタクリレート注型用樹脂配合物中の熱開始剤の含有率は、0～5%好ましくは0.01～2%、たとえば0.01～0.5%であるのが好都合である。

【0075】

従って、本発明はまた、メチルメタクリレート注型用樹脂配合物が成分(D)として、0.01～5%、特に0.01～2%の、アゾ又は過酸化化合物の群から選択された熱開始剤を含む方法に関する。

【0076】

更に、メタクリレート注型用樹脂配合物は、場合により、意図する用途に依存して、当該技術において慣用の多数の添加剤(E)を含むことができる。これらは、特に、染料及び/又は顔料並びに充填剤である。

10

【0077】

顔料は、白色又は有色であることができる。意図する用途に依存して、無機及び有機顔料の両方共用いることができる(たとえば、G. Buxbaum, 「Industrial Organic Pigments」、及びW. 時間erbst/K. 時間unger, 「Industrial Organic Pigments」参照)。かかる添加剤は、当業者に知られている。いくつかの例は、二酸化チタン顔料(たとえばルチル又はアナターゼ型のもの)、カーボンブラック、亜鉛華のような酸化亜鉛、酸化鉄イエロー(黄色酸化鉄)、酸化鉄レッド(赤色酸化鉄)のような酸化鉄、クロムイエロー、クロムグリーン、ニッケルチタンイエロー、群青、コバルトブルー、バナジン酸ビスマス、カドニウムイエロー及びカドニウムレッドである。有機顔料の例は、モノ又はビスアゾ顔料及びまたそれらの金属錯体、フタロシアニン顔料、多環式顔料(たとえばペリレン、アントラキノン、チオインジゴ、キナクリドン)、又はトリフェニルメタン顔料、並びにまたジケト-ピロロ-ピロール、イソインドリノン(たとえばテトラクロロイソインドリノン、イソインドリノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン)、及びキノフタロン顔料である。たとえば、光及び熱安定化顔料もまた適している。

20

【0078】

顔料は、配合物において、単独で又は混合物として用いることができる。意図する用途に依存して、顔料は、当該技術において慣用の量にて、たとえば総質量を基準として1～60重量%又は10～30重量%の量にて、配合物に添加される。

【0079】

配合物はまた、たとえば、極めて広く様々な分類の有機染料を含むことができる。それらの例は、アゾ染料、メチン染料、アントラキノン染料及び金属錯体染料である。慣用の濃度は、総質量を基準として、たとえば0.1～20%、特に1～5%である。

30

【0080】

本発明による配合物において、染料又は顔料の量は、たとえば、0.1～49.9%、特に0.1～25%、たとえば0.1～10%であり、この量が同時にまた充填剤を含むことが可能である。

【0081】

かかる充填剤の例は、注型用樹脂技術において慣用の無機物質、たとえば酸化アルミニウム、アルカリ金属及び/もしくはアルカリ土類金属酸化物、様々な変態の二酸化ケイ素及び/もしくは二酸化チタン、粘土、ケイ酸塩、酸化物、カーボン、金属又は金属合金、合成物質、たとえばセラミックス、粉末ガラス、磁器、スラグ又は微細二酸化ケイ素、石英、カオリン、タルク、雲母、長石、アパタイト、バライト、石膏、白亜、石灰石、ドロマイト、ガラス繊維、又は挙げられた成分の混合物である。

40

【0082】

顔料はまた、適切な顔料分散剤の助けで予め形成された分散体の形態にて、注型用樹脂配合物中に組み込むことができる。

【0083】

添加剤(E)の更なる例は、不透明剤(たとえば線状長鎖アルカン酸のエステル)、早期重合を防止するよう意図されている熱抑制剤(たとえばヒドロキノン、ヒドロキノン誘導

50

体、p-メトキシフェノール、 α -ナフトール)、又は立体障害(フェノールたとえば2,6-ジ(tert-ブチル)-p-クレゾール)である。暗所貯蔵安定性を増加するために、たとえば、銅化合物(銅のナフテン酸塩、ステアリン酸塩もしくはオクタン酸塩)、リン化合物(たとえばトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイトもしくはトリベンジルホスファイト)、第4級アンモニウム化合物(たとえばテトラメチルアンモニウムクロリドもしくはトリメチルベンジリアンモニウムクロリド)、又はヒドロキシルアミン誘導体(たとえばN-ジエチルヒドロキシルアミン)を用いることが可能である。重合の間に大気酸素を排除する目的のために、パラフィン又は同様なロウ様物質を添加することが可能であり、それらはポリマーに不溶性であるので、重合の始めにおいて表面に移行しそして空気が入り込むのを防止する透明表面層を形成する。酸素不透過性である層の適用は、同様に可能である。

【0084】

追加の添加剤(E)として興味深いものはまた、特に、光安定剤、たとえばUV吸収剤(たとえばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、シュウ酸アミド又はヒドロキシフェニル-s-トリアジンタイプのもの)である。かかる化合物は、単独で又は混合物の形態にて、立体障害アミン(時間ALS)の使用と共に又はそれなしに用いられ得る。

【0085】

かかるUV吸収剤及び光安定剤の例は、次のものである。

【0086】

1. 2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、たとえば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-sec-ブチル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ビス(tert-ブチル)-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール; 2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル)-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル)-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-ドデシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール及び2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)ベンゾトリアゾールの混合物; 2,2-メチレン-ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イルフェノール]; ポリエチレングリコール300との2-[3-tert-ブチル-5-(2-メトキシカルボニルエチル)-2-ヒドロキシフェニル]ベンゾトリアゾールのエステル交換生成物; [R-C時間₂C時間₂-COO(C時間₂)₃]₂(ここで、R=3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-2時間-ベンゾトリアゾール-2-イルフェニルである)。

【0087】

2. 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、たとえば、4 - ヒドロキシ、4 - メトキシ、4 - オクチルオキシ、4 - デシルオキシ、4 - ドデシルオキシ、4 - ベンジルオキシ、4 , 2 , 4 - トリヒドロキシ及び2 - ヒドロキシ - 4 , 4 - ジメトキシ誘導体。

【0088】

3. 非置換又は置換安息香酸のエステル、たとえば、4 - tert - ブチル - フェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4 - tert - ブチル - ベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート及び2 - メチル - 4 , 6 - ジ - tert - ブチルフェニル3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート。

10

【0089】

4. アクリレート、たとえば、エチル及びイソオクチル - シアノ - , - ジフェニルアクリレート、メチル - カルボメトキシシンナメート、メチル及びブチル - シアノ - メチル - p - メトキシシンナメート、メチル - カルボメトキシ - p - メトキシシンナメート及びN - (- カルボメトキシ - - シアノビニル) - 2 - メチルインドリン。

【0090】

5. 立体障害アミン、たとえば、ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)スクシネート、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル)セバケート、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル)n - ブチル - 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルマロネート、1 - ヒドロキシエチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合生成物、N , N - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - tert - オクチルアミノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - s - トリアジンとの縮合生成物、トリス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)1 , 2 , 3 , 4 - ブタン - テトラオエート、1 , 1 - (1 , 2 - エタンジイル)ビス - (3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチルピペラジノン)、4 - ベンゾイル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル)2 - n - ブチル - 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ブチルベンジル)マロネート、3 - n - オクチル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ〔4 . 5〕デカン - 2 , 4 - ジオン、ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1 - オクチルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル)スクシネート、N , N - ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4 - モルホリノ - 2 , 6 - ジクロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジンとの縮合生成物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物、2 - クロロ - 4 , 6 - ジ(4 - n - ブチルアミノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンと1 , 2 - ビス(3 - アミノプロピルアミノ)エタンとの縮合生成物、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7 , 7 , 9 , 9 - テトラメチル - 1 , 3 , 8 - トリアザスピロ〔4 . 5〕デカン - 2 , 4 - ジオン、3 - ドデシル - 1 - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2 , 5 - ジオン及び3 - ドデシル - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)ピロリジン - 2 , 5 - ジオン。

30

40

【0091】

6. シュウ酸ジアミド、たとえば、4 , 4 - ジオクチルオキシオキサニリド、2 , 2

50

- ジエトキシオキサニリド、2, 2 - ジオクチルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2, 2 - ジドデシルオキシ - 5, 5 - ジ - tert - ブチルオキサニリド、2 - エトキシ - 2 - エチルオキサニリド、N, N - ビス(3 - ジメチルアミノプロピル)オキサリアミド、2 - エトキシ - 5 - tert - ブチル - 2 - エチルオキサニリド及びそれと2 - エトキシ - 2 - エチル - 5, 4 - ジ - tert - ブチルオキサニリドとの混合物、並びにo - 及びp - メトキシとo - 及びp - エトキシ二置換オキサニリドの混合物。

【0092】

7. 2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、たとえば、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 5 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - ヒドロキシ - 4 - プロピルオキシフェニル) - 6 - (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(4 - メチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ドデシルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - ブチルオキシプロピルオキシ)フェニル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシ - 3 - オクチルオキシ - プロピルオキシ)フェニル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン及び2 - [4 - ドデシル/トリデシルオキシ(2 - ヒドロキシプロピル)オキシ - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン。

【0093】

8. ホスファイト及びホスホナイト、たとえば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリトリトールジホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ビスイソデシルオキシ - ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、トリスステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス - (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4 - ビフェニレンジホスホナイト、6 - イソオクチルオキシ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12時間 - ジベンズ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、6 - フルオロ - 2, 4, 8, 10 - テトラ - tert - ブチル - 12 - メチル - ジベンズ[d, g] - 1, 3, 2 - ジオキサホスホシン、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)メチルホスファイト及びビス(2, 4 - ジ - tert - ブチル - 6 - メチルフェニル)エチルホスファイト。

【0094】

たとえばEP 180, 548に記載されているような、「クリプト - UVA (Crypt o - UVA)」もまた例である。たとえばRad Tec時間 Asia 97, 1997, 第212頁に時間ida等により記載されているような、潜在性のUVAを用いることも可能である。

【0095】

UV吸収剤及び/又は光安定剤の量は、有利には、約0.05 ~ 3%である。

【0096】

意図する用途に依存して、帯電防止剤、流動改善剤、蛍光増白剤、湿潤剤、離型剤及び/又は接着促進剤のような、当該技術において慣用の添加剤を用いることも可能である。

【0097】

光重合を促進するために、更なる添加剤(E)として、アミンたとえばトリエタノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ミヒラーケトン又は他のアルキルアミノ置換ベンゾフェノン誘導体を添加することが可能である。アミンの作用は、ベンゾフェノンタイプの芳香族ケトンの添加により高めることができる。酸素捕捉剤として用いるのに適切なアミンは、たとえば、EP339, 841に記載されているような置換N,N-ジアルキルアニリンである。更なる促進剤、共開始剤及び自動酸化剤は、たとえばEP438, 123及びGB2, 180, 358に記載されているような、チオール、チオエーテル、ジスルフィド及びホスフィンである。

10

【0098】

当該技術において慣用の連鎖移動試薬を本発明による組成物に添加することも可能である。それらの例は、メルカプタン、アミン及びベンゾチアゾールである。

【0099】

光重合はまた、更なる添加剤(E)としての、スペクトル感受性をシフトするか又は広げる更なる光増感剤の添加により促進され得る。これらは、特に、芳香族カルボニル化合物(たとえばベンゾフェノン)、チオキサントン特にイソプロピル-チオキサントン、アントラキノン及び3-アシルクマリン誘導体、テルフェニル、スチリルケトン、並びにまた3-(アロイルメチレン)-チアゾリン、カンファーキノン、並びにまたエオシン、ローダミン及びエリトロシン染料を含む。たとえば上記に示したアミンもまた、光増感剤とみなされるべきである。

20

【0100】

添加剤(E)の選択は、当該用途の分野及び当該分野に所望される性質により決定される。上記に記載された添加剤(E)は当該技術において慣用のものであり、そして従って当該技術において慣用の量にて用いられる。

【0101】

本発明はまた、メタクリレート注型用樹脂混合物が追加の添加剤(E)として、0.1~49.9%、特に0.1~25%の染料、顔料及び/又は充填剤を含む方法に関する。

【0102】

本発明による方法において用いられるメタクリレート注型用樹脂配合物は、当該技術において慣用の方法に従って、本質的に公知の態様にて、成分(A1)及び(B)並びに適宜に(A2)、(C)、(D)及び/又は(E)を混合することにより製造される。

30

【0103】

本発明はまた、

(A1) 50%を超えるメチルメタクリレート、及び/又は高割合でメチルメタクリレートを含有する初期重合物

(A2) 0~40%のメチルメタクリレートと共重合することができる他のモノマー

(B) 0.1~10%の少なくとも1種のモノ又はビスアシルホスフィンオキシド光開始剤

40

(C) 0~10%の他の光開始剤

(D) 0~5%の熱開始剤及び

(E) 場合により更なる慣用添加剤

を含有するメタクリレート注型用樹脂配合物に関する。

【0104】

配合物は次いで型すなわち慣用の構成の重合室中に導入され、このような室は、特に、注型用型の形態、たとえば耐圧性の態様にてたとえばプロファイルコードで密封されている2枚の板(たとえばケイ酸塩ガラスの)の形態の平室である。このような型は、広く様々な厚さ、たとえば1mmより大きく、又は3mmより大きく、好ましくは5mmより大きい厚さ、たとえば1~30mm又は1~10mmの厚さの板を製造するために用いること

50

ができる。

【0105】

型の表面フォーマットは一般に所望されるとおりであってもよく、そして利用可能な露光システム及び硬化板の静的性質に依存する。それらの例は、おおよそ100mm～2,000mmの長さ、及び50mm～2,000mmの幅である。型は、光重合を開始するために、光での照射を可能にするのに十分に透明であることが好都合である。本発明による方法は平面型における使用に限定されないで、たとえば、レンズ形の又は他の形状（たとえば、アクリルガラスからの光学レンズの製造のために）を有する重合室を用いることも全く可能である。

【0106】

アクリルガラスの材料の製造のために通常用いられる方法は、たとえば、ガラス室における上記に記載されたような注型方法であり、この注型方法はたとえばEP450, 478、EP519, 362、EP699, 690及びEP716, 100にも記載されている。アクリルガラスの製造はまた、EP292, 738に記載されているような二重バンド装置によっても行うことができ、この製造においては、液状モノマー混合物、又は既に部分的に重合された初期重合物を溶解形態にて含有する「シロップ」がガラス板間に注がれそして重合される。

【0107】

好ましいものは、注型用型の平均厚さが1mmより大きく、特に3mmより大きい本発明による方法である。

【0108】

好ましくは、透明な型が用いられる。

【0109】

重合は、おおよそ200～800nmの波長範囲の光への露光により行われる。適切な放射線は、たとえば、日光又は人工光源からの光中に存在する。従って、多数の非常に様々な種類の光源を用いることができる。点光源及び平板型放射線源（ランプカーペット）のいずれも共通している。各々の特定の場合において選択される放射線源は、有利には、用いられる型により決定される。平面フォーマットが照射されることになっている場合、平板型放射線源が点光源より有利である、ということが理解される。それらの例は、炭素アークランプ、キセノンアークランプ、中圧、超高压、高压及び低圧の水銀アーク放射器（適切な場合金属ハロゲン化物でドーブされている（ハロゲン化金属ランプ））、マイクロ波誘導金属蒸気ランプ、エキシマランプ、超化学線蛍光管、蛍光ランプ、アルゴン白熱電球、閃光灯、写真投光ランプ、発光ダイオード（LED）、電子ビーム及びX線である。ランプと露光される基体の間の距離は、意図する用途並びにランプのタイプ及び強度に依存して変えることができ、そしてたとえば2cm～150cmであることができる。

【0110】

重合室は、1つの側から（その場合、室は露光中に数回、回転される）又はいくつかの側から同時に照射され得る。

【0111】

記載された重合方法は、もちろん、コンベヤーベルト上で又は複数の室を垂直にもしくは水平に配置させて照射を行うことが可能であることのような、様々な更なる公知の技術的な変形を用いて、更に最適にすることができる。たとえば、放射線強度が重合熱、素材温度又は反応時間に依存して制御する（ランプ、対象物とランプの間の距離）ことも可能である。放射線強度を制御することに加えて、重合をまた、光スペクトルを分離するためのカットオフフィルターの使用により制御することができる。

【0112】

露光は、有利には、室温（約20～25）にて行われる。必要とされる場合、加熱もまた、露光中にたとえば100未満、好ましくは75未満、特に50未満、たとえば30～100、30～75又は30～50の温度まで行われ得る。

【0113】

10

20

30

40

50

従って、本発明はまた、光重合が100未満、特に75未満の温度にて行う方法に関する。

【0114】

加熱は、下記に記載されるように、たとえば赤外線、炉又は温度制御水浴により行われる。

【0115】

成形品を固化するためのすなわち液状メタクリレート注型用樹脂配合物を重合するための露光時間は、一般に5時間未満たとえば3時間未満、特に1.5時間未満、たとえば0.5~5時間、0.5~3時間、たとえば1~3時間である。

【0116】

従って、本発明はまた、露光(2)を5時間未満、特に3時間未満の期間にわたって行う方法に関する。

【0117】

或る場合には、露光工程(2)の後に、残留モノマー含有率を減少するために又は成形品をポスト架橋するために、加熱工程(3)を特に約100より高い温度に加熱することにより、加えることが有利であることができ、成形品は、たとえば熱風炉もしくはオートクレーブ中に置かれ、水浴中に浸漬され又は赤外線で照射されることにより加熱される。

【0118】

成形品は、たとえば50~150、80~130、特に100~120の温度に加熱される。加熱中又は後に、露光を続行することができる。照射と共に又は照射なしでの追加の加熱処理工程は、たとえば0.1~3時間典型的には0.1~1時間行われ得る。

【0119】

本発明はまた、照射工程(2)の後に、(3)メタクリレート注型用樹脂配合物を型中で、照射と共に又は照射なしで、100を越える温度に加熱する方法に関する。

【0120】

本発明はまた、上記に記載された方法により硬化させた成形品、特に板の形態の成形品に関する。

【0121】

本新規方法についての重要な適用は、典型的には3mmを超えかつ50mm未満の厚さのアクリルガラス板の製造である。

【0122】

透明な、着色された又は充填された材料としてのアクリルガラスは、主として重合MMA(メチルメタクリレート)から成り、そして様々な量(典型的には、0~40%)の様々なコモノマー、C₁~C₄アルキル(メタ)アクリレート類、(メト)アクリル酸、官能化(メタ)アクリレート、スチレン、架橋剤モノマー類及びまた上記に記載されたような様々な更なる助剤を含有し得る。

【0123】

それ故、本発明による方法はまた、透明板ガラス材料、たとえばEP716, 100に記載されているような航空機用透明板ガラス材料の製造においても用いることができる。本発明による方法はまた、たとえば遮音壁、家具要素たとえばテーブルトップ(テーブルの甲板)、表面仕上げ要素、衛生器具要素、等用の、着色された/充填された又は無色の板の製造において用いることができる。

【0124】

次の例は、本発明を更に例示する。別段指摘されていなければ、これらの例における並びに明細書の残部における及び請求の範囲における部及び百分率は重量に関する。

【0125】

実施例1:

注型アクリルガラスについて慣用であるように、

0.8部のビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド

0.055部のAIBN及び

10

20

30

40

50

99.1945部のメチルメタクリレート

の混合物を、6mmの間隔を有するケイ酸塩ガラス室中に導入した。この混合物を炉中で60にて2時間予備ゲル化し、そして次いでこの室の表面に垂直に蛍光ランプ下で30分間露光して重合させた(硬質プラスチックの状態が達成されるまで)。均質な重合を達成するために、5分毎に、該室を照射方向に垂直に180°回転させた。この重合物を、約10 ± 5の温度にて冷却した後離型した。この温度が低ければ低いほど、重合物を型から分離することが一層容易になる。透明な気泡を含まない硬化板が得られた。硬化試料片の振り子硬度を、ケーニツヒ(DIN 53157)に従って決定した。それらの結果は、表1に示す。

【0126】

10

実施例2:

注型アクリルガラスについて慣用であるように、実施例1に記載された混合物を、6mmの間隔を有するケイ酸塩ガラス室中に導入した。重合を該室の表面に垂直に蛍光ランプ下で10分間開始させ、そして予備ゲル化を炉中で60にて1時間行い、その後該室の表面に垂直に蛍光ランプ下で10分間重合を行った(硬質プラスチックの状態が達成されるまで)。均質な重合を達成するために、5分毎に、該室を照射方向に垂直に180°回転させた。この重合物を、約10 ± 5の温度にて冷却した後離型した。この温度が低ければ低いほど、重合物を型から分離することが一層容易になる。透明な気泡を含まない硬化板が得られた。硬化試料片の振り子硬度を、ケーニツヒ(DIN 53157)に従って決定した。それらの結果は、表1に示す。

20

【0127】

実施例3:

注型アクリルガラスについて慣用であるように、

0.8部のビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド及び99.2部のメチルメタクリレート

の混合物を、6mmの間隔を有するケイ酸塩ガラス室中に導入した。重合を、該室の表面に垂直に蛍光ランプ下で30分間行った(硬質プラスチックの状態が達成されるまで)。均質な重合を達成するために、5分毎に、該室を照射方向に垂直に180°回転させた。この重合物を、約10 ± 5の温度にて冷却した後離型した。この温度が低ければ低いほど、重合物を型から分離することが一層容易になる。透明な気泡不含の硬化板が得られた。硬化試料片の振り子硬度を、ケーニツヒ(DIN 53157)に従って決定した。それらの結果は、表1に示す。

30

【0128】

実施例4:

6mmの間隔を有するケイ酸塩ガラス室中に、

0.8部の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及び99.2部のメチルメタクリレート

の混合物を導入した。重合を該室の表面に垂直に蛍光ランプ下で10分間開始させそしてこの試料片を次いで炉中で60にて1時間加熱し、その後該室の表面に垂直に蛍光ランプ下で30分間露光を行った。均質な重合を達成するために、5分毎に、該室と照射方向に垂直に180°回転させた。この重合物を、約10 ± 5の温度にて冷却した後離型した。この温度が低ければ低いほど、重合物を型から分離することが一層容易になる。透明な気泡不含の硬化板が得られた。硬化試料片の振り子硬度を、ケーニツヒ(DIN 53157)に従って決定した。それらの結果は、表1に示す。

40

【0129】

【表1】

表 1

重合方法	実施例 1	実施例 2	実施例 3
加熱 (60℃)	120 分	—	—
露光	30 分	10 分	30 分
加熱 (60℃)	—	60 分	—
露光	—	10 分	—
振り子硬度	95~100	105~112	95~100

10

【 0 1 3 0 】

実施例 1 ~ 4 は、欠陥のない完全に固化された板がアシルホスフィンオキシドの存在下での光重合により比較的短い重合時間にて生成することができることを示す。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 March 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/22697 A1

(51) International Patent Classification: C08F 20/12, 2/48

(21) International Application Number: PCT/EP01/10284

(22) International Filing Date:
6 September 2001 (06.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
06810826.8 14 September 2000 (14.09.2000) EP(71) Applicant (for all designated States except US): CIBA
SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH];
Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).(74) Common Representative: CIBA SPECIALTY CHEMI-
CALS HOLDING INC., Patentabteilung, Klybeckstrasse
141, CH-4057 Basel (CH).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): RINKER, Karsten
[DE/DE], Chirschoengasse 22, 79594 Inzlingen (DE),
AUSCHRA, Clemens [DE/DE], Remweg 7, 79106
Freiburg (DE), JUNG, Tuija [DE/DE], Bützmatweg 39,
79594 Inzlingen (DE), JAHN, Reiner [DE/DE], Neu-
mattweg 19, 79379 Müllheim (DE), LITZLER, André
[FR/FR], rue de la Vierge 8, F-68720 Spechbach-le-Bas
(FR).

Published:

— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendmentsFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/22697 A1

(54) Title: ACYLPHOSPHINE OXIDE PHOTOINITIATORS IN METHACRYLATE CASTING RESINS

(57) Abstract: A photopolymerisation process for the production of mouldings from methacrylate casting resins wherein 1) a methacrylate casting resin formulation containing (A1) > 50 % methyl methacrylate and/or a prepolymerisate containing a high proportion of methyl methacrylate, (A2) 0 to 40 % other monomers than can be copolymerised with methyl methacrylate, (B) 0.1 to 10 % at least one mono- or bis-acylphosphine oxide photoinitiator, (C) 0 to 10 % other photoinitiators, (D) 0 to 5 % thermal initiators and (E) optionally further customary additives is cast in a mould and 2) is fully cured by irradiation with a light source in the range of from 200 to 800 nm to form a mechanically stable moulding.

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

Acylphosphine oxide photoinitiators in methacrylate casting resins

The invention relates to a process for the production of mouldings from special methacrylate casting resin formulations, to the methacrylate casting resin formulations and to the mouldings obtained from the process.

EP 006 972 describes the photopolymerisation of (meth)acrylates with UV light in the presence of azo compounds, wherein control of the thermal conditions is imperative and the polymerisation takes place slowly.

Methacrylates are generally less reactive than acrylate systems from the standpoint of photopolymerisation. For that reason, in the field of radiation-curable surface-coatings and printing inks it is generally acrylate systems that have gained prominence (acrylate-functionalised monomers, crosslinking agents, oligomers). Particularly since the introduction of acylphosphine oxide photoinitiators it has been possible also for thick-layered and pigmented acrylate systems and especially systems based on unsaturated polyester/styrene to be cured via photopolymerisation. This is described in a large number of publications, for example in US 4 710 523 and US 5 767 169.

It is known that for specific relatively thin-layered applications (< 1 mm), the less reactive methacrylate systems are also suitable for radiation curing. For example, EP 436 205 discloses the adhesive bonding of acrylic glass plates with e.g. methacrylate mixtures which comprise primarily methyl methacrylate (MMA) and photoinitiators of the benzophenone, benzoin or α -hydroxyketone type by means of UV light. More recently EP 548 740 has described that such adhesives can be formulated with monoacylphosphine oxides to form daylight-curable systems.

There is a need in the art for an effective and economical way of also curing thick-layered methacrylate formulations.

It has now been found that under certain conditions it is also possible to fully harden thick-layered formulations of methacrylates very quickly by photopolymerisation to form mechanically usable mouldings.

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 2 -

The invention relates to a photopolymerisation process for the production of mouldings from methacrylate casting resins wherein

(1) a methacrylate casting resin formulation containing

- (A1) > 50% methyl methacrylate and/or a prepolymerisate containing a high proportion of methyl methacrylate
- (A2) 0 to 40% other monomers that can be copolymerised with methyl methacrylate
- (B) 0.1 to 10% at least one mono- or bis-acylphosphine oxide photoinitiator
- (C) 0 to 10% other photoinitiators
- (D) 0 to 5% thermal initiators and
- (E) optionally further customary additives

is cast in a mould and

(2) is fully cured by irradiation with a light source in the range of from 200 to 800 nm to form a mechanically stable moulding.

The distinguishing feature is that the methacrylate casting resin formulation comprises a mono- or bis-acylphosphine oxide photoinitiator.

The methacrylate casting resin formulation comprises as component (A1) for example one or a mixture of the following constituents:

- as polymerisable constituent: methyl methacrylate (MMA)
- as prepolymerisate (PP): polymethyl methacrylate (PMMA) or copolymers of methyl methacrylate with subordinate amounts, for example up to a maximum of 40% based on the prepolymerisate, of a comonomer (M), for example esters of acrylic acid with alcohols having from 1 to 18 carbon atoms, e.g. methyl acrylate, butyl acrylate, etc., derivatives of meth-

acrylic acid, for example of formula (II)
$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{R}_5$$
, wherein R_5 is C_1 - C_{22} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, phenyl, naphthyl or benzyl. (Definitions of C_1 - C_{18} alkyl and C_5 - C_{12} cycloalkyl are given hereinbelow under the description of component (B)).

Further examples of (M) are acrylic acid, methacrylic acid, styrene, (C_1 - C_4 alkyl)-substituted styrenes, α -methylstyrene, maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, functional monomers based on esters of acrylic acid or methacrylic acid with functionalised alcohols, e.g. 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl meth-

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

v

- 3 -

acrylate, 2-ethoxyethyl methacrylate, 2-dimethylaminoethyl acrylate, 2-dimethylaminoethyl methacrylate, N-tert-butylaminoethyl methacrylate, amides of acrylic acid and methacrylic acid, e.g. acrylamide, methacrylamide, N-(C₁-C₄alkyl)-substituted acrylamides and methacrylamides, e.g. dimethylacrylamide, dimethylaminoethylmethacrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid.

Also suitable are, for example, copolymers of methyl methacrylate and acrylates, methyl methacrylate advantageously constituting the major proportion of the copolymer, for example more than 95%, for example from 95% to 99.9%, and the content of, for example, polyfunctional acrylates being about from 0.1 to 5%.

As crosslinking monomers (M) there come into consideration especially polyfunctional methacrylic monomers or polyfunctional acrylic monomers. As crosslinking components there may be used bifunctional or trifunctional methacrylic monomers and also higher functional, e.g. tetrafunctional, methacrylic monomers. They are preferably ester-functional. Suitable polyfunctional methacrylic acid esters or acrylic acid esters are derived from aliphatic polyhydroxy compounds having at least 2, preferably at least 3 and especially at least 4, hydroxy groups and preferably from 2 to 6 carbon atoms. Examples are ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol, triethylene glycol, glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol, tetramethylethane, sorbitan or alkoxyated polyhydric alcohols, e.g. ethoxylated trimethylolpropane and polyethylene glycol. Examples of suitable esters are: glycol dimethacrylate, butanediol dimethacrylate, dimethylolpropane dimethacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, divinylbenzene, trimethylolpropane trimethacrylate, glycerol trimethacrylate, pentaerythritol tetramethacrylate, 1,2,3,4-butane-tetraol tetramethacrylate, tetramethylethane tetramethacrylate, 2,2-dihydroxypropanediol 1,3-tetramethacrylate, sorbitan tetramethacrylate, sorbitan pentamethacrylate and sorbitan hexamethacrylate.

It is also possible to use mixtures of crosslinking monomers with from two to four or more ethylenically unsaturated, free-radical-polymerisable groups.

The monomer (M) may also encompass the following crosslinking monomers known *per se*, e.g. monomers having free-radical-polymerisable vinyl groups in the molecule, for example allyl (meth)acrylate, triallyl cyanurate, divinylbenzene or diallyl phthalate.

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 4 -

Component (A1), i.e. the content of methyl methacrylate and/or of prepolymerisate containing a high proportion of methyl methacrylate, in the casting resin formulation is greater than 50%, e.g. from 50% to 99.9%, typically from 80% to 99.9%, preferably from 95% to 99.9%.

In addition to MMA, the methacrylate casting resin formulation may also comprise, as component (A2), further monomers, these being monomers copolymerisable with MMA, in amounts of from 0 to 40%. Examples of such copolymerisable monomers correspond to the components (M) described above as constituent of the prepolymerisate. The same mono- or poly-unsaturated monomers are encompassed:

Component A2 (corresponding to comonomer (M)) is selected from: esters of acrylic acid with alcohols having from 1 to 18 carbon atoms, e.g. methyl acrylate, butyl acrylate, etc.,

derivatives of methacrylic acid, for example of formula (II) $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{R}_5$, wherein R_5 is C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, phenyl, naphthyl or benzyl (definitions of C_1 - C_{18} alkyl and C_5 - C_{12} cycloalkyl are given hereinbelow under the description of component (B)), acrylic acid, methacrylic acid, styrene, (C_1 - C_4 alkyl)-substituted styrenes, α -methylstyrene, maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, functional monomers based on esters of acrylic acid or methacrylic acid with functionalised alcohols, e.g. 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-ethoxyethyl methacrylate, 2-dimethylaminoethyl acrylate, amides of acrylic acid and methacrylic acid, e.g. acrylamide, methacrylamide, N-(C_1 - C_4 alkyl)-substituted acrylamides and methacrylamides, e.g. dimethylacrylamide, dimethylaminoethylmethacrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid.

Especially suitable are simple acrylates, e.g. methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, in amounts of from 0 to 5%, and also polyfunctional acrylates in amounts of from 0 to 5%.

As crosslinking monomers M there come into consideration especially also polyfunctional methacrylic monomers or polyfunctional acrylic monomers. As crosslinking components there may be used bifunctional or trifunctional methacrylic monomers and also higher functional, e.g. tetrafunctional, methacrylic monomers. They are preferably ester-functional. Suitable polyfunctional methacrylic acid esters or acrylic acid esters are derived from aliphatic polyhydroxy compounds having at least 2, preferably at least 3 and especially at least 4, hydroxy groups and preferably from 2 to 6 carbon atoms. Examples are ethylene

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

7

- 5 -

glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol, triethylene glycol, glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol, tetramethylethane, sorbitan or alkoxyated polyhydric alcohols, e.g. ethoxylated trimethylolpropane and polyethylene glycol. Examples of suitable esters are: glycol dimethacrylate, butanediol dimethacrylate, dimethylolpropane dimethacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, divinylbenzene, trimethylolpropane trimethacrylate, glycerol trimethacrylate, pentaerythritol tetramethacrylate, 1,2,3,4-butanetetraol tetramethacrylate, tetramethylethane tetramethacrylate, 2,2-dihydroxypropanediol 1,3-tetramethacrylate, sorbitan tetramethacrylate, sorbitan pentamethacrylate and sorbitan hexamethacrylate.

It is also possible to use mixtures of crosslinking monomers with from two to four or more ethylenically unsaturated, free-radical-polymerisable groups.

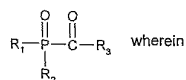
The monomer M may also encompass the following crosslinking monomers known *per se*, e.g. monomers having free-radical-polymerisable vinyl groups in the molecule, for example allyl (meth)acrylate, triallyl cyanurate, divinylbenzene or diallyl phthalate.

Component (A2), i.e. the content of comonomer copolymerisable with MMA, is from 0 to 40%, typically from 0 to 20% and preferably from 0 to 10%.

As photoinitiator component (B) there are used according to the invention monoacylphosphine oxides or bisacylphosphine oxides. Also possible are mixtures of such compounds, i.e. one or more monoacylphosphine oxides, one or more bisacylphosphine oxides or a mixture of one or more monoacylphosphine oxides and one or more bisacylphosphine oxides.

It is preferable to use bisacylphosphine oxides or a mixture of mono- and bis-acylphosphine oxides. Bisacylphosphine oxides are of special interest.

Suitable photoinitiator compounds as component (B) are, for example, compounds of formula I



WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 6 -

R₁ is C₁-C₁₈alkyl, which is unsubstituted or substituted by phenyl, C₁-C₁₂alkylphenyl, halophenyl, C₁-C₁₂alkoxyphenyl, C₂-C₅alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂alkoxy, CN or by halogen; or R₁ is C₂-C₁₈alkenyl or C₅-C₈cycloalkyl; or R₁ is phenyl, naphthyl, biphenyl or a five- or six-membered O-, S- or N-containing heterocyclic radical, the radicals phenyl, naphthyl, biphenyl and the heterocyclic radical being unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl, C₁-C₁₂alkoxy and/or by halogen;

R₂ has one of the meanings given for R₁ or is a radical -(CO)R₃ or -OR₄; or

R₁ and R₂ together with the phosphorus atom to which they are bonded form a ring;

R₃ is C₁-C₁₈alkyl, which is unsubstituted or substituted by phenyl, C₂-C₅alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂alkoxy, phenoxy, C₁-C₁₂alkylthio, phenylthio or by halogen; or R₃ is phenyl/vinyl or is C₅-C₈cycloalkyl unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl, phenyl, phenoxy, C₁-C₁₂alkoxy, C₂-C₅alkoxycarbonyl, C₁-C₄alkylthio and/or by halogen; or R₃ is phenyl, naphthyl, biphenyl or a five- or six-membered O-, S- or N-containing heterocyclic radical, the radicals phenyl, naphthyl, biphenyl and the heterocyclic radical being unsubstituted or substituted by C₁-C₁₂alkyl, C₁-C₁₂alkoxy, C₁-C₁₂alkoxyalkyl, C₁-C₄alkylthio and/or by halogen; and

R₄ is C₁-C₁₈alkyl, phenyl-C₁-C₄alkyl, C₅-C₈cycloalkyl, phenyl or naphthyl.

C₁-C₁₈Alkyl is linear or branched and is, for example, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₁-C₆- or C₁-C₄-alkyl. Examples are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, 2,4,4-trimethylpentyl, 2-ethylhexyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl and octadecyl. For example, R₁ and R₂ are especially C₁-C₈alkyl, e.g. 2,4,4-trimethylpentyl.

C₁-C₁₂Alkyl is likewise linear or branched and has, for example, the meanings given above up to the appropriate number of carbon atoms.

C₁-C₁₂Alkoxy denotes linear or branched radicals and is, for example, C₁-C₁₀-, C₁-C₈-, C₁-C₆- or C₁-C₄-alkoxy. Examples are methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy, tert-butyloxy, pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, 2,4,4-trimethylpentyloxy, 2-ethylhexyloxy, octyloxy, nonyloxy, decyloxy and dodecyloxy, especially methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, isobutyloxy and tert-butyloxy, preferably methoxy.

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 7 -

C₁-C₁₂Alkylthio denotes linear or branched radicals and is, for example, C₁-C₈-, C₁-C₆- or C₁-C₄-alkylthio. Examples are methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, n-butylthio, sec-butylthio, isobutylthio, tert-butylthio, pentylthio, hexylthio, heptylthio, 2,4,4-trimethylpentylthio, 2-ethylhexylthio, octylthio, nonylthio, decylthio and dodecylthio, especially methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, n-butylthio, sec-butylthio, isobutylthio and tert-butylthio, preferably methylthio.

C₅-C₁₂- and C₅-C₆-cycloalkyl denote linear or branched alkyl that contains at least one ring, e.g. cyclopentyl, methyl-cyclopentyl, cyclohexyl, methyl- or dimethyl-cyclohexyl, cyclooctyl or cyclononyl, especially cyclopentyl and cyclohexyl.

C₂-C₁₂Alkoxyalkyl denotes alkyl substituted by an alkoxy group, i.e. it is C₂-C₁₂alkyl interrupted by an O atom. Examples are methoxymethyl, methoxyethyl, methoxypropyl, ethoxymethyl, ethoxyethyl, ethoxypropyl, propoxymethyl, propoxyethyl and propoxypropyl.

Phenyl-C₁-C₄alkyl is e.g. benzyl, phenylethyl, α -methylbenzyl, phenylbutyl, phenylpropyl or α,α -dimethylbenzyl, especially benzyl. Phenyl-C₁-C₂alkyl is preferred.

C₂-C₁₆Alkenyl radicals may be mono- or poly-unsaturated and linear or branched and are, for example, C₂-C₁₂-, C₂-C₁₀-, C₂-C₈-, C₂-C₆- or C₂-C₄-alkenyl. Examples are vinyl, allyl, methylallyl, 1,1-dimethylallyl, 1-butenyl, 2-butenyl, 1,3-pentadienyl, 1-hexenyl, 1-octenyl, decenyl and dodecenyl, especially allyl.

Substituted phenyl is mono- to penta-substituted, e.g. mono-, di- or tri-substituted, especially di- or tri-substituted, at the phenyl ring.

Preferred substituents for R₁, R₂ and R₃ as phenyl or naphthyl are C₁-C₄alkyl, especially methyl, C₁-C₄alkoxy, especially methoxy, and chlorine. Special preference is given to e.g. 2,4,6-trimethylphenyl, 2,6-dichlorophenyl, 2,6-dimethylphenyl and 2,6-dimethoxyphenyl.

C₁-C₁₂Alkylphenyl is phenyl substituted by C₁-C₁₂alkyl and is, for example, tolyl, xylyl, mesityl, ethylphenyl or diethylphenyl, preferably tolyl or mesityl.

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 8 -

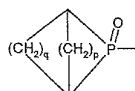
C₁-C₁₂Alkoxyphenyl is phenyl substituted by C₁-C₁₂alkoxy and is, for example, methoxyphenyl, dimethoxyphenyl, triethoxyphenyl, ethoxyphenyl or diethoxyphenyl, preferably methoxyphenyl.

C₂-C₆Alkoxy-carbonyl denotes a carbonyl group substituted by C₁-C₄alkoxy, i.e. C₁-C₄alkoxy-(CO)-. Examples are methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, butoxycarbonyl, isobutoxycarbonyl and tert-butoxycarbonyl.

Halogen is fluorine, chlorine, bromine and iodine, especially chlorine and bromine, preferably chlorine.

As an O-, S- or N-containing 5- or 6-membered heterocyclic ring, R₁, R₂ and R₃ are e.g. furyl, thienyl, pyrrolyl, oxinyl, dioxinyl or pyridyl. The mentioned heterocyclic radicals can be mono- or poly-substituted, for example mono- or di-substituted. Examples thereof are dimethylpyridyl, dimethylpyrrolyl and methylfuryl.

When R₁ and R₂ together with the phosphorus atom to which they are bonded form a ring, that ring may also be, for example, a bridged ring. For example the following structures may

be formed  wherein p = 1 to 8 and q = 2 or 3.

In the context of this Application the term "and/or" is intended to express that not only one of the defined alternatives (substituents) may be present but that also a plurality of different alternatives (substituents) of those defined may be present at the same time, that is to say mixtures of different alternatives (substituents).

The term "at least" is intended to mean one or more than one, e.g. one or two or three, preferably one or two.

In the description and in the patent claims, the word "containing" is to be understood as meaning that, unless expressly described to the contrary, a defined subject or a defined group of subjects are included but it does not exclude any other substances not explicitly mentioned.

R₁ and R₂ need not be identical.

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 9 -

When R_2 is a radical $-(CO)R_3$, the radical R_3 in that radical need not be identical with the other radical R_3 positioned at the carbonyl group in formula I.

The compounds of formula I are known and their preparation is frequently described in the literature, for example in US 4 710 523 and US 5 767 169. Many of the compounds of formula I are commercially available.

Special mention should be made of compounds of formula I wherein

R_1 is C_1 - C_{12} alkyl, which is unsubstituted or substituted by phenyl, C_1 - C_{12} alkoxy or by halogen; or R_1 is C_2 - C_{18} alkenyl or C_5 - C_8 cycloalkyl; or R_1 is phenyl, which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy and/or by halogen;

R_2 has one of the meanings given for R_1 or is a radical $-(CO)R_3$ or $-OR_4$;

R_3 is C_1 - C_{18} alkyl, which is unsubstituted or substituted by phenyl, C_1 - C_{12} alkoxy, phenoxy or by halogen; or R_3 is C_5 - C_8 cycloalkyl; or R_3 is phenyl, which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy and/or by halogen; and

R_4 is C_1 - C_{18} alkyl.

Special preference is given to those compounds of formula I wherein R_1 and R_2 are identical.

Interesting compounds of formula I are those wherein R_2 is the radical $-(CO)R_3$.

Also preferred are the compounds of formula I wherein R_2 is the radical $-(CO)R_3$ and R_1 is phenyl or is phenyl substituted as defined above.

Examples of suitable compounds of formula I are

bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphine oxide;

bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl-phosphine oxide;

bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentylphenoxyphenyl-phosphine oxide;

2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide;

2,4,6-trimethylbenzoyl-phenyl-phosphinic acid ethyl ester.

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 10 -

The invention relates also to a process wherein as component (B) there is used bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide and/or 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide.

Component (B) is advantageously present in the methacrylate casting resin formulation in an amount of from 0.1 to 10%, e.g. from 0.1 to 5% or from 0.5 to 5%, especially from 0.5 to 3%.

It will be understood that the phosphine oxide photoinitiators can also be used in combination with photoinitiators of other chemical classes. Examples of suitable other photoinitiator compounds are those described as component (C).

As component (C) there come into consideration, for example, camphorquinone, benzophenone, benzophenone derivatives, e.g. 2,4,6-trimethylbenzophenone, 2-methylbenzophenone, 3-methylbenzophenone, 4-methylbenzophenone, 4,4'-dimethylbenzophenone, 4,4'-bis(chloromethyl)benzophenone, 4-chlorobenzophenone, 4-phenylbenzophenone, 3,3'-dimethyl-4-methoxy-benzophenone, [4-(4-methylphenylthio)phenyl]-phenylmethanone, methyl-2-benzoyl benzoate, acetophenone, acetophenone derivatives, for example α -hydroxycycloalkylphenyl ketones or 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanone, dialkoxyacetophenones, α -hydroxy- or α -amino-acetophenones, e.g. (4-methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethane, (4-morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propane, 4-aryloxy-1,3-dioxolanes, benzoin alkyl ethers and benzil ketals, e.g. benzil dimethyl ketal, phenylglyoxalates and derivatives thereof, e.g. phenylglyoxalic acid methyl ester, dimeric phenylglyoxalates, peresters, e.g. benzophenonetetracarboxylic acid peresters, for example as described in EP 126 541, trisacylphosphine oxides, halomethyltriazines, e.g. 2-[2-(4-methoxy-phenyl)-vinyl]-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazine, 2-(4-methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazine, 2-(3,4-dimethoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazine, 2-methyl-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazine, hexaaryl-bisimidazole / coinitiator systems, e.g. ortho-chlorohexaphenyl-bisimidazole in combination with 2-mercaptobenzothiazole; ferrocenium compounds or titanocenes, for example dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolophenyl)titanium. As coinitiators it is also possible to use, for example, borate compounds.

Of special interest is the use as component (C) of α -hydroxyketones, α -aminoketones, benzil dimethyl ketal, benzophenones, substituted benzophenones, benzoin and phenylglyoxalic acid esters.

The invention accordingly relates also to a process wherein there is used as additional photoinitiator (C) at least one compound selected from the group of α -hydroxyketones, α -aminoketones, benzil dimethyl ketal, benzophenone, substituted benzophenones, benzoin and phenylglyoxalic acid esters.

Especially suitable for use in the process according to the invention or in the methacrylate casting resin formulations according to the invention are combinations of bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphine oxide and 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one in different mixing ratios, e.g. 5% : 95% or e.g. 25% : 75%; or for example bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphine oxide and 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-propan-1-one, e.g. in a mixing ratio of 25% : 75% or e.g. 50% : 50%; also suitable are mixtures of 2,4,6-bis(trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide, 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-propan-1-one and benzophenone, the ratio of 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-propan-1-one to benzophenone preferably being 1 : 1.

The various photoinitiators can be added to the formulation individually or in the form of easily handled liquid mixtures or solutions of the photoinitiators in the monomer or in a suitable solvent.

The combination of the monoacylphosphine oxide compound or bisacylphosphine oxide compound with an α -hydroxyketone may also be present, for example, in the form of a molecule complex. Such compounds and their preparation are disclosed, for example, in US 5 942 290.

The content of component (C) in the methacrylate casting resin formulation is advantageously from 0 to 10%, e.g. from 0.1 to 10%, from 0 to 5%, from 0.1 to 5%.

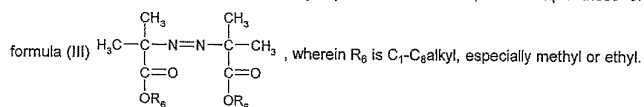
Thermal initiators suitable for the process according to the invention are generally the compounds customary in the art and known to the person skilled in the art. Examples of such compounds are peroxide compounds, peroxides, for example hydrogen peroxide or benzoyl peroxide, aliphatic diacyl peroxides, hydroperoxides, e.g. tert-butyl hydroperoxide, peroxy acids, peroxy esters, percarbonates or peroxydisulfates, e.g. sodium, potassium or

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 12 -

ammonium peroxydisulfate. Further examples of thermal initiators are azo compounds, such as azoisobutyronitrile (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), or those described in US 2 471 959. Also suitable are nitrile-group-free azo initiators, for example those of



Also of interest as component (D) are hydroxyl-group-containing derivatives, for example di(2-hydroxyethyl)-2,2'-azo-bis-isobutyrate, di(2-hydroxypropyl)-2,2'-azo-bis-isobutyrate and azocumene compounds, for example 1,1'-azo-bis-4-methylcumene and 1,1'-azo-bis-4-isopropylcumene.

The content of thermal initiators in the methacrylate casting resin formulation is advantageously from 0 to 5%, preferably from 0.01 to 2%, e.g. from 0.01 to 0.5%.

The invention accordingly relates also to a process wherein the methyl methacrylate casting resin formulation comprises as component (D) from 0.01 to 5%, especially from 0.01 to 2%, of a thermal initiator selected from the group of azo or peroxide compounds.

Furthermore, the methacrylate casting resin formulation may optionally, depending upon the intended use, comprise a plurality of additives (E) customary in the art.

These are especially dyes and/or pigments and fillers.

Pigments may be white or coloured. Depending upon the intended use, both inorganic and organic pigments may be used (cf., for example: G. Buxbaum in "Industrial Organic Pigments" and W. Herbst/K.Hunger in "Industrial Organic Pigments"). Such additives are known to the person skilled in the art; some examples are titanium dioxide pigments, e.g. of the rutile or anatase type, carbon black, zinc oxide, such as zinc white, iron oxides, such as iron oxide yellow, iron oxide red, chrome yellow, chrome green, nickel titanium yellow, ultramarine blue, cobalt blue, bismuth vanadate, cadmium yellow and cadmium red. Examples of organic pigments are mono- or bis-azo pigments, and also metal complexes thereof, phthalocyanine pigments, polycyclic pigments, e.g. perylene, anthraquinone, thioindigo, quinacridone or triphenylmethane pigments, and also diketo-pyrrolo-pyrrole, isoindolinone,

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 13 -

e.g. tetrachloroisindolinone, isoindoline, dioxazine, benzimidazolone and quinophthalone pigments. Also suitable are, for example, light- and heat-stabilised pigments.

The pigments can be used in the formulations on their own or in admixture.

Depending upon the intended use, the pigments are added to the formulations in amounts customary in the art, for example in an amount of from 1 to 60% by weight, or from 10 to 30% by weight, based on the total mass.

The formulations may also comprise, for example, organic dyes of an extremely wide variety of classes. Examples are azo dyes, methine dyes, anthraquinone dyes and metal complex dyes. Customary concentrations are, for example, from 0.1 to 20%, especially from 1 to 5%, based on the total mass.

In the formulation according to the invention the amount of dye or pigment is, for example, from 0.1 to 49.9%, especially from 0.1 to 25%, e.g. from 0.1 to 10%, it being possible for that amount simultaneously also to include fillers.

Examples of such fillers are the inorganic materials customary in casting resin technology, for example aluminium oxide, alkali metal and/or alkaline earth metal oxides, silicon dioxide and/or titanium dioxide in various modifications, clays, silicates, oxides, carbon, metals or metal alloys, synthetic materials such as ceramics, powdered glass, porcelain, slag or finely divided silicon dioxide, quartz, kaolin, talcum, mica, feldspar, apatite, barytes, gypsum, chalk, limestone, dolomite, glass fibres or mixtures of the mentioned components.

The pigments can also be incorporated into the casting resin formulation in the form of pre-formed dispersions with the aid of suitable pigment dispersants.

Further examples of additives (E) are opacifying agents, e.g. esters of linear long-chain alkanic acids, thermal inhibitors, which are intended to prevent premature polymerisation, e.g. hydroquinone, hydroquinone derivatives, p-methoxyphenol, β -naphthol or sterically hindered phenols, e.g. 2,6-di(tert-butyl)-p-cresol. In order to increase dark storage stability it is possible to use, for example, copper compounds, such as copper naphthenate, stearate or octoate, phosphorus compounds, e.g. triphenylphosphine, tributylphosphine, triethyl phosphite, triphenyl phosphite or tribenzyl phosphite, quaternary ammonium compounds, e.g. tetramethylammonium chloride or trimethylbenzylammonium chloride, or hydroxylamine derivatives, e.g. N-diethylhydroxylamine. For the purpose of excluding atmospheric oxygen during the polymerisation it is possible to add paraffin or similar wax-like substances which,

being insoluble in the polymer, migrate to the surface at the beginning of the polymerisation and form a transparent surface layer which prevents air from entering. Equally possible is the application of a layer that is impermeable to oxygen.

Also of interest as additional additives (E) are especially light stabilisers, e.g. UV absorbers, e.g. those of the hydroxyphenylbenzotriazole, hydroxyphenylbenzophenone, oxalic acid amide or hydroxyphenyl-s-triazine type. Such compounds can be used on their own or in the form of mixtures, with or without the use of sterically hindered amines (HALS).

Examples of such UV absorbers and light stabilisers are

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazoles, for example 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, mixture of 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, and 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2,2'-methylene-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl phenol]; transesterification product of 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]benzotriazole with polyethylene glycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_2]_n$ where R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenones, for example the 4-hydroxy, 4-methoxy, 4-octyloxy, 4-decyl-oxy, 4-dodecyl-oxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy and 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy derivatives.

3. Esters of unsubstituted or substituted benzoic acids, for example 4-tert-butyl-phenyl salicylate, phenyl salicylate, octylphenyl salicylate, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butyl-benzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 2,4-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 15 -

benzoate, hexadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate and 2-methyl-4,6-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate.

4. Acrylates, for example ethyl and isooctyl α -cyano- β , β -diphenylacrylate, methyl α -carbomethoxycinnamate, methyl and butyl α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamate, methyl α -carbomethoxy-p-methoxycinnamate and N-(β -carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindoline.

5. Sterically hindered amines, for example bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) sebacate, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) succinate, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonate, the product of the condensation of 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid, the product of the condensation of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine, tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) nitriiotriacetate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)1,2,3,4-butane-tetraoate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) 2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonate, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) succinate, the product of the condensation of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylene-diamine and 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, the product of the condensation of 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, the product of the condensation of 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione and 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione.

6. Oxalic acid diamides, for example 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxalamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl-oxanilide and mixtures thereof with 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butylloxanilide, and mixtures of o- and p-methoxy- and of o- and p-ethoxy-disubstituted oxanilides.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, for example 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 16 -

(2,4-dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,5-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine and 2-[4-dodecyl/tridecyloxy(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine.

8. Phosphites and phosphonites, for example triphenyl phosphite, diphenyl alkylphosphites, phenyl dialkylphosphites, tris(nonylphenyl) phosphite, trilauryl phosphite, trioctadecyl phosphite, distearyl pentaerythritol diphosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, diisodecylpentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl) pentaerythritol diphosphite, bisisodecyloxy-pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl) pentaerythritol diphosphite, bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, tristearylsorbitol triphosphite, tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylenediphosphonite, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl) methylphosphite and bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl) ethylphosphite.

Examples are also "Krypto-UVA", as are described, for example, in EP 180 548. It is also possible to use latent UVA, as described, for example, by Hida *et al.* in RadTech Asia 97, 1997, page 212.

The amount of UV absorbers and/or light stabilisers is advantageously about from 0.05 to 3%.

It is also possible - depending upon the intended use - to use additives customary in the art, such as antistatics, flow improvers, optical brighteners, wetting agents, mould release agents and/or adhesion promoters.

In order to accelerate the photopolymerisation it is possible to add as further additives (E) amines, e.g. triethanolamine, N-methyl-diethanolamine, p-dimethylaminobenzoic acid ethyl ester, Michler's ketone or other alkylamino-substituted benzophenone derivatives. The action of the amines can be enhanced by the addition of aromatic ketones of the benzophenone type. Amines suitable for use as oxygen capture agents are, for example,

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 17 -

substituted N,N-dialkylanilines, as described in EP 339 841. Further accelerators, co-initiators and auto-oxidisers are thiols, thioethers, disulfides and phosphines, as described e.g. in EP 438 123 and GB 2 180 358.

It is also possible to add to the compositions according to the invention chain transfer reagents customary in the art. Examples are mercaptans, amines and benzothiazole.

Photopolymerisation can also be accelerated by the addition as further additives (E) of photosensitisers that shift or broaden the spectral sensitivity. These include especially aromatic carbonyl compounds, e.g. benzophenone, thioxanthone, especially isopropylthioxanthone, anthraquinone and 3-acylcoumarin derivatives, terphenyls, styryl ketones, and also 3-(aroylmethylene)-thiazolines, camphorquinone, and also eosin, rhodamine and erythrosine dyes. Also to be regarded as photosensitisers are, for example, the amines indicated above.

The choice of the additives (E) is governed by the field of use in question and the properties desired for that field. The additives (E) described above are customary in the art and are accordingly used in amounts customary in the art.

The invention relates also to a process wherein the methacrylate casting resin mixture comprises as additional additives (E) from 0.1 to 49.9%, especially from 0.1 to 25%, of a dye, pigment and/or filler.

The methacrylate casting resin formulation used in the process according to the invention is prepared in a manner known *per se* in accordance with methods customary in the art by mixing components (A1) and (B) and, as appropriate, (A2), (C), (D) and/or (E).

The invention relates also to a methacrylate casting resin formulation containing

- (A1) > 50% methyl methacrylate and/or a prepolymerisate containing a high proportion of methyl methacrylate
- (A2) 0 to 40% other monomers that can be copolymerised with methyl methacrylate
- (B) 0.1 - 10% at least one mono- or bis-acylphosphine oxide photoinitiator
- (C) 0 - 10% other photoinitiators
- (D) 0 - 5% thermal initiators and

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 18 -

optionally further customary additives (E).

The formulation is then introduced into a mould, that is to say a polymerisation chamber of customary construction, such a chamber being especially a flat chamber in the form of a casting mould, e.g. two plates (for example of silicate glass) which are sealed in a pressure-resistant manner, for example with a profiled cord. Such moulds can be used to produce plates of a wide variety of thicknesses, e.g. in a thickness of more than 1 mm or more than 3 mm, preferably more than 5 mm, for example in a thickness of from 1 to 30 mm or from 1 to 10 mm.

The surface formats of the moulds may generally be as desired and depend upon the exposure system available and the static property of the cured plate. Examples are approximately from 100 mm to 2000 mm in length and from 50 mm to 2000 mm in width.

The moulds should advantageously be sufficiently transparent to allow irradiation with light in order to initiate the photopolymerisation. The process according to the invention is not limited to use in planar moulds, however; it would also be quite possible to use, for example, a polymerisation chamber having a lenticular or some other shape (e.g. for the manufacture of optical lenses from acrylic glass).

The process commonly used for the preparation of materials of acrylic glass is, for example, a casting process as described above in glass chambers, e.g. as also described in EP 450 478, EP 519 362, EP 699 690 and EP 716 100. The production of acrylic glass can be carried out also by means of a double-band apparatus as described in EP 292 738, in which a liquid monomer mixture, or "syrup", which contains already partly polymerised prepolymerisate in dissolved form, is poured between glass plates and polymerised.

Preference is given to the process according to the invention wherein the average thickness of the casting mould is greater than 1 mm, especially greater than 3 mm

Preferably a transparent mould is used.

The polymerisation is carried out by exposure to light in a wavelength range of approximately from 200 to 800 nm. Suitable radiation is present, for example, in sunlight or light from artificial light sources. Accordingly a large number of the most varied kinds of light source may be used. Both point sources and planiform radiation sources (lamp carpets) are

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 19 -

suitable. The radiation source chosen in each particular case is advantageously determined by the mould used. When planar formats are being irradiated it will be understood that planiform radiation sources are more advantageous than point sources. Examples are: carbon arc lamps, xenon arc lamps, medium pressure, super high pressure, high pressure and low pressure mercury arc radiators doped, where appropriate, with metal halides (metal halide lamps), microwave-excited metal vapour lamps, excimer lamps, superactinic fluorescent tubes, fluorescent lamps, argon incandescent lamps, flash lamps, photographic floodlight lamps, light-emitting diodes (LED), electron beams and X-rays. The distance between the lamp and the substrate to be exposed may vary according to the intended use and the type and strength of the lamp and may be, for example, from 2 cm to 150 cm.

The polymerisation chamber may be irradiated from one side - in which case the chamber is rotated several times during the exposure - or from several sides simultaneously.

The polymerisation process described can, of course, be further optimised using various further known technical variations, such as the possibility of carrying out the irradiation on a conveyor belt or with the chambers oriented vertically or horizontally. For example, it would also be possible for the radiation intensity to be controlled (lamps, distance between object and lamp) in dependence upon the heat of polymerisation, mass temperature or reaction time. In addition to controlling the radiation intensity, the polymerisation can also be controlled by the use of cut-off filters for separating the light spectrum.

The exposure is advantageously carried out at room temperature (about from 20 to 25°C). If required, heating can also be carried out during the exposure, for example to temperatures of below 100°C, preferably below 75°C, especially below 50°C, e.g. from 30 to 100°C, from 30 to 75°C or from 30 to 50°C.

The invention accordingly relates also to a process wherein the photopolymerisation is carried out at temperatures of below 100°C, especially below 75°C.

The heating is effected as described hereinbelow, e.g. by means of infrared light, ovens or by means of temperature-controlled water baths.

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 20 -

The exposure time for solidifying the moulding, that is to say for polymerising the liquid methacrylate casting resin formulation, is generally less than 5 hours, e.g. less than 3 hours, especially less than 1.5 hours, for example from 0.5 to 5 hours, from 0.5 to 3 hours, e.g. from 1 to 3 hours.

The invention accordingly relates also to a process wherein the exposure (2) is carried out over a period of less than 5 h, especially less than 3 h.

In certain cases it may be advantageous after the exposure step (2) to add a heating step (3) for reducing the residual monomer content or for post-crosslinking the moulding, especially by heating to temperatures of more than about 100°C, the moulding being heated, for example, by being placed in a hot-air oven or autoclave, immersed in a water bath or irradiated with infrared light.

The moulding is heated to a temperature of, for example, from 50 to 150°C, from 80 to 130°C, especially from 100 to 120°C. During or after the heating, exposure can be continued. The additional heat treatment step, with or without irradiation, can take e.g. from 0.1 to 3 h, typically from 0.1 to 1 h.

The invention relates also to a process wherein (3) after the irradiation step (2) the methacrylate casting resin formulation is heated in the mould to a temperature of above 100°C, with or without irradiation.

The invention relates also to a moulding, especially in the form of a plate, cured by the process described above.

An important application for this new process is the production of acrylic glass plates in thicknesses of typically > 3 mm and < 50 mm.

Acrylic glass as a transparent, coloured or filled material consists mainly of polymerised MMA (methyl methacrylate) and may contain various amounts (typically from 0 to 40%) of various comonomers, e.g. C₁-C₄alkyl (meth)acrylates, (meth)acrylic acid, functionalised (meth)acrylates, styrene, crosslinker monomers, and also various further auxiliaries as described above.

The process according to the invention can therefore also be used in the production of glazing materials, e.g. also aircraft glazing material as described in EP 716 100. The

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 21 -

process according to the invention can also be used in the production of coloured/filled or colourless plates, e.g. for noise-insulation walls, furniture elements, e.g. table tops, facing elements, sanitary fitting elements, etc..

The following Examples further illustrate the invention. Unless otherwise indicated, parts and percentages in the Examples, as well as in the rest of the description and in the patent claims, relate to weight.

Example 1:

A mixture of

0.8 part	bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide,
0.055 part	AIBN and
99.1945 parts	methyl methacrylate

is introduced, as customary for cast acrylic glass, into a silicate glass chamber having a spacing of 6 mm. The mixture is pregelled in an oven at 60°C for 2 h and then, perpendicularly to the surface of the chamber, exposed under a fluorescent lamp for 30 min and polymerised (until a hard-plastic state is reached). Every 5 minutes the chamber is turned through 180° perpendicularly to the direction of irradiation in order to achieve homogeneous polymerisation. The polymerisate is released after cooling at a temperature of about 10°C ± 5°C. The lower the temperature, the easier it is to separate the polymerisate from the mould. A transparent bubble-free cured plate is obtained. The pendulum hardness of the cured specimen is determined according to König (DIN 53157). The results are given in Table 1.

Example 2:

A mixture as described in Example 1 is introduced, as customary for cast acrylic glass, into a silicate glass chamber having a spacing of 6 mm. The polymerisation is initiated perpendicularly to the surface of the chamber under a fluorescent lamp for 10 minutes and pregelation is carried out in an oven at 60°C for 1 hour, followed by polymerisation perpendicularly to the surface of the chamber under a fluorescent lamp for 10 minutes (until a hard-plastic state is reached). Every 5 minutes the chamber is turned through 180° perpendicularly to the direction of irradiation in order to achieve homogeneous polymerisation. The polymerisate is released after cooling at a temperature of about

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 22 -

10°C ± 5°C. The lower the temperature, the easier it is to separate the polymerisate from the mould. A transparent bubble-free cured plate is obtained. The pendulum hardness of the cured specimen is determined according to König (DIN 53157). The results are given in Table 1.

Example 3:

A mixture of

0.8 part bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide and

99.2 parts methyl methacrylate

is introduced, as customary for cast acrylic glass, into a silicate glass chamber having a spacing of 6 mm. The polymerisation is carried out perpendicularly to the surface of the chamber under a fluorescent lamp for 30 min (until a hard-plastic state is reached). Every 5 minutes the chamber is turned through 180° perpendicularly to the direction of irradiation in order to achieve homogeneous polymerisation. The polymerisate is released after cooling at a temperature of about 10°C ± 5°C. The lower the temperature, the easier it is to separate the polymerisate from the mould. A transparent bubble-free cured plate is obtained. The pendulum hardness of the cured specimen is determined according to König (DIN 53157). The results are given in Table 1.

Example 4

A mixture of

0.8 part 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide and

99.2 parts methyl methacrylate

is introduced into a silicate glass chamber having a spacing of 6 mm. The polymerisation is initiated perpendicularly to the surface of the chamber under a fluorescent lamp for 10 minutes and the specimen is then heated in an oven at 60°C for 1 hour, followed by exposure perpendicularly to the surface of the chamber under a fluorescent lamp for 30 minutes. Every 5 minutes the chamber is turned through 180° perpendicularly to the direction of irradiation in order to achieve homogeneous polymerisation. The polymerisate is released after cooling at a temperature of about 10°C ± 5°C. The lower the temperature, the easier it is to separate the polymerisate from the mould. A transparent bubble-free cured plate is obtained. The pendulum hardness of the cured specimen is determined according to König (DIN 53157). The results are given in Table 1.

Table 1

Polymerisation process	Example 1	Example 2	Example 3
Heat (60°C)	120 min	-	-
Exposure	30 min	10 min	30 min
Heat (60°C)	-	60 min	-
Exposure	-	10 min	-
Pendulum hardness [sec]	95-100	105-112	95-100

Examples 1-4 show that defect-free fully hardened plates can be produced by photopolymerisation in the presence of acylphosphine oxides in a comparatively short polymerisation time.

WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 24 -

What is claimed is:

1. A photopolymerisation process for the production of mouldings from methacrylate casting resins wherein

(1) a methacrylate casting resin formulation containing

- (A1) > 50% methyl methacrylate and/or a prepolymerisate containing a high proportion of methyl methacrylate
- (A2) 0 to 40% other monomers that can be copolymerised with methyl methacrylate
- (B) 0.1 to 10% at least one mono- or bis-acylphosphine oxide photoinitiator
- (C) 0 to 10% other photoinitiators
- (D) 0 to 5% thermal initiators and
- (E) optionally further customary additives

is cast in a mould and

(2) is fully cured by irradiation with a light source in the range of from 200 to 800 nm to form a mechanically stable moulding.

2. A process according to claim 1, wherein the average thickness of the casting mould is greater than 1 mm, especially greater than 3 mm.

3. A process according to claim 1, wherein the photopolymerisation is carried out at temperatures of below 100°C, especially below 75°C.

4. A process according to claim 1, wherein the methyl methacrylate casting resin formulation comprises as component (D) from 0.01 to 5%, especially from 0.01 to 2%, of a thermal initiator selected from the group of azo or peroxide compounds.

5. A process according to claim 1, wherein (3) after the irradiation step (2) the methacrylate casting resin formulation is heated in the mould to a temperature of above 100°C, with or without irradiation.

6. A process according to claim 1, wherein the exposure (2) is carried out over a period of less than 5 h, especially less than 3 h.

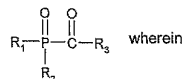
WO 02/22697

PCT/EP01/10284

- 25 -

7. A process according to claim 1, wherein the methacrylate casting resin mixture comprises as additional additives (E) from 0.1 to 49.9%, especially from 0.1 to 25%, of a dye, pigment and/or filler.

8. A process according to any one of claims 1 to 7, wherein as component (B) there is used a compound of formula I



R_1 is C_1 - C_{18} alkyl, which is unsubstituted or substituted by phenyl, C_1 - C_{12} alkylphenyl, halophenyl, C_1 - C_{12} alkoxyphenyl, C_2 - C_8 alkoxycarbonyl, C_1 - C_{12} alkoxy, CN or by halogen; or R_1 is C_2 - C_{18} alkenyl or C_6 - C_8 cycloalkyl; or R_1 is phenyl, naphthyl, biphenyl or a five- or six-membered O-, S- or N-containing heterocyclic radical, the radicals phenyl, naphthyl, biphenyl and the heterocyclic radical being unsubstituted or substituted by C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy and/or by halogen;

R_2 has one of the meanings given for R_1 or is a radical $-(\text{CO})\text{R}_3$ or $-\text{OR}_4$; or

R_1 and R_2 together with the phosphorus atom to which they are bonded form a ring;

R_3 is C_1 - C_{18} alkyl, which is unsubstituted or substituted by phenyl, C_2 - C_8 alkoxycarbonyl, C_1 - C_{12} alkoxy, phenoxy, C_1 - C_{12} alkylthio, phenylthio or by halogen; or R_3 is phenylvinyl or is C_6 - C_8 cycloalkyl unsubstituted or substituted by C_1 - C_{12} alkyl, phenyl, phenoxy, C_1 - C_{12} alkoxy, C_2 - C_8 alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 alkylthio and/or by halogen; or R_3 is phenyl, naphthyl, biphenyl or a five- or six-membered O-, S- or N-containing heterocyclic radical, the radicals phenyl, naphthyl, biphenyl and the heterocyclic radical being unsubstituted or substituted by C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_1 - C_{12} alkoxyalkyl, C_1 - C_4 alkylthio and/or by halogen; and

R_4 is C_1 - C_{18} alkyl, phenyl- C_1 - C_4 alkyl, C_6 - C_8 cycloalkyl, phenyl or naphthyl.

9. A process according to claim 8, wherein as component (B) there is used bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide and/or 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide.

10. A process according to any one of claims 1 to 9, wherein there is used as additional photoinitiator (C) at least one compound selected from the group of α -hydroxyketones, α -

aminoketones, benzil dimethyl ketal, benzophenone, substituted benzophenones, benzoin and phenylglyoxalic acid esters.

11. A methacrylate casting resin formulation containing

- (A1) > 50% methyl methacrylate and/or a prepolymerisate containing a high proportion of methyl methacrylate
- (A2) 0 to 40% other monomers that can be copolymerised with methyl methacrylate
- (B) 0.1 to 10% at least one mono- or bis-acylphosphine oxide photoinitiator
- (C) 0 to 10% other photoinitiators
- (D) 0 to 5% thermal initiators and optionally further customary additives (E).

12. A cured moulding, obtained by a process according to claim 1.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inten. Application No. PCT/EP 01/10284
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F20/12 C08F2/48		
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		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 27223 A (SOLA INT. HOLDINGS LTD.) 31 July 1997 (1997-07-31) claims 1,6	1-12
X	WO 99 60427 A (BAUSCH & LOMB INC.) 25 November 1999 (1999-11-25) claim 1	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6 February 2002		20/02/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-3000, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter-
location No
PCT/EP 01/10284

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9727223	A	31-07-1997	AU 728612 B2 11-01-2001
			AU 1296697 A 20-08-1997
			WO 9727223 A1 31-07-1997
WO 9960427	A	25-11-1999	US 2001014704 A1 16-08-2001
			AU 3748099 A 06-12-1999
			BR 9911022 A 25-09-2001
			CN 1301353 T 27-06-2001
			EP 1090312 A1 11-04-2001
			WO 9960427 A1 25-11-1999

フロントページの続き

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

(72)発明者 リンケル, カルステン

ドイツ国、79594 インツリンゲン、クリスショーナガッセ 22

(72)発明者 アウシュラ, クレメンス

ドイツ国、79106 フライブルク、レンヴェーク 7

(72)発明者 ユング, トゥニヤ

ドイツ国、79618 ラインフェルデン - ヘルテン、エッグベルクシュトラッセ 19

(72)発明者 ヤーン, ライナー

ドイツ国、79379 ミュルハイム、ノイマットヴェーク 19

(72)発明者 リズラー, アンドレ

フランス国、エフ - 68720 シュペヒバッハ - ル - バ、リュ・ドゥ・ラ・ヴィエルジュ 8

Fターム(参考) 4F204 AA21E AA21L AB04 AB22 AG02 AH31 AH47 AH48 AH49 AH51
AR06 EA03 EA04 EB01 EK13 EK17 EK18
4J011 AA05 QA02 QA03 QA06 QA09 QA12 QA19 QA20 QA22 QA23
QA24 QA38 QA40 QB03 SA76 SA79 SA84 SA88 TA03 TA06
TA09 TA10 UA01 UA02 UA03 VA02 VA04 WA07 XA02
4J100 AB02Q AJ02Q AJ09Q AL03P AL03Q AL08Q AL09Q AM15Q BA29Q CA01
CA04 DA48 JA32