



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 660 369 A5

⑤① Int. Cl.4: C 08 F 218/16
G 02 B 1/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

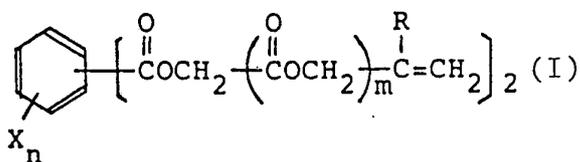
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 1250/84</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 07.07.1983</p> <p>㉓ Priorität(en): 08.07.1982 JP 57-117821 25.11.1982 JP 57-205451</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.04.1987</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 15.04.1987</p>	<p>㉗ Inhaber: Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)</p> <p>㉘ Erfinder: Sasagawa, Katsuyoshi, Yokohama-shi/Kanagawa (JP) Hyugaji, Teruo, Yokohama-shi/Kanagawa (JP) Imai, Masao, Yokohama-shi/Kanagawa (JP) Kanno, Kimio, Yokohama-shi/Kanagawa (JP)</p> <p>㉙ Vertreter: Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich</p> <p>㉚ Internationale Anmeldung: PCT/JP 83/00217 (Ja)</p> <p>㉛ Internationale Veröffentlichung: WO 84/00370 (Ja) 02.02.1984</p>
--	--

⑤④ Copolymer für die Herstellung von Linsen mit hohem Brechungsvermögen und Linsen auf Basis dieses Copolymers.

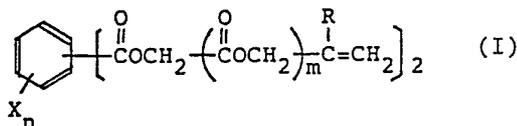
⑤⑤ Die Linse liegt auf Basis eines Copolymers vor, das aus Einheiten besteht, die abgeleitet sind von mindestens einem kernhalogenierten Benzoldicarboxylat der allgemeinen Formel I



mit X = Chlor oder Brom, R = Wasserstoff oder Methyl, n = 2 oder 4, m = 0 oder 1, und aus Einheiten, die abgeleitet sind von mindestens einem monofunktionellen Monomer, das einen aromatischen Ring enthält, eine Radikalpolymerisation einzugehen befähigt ist und, wenn es allein polymerisiert wird, ein Polymer mit einem Brechungsindex von mindestens 1,55 ergibt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Copolymer für die Herstellung von Linsen mit hohem Brechungsvermögen, bestehend aus Einheiten, die abgeleitet sind von mindestens einem kernhalogenierten Benzoldicarboxylat der allgemeinen Formel I



worin

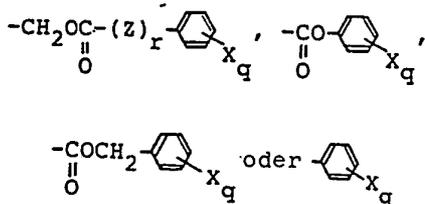
- X Chlor oder Brom,
- n die ganze Zahl 2 oder 4,
- m Null oder die ganze Zahl 1, und
- R Wasserstoff oder Methyl

bedeutet, und aus Einheiten, die abgeleitet sind von mindestens einem monofunktionellen Monomer, das einen aromatischen Ring enthält, eine Radikalpolymerisation einzugehen befähigt ist und, wenn es allein polymerisiert wird, ein Polymer mit einem Brechungsindex von mindestens 1,55 ergibt.

2. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das monofunktionelle Monomer ein Monomer der allgemeinen Formel III



ist, worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und Y eine der Gruppen

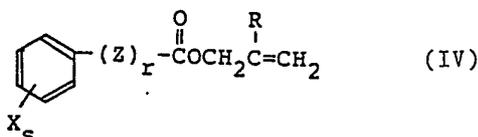


bezeichnet, worin

- X Chlor oder Brom,
- Z Sauerstoff oder Schwefel,
- q Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, und
- r Null oder die ganze Zahl 1

bedeuten.

3. Copolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das monofunktionelle Monomer ein Monomer der allgemeinen Formel IV

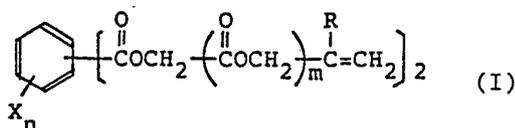


ist, worin

- R Wasserstoff oder Methyl,
- X Chlor oder Brom,
- Z Sauerstoff oder Schwefel,
- r Null oder die ganze Zahl 1, und
- s eine ganze Zahl von 1 bis 5

bedeuten.

4. Linse auf Basis eines Copolymers, bestehend aus Einheiten, die abgeleitet sind von mindestens einem kernhalogenierten Benzoldicarboxylat der allgemeinen Formel I



2

worin

- X Chlor oder Brom,
- n die ganze Zahl 2 oder 4,
- m Null oder die ganze Zahl 1, und
- R Wasserstoff oder Methyl

5

bedeuten, und aus Einheiten, die abgeleitet sind von mindestens einem monofunktionellen Monomer, das einen aromatischen Ring enthält, eine Radikalpolymerisation einzugehen befähigt ist und, wenn es allein polymerisiert wird, ein Polymer mit einem Brechungsindex von mindestens 1,55 ergibt.

10

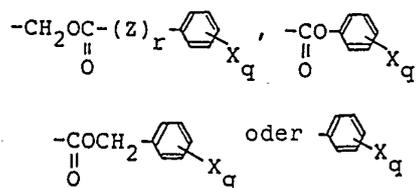
5. Linse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das monofunktionelle Monomer ein Monomer der allgemeinen Formel III



15

ist, worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und Y eine der Gruppen

20



25

bezeichnet, worin

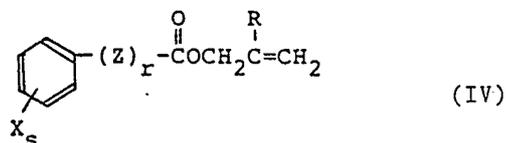
- X Chlor oder Brom,
- Z Sauerstoff oder Schwefel,
- q Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, und
- r Null oder die ganze Zahl 1

30

bedeuten.

35

6. Linse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das monofunktionelle Monomer ein Monomer der allgemeinen Formel IV



40

ist, worin

- R Wasserstoff oder Methyl,
- X Chlor oder Brom,
- Z Sauerstoff oder Schwefel
- r Null oder die ganze Zahl 1, und
- s eine ganze Zahl von 1 bis 5

45

bedeuten.

50

Die Erfindung betrifft ein Copolymer für die Herstellung von Linsen mit hohem Brechungsvermögen sowie Linsen auf Basis dieses Copolymers.

Im Laufe der vergangenen Jahre haben Kunststofflinsen zunehmend kommerzielle Anwendung als Brillenlinsen, Kameralinsen und andere optische Linsen gefunden, da sie im Vergleich mit Linsen aus anorganischen Gläsern ein geringeres Gewicht aufweisen, weniger zerbrechlich sind und leichter angefärbt werden können. Ein laufend in grossem Umfang für diese Anwendung verwendeter Kunststoff wird durch Polymerisation von Diethylenglykol-bis-allylcarbonat erhalten, im Giessverfahren verarbeitet und wird nachfolgend als «CR-39» bezeichnet. Der Brechungsindex (n_d) des oben genannten Harzes beträgt jedoch 1,50 und ist somit kleiner als der Brechungsindex von Linsen aus anorganischem Glas (n_d)

65

etwa 1,52). Um die gleichen optischen Charakteristiken wie bei Glaslinsen zu erhalten, ist es notwendig, die zentrale Dicke, die peripherische Dicke und die Krümmung einer jeden Kunststofflinse zu vergrössern, wodurch es unvermeidlich ist, die Kunststofflinse als Ganzes dicker zu machen. Aus diesem Grund bestehe eine ausserordentlich grosse Nachfrage nach der Entwicklung eines zur Herstellung von Linsen verwendbaren Kunststoffes mit noch höherem Brechungsindex. Es sind bereits Kunststoffe mit hohen Brechungsindizes bekannt, und zwar Polycarbonat ($n_d = 1,58$ bis $1,59$), Polystyrol ($n_d = 1,58$ bis $1,60$) und dergleichen. Diese Kunststoffe weisen alle eine zweidimensionale Polymerstruktur auf und sind thermoplastisch. Aus diesem Grund sind sie für eine Polymerisation unter Anwendung eines Giessverfahrens ungeeignet, welches Verfahren für die Herstellung von Gegenständen unterschiedlicher Formgebung geeignet ist, wie beispielsweise die Herstellung von Brillenlinsen. Ausserdem ist bei diesen Kunststoffen die nach der Formgebung durchzuführende Bearbeitung, insbesondere deren Rohschleifen und Glätten, im folgenden der Einfachheit halber als «Schleifen» bezeichnet, schwierig. Die Verwendung dieser Kunststoffe ist deshalb gegenwärtig auf einige Arten von Sicherheitsbrillen und dergleichen beschränkt.

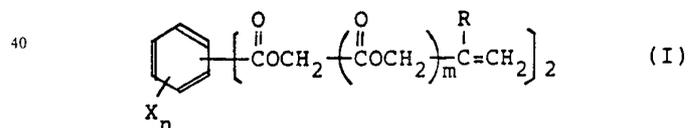
Dementsprechend besteht eine starke Nachfrage nach der Entwicklung eines zur Herstellung von Linsen verwendbaren Kunststoffes, welches einen Brechungsindex aufweist, der höher ist als derjenige des zur Herstellung von Linsen verwendeten Kunststoffes, welches durch Polymerisation vom genannten CR-39 erhalten wird, und das ähnlich dem genannten CR-39 unter Anwendung eines Giessverfahrens polymerisiert werden kann und aufgrund seiner dreidimensionalen Netzstruktur keine Beladung der Diamantschleifsteine verursacht, wenn die gegossenen Linsenrohkörper geschliffen werden. Es wurden bereits zahlreiche Versuche durchgeführt, um einen Kunststoff zu entwickeln, wobei diese Versuche dazu führten, Kunststoffe vorzuschlagen, welche durch Copolymerisation vom genannten CR-39 mit einem zweiten Monomer erhalten werden, wobei die als zweites Monomer verwendeten Monomere höhere Brechungsindizes aufweisen als das genannte CR-39, wenn deren entsprechende Polymere gemessen werden (vergleiche JP-OSen Nrn. 79353/1976, 7787/1978, 77686/1979, 15118/1980 und 36601/1981). Die Brechungsindizes der auf diese Weise durch Copolymerisation erhaltenen Kunststoffe sind jedoch inhärent begrenzt, da sie als hauptsächliche Komponente das genannte CR-39 enthalten. Dementsprechend war es schwierig, einen Kunststoff zu erhalten, welcher einen hohen Brechungsindex aufweist, z.B. einen Brechungsindex von 1,55 oder höher.

Um einen Kunststoff mit noch höherem Brechungsindex zu erhalten, ist es notwendig, ein bifunktionelles Monomer zu verwenden, welches, wenn alleinpolymerisiert, ein Polymer liefern kann, das einen Brechungsindex besitzt, der höher ist als derjenige vom genannten CR-39. Jedes der bisher vorgeschlagenen bifunktionellen Monomere ergab jedoch ein Polymer, dessen Schlagzähigkeit wesentlich geringer war im Vergleich mit dem Polymer vom genannten CR-39, wenn dieses allein polymerisiert wurde. Dementsprechend wurden einige Versuche unternommen, die Schlagzähigkeit dieser bifunktionellen Monomere zu verbessern, indem diese mit einem monofunktionellen Monomer copolymerisiert wurden. Hierfür ist es notwendig, dass jedes der eingesetzten monofunktionellen Monomere einen hohen Brechungsindex besitzt, wenn es als alleiniges Polymer gemessen wird, um ein Copolymer mit hohem Brechungsindex zu erhalten. Aus diesem Grund werden gegenwärtig als derartige monofunktionelle Monomere Styrol oder ein halogensubstituiertes Styrol verwendet. Die Verwendung von bisher vorgeschlagenen, vom genannten

CR-39 verschiedenen bifunktionellen Monomeren in Verbindung mit den oben erwähnten monofunktionellen Monomeren ist jedoch mit Nachteilen verbunden, z.B. derart, dass es zur Entwicklung von Polymerisationsspannungen kommt und es schwierig ist, Copolymere mit gleichmässiger Verteilung des Brechungsvermögens zu erhalten, da im Polymerisationsverhalten, insbesondere der Reaktivität, zwischen derartigen bifunktionellen Monomeren und monofunktionellen Monomeren beträchtliche Unterschiede bestehen und das jeweilige Verhältnis von bifunktionellem Monomer zu monofunktionellem Monomer aufgrund der schlechten Mischbarkeit zwischen diesen Monomeren nicht frei wählbar ist.

Im Hinblick auf das Vorhergehende wurden ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt, um Verbesserungen zu erzielen, durch welche die oben beschriebenen Nachteile behoben werden. Als ein Ergebnis wurde gefunden, dass ein Kunststoff, der einen hohen Brechungsindex besitzt und sich durch hervorragende Bearbeitungseigenschaften, wie Schleifbarkeit, und eine überlegene Schlagzähigkeit auszeichnet, bei dem die Ausgangsmaterialien, das heisst das monofunktionelle Monomer und das bifunktionelle Monomer, bei ihrer Copolymerisation eine ausgezeichnete Mischbarkeit zeigen und das weniger anfällig für die Bildung von Polymerisationsspannungen ist und so für die Verwendung zur Herstellung von Linsen mit hohem Brechungsvermögen geeignet ist, erhalten werden kann, indem ein spezifisches bifunktionelles Monomer mit einem monofunktionellen Monomer, das, wenn es allein polymerisiert wird, als Polymer einen Brechungsindex von mindestens 1,55 aufweist, das befähigt ist, eine Radikalpolymerisation einzugehen, und einen aromatischen Ring enthält, copolymerisiert wird. Dies führte zur Vervollständigung der Erfindung.

Durch die vorliegende Erfindung wird ein Copolymer für die Herstellung von Linsen mit hohem Brechungsvermögen bereitgestellt, bestehend aus Einheiten, die abgeleitet sind von mindestens einem kernhalogenierten Benzoldicarboxylat der allgemeinen Formel I



worin

X Chlor oder Brom;
n 2 oder 4;
m Null oder 1; und
R Wasserstoff oder Methyl

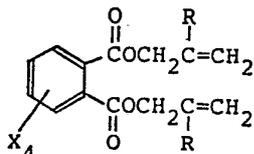
bedeuten, und aus Einheiten, die abgeleitet sind von mindestens einem monofunktionellen Monomer, das einen Brechungsindex von mindestens 1,55 besitzt, wenn es allein polymerisiert wird, und welches befähigt ist, eine Radikalpolymerisation einzugehen, und einen aromatischen Ring enthält. Ausserdem werden durch die vorliegende Erfindung Linsen bereitgestellt, welche aus einem solchen Copolymer hergestellt sind.

Das erste der erfindungsgemäss vorgesehenen Monomere, das heisst das kernhalogenierte Benzoldicarboxylat, welches durch die allgemeine Formel I wiedergegeben wird, kann durch die Veresterungsreaktion zwischen dem Säurechlorid der entsprechenden kernhalogenierten Benzoldicarbonsäure und Allylalkohol oder β -Methylallylalkohol oder durch die Veresterungsreaktion zwischen der entsprechenden kernhalogenierten Benzoldicarbonsäure und Allylchloracetat oder β -Methylallylchloracetat in Gegenwart von Triäthylamin oder einer ähnlichen Verbindung hergestellt werden. Als spezifi-

sche Beispiele für kernhalogenierte Benzoldicarboxylate der allgemeinen Formel I können die folgenden Verbindungen erwähnt werden:

Bisallyl-2,4-dichlorterephthalat;
 Bis(β -methylallyl)-2,4-dichlorterephthalat;
 Bis(allyloxycarbonylmethyl)-2,4-dichlorterephthalat;
 Bis(β -methylallyloxycarbonylmethyl)-2,4-dichlorterephthalat;
 Bisallyl-2,4-dibromtereophthalat;
 Bis(β -methylallyl)-2,4-dibromtereophthalat;
 Bis(allyloxycarbonylmethyl)-2,4-dibromtereophthalat;
 Bis(β -methylallyloxycarbonylmethyl)-2,4-dibromtereophthalat;
 Bisallyltetrachlorterephthalat;
 Bis(β -methylallyl)-tetrachlorterephthalat;
 Bis(allyloxycarbonylmethyl)-tetrachlorterephthalat;
 Bis(β -methylallyloxycarbonylmethyl)-tetrachlorterephthalat;
 Bisallyltetrabromtereophthalat;
 Bis(β -methylallyl)-tetrabromtereophthalat;
 Bis(allyloxycarbonylmethyl)-tetrabromtereophthalat;
 Bis(β -methylallyloxycarbonylmethyl)-tetrabromtereophthalat;
 Bisallyltetrachlorphthalat;
 Bis(β -methylallyl)-tetrachlorphthalat;
 Bis(allyloxycarbonylmethyl)-tetrachlorphthalat;
 Bis(β -methylallyloxycarbonylmethyl)-tetrachlorphthalat;
 Bisallyltetrabromphthalat;
 Bis(β -methylallyl)-tetrabromphthalat;
 Bis(allyloxycarbonylmethyl)-tetrabromphthalat; und
 Bis(α -methylallyloxycarbonylmethyl)-tetrabromphthalat.

Unter den oben erwähnten Estern der allgemeinen Formel I sind die durch die folgende Formel II dargestellten



(II)

besonders bevorzugt im Hinblick auf die Brechungsindizes der resultierenden Copolymere und auf deren Mischbarkeit mit monofunktionalen Monomeren bei ihrer Copolymerisation. In dieser Formel bedeuten

X Chlor oder Brom und
 R Wasserstoff oder Methyl.

Als spezifische Beispiele für diese bevorzugten Ester können Bisallyltetrachlorphthalat, Bis(β -methylallyl)-tetrachlorphthalat, Bisallyltetrabromphthalat und Bis(β -methylallyl)-tetrabromphthalat erwähnt werden.

Der Ester der allgemeinen Formel I wird einer Copolymerisation unterworfen, wobei als zweites Monomer ein monofunktionelles Monomer mit einem Brechungsindex von mindestens 1,55 als alleinpolymerisiertes Polymer, welches befähigt ist, eine Radikalpolymerisation einzugehen, und einen aromatischen Ring enthält, verwendet wird, da die Schlagzähigkeit eines Polymers, welches durch Polymerisation des Esters allein erhalten wird, zu klein ist. Als das oben erwähnte zweite Monomer kann jedes beliebige Monomer verwendet werden, solange es den oben beschriebenen Anforderungen genügt. Bevorzugt wird jedoch ein monofunktionelles Monomer verwendet, welches eine gute Mischbarkeit mit dem durch die Formel I wiedergegebenen bifunktionalen Monomer aufweist und in der Lage ist, in flüssiger Phase eine gute Homogenität beizubehalten, wenn das Gemisch in Formen gegossen wird, um eine Polymerisation unter Anwendung eines Gießverfahrens durchzuführen. Bevorzugt werden als derartige monofunktionelle Monomere solche verwendet, welche der nachfolgenden Formel III

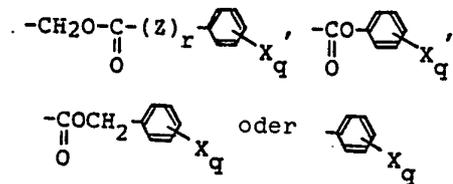


5

entsprechen, worin

R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und
 Y eine der Gruppen

10



15

bezeichnet, worin

X Chlor oder Brom;
 Z Sauerstoff oder Schwefel;

20

q Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5; und
 r Null oder 1

bedeuten. Als spezifische Beispiele für derartige monofunktionelle Monomere können erwähnt werden:

25

Allyl- oder β -Methylallylester von kernhalogenierten Benzoesäuren:

Zum Beispiel

Allyl- oder β -Methylallyl-2-chlorbenzoat, -3-chlorbenzoat, -4-chlorbenzoat, -2,4-dichlorbenzoat, -2,5-dichlorbenzoat, -2,6-dichlorbenzoat, -3,4-dichlorbenzoat, -3,5-dichlorbenzoat, -2,3,6-trichlorbenzoat, -pentachlorbenzoat, -2-brombenzoat und -3-brombenzoat.

30

35

Allyl- oder β -Methylallylcarbonate von kernhalogenierten Phenolen:

Zum Beispiel die Allyl- oder β -Methylallylcarbonate von 2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol, 2,3-Dichlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,5-Dichlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 3,4-Dichlorphenol, 3,5-Dichlorphenol, 2,4,5-Trichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol, 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, Pentachlorphenol, 2-Bromphenol, 3-Bromphenol, 4-Bromphenol, 2,4-Dibromphenol, 2,4,6-Tribromphenol und Pentabromphenol.

45

Allyl- oder β -Methylallylcarbonate von kernhalogenierten Thiophenolen:

Zum Beispiel die Allyl- oder β -Methylallylcarbonate von 2,3-Dichlorthiophenol, 2,5-Dichlorthiophenol, 3,5-Dichlorthiophenol, 2,3,6-Trichlorthiophenol, 2,4,5-Trichlorthiophenol, 2,3,5,6-Tetrachlorthiophenol, Pentachlorthiophenol, 2-Bromthiophenol, 2,4-Dibromthiophenol und 2,4,6-Tribromthiophenol.

50

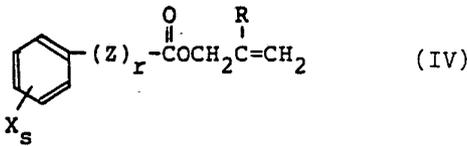
Acrylate oder Methacrylate, welche aromatische Ringe enthalten:

Zum Beispiel Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, kernchlorierte Phenylacrylate, kernchlorierte Phenylmethacrylate, kernbromierte Phenylacrylate, kernbromierte Phenylmethacrylate, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, kernchlorierte Benzylacrylate, kernchlorierte Benzylmethacrylate, kernbromierte Benzylacrylate und kernbromierte Benzylmethacrylate. Als weitere spezifische Beispiele sind Styrol und kernhalogeniertes Styrol, zum Beispiel kernchlorierte Styrole und kernbromierte Styrole, zu nennen.

60

65

Besonders bevorzugt werden als monofunktionelle Monomere, welche mit den bifunktionalen Monomeren der Formel I eine besonders gute Mischbarkeit aufweisen, Monomere der allgemeinen Formel IV

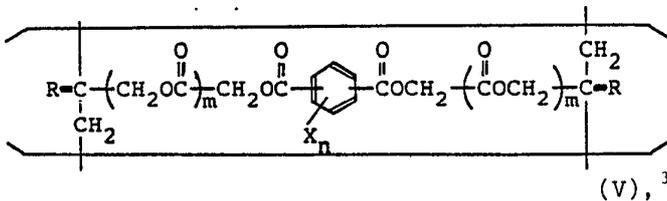


worin

- R Wasserstoff oder Methyl;
 X Chlor oder Brom;
 Z Sauerstoff oder Schwefel;
 r Null oder 1; und
 s eine ganze Zahl von 1 bis 5

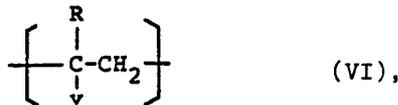
bedeuten aus der Gruppe der oben beschriebenen monofunktionellen Monomere. Zu diesen Verbindungen zählen die Allyl- oder β -Methylallylester von kernhalogenierten Benzoesäuren oder die Allyl- oder β -Methylallylcarbonate von kernhalogenierten Phenolen oder Thiophenolen.

Erfindungsgemässe Copolymere, die durch Reaktion bifunktioneller Monomere der allgemeinen Formel I mit monofunktionellen Monomeren der allgemeinen Formel III erhalten werden, enthalten die folgenden Struktureinheiten, welche durch die allgemeinen Formeln V und VI wiedergegeben werden:



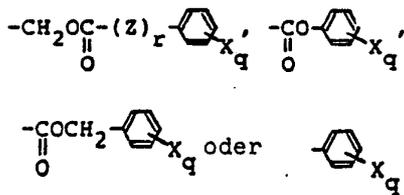
worin

- X Chlor oder Brom;
 n 2 oder 4;
 M Null oder 1; und
 R Wasserstoff oder Methyl
 bedeuten, und



worin

- R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und
 Y eine der Gruppen



darstellt, worin

- X Chlor oder Brom;
 Z Sauerstoff oder Schwefel;
 q Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5; und
 r Null oder 1
 bedeuten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann der Anteil eines einzelnen Esters der allgemeinen Formel I nicht auf einen spezifischen Wert oder Bereich beschränkt werden, da sein bevorzugter Anteil in Abhängigkeit vom Typ des Esters variieren kann. Bevorzugt wird jedoch der Ester der Formel I in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 70 Gew.-%, eingesetzt. Wird der Ester in einer Menge von weniger als 10 Gew.-%, eingesetzt. Wird der Ester in einer

Menge von weniger als 10 Gew.-% eingesetzt, so weist das resultierende Copolymer eine extrem niedrige Oberflächenhärte auf. Anteile von mehr als 80 Gew.-% sind nicht bevorzugt, da durch sie die Schlagzähigkeit erniedrigt wird. Entsprechend werden vorzugsweise eines oder mehrere der oben erwähnten zweiten Monomere, die mit dem Ester der allgemeinen Formel I copolymerisiert werden, in einer Gesamtmenge von 20 bis 90 Gew.-% eingesetzt.

Weiterhin besteht keine besondere Einschränkung bezüglich des Types eines Initiators für die Radikalpolymerisation, welche bei der Durchführung einer Copolymerisation, um ein zur Herstellung von Linsen verwendbares Copolymer gemäss der Erfindung zu erhalten, angewendet wird. Vorzugsweise wird als Initiator in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% ein herkömmliches Peroxyd, wie Benzoylperoxyd, p-Chlorbenzoylperoxyd, Diisopropylperoxycarbonat, Di-2-äthylhexylperoxycarbonat oder tertiäres Butylperoxyd, oder eine bekannte Azo-Verbindung, wie Azobisisobutyronitril, verwendet.

Das erfindungsgemässe zur Herstellung von Linsen verwendbare Copolymer kann hergestellt werden, indem man eine Mischung aus wenigstens einem Ester der allgemeinen Formel I, wenigstens einem der oben beschriebenen zweiten Monomere und einem Initiator für eine Radikalpolymerisation einer Polymerisation unter Anwendung eines Giessverfahrens unterwirft, mit anderen Worten, indem man die Mischung in eine Form giesst, welche aus einer Dichtungsmanschette oder einem Abstandhalter und einer Form aus Glas oder Metall gebildet wird, und die Mischung durch Erwärmen auf eine Temperatur von 50 bis 120°C oder durch Bestrahlung mit UV-Strahlen polymerisiert und aushärtet. Sofern notwendig, können in die Mischung vor der Polymerisation Additive eingearbeitet werden, wie beispielsweise UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Mittel zur Verhinderung von Verfärbungen, Fluoreszenzfarbstoffe und/oder ähnliche Verbindungen. Das so erhaltene zur Herstellung von Linsen verwendbare Copolymer gemäss der Erfindung besitzt einen hohen Brechungsindex, ausgezeichnete Bearbeitungseigenschaften, zum Beispiel eine überlegene Schleifbarkeit, und eine ausserordentliche Schlagzähigkeit und kann so zur Herstellung von Brillenlinsen, Kameralinsen und anderen optischen Linsen verwendet werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einiger Beispiele beschrieben, wobei alle Angaben bezüglich «Teil» oder «Teile» Gewichtsteile bezeichnen und alle Prozentangaben Gewichtsprozent bedeuten. Dabei wurden zur Bestimmung der Brechungsindizes, der Schleifbarkeit, der Schlagzähigkeit und des Ausmasses der Vergilbung bei Einwirkung von UV-Strahlen für die in den Beispielen erhaltenen zur Herstellung von Linsen verwendbaren Copolymere die folgenden Testmethoden angewendet.

Brechungsindizes:

Gemessen bei 20°C mit Hilfe einer Abbe-Refraktometers.

55

Verarbeitbarkeit:

Jeder geformte Linsenrohling wurde mit einer für die Bearbeitung von Brillenlinsen bestimmten Schleifmaschine bearbeitet. Proben, welche nach dem Schleifen eine glatte Oberfläche zeigten, wurden als annehmbar eingeschätzt und mit einem Kreis (O) bezeichnet.

Schlagzähigkeit:

Entsprechend den FDA-Vorschriften wurde ein Schlagzähigkeitsversuch mittels einer fallenden Kugel auf ebene Platten mit einer Dicke von 2 mm in ihrem Zentrum durchgeführt. Nicht gebrochene Proben wurden als annehmbar beurteilt und durch Kreise (O) bezeichnet.

Untersuchung der UV-Beständigkeit:

Linsenproben wurden in einem mit einer Sonnenlicht-Kohlebogenlampe ausgestatteten Bewitterungsprüfgerät untergebracht. Nach Ablauf von 200 Stunden wurden die Linsenproben aus dem Bewitterungsprüfgerät entnommen und ihr Farbton mit demjenigen vor der Prüfung in dem Bewitterungsprüfgerät verglichen. Die Resultate wurden ausgewertet und wie folgt bezeichnet:

- unverändert
- △ leichte Gelbfärbung
- X Gelbfärbung.

Synthesebeispiel 1:

Zu einer flüssigen Mischung aus 34 Teilen Tetrachlorterephthalsäuredichlorid, 34 Teilen Tetrachorkohlenstoff und 3,4 Teilen Triäthylamin wurden tropfenweise 15 Teile Allylalkohol zugesetzt. Die resultierende Mischung wurde erwärmt, bis der Tetrachorkohlenstoff anfing, zurückzufließen. Die Mischung wurde während 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen und die flüssige Mischung in einen Scheidetrichter gegossen und mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Die organische Schicht wurde dann mit Calciumchlorid getrocknet und filtriert. Zu dem Filtrat wurde Aktivkohle zugegeben und damit vermischt. Die entstandene Mischung wurde filtriert und das erhaltene Filtrat eingeeengt, wobei 28 Teile Diallyltetrachlorterephthalat als farbloses, klares und halbfestes Produkt erhalten wurden (im folgenden als Verbindung «A» bezeichnet). Das Produkt wurde aus Ligroin umkristallisiert, wobei 23 Teile des Produktes in Form nadel-förmiger Kristalle (FP. 71 bis 73 °C) erhalten wurden.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{10}Cl_4O_4$
 berechnet: C 43,79%, H 2,62%, Cl 36,93%
 gefunden: C 43,69%, H 2,53%, Cl 36,99%

Synthesebeispiel 2:

Zu einer flüssigen Mischung aus 19,3 Teilen Tetrabromterephthalsäure und 40 Teilen Isopropylalkohol wurden unter Rühren 13 Teile einer 50%igen wässrigen Lösung von kaustischer Pottasche zugegeben. Nach ununterbrochenem Vermischen der so erhaltenen Mischung während 30 Minuten wurden 123,6 Teile Allylbromid und 1,0 Teil Triäthylamin zugesetzt. Die erhaltene Mischung wurde bis zum beginnenden Rückfließen des Isopropanols erwärmt. Die Mischung wurde während 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlenlassen des erhaltenen Reaktionsgemisches wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt, worauf 50 Teile Chloroform zugegeben wurden, um den Rückstand zu lösen. Die erhaltene Lösung wurde in einen Scheidetrichter gegossen und dann mit einer wässrigen Natriumbicarbonatlösung und danach mit Wasser ausgewaschen. Die organische Schicht wurde eingeeengt und der erhaltene weisse Feststoff aus Äthylacetat umkristallisiert. Dabei wurden 12 Teile Diallyltetrabromterephthalat (im folgenden als «Verbindung B» bezeichnet) in Form irregulärer Kristalle erhalten; FP. 125 bis 127 °C.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{10}Br_4O_4$
 berechnet: C 29,90%, H 1,79%, Br 56,90%
 gefunden: C 43,66%, H 1,61%, Br 56,90%

Synthesebeispiel 3:

Es wurde nach der im Synthesebeispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise vorgegangen, mit der Ausnahme, dass 34 Teile Tetrachlorphthalsäuredichlorid anstelle von 34 Teilen Tetrachlorterephthalsäuredichlorid verwendet wurden. Dabei wurden 26 Teile Diallyltetrachlorphthalat (im folgenden als «Ver-

bindung C» bezeichnet) als farblose, klare und viskose Flüssigkeit erhalten. Ein Teil der Flüssigkeit wurde aus Ligroin umkristallisiert und ergab säulenförmige Kristalle mit FP. bei 71 bis 72 °C.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{10}Cl_4O_4$
 berechnet: C 43,79%, H 2,62%, Cl 36,93%
 gefunden: C 43,66%, H 2,58%, Cl 36,87%

10 Synthesebeispiel 4:

Die Arbeitsweise von Synthesebeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass anstelle von 34 Teilen Tetrachlorterephthalsäuredichlorid und 34 Teilen Tetrachorkohlenstoff 52 Teile Tetrabromphthalsäure und 60 Teile Chloroform eingesetzt wurden, wobei 48 Teile eines weissen Feststoffes erhalten wurden. Dieser wurde aus Ligroin umkristallisiert und ergab 43 Teile Diallyltetrabromphthalat (im folgenden als «Verbindung DF» bezeichnet) in Form farbloser säulenartiger Kristalle; FP. 110 bis 112 °C.

Elementaranalyse: $C_{14}H_{10}Br_4O_4$
 berechnet: C 29,90%, H 1,79%, Br 56,90%
 gefunden: C 29,85%, H 1,82%, Br 56,53%

25 Synthesebeispiel 5:

Die Arbeitsweise von Synthesebeispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass anstelle von 19,3 Teilen Tetrabromterephthalsäure und 12,6 Teilen Allylbromid 19,3 Teile Tetrabromphthalsäure und 9,2 Teile Methallylchlorid eingesetzt wurden. Der dabei erhaltene weisse Feststoff wurde aus Ligroin umkristallisiert, um 10 Teile Bis(β-methylallyl)-tetrabromphthalat (im folgenden als «Verbindung E» bezeichnet) in Form farbloser säulenartiger Kristalle zu erhalten; FP. 80 bis 82 °C.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{14}Br_4O_4$
 berechnet: C 32,58%, H 2,39%, Br 54,18%
 gefunden: C 32,55%, H 2,43%, Br 53,98%

Synthesebeispiel 6:

Die Arbeitsweise von Synthesebeispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass anstelle von 19,3 Teilen Tetrabromterephthalsäure und 12,6 Teilen Allylbromid 13,0 Teile 2,4-Dibromterephthalsäure und 9,2 Teile Methallylchlorid verwendet wurden. Nach dem Behandeln der so erhaltenen organischen Schicht mit Aktivkohle wurde die organische Schicht eingeeengt und ergab 13 Teile Bis(β-methylallyl)-2,4-dibromterephthalat (im folgenden als «Verbindung F» bezeichnet) in Form eines glasartigen Feststoffes.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{16}Br_2O_4$
 berechnet: C 44,47%, H 3,73%, Br 36,99%
 gefunden: C 43,95%, H 3,92%, Br 37,05%

Synthesebeispiel 7:

Die Arbeitsweise von Synthesebeispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass anstelle von 19,3 Teilen Tetrabromterephthalsäure und 12,6 Teilen Allylbromid 13,0 Teile 2,4-Dibromterephthalsäure und 14,1 Teile β-Methylallylbromid verwendet wurden. Die resultierende organische Schicht wurde mit Aktivkohle behandelt und danach eingeeengt, wobei 13 Teile Bis(β-methylallyl)-2,4-dibromterephthalat (im folgenden als «Verbindung G» bezeichnet) als glasartiger Feststoff erhalten wurde.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{16}Br_2O_4$
 berechnet: C 44,47%, H 3,73%, Br 36,99%
 gefunden: C 43,95%, H 3,92%, Br 37,05%

Synthesebeispiel 8:

Zu einer flüssigen Mischung aus 24 Teilen Tetrabromterephthalsäure und 60 Teilen Chloroform wurden tropfenweise unter Rühren 20 Teile Allylchloracetat zugesetzt. Danach wurden tropfenweise 13 Teile Triäthylamin unter Kühlung der resultierenden Mischung auf 15 bis 20 °C zugegeben. Die Mischung wurde erwärmt, bis das Chloroform zurückzufließen begann. Bei dieser Temperatur wurde die Mischung während 8 Stunden gehalten. Das flüssige Gemisch wurde abkühlen gelassen, danach in einen Scheidetrichter gegossen und zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Die organische Schicht wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Der entstandene weisse Feststoff wurde aus Äthylacetat umkristallisiert, wobei 25 Teile Bis(allyloxycarbonylmethyl)-tetrabromterephthalat (im folgenden als «Verbindung H» bezeichnet) in Form weisser irregulärer Kristalle erhalten wurden; FP. 146 bis 148 °C.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{14}Br_4O_8$
 berechnet: C 31,89%, H 2,08%, Br 47,15%
 gefunden: C 31,83%, H 2,12%, Br 47,08%

Synthesebeispiel 9:

60 Teile Allylalkohol wurden in 240 Teilen Chloroform gelöst, worauf 105 Teile Triäthylamin zugegeben wurden. Die gebildete Mischung wurde bei 10 bis 15 °C gerührt und unter Rühren tropfenweise im Verlauf von 2 Stunden mit 175 Teilen o-Chlorbenzoylchlorid versetzt. Die erhaltene Mischung wurde während 3 Stunden bei 45 bis 50 °C erwärmt, worauf das flüssige Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter gegossen und zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen wurde. Die dabei gebildete leicht gelbliche organische Schicht wurde mit Calciumchlorid getrocknet und danach mit Aktivkohle behandelt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert, wobei 153 Teile Allyl-o-chlorbenzoat (im folgenden als «Verbindung a» bezeichnet) erhalten wurden; KP. 101 °C/2,62 mbar.

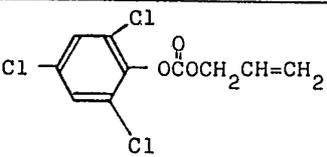
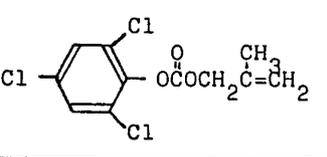
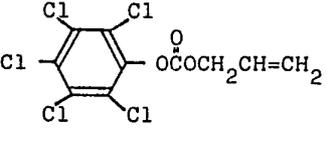
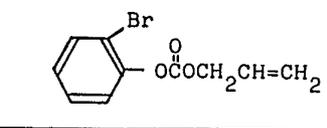
Elementaranalyse: $C_{10}H_9O_2Cl$
 berechnet: C 61,10%, H 4,61%, Cl 18,03%
 gefunden: C 61,18%, H 4,60%, Cl 17,82%

Synthesebeispiele 10 bis 18:

Unter Anwendung der in Beispiel 9 beschriebenen Arbeitsweise wurden die in Tabelle 1 aufgeführten monofunktionellen Monomere synthetisiert. In jedem der Synthesebeispiele 14 bis 18 wurden jedoch ein kernhalogeniertes Phenol und Allylchlorformiat oder 2-Methylallylchlorformiat verwendet.

Tabelle 1

Synthesebeispiel	Strukturformel	Verbindung Symbol	Siedepunkt (°C/mbar)	Elementaranalyse		
				C	H	Halogen
10		b	99/2,62	61,15 (61,10)	4,59 (4,61)	17,93 (18,03)
11		c	98/2,62	61,21 (61,10)	4,59 (4,61)	17,88 (18,03)
12		d	97/2,62	62,75 (62,72)	5,17 (5,26)	16,56 (16,83)
13		e	135/5,25	51,77 (51,98)	3,51 (3,49)	30,59 (30,68)
14		f	123/2,25	48,53 (48,61)	3,19 (3,26)	28,73 (28,70)

Synthese- beispiel	Strukturformel	Verbindung Symbol	Siedepunkt (°C/mbar)	Elementaranalyse		
				C	H	Halogen
15		g	126/2,25	42,37 (42,66)	2,61 (2,50)	37,23 (37,78)
16		h	125/2,25	44,65 (44,70)	3,10 (3,07)	35,73 (35,99)
17		i	166/2,25	34,52 (34,28)	1,29 (1,44)	49,87 (50,59)
18		j	122/2,25	46,28 (46,72)	3,53 (3,53)	31,00 (31,08)

Anmerkung: Die Zahlen in Klammern stellen berechnete Werte dar.

Beispiel 1:

Eine flüssige Mischung, die durch Erwärmen von 30 Teilen Diallyltetrachlorphthalat (Verbindung A), 50 Teilen Allylochlorbenzoat (Verbindung b) und 0,1 Teilen 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol auf 75°C erhalten worden war, wurde bei einer Temperatur von 60°C gehalten, worauf 0,3 Teile Benzoylperoxyd zugegeben wurden. Die so hergestellte Mischung wurde in eine Form gegossen, welche aus einer Glasform und einer Polyäthylendichtung gebildet wurde und zuvor auf 60°C erhitzt worden war. Diese Form wurde während 24 Stunden bei 60°C, während 2 Stunden bei 80°C und während 2 Stunden bei 100°C gehalten, um eine Copolymerisation des Inhaltes durchzuführen. Das so gebildete Harz wurde aus der Form genommen, worauf Refraktionsmessun-

30

gen, Versuche zur Bestimmung der Bearbeitungseigenschaften, der Schlagzähigkeit und der UV-Beständigkeit durchgeführt wurden. Als Ergebnis derartiger Messungen und Versuche wurde gefunden, dass die so erhaltenen farblosen transparenten Linsen einen Brechungsindex von 1,597 besitzen und sich durch gute Schleifbarkeit, Schlagzähigkeit und UV-Beständigkeit auszeichnen.

Beispiele 2 bis 29:

40

In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden Monomere in verschiedenen Mischungsverhältnissen copolymerisiert, um Linsen herzustellen. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammen mit den Resultaten der Vergleichsbeispiele 1 bis 5 aufgeführt.

Tabelle 2

Bei- spiel	Zusammensetzung (Teile)	Berechnungs- index n_d^{20}	Schleif- barkeit	Schlag- festigkeit	Untersuchung der Ultraviolett- Beständigkeit
1	A/b (50/50)	1,594	○	○	○
2	A/PhMA (50/50)	1,583	○	○	○
3	A/p-BrPhMA (40/60)	1,604	○	○	○
4	A/o-ClSt (70/30)	1,600	○	○	○
5	B/f (30/70)	1,584	○	○	○
6	B/PhMA (50/50)	1,591	○	○	○
7	B/o-CIBMA (40/60)	1,594	○	○	○
8	B/o-ClSt (70/30)	1,606	○	○	○
9	B/h (50/50)	1,587	○	○	○
10	B/i (50/50)	1,603	○	○	○
11	C/a (50/50)	1,597	○	○	○
12	C/PhMA (50/50)	1,585	○	○	○
13	C/o-CIBMA (40/60)	1,590	○	○	○
14	C/d (50/50)	1,586	○	○	○
15	C/g (50/50)	1,588	○	○	○
16	D/c (30/70)	1,598	○	○	○
17	D/j (30/70)	1,586	○	○	○
18	E/a (50/50)	1,612	○	○	○
19	E/PhMA (50/50)	1,600	○	○	○
20	E/St (70/30)	1,617	○	○	○
21	F/e (30/70)	1,593	○	○	○
22	F/o-CIBMA (40/60)	1,592	○	○	○
23	G/h (50/50)	1,578	○	○	○
24	G/p-BrPhMA (40/60)	1,598	○	○	○
25	H/j (30/70)	1,579	○	○	○
26	H/PhMA (50/50)	1,573	○	○	○
27	A/b/CR-39 (60/35/5)	1,590	○	○	○
28	C/a/CR-39 (60/35/5)	1,593	○	○	○
29	E/a/CR-39 (60/35/5)	1,610	○	○	○
1	CR-39 (100)	1,498	○	○	○
2	CR-39/PhMA (50/50)	1,532	○	○	○
3	PAP/PhMA (50/50)	1,536	○	○	○
4	CR-39/o-ClSt (70/30)	1,533	X	○	△
5	DAP/Br/St (70/30)	1,544	X	X	△

Anmerkung: PhMA = Phenylmethacrylat, o-CIBMA = o-Chlorbenzylmethacrylat, p-BrPhMA = p-Bromphenylmethacrylat, Br-St = Bromstyrol (o-Isomer: 70 Gew.-%; p-Isomer: 30 Gew.-%), o-ClSt = o-Chlorstyrol, DAP = Diallylphthalat, St = Styrol.

Referenzbeispiel 1:

Um das Mischungsverhalten zwischen einem für die Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendbaren bifunktionellen Monomer und verschiedenen monofunktionellen Monomeren zu vergleichen, wurde als bifunktionelles Monomer Diallyltetrachlorterephthalat gewählt. Diallyltetrachlorterephthalat und jedes der verschiedenen monofunktionellen Monomere wurden in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 gemischt und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Danach wurde die resultierende Mischung während 2 Stunden in einem konstanten Temperaturbad bei 60°C gehalten. Jede Probe wurde beobachtet, um festzustellen, ob es zur Ausfällung von Kristallen kommt oder nicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

50

Tabelle 3

Monofunktionelles Monomer	Kristalle
Verbindung a	keine Ausfällung
55 Verbindung e	keine Ausfällung
Verbindung f	keine Ausfällung
Verbindung g	keine Ausfällung
Verbindung i	keine Ausfällung
Verbindung j	keine Ausfällung
60 Phenylacrylat	Ausfällung
Styrol	Ausfällung