



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(19)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(11) **CH 663 620 A5**

(51) Int. Cl.4: **C 08 F 220/10**
B 29 D 11/00
G 02 B 1/04
A 61 F 2/14

// (C 08 F 220/10, 220:26, 220:34)

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(21) Gesuchsnummer: 4339/84 (22) Anmeldungsdatum: 11.09.1984 (30) Priorität(en): 16.09.1983 DE 3333502 (24) Patent erteilt: 31.12.1987 (45) Patentschrift veröffentlicht: 31.12.1987	(73) Inhaber: Röhm GmbH, Darmstadt (DE) (72) Erfinder: Besecke, Siegmund, Dr. Dipl.-Chem., Seeheim-Jugenheim (DE) Liebler, Ralf, Dr. Dipl.-Chem., Darmstadt (DE) Munzer, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., Bensheim I (DE) Quis, Peter, Dr. Dipl.-Chem., Darmstadt (DE) (74) Vertreter: Bovard AG, Bern 25
---	---

(54) **UV-Absorber enthaltende thermoplastische Kunststoff-Formmasse.**

(57) Die Formmasse dient zur Herstellung optisch hochwertiger Formkörper. Sie ist ganz oder überwiegend aus einem Copolymerisat P von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, die gegen UV-Licht schützende Bestandteile im Molekül aufweisen, und anderen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren aufgebaut. Die Formkörper, die sich von diesen Formmassen ableiten, zeigen hohe und langanhaltende Schutzwirkung gegen Lichteinstrahlung und praktisch keine Migration der UV-Absorber.

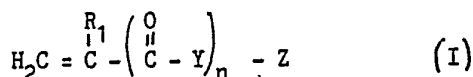
PATENTANSPRÜCHE

1. UV-Absorber enthaltende thermoplastische Kunststoff-Formmasse zur Herstellung optisch hochwertiger Formkörper, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse ganz oder überwiegend aus einem Copolymerisat P von radikalisch polymerisierbaren Monomeren, die gegen UV-Licht schützende Bestandteile im Molekül aufweisen, und anderen radikalisch polymerisierbaren Monomeren aufgebaut ist.

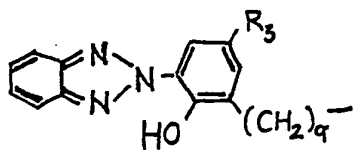
2. UV-Absorber enthaltende thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der gegen UV-Licht schützenden Monomere bei 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat P, liegt.

3. UV-Absorber enthaltende thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die gegen UV-Licht schützenden Monomere im Wellenlängenbereich zwischen 250 und 350 nm in einer Konzentration von 0,002 Gew.-% in Chloroform und einer Schichtdicke d von 5 mm eine Absorption von nicht weniger als 10% des eingestrahnten Lichtes aufweisen.

4. UV-Absorber enthaltende thermoplastische Formmasse gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die gegen UV-Licht schützende Bestandteile enthaltenden Monomere radikalisch polymerisationsfähige ungesättigte Verbindungen der Formel

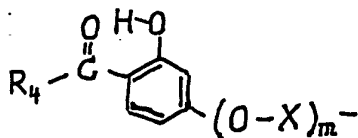


sind, worin R₁ für Wasserstoff oder einen Methylrest, Y für Sauerstoff oder einen Rest -NR₂, worin R₂ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, und n für null oder 1 steht, und Z einen Rest der Formel



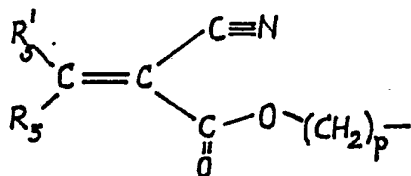
worin R₃ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen und q für null oder für eine Zahl von 1 bis 4 stehen und die Bindung von Z über -(CH₂)_q- oder über den Sauerstoff oder direkt am Phenylrest erfolgen kann, wobei die jeweils freibleibende Position im Fall der beiden letztgenannten Bindungsstellen mit Wasserstoff besetzt sein soll und im Phenylrest gegebenenfalls noch Halogensubstituenten vorhanden sein können und der Benzotriazolrest durch einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiert sein kann,

b) einen Rest der Formel



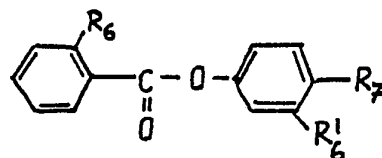
worin m für null oder 1, X für einen gegebenenfalls mit Hydroxygruppen substituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R₄ für einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Methylrest stehen,

c) einen α-Cyano-β,β-diphenylrest der Formel



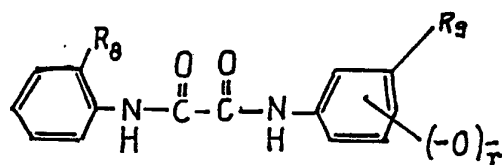
worin p für eine Zahl von 1 bis 4 und R₅ und R₅' für einen gegebenenfalls mit einem C₁-C₄-Alkylrest substituierten Phenylrest stehen,

d) einen OH-haltigen Benzoessäureesterrest der Formel



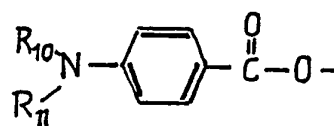
worin einer der beiden Reste R₆ und R₆' für eine Hydroxygruppe, der jeweils andere für Wasserstoff und R₇ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen und die Verknüpfung über eine der nicht substituierten Positionen an einem der Phenylreste erfolgen kann,

e) einen Oxalanilidrest der Formel



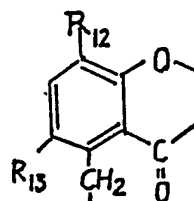
worin R₈ und R₉ für Wasserstoff oder einen Alkylrest bzw. Alkoxyrest mit 1-8 Kohlenstoffatomen und r für Null oder 1 stehen und die Bindung von Z direkt an jeder nicht anderweitig substituierten Position an jeden der Phenylreste erfolgen kann oder, sofern r für 1 steht, über -(O)_r-, mit der Massgabe, dass bei r = 1 und direkter Bindung von Z am Phenylrest die freie Position am Sauerstoff und bei r = 0 die freie Position am Phenylrest mit Wasserstoff besetzt ist,

f) einen p-Aminobenzoessäurerest der Formel



worin R₁₀ und R₁₁ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen bedeuten,

g) einen 6,8-Dialkyl-4-oxo-5-chromanylrest der Formel

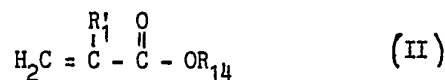


worin R₁₂ und R₁₃ für Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen stehen,

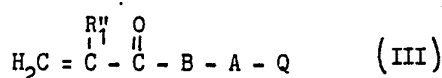
mit der Massgabe, dass der unter a), e) und f) definierte Rest Z nicht über einen diesem Rest zugehörigen Sauerstoff gebunden sein soll, wenn n für 1 steht, bedeutet.

5. UV-Absorber enthaltende thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat P ein Acrylharz ist.

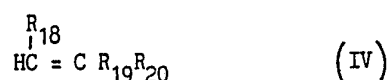
6. UV-Absorber enthaltende, thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat P aus Estern der Acryl- und/oder der Methacrylsäure der Formel



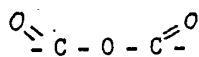
worin R₁ für Wasserstoff oder Methyl, und R₁₄ für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder einen Phenylrest oder Aralkylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, und Monomeren der Formel



worin R'₁ für Wasserstoff oder Methyl, B für einen Rest -O- oder -NR₁₅, A für eine Kohlenwasserstoffbrücke mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und Q für eine Hydroxy-, Methoxy- bis Hexyloxy- oder für eine Gruppe -NR₁₆R₁₇ stehen, wobei R₁₅ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R₁₆ und R₁₇ Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei die Summe der Anteile der Monomere und Formeln II und III 70–99,9 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat P ausmacht, wobei sich die Monomeren der Formeln II und III gegenseitig ersetzen können und in Anteilen von 0 bis 25 Gew.-% Monomere aus der Gruppe der Formel



worin R₁₉ für eine Nitrilgruppe, eine gegebenenfalls mit einem C₁–C₄-Alkylrest substituierte Phenylgruppe, einen heterocyclischen Rest oder eine -CH₂=CH₂-Gruppe steht und R₂₀ Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R₁₈ Wasserstoff bedeuten oder zusammen mit R₁₉ eine Anhydridgruppe



bilden, wobei R₂₀ gleichzeitig für Wasserstoff stehen soll oder worin R₁₉ eine Gruppe



bedeutet, worin R₂₁ für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, mit der Massgabe, dass in diesem Falle R₁₈ und R₂₀ für Wasserstoff stehen, zusätzlich zu den gegen UV-Licht schützenden Monomeren der Formel I gemäss Anspruch 4, mit der Massgabe, dass die Vicat-Erweichungstemperatur nach DIN 53 460 des aus den Monomeren I, II und/oder III, oder/und IV abgeleiteten Copolymerisats P den Wert 65 °C nicht unterschreitet, aufgebaut ist.

7. UV-Absorber enthaltende, thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat P zu 60–99,9 Gew.-%, vorzugsweise 65–90 Gew.-%, aus Methylmethacrylat aufgebaut ist.

8. UV-Absorber enthaltende, thermoplastische Kunststoff-Formmasse gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymerisat P zu 65–90 Gew.-% aus Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten und zu 34,9–9,9 Gew.-% aus heterocyclischen Vinylverbindungen aufgebaut ist.

9. Optisch hochwertige Formkörper aus einer thermoplastischen Kunststoff-Formmasse gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Optisch hochwertige Formkörper gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper keine Trübung nach DIN 5036 aufweisen, die 0,5% überschreitet.

11. Optisch hochwertige Formkörper gemäss Anspruch 9 oder 10, in Form von Linsen, Haftschaalen, optischen Filtern,

Prismen, Gittern, Spiegeln, Lichtleitern, Reflektoren, spannungsoptischen Modellen oder Augenprothesen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine UV-Absorber enthaltende thermoplastische Kunststoff-Formmasse und daraus hergestellte, optisch hochwertige Formkörper, wie Linsen, Haftschaalen, optische Filter, Prismen, Gitter, Spiegel, Lichtleiter, Reflektoren, spannungsoptische Modelle, Augenprothesen u.ä.

Seitdem die nicht unbedenkliche Wirkung bestimmter energiereicher Anteile des Lichts auf biologisches Material und einen Teil der üblicherweise verwendeten Werkstoffe bekannt war, hat sich die Technik bemüht, die besonders empfindlichen Materialien, insbesondere gegen UV-Licht, zu schützen. Vielfach besteht der Schutz aus einer UV-absorbierenden Deckschicht.

Grosse praktische Bedeutung kommt der Stabilisierung von Kunststoffen, wie Polyolefinen, PVC, Polystyrol, Polycarbonat, Polyvinylacetat u.ä., zu.

Das Prinzip der Lichtstabilisierung beruht im allgemeinen darauf, die photochemische Primärreaktion der Energieaufnahme durch Absorption zu verhindern oder diese Reaktion umzukehren. (Vgl. «Ullmanns Encyclopädie der Techn. Chemie», 4. Auflage, Band 15, Seiten 253–273, Verlag Chemie, 1978).

Unter gewissen Voraussetzungen können Kunststoffe in der Masse durch Zusatz handelsüblicher UV-Stabilisatoren stabilisiert werden. Weil die Lichtabsorption nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz mit der Schichtdicke zunimmt, tritt im allgemeinen eine ausreichende Schutzwirkung erst bei einer Schichtdicke oberhalb etwa 100 µm ein. Im allgemeinen liegen die Zusätze an UV-Absorbern zur Rezeptur im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%. Der Schutz von relativ dünnen Körpern, wie Fasern, Bändchen und sehr dünnen Folien, wird somit häufig nicht in befriedigendem Ausmass erreicht. Auch die Nutzung der UV-Absorberwirkung polymerisationsfähiger, im UV-Bereich absorbierender Monomere ist bereits bekannt [vgl. z.B. S. Yoshida, O. Vogl, «Makromol. Chem.», 183, 259–279 (1982)].

Sie gehören im allgemeinen den Klassen der bereits bewährten UV-Absorber an; sie sind meist von 2-Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxyphenylbenzotriazol, der α-Cyano-β-Phenylzimtsäure, 4-Aminobenzoessäure, Salicylsäure, Oxalaniliden abgeleitet und enthalten polymerisationsfähige Einheiten wie eine Vinyl-, Allyl-, Acryloyl- bzw. Methacryloylgruppe. Sie können bei gewissen Polymerisaten bzw. Copolymerisaten eine stabilisierende Wirkung ausüben. Der Literatur lässt sich die Stabilisierung von Polyethylen durch Pfropfcopolymerisation mit UV-absorbierenden Monomeren entnehmen. In «Chem. Abstr.», 93, 72 000 d, wird die Stabilisierung von LD-Polyäthylen durch Oberflächenpfropfung mit 2-Hydroxy-4(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)benzophenon empfohlen (gemäss «Chem. Abstr.», 94, 140 375C eignet sich dafür auch N-Methacryloylbenzoxazolinon); ähnliches Handeln geht aus «Chem. Abstr.», 94, 48206q hervor. Oberflächenpfropfung von PVC mit 2-Hydroxy-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-benzophenon ist Gegenstand einer Arbeit in «Chem. Abstr.», 86, 121979k. Copolymere von Chloropren und Styrol mit 2-Benzothiazolthiol-methacrylat können gemäss «Chem. Abstr.», 95, 63499b hergestellt werden. Sie dienen als Vulkanisationsbeschleuniger für Neopren und SKS-30-Rubber. Die Stabilisierung von PVC mit Benzthiazolinthion-Methacrylat wird in «Chem. Abstr.», 92, 59614f. gelehrt.

4-Vinyl-α-cyan-β-phenyl-zimtsäurevinylester wird als

Monomer für Homo- und Copolymerisate mit Styrol und Methylmethacrylat (MMA) beschrieben («Chem. Abstr.», 95, 187714n); desgleichen wurde 6,8-Dimethyl-4-oxo-5-chroman-ylmethylacrylat mit MMA oder mit Vinylchlorid copolymerisiert. («Chem. Abstr.», 95, 95740y). Aus der DE-OS 15 20 458 ist ein Mischpolymerisat aus α -Olefinen und einem o-Hydroxybenzophenon-(meth)-acrylat bekannt. Diese Mischpolymerisate sollen sich u.a. zur Herstellung von selbsttragenden Folien, Filmen auf Trägern u.ä. eignen. Ebenfalls 2-Hydroxybenzophenon-Derivate mit (Meth)acryloyloxy-Gruppen in 4 Positionen werden als Comonomere mit Styrol, Acrylnitril und/oder MMA empfohlen («Chem. Abstr.», 96, 53957f.). Die Copolymerisation des 6,8-Dimethyl-4-oxo-5-chroman-yl-methacrylats, u.a. mit MMA ist in «Chem. Abstr.», 90, 169084z beschrieben. Nach Europ. Polym. J. 1977, (13) 915–19 («Chem. Abstr.», 88, 191967v) kann 4-Benzoyl-3-hydroxyphenylacrylat mit ABS copolymerisiert werden.

In der US-PS 4 260 768 werden 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-alkylphenolacylester als copolymerisierbare UV-Absorber, z.B. mit Styrol oder Vinylpyrrolidon empfohlen.

Copolymerisierbare 4-Acryloyloxybenzol-1-alkyl-1-phenylhydrazone werden in US-PS 4 247 714 und 4-Alkoxy-2'-acryloyloxybenzazine werden in US-PS 4 260 809 als UV-Stabilisatoren beschrieben. Weitere Comonomere sind 2-Cyan-3,3-diphenylacryloxy)alkylen-ethylenether (US-PS 4 202 834) und -Acrylsäureester (US-PS 4 178 303). Auch sterisch gehinderte Piperidin-Derivate sind vorgeschlagen worden (DE-OS 26 51 511, DE-OS 22 58 752, DE-OS 20 40 983, DE-OS 23 52 606).

Aus Kunststoff, speziell aus Acrylglas werden mit Hilfe von Giess-, Press-, Präge-, Spritzgiess-, Strangpress- und Abzugsverfahren Gegenstände mit vorbestimmten optischen Eigenschaften hergestellt. Dabei tritt sowohl das Problem auf, die Kunststoffgegenstände selbst vor den erwünschten Wirkungen des UV-Lichts zu schützen, als auch den Durchtritt unerwünschter Lichtanteile, insbesondere des harten UV-Lichts zu verhindern. Solche Gegenstände können z.B. Linsen, Haftscheiben, optische Filter, Prismen, Gitter, Spiegel, Lichtleiter, Reflektoren, spannungsoptische Modelle, Augenprothesen usw. sein.

Zur Herstellung von Formkörpern, an die hohe optische Ansprüche zu stellen waren, genügte der Zusatz von migrationsfähigen UV-Absorbern zu den Formmassen nicht, da nicht auszuschliessende unkontrollierbare Gradienten und Inhomogenitäten hinsichtlich des UV-Absorbergehalts an den Formkörpern, die u.U. auch erst im Laufe der Zeit auftreten können, nicht hingenommen werden können. Darüber hinaus wären auch bei perfekter Homogenität und völliger Isotropie Probleme wegen der durch die Anwesenheit der UV-Absorber im Polymerisat ausgelösten Wechselwirkungen und thermischen Sekundärererscheinungen bei hochwertigen optischen Systemen zu erwarten gewesen.

Als Lösung schien sich z.B. das Aufbringen einer Sperrschicht gegen kurzwellige Strahlung, wie sie auf dem Gebiet des Strahlungsschutzes üblich ist, auf die Formkörper anzubieten, da bei dieser Technologie wesentlich bessere Chancen bestehen, innerhalb vorgegebener Spezifikationen in reproduzierbarer Weise brauchbare Serienprodukte herzustellen.

Es bestand nach wie vor die Aufgabe, gegen die schädlichen Einwirkungen von UV-Licht geschützte bzw. schützende Formmassen zur Verfügung zu stellen, wobei die daraus hergestellten Formkörper hohen Ansprüchen hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften gerecht werden sollen und die mechanischen und sonstigen für den Gebrauch wesentlichen Qualitäten wenn möglich nicht beeinträchtigt werden sollten.

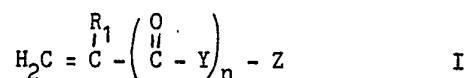
Es wurde gefunden, dass Formmassen bestehend aus Polymerisaten P, die aus radikalisch polymerisierbaren

Monomeren, die gegen UV-Licht schützende Bestandteile im Molekül aufweisen (im folgenden «gegen UV-Licht schützende Monomere» genannt), mit weiteren an sich bekannten, im allgemeinen radikalisch polymerisierbaren Monomeren aufgebaut sind, die vorliegende Aufgabe erfüllen. In besonderer Weise wird die Aufgabe erfüllt, wenn die Formmassen die optisch günstigen Voraussetzungen von Acrylharzen mitbringen, d.h. wenn die weiteren an sich bekannten Monomeren ganz oder überwiegend (d.h. zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der nicht gegen UV-Licht schützenden Monomeranteile) Derivate der Acryl- und/oder der Methacrylsäure darstellen, insbesondere Ester derselben.

Die gegen UV-Licht schützenden Monomere erfüllen im allgemeinen die Voraussetzung, dass sie im Wellenlängenbereich zwischen 250 und 350 nm in einer Konzentration von 0,002% in Chloroform (zur Spektroskopie) und bei einer Schichtdicke d von 5 mm nicht weniger als 10% des einestrahlten Lichtes adsorbieren.

Sie sind definitionsgemäss von den aromatischen Bausteinen üblicher Thermoplasten verschieden. Der Einbau der gegen UV-Licht schützenden Monomeren (in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3–12 Gew.-%, speziell 5–10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren) in das Copolymerisat P kann nach den an sich bekannten Polymerisationsregeln erfolgen; in gewisser Abhängigkeit von dem chemischen Charakter der Monomeren. Deren polymerisationsfähige Einheit stellt in der Regel eine Acryl-, Methacryl-, Vinyl- oder Allyl-Gruppe dar, die in an sich bekannter Weise der radikalischen Polymerisation zugänglich sind.

Besonders günstig ist der Einbau der Monomeren der Formel I



worin R₁ für Wasserstoff oder einen Methylrest, Y für Sauerstoff oder einen Rest -NR₂, worin R₂ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und n für null oder 1 steht und Z die im Anspruch 4 angegebene Bedeutung besitzt, in die Polymerisate P.

Soweit die Monomere der Formel I Halogensubstituenten tragen, soll es sich um Brom- oder Chlorsubstituenten handeln. Besonders genannt seien als Vertreter der Formel I(a) die 2-Hydroxyphenylbenzotriazolverbindungen, beispielsweise die gemäss US-PS 3 159 646 und US-PS 3 399 173 hergestellten werden können.

Genannt seien: 2-(2'-Hydroxy-3'-methacryloylamidomethyl-5'-alkyl)-benzotriazol (alkyl = z.B. Methyl oder Octyl), 2-(2'-Hydroxyphenyl)-5-methacryloylamido-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxyphenyl)-5-methacryloylamidomethylbenzotriazol, ferner 2-(2-Hydroxy-5-vinylphenyl)-2H-benzotriazol.

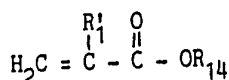
Weiter seien hervorgehoben die Vertreter der Formel I (b), insbesondere Derivate der 2-Hydroxybenzophenone, z.B. wie sie nach der US-PS 3 107 199 zugänglich sind, speziell das 2-Hydroxy-4-methacryloxybenzophenon, das 2-Hydroxy-4-acryloxybenzophenon, das 2-Hydroxy-4-methacryloxy-5-tert.butyl-benzophenon, das 2-Hydroxy-4-methacryloxy-2',4'-dichlorbenzophenon, das 2-Hydroxy-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)benzophenon, 4-(Allyloxy)-2-hydroxybenzophenon, 3-Allyl-2-hydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxy-4'-vinylbenzophenon, ferner Derivate des Hydroxyacetophenons, zugänglich gemäss BE-PS 629 480.

Ferner seien Vertreter der Formel I(c) hervorgehoben, insbesondere Vinylverbindungen wie 4-Ethyl- α -cyano- β -phenylzimtsäurevinylester und ungesättigte Ether wie 2-Cyan-3,3-diphenyl-acryloxy)alkylenethylenether und (Meth)-Acrylsäurederivate wie (2-Cyano-3,3-diphenylacryloxy)alkylen-

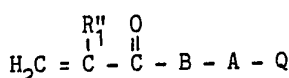
acrylsäureester, 2-(Acryloyl)oxyethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat.

Die Herstellung der genannten Monomere der Formel ist aus der Literatur bekannt, bzw. diese Monomeren können nach bekannten Verfahren oder in Analogie zu an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Der Anteil der Monomere, die gegen UV-Licht schützende Bestandteile im Molekülverband aufweisen, insbesondere der Verbindungen der Formel I, liegt zweckmässig bei 0,1 bis 20 Gew.-%, speziell 5–10 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat P.

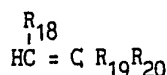
Von besonderer Bedeutung ist die Ausführungsart, bei der das Copolymerisat P ein Acrylharz darstellt. Diese Acrylharze stellen Copolymerisate aus den gegen UV-Licht schützenden Monomeren, insbesondere der Formel I einerseits, und einem oder mehreren Estern der Acryl- und/oder der Methacrylsäure der Formel II



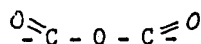
worin R'₁ für Wasserstoff oder Methyl, und R₁₄ einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder einen Phenylrest oder Aralkylrest mit 7–12 Kohlenstoffatomen stehen, und gegebenenfalls Monomeren der Formel III



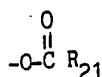
worin R''₁ für Wasserstoff oder Methyl, B für einen Rest –O– oder –NR₁₅, A für eine Kohlenwasserstoffbrücke mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und Q für eine Hydroxy-, Methoxy- bis Hexyloxy- oder für eine Gruppe –NR₁₆R₁₇ stehen, wobei R₁₅ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R₁₆ und R₁₇ Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei die Summe der Anteile der Monomere der Formeln II und III 70–99,9 Gew.-%, bezogen auf das Acrylharz (Copolymerisat P), ausmacht, wobei sich die Monomere der Formeln II und III gegenseitig ersetzen können und Monomere aus der Gruppe der Formel IV



worin R₁₉ für eine Nitrilgruppe, eine gegebenenfalls mit einem C₁–C₄-Alkylrest substituierte Phenylgruppe, einen heterocyclischen Rest oder eine –CH₂=CH₂-Gruppe steht und R₂₀ Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R₁₈ Wasserstoff bedeuten oder zusammen mit R₁₉ eine Anhydridgruppe



bilden, wobei R₂₀ gleichzeitig für Wasserstoff stehen soll oder worin R₁₉ eine Gruppe



bedeutet, worin R₂₁ für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, mit der Massgabe, dass in diesem Falle R₁₈ und R₂₀ für Wasserstoff stehen, in Anteilen von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Acrylharz (Copolymerisat P) dar, mit der Massgabe, dass die Vicat-Erweichungstemperatur nach DIN 53 460 des aus den Monomeren I, II und gegebenenfalls III oder/und IV hergestellten Polymerisats P den Wert 65 °C nicht unterschreitet.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate des Methylmethacrylats (MMA) mit Verbindungen der Formel I und speziell mit weiteren Comonomeren der Formel II, beispielsweise dem Methylester der Acrylsäure sowie dem Ethyl-, Butyl-, Ethylhexyl-, Phenylethylestern der Acryl- und/oder der Methacrylsäure, worin die Monomere der Formel II 70–99,9 Gew.-% des Copolymerisats P und die der Formel III 0–25 Gew.-% ausmachen.

Im allgemeinen liegt der Anteil an Methylmethacrylat bei mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise bei 65–90 Gew.-%, insbesondere 75 ± 10 Gew.-%, der Anteil an weiteren Comonomeren der Formel II bei 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5–25 Gew.-%, speziell 18 ± 5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat P.

Als Comonomere können aber Verbindungen der Formel III, die Monomere der Formel II auch ganz oder teilweise ersetzen, beispielsweise Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat bzw. -methacrylat bzw. die entsprechenden Alkylether, insbesondere die Methyl- und Ethylether, d.h. sie können in Anteilen von 0 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise in Anteilen von 5 bis 20 Gew.-%, im Copolymerisat P vorhanden sein. Beispielsweise erfüllen Copolymerisate aus 0,1–20 Gew.-% Monomeren der Formel I zusammen mit 80–99,9 Gew.-% eines Hydroxyalkyl-(meth)acrylats die Anforderungen, die an sogenannte «soft lenses» gestellt werden in besonders hohem Masse. Schliesslich können auch noch ein oder mehrere Comonomere der Formeln IV im Copolymerisat vorhanden sein, insbesondere Acrylnitril, Styrol oder/und dessen Alkyl-derivate wie α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Maleinsäureanhydrid, sowie heterocyclische Vinylverbindungen, insbesondere N-Vinylpyrrolidon, in Anteilen von 0 bis 25 Gew.-%, wobei der Anteil der einzelnen Monomere der Formel IV im allgemeinen bei 2–15 Gew.-% liegt.

Die Copolymerisate P können jedoch auch überwiegend auf anderen Monomeren der Formel II als MMA, z.B. Ethylmethacrylat, Isobutylmethacrylat u.ä., aufgebaut sein.

Das die Formmasse bildende Acrylharz kann auch eine Abmischung des Copolymerisats P mit anderen Poly(meth)acrylaten darstellen, beispielsweise mit den durch Polymerisation bzw. Coolymerisation der Monomere der Formeln II–IV (in Proportionen, die dem Copolymerisat P ohne Monomere der Formel I entsprechen) hergestellten Polymerisaten, wobei im allgemeinen der Gehalt der Monomere der Formel I in der gesamten Formmasse 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-%, nicht unterschreitet.

Üblicherweise liegen die Molekulargewichte der Acrylharze, speziell der Copolymerisate P im Bereich 10 000 bis 500 000, vorzugsweise 120 000–220 000. Die spezifische Dichte liegt im allgemeinen bei 1,3 bis 2,3.

Unter thermoplastischen Kunststoff-Formmassen zur Herstellung optisch hochwertiger Formkörper seien solche verstanden, die Formkörper (gegebenenfalls nach zweckmässiger Oberflächenbearbeitung) ergeben, welche keine Trübung des Materials nach DIN 5036 aufweisen, die den Wert 0,5%, vorzugsweise 0,3%, überschreitet.

Als Herstellungsverfahren für die thermoplastischen Formmassen in Form der Copolymerisate P kommen alle für die Herstellung konventioneller Formmassen bekannten Polymerisationsverfahren in Betracht. Dies sind vor allem die diskontinuierliche und kontinuierliche Substanzpolymerisation (Winnacker-Küchler: «Chemische Technologie», Band 6, Organische Technologie II, Seite 414, Carl Hanser, 1982) und die Suspensionspolymerisation (Schildknecht/Skeist «Polymerization Processes», Volume 29 of High Polymers, Wiley-Interscience 1977, S. 133).

Als Initiatoren werden z.B. Azoverbindungen (Prototyp Azoisobuttersäurenitril AIBN) oder organische Peroxide, wie Diarylperoxide oder Perester (Prototyp: Dibenzoylperoxid,

Dilauroylperoxid), weniger jedoch Peroxidcarbonate wegen Reaktivität gegenüber den als Regler verwendeten Mercaptanen bzw. Thioäthern) verwendet. Art und Menge des verwendeten Initiators sind im wesentlichen von der Art des gewählten Polymerisationsverfahrens abhängig. Die Dosierung liegt in der Regel zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomere. Zur Molekulargewichtseinstellung werden vor allem bei PMMA-Formmassen Mercaptane, z.B. Alkylmercaptane oder Ester der Thioglykol- oder Mercaptopropionsäure mit ein- oder mehrfunktionellen Alkoholen in Mengen zwischen 0,1 und 1%, in der Regel zwischen 0,2 und 0,5% verwendet. Als Gleit- oder Formtrennmittel dienen wie üblich längerkettige Alkohole, Ester oder Carbonsäuren, z.B. Stearylalkohol bzw. Stearinsäure. Auch bezüglich sonstiger Zusätze liegen bei den PMMA-Formmassen keine besonderen Einschränkungen vor, soweit diese Zusätze die optischen Eigenschaften nicht beeinträchtigen.

Das Verfahren sei am Fall einer diskontinuierlich geführten Substanzpolymerisation beispielsweise näher erläutert:

Die Zusätze werden zweckmässig im Monomerenmisch gelöst, die Lösung in Folienbeutel verfüllt (analog BE-PS 695 342) und im Wasserbad bei ca. 50 °C innerhalb ca. 22 h polymerisiert. Zur Erhöhung des Endumsatzes wird die Polymerisation zweckmässig bei noch erhöhter Temperatur (ca. 110 °C) etwa im Trockenschrank über ca. 10 g hinweg fortgeführt. Das Polymerisat kann anschliessend in üblicher Weise zerkleinert und anschliessend beispielsweise mit Hilfe eines Extruders entgast werden.

Die Herstellung der optisch hochwertigen Formkörper geschieht vorzugsweise mittels Substanzpolymerisation, die entweder durch geeignete an sich bekannte Peroxide oder Azoverbindungen gestartet werden kann bzw. bei genügend intensiver Bestrahlung auch durch UV-Bestrahlung. Die Formkörper können in an sich bekannter Weise aus platten- bzw. streifenförmigem Polymerisat, wenn erforderlich, unter den üblichen Vorsichtsmassnahmen mechanisch herausgearbeitet werden bzw. kann die Polymerisation am geeigneten Formmaterial im Rotationsguss (spin casting) durchgeführt werden.

Weich-Kontakt-Linsen mit einpolymerisierten UV-Absorbern zeigen z.B. eine hohe Schonung des Auges gegenüber Lichteinstrahlung bei langanhaltender Wirkung der UV-Absorber ohne beobachtbare Migration derselben. Ganz besonders wichtig ist die Migrationsfreiheit des UV-Absorbers bei ins Auge implantierten Linsen, wie sie z.B. nach Star-

operationen anstelle der erkrankten, natürlichen Augenlinsen eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

1. Herstellung von Ausführungsformen des erfindungsgemässen Copolymerisats P

72 Gew.-Teile Methylmethacrylat, 18 Gew.-Teile Butylmethacrylat und 10 Gew.-Teile 2-(α -Cyano- β,β -diphenylacryloyloxi)-ethyl-1-methacrylat (= Monomer IA) werden nach Zugabe von 0,36 Teilen Dodecylmercaptan und 0,2 Teilen Dilauroylperoxid bei 50 °C innerhalb 22 h im Wasserbad polymerisiert. Nach dem Tempern (10 h, 110 °C) liegt ein klares, leicht gelb gefärbtes Material mit einer reduzierten Viskosität η_{sp}/c von 65 ml/g (20°, CHCl₃) vor.

[Die Messung von η_{sp}/c wurde generell bei 20 °C in CHCl₃ durchgeführt [ml/g].

Zur Messmethode vgl. «Zeitschrift für Elektrochemie», 1937, S. 479]. In analoger Weise können die folgenden Copolymerisate hergestellt werden (Tabelle 1), wobei für die gegen UV-Licht schützende Bestandteile im Molekül aufweisenden Monomeren (Verbindungen der Formel I) folgende Kurzbezeichnungen verwendet werden:

Monomer IA:

2-(α -Cyano- β,β -diphenylacryloyloxi)ethyl-1-methacrylat

Monomer IB:

2-(2'-Hydroxy-3'-methacrylamidomethyl-5'-octylphenyl)benzotriazol

Monomer IC:

2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxi)propoxibenzophenon

Monomer ID:

2-(α -Cyano- β,β -diphenylacryloyloxi)ethyl-1-methacrylat

Monomer IE:

2-Hydroxy-4-methacryloyloxibenzophenon

Monomer IF:

2-Hydroxy-4-acryloyloxiethyloxibenzophenon

Monomer IG:

N-(4-Methacryloylphenol)-N'-(2-ethylphenyl)oxalsäuredi-

amid (Typ Sanduvor® der Firma Sandoz AG)

Monomer IH:

4-Ethyl- α -cyano- β -phenylzimtsäurevinylester

Monomer IJ:

2-(2-Hydroxy-5-vinylphenyl)-2-benzotriazol

Tabelle 1

Nr.	Copolymerisat P Zusammensetzung nach Verbindungen der Formeln II-IV [in Gew.-Teilen]		Verbindung der Formel I			$\eta_{\text{spez}}/c = [\text{ml/g}]$ (20 °C; CHCl ₃)		
P 2	Methylmethacrylat	[74],	Butylmethacrylat	[18],	IB	[8]	62	
P 3	Methylmethacrylat	[73],	Butylmethacrylat	[20],	IC	[7]	93	
P 4	Methylmethacrylat	[67],	Butylmethacrylat	[18],	Methylacrylat [3]	Styrol [3] ID [9]	93	
P 5	Methylmethacrylat	[70],	Methylmethacrylat	[22],	IB	[8]	138	
P 6	Methylmethacrylat	[68],	Methylmethacrylat	[20],	IE	[12]	111	
P 7	Methylmethacrylat	[72],	Ethylacrylat	[18],	IA	[10]	120	
P 8	Methylmethacrylat	[72],	Ethylacrylat	[18],	IF	[10]	141	
P 9	Methylmethacrylat	[72,5],	Butylacrylat	[17,5],	IA	[10]	153	
P10	Methylmethacrylat	[77],	Butylacrylat	[13],	IA	[10]	110	
P11	Methylmethacrylat	[72],	Butylacrylat	[20],	IB	[8]	137	
P12	Methylmethacrylat	[77],	Butylacrylat	[15],	IB	[8]	98	
P13	Methylmethacrylat	[85],	2-Ethylhexylmethacrylat	[7],	IG	[8]	137	
P14	Methylmethacrylat	[73],	Phenylethylmethacrylat	[17],	IH	[10]	97	
P15	Methylmethacrylat	[82],	Hydroxypropylmethacrylat	[8],	IE	[10]	89	
P16	Methylmethacrylat	[76],	Ethoxyethylmethacrylat	[15],	IF	[9]	98	
P17	Methylmethacrylat	[76],	Acrylnitril	[13],	IG	[11]	98	
P18	Methylmethacrylat	[65],	Maleinsäureanhydrid	[9],	Styrol [13]	IJ	[13]	74
P19	Ethylmethacrylat	[90],				IA	[10]	132
P20	Ethylmethacrylat	[92],				IB	[8]	120
P21	Isobutylmethacrylat	[92],				IA	[8]	136
P22	Hydroxyethylmethacrylat	[75],	N-Vinylpyrrolidon	[17],	IA		[8]	