



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 283/12, G02B 1/04, C08L 51/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/04604 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Februar 1998 (05.02.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04020 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juli 1997 (24.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 30 100.9 25. Juli 1996 (25.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAUNE, Bert [DE/DE]; Gerhardstrasse 146, D-66333 Völklingen (DE). GEITER, Elisabeth [DE/DE]; Unterer Hagen 4a, D-66117 Saarbrücken (DE). KRUG, Herbert [DE/DE]; Beim hölzernen Steg 1, D-66346 Püttlingen (DE). MÜLLER, Peter [DE/DE]; Wäschbachstrasse 18, D-66557 Illingen (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CN, JP, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SHAPED PIECE SUITABLE FOR OPTICAL PURPOSES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FÜR OPTISCHE ZWECKE GEEIGNETEN FORMKÖRPERS (57) Abstract The invention describes a method for producing a shaped piece suitable for optical purposes comprising the joint radical polymerisation of a precondensate (A), that is derived from at least one hydrolytically condensable silane (a) with at least one radical polymerisable X grouping, and of a monomer (B) with at least two radical polymerisable Y groupings wherein the numerical ratio X groupings: Y groupings is not greater than 5:1. The shaped pieces produced in this way are characterised in that they are highly transparent and homogeneous, stress-free, scratch and scuff resistant, have a high mechanical strength, etc. (57) Zusammenfassung Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines für optische Zwecke geeigneten Formkörpers, welches umfaßt die gemeinsame radikalische Polymerisation eines Vorkondensats (A), das abgeleitet ist von mindestens einem hydrolytisch kondensierbaren Silan (a) mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Gruppierung X, und eines Monomeren (B) mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren Gruppierungen Y, wobei das Zahlenverhältnis Gruppierungen X: Gruppierungen Y nicht größer als 5:1 ist. Die durch dieses Verfahren erhältlichen Formkörper zeichnen sich durch hohe Transparenz und Homogenität, Spannungsfreiheit, Kratz- und Abriebfestigkeit, hohe mechanische Festigkeit usw. aus.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FÜR OPTISCHE ZWECKE
GEEIGNETEN FORMKÖRPERS

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines für optische Zwecke geeigneten Formkörpers, z.B. eines Formkörpers, der, gegebenenfalls nach geeigneter Bearbeitung/oder Verarbeitung (wie z.B. Sägen, Fräsen, Schleifen, Polieren usw.) als solcher (d.h. ohne weitere Beschichtung usw.) als Linse für eine Brille, Kamera und dgl. eingesetzt werden kann.

Formkörper, die für optische Zwecke eingesetzt werden sollen, müssen eine Reihe von höchst unterschiedlichen Anforderungen erfüllen. So sollen sie z.B. transparent, kratz- und abriebfest, mechanisch fest, spannungsfrei und auch gegenüber hochenergetischem Licht beständig sein und eine einstellbare (z.B. hohe) Brechzahl aufweisen. Darüber hinaus sollen sie homogen sein und vorzugsweise aus leicht zugänglichen (billigen) Ausgangsmaterialien in einfacher Weise hergestellt werden können. Da es jedoch schwierig ist, Materialien, die allen diesen Anforderungen gerecht werden, bereitzustellen, behilft man sich in der Regel dadurch, daß man das Fehlen oder die geringe Ausprägung der einen oder anderen Eigenschaft gezwungenermaßen in Kauf nimmt oder durch zusätzliche Verfahrensschritte kompensiert. So werden z.B. für optische Zwecke einzusetzende Materialien mit zu geringer Kratz- und Abriebfestigkeit häufig mit einem Überzug versehen, der dieses Defizit des Materials ausgleicht. Dies ist jedoch aus wirtschaftlicher Sicht (zusätzlicher Zeit-und Kostenaufwand) nicht wünschenswert.

Die DE-A-32 44 877 betrifft ein siliconhaltiges Kontaktlinsenmaterial und daraus hergestellte Kontaktlinsen. Bei dem Kontaktlinsenmaterial handelt es sich um Oligomere bzw. Polymere mit definierter Struktur und Zusammensetzung, die z.B. durch Kondensation eines hydrolysierbaren Silans mit radikalisch polymerisierbarer Gruppierung (z.B. von γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan) mit anderen hydrolysierbaren Silanen herge-

stellt werden und über mindestens zwei radikalisch polymerisierbare Gruppierungen verfügen, jedoch keine zur weiteren hydrolytischen Kondensation befähigten Gruppen (z.B. an Silicium gebundene Alkoxygruppen) mehr aufweisen (und somit zu keiner anorganischen Vernetzung durch Ausbildung von z.B. -O-Si-O-Bindungen mehr fähig sind). Aus diesen als Organosiloxane bezeichneten Materialien werden durch Zusatz eines Radikalstarters und thermische Polymerisation der vorhandenen radikalisch polymerisierbaren Gruppierungen (vorzugsweise harte) Kontaktlinsen hergestellt. Gegebenenfalls können bei dieser Polymerisation auch ungesättigte Monomere wie z.B. Methylmethacrylat und Methacrylsäure anwesend sein. Gemäß Beispiel 5 dieser Druckschrift werden zur Herstellung eines Formkörpers, der zu Kontaktlinsen-Rohlingen weiterverarbeitet werden kann, 7 Tage benötigt. Dennoch lassen sich auf diesem Weg z.B. keine hohen Brechwerte erzielen. Als vorteilhafte Eigenschaften der erhaltenen Formkörper werden vielmehr gute Stoßfestigkeit, verminderte Sprödigkeit und zufriedenstellende Sauerstoffdurchlässigkeit genannt.

Die EP-A-78548 beschreibt Kieselsäureheteropolykondensate und deren Verwendung für optische Linsen, insbesondere Kontaktlinsen. Diese Heteropolykondensate sind dadurch erhältlich, daß man (a) mindestens eine im Reaktionsmedium lösliche, vollständig hydrolysierbare Titan- oder Zirkonverbindung und (b) mindestens ein bestimmtes organofunktionelles Silan sowie (c) bestimmte fakultative Komponenten in Abwesenheit von Wasser und gegebenenfalls in Anwesenheit eines wasserfreien Lösungsmittels vorkondensiert und anschließend durch Zugabe von Wasser weiterkondensiert, wobei bezogen auf die Gesamtmolzahl der Ausgangskomponenten 1 bis 60 Molprozent Komponente (a) und 20 bis 99 Molprozent Komponente (b) verwendet werden. Konkrete Beispiele für die Verbindungen der Komponente (a) sind Titan- und Zirkontetraalkoxide, während spezielle Beispiele für organofunktionelle Silane (b) 3-Glycidoxypropyltrialkoxysilane und 3-Methacryloyloxypropyltrialkoxysilane sind. Die wie beschrieben hergestellten Heteropolykondensate werden zur Her-

stellung von Formkörpern einer thermischen Aushärtung durch Kondensation der restlichen noch vorhandenen kondensationsfähigen Gruppen unterzogen. Gemäß einer speziellen Ausführungsform können Heteropolykondensate, die über radikalisch polymerisierbare Gruppierungen verfügen, auch in Gegenwart eines Radikalbildners z.B. mit sich selbst oder mindestens einem einfach ungesättigten copolymerisierbaren Monomer (vorzugsweise mit hydrophilem Charakter) polymerisiert werden. Es wird auch angegeben, daß diese (Co)polymerisation gegebenenfalls in Gegenwart einer mehrfach ungesättigten Verbindung (z.B. eines (Meth)acrylsäureesters eines Alkylenglykols) als Vernetzungsmittel durchgeführt werden kann, wobei die Menge des Vernetzungsmittels vorzugsweise 0,1 bis 10 Molprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Molprozent, bezogen auf die Gesamtmolzahl des Copolymerisats, beträgt. Als besondere Vorteile der so erhältlichen Formkörper werden hohe Sauerstoffpermeabilität und zufriedenstellendes hydrophiles Verhalten (gute Benetzbarkeit) genannt. Den Formkörpern werden auch hohe mechanische und Formstabilität, gute Elastizität und hohe Oberflächenhärte zugeschrieben; diese Eigenschaften sind jedoch experimentell nicht belegt.

Somit besteht noch immer ein Bedarf an einem für optische Zwecke einsetzbaren Material, das als solches die eingangs genannten (und andere) für optische Materialien wünschenswerten bzw. erforderlichen Eigenschaften in hohem Maße zeigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines für optische Zwecke geeigneten Formkörpers, der vorzugsweise aus leicht zugänglichen und somit kostengünstigen Ausgangsmaterialien hergestellt werden kann und möglichst alle der oben angegebenen Eigenschaften aufweist. Insbesondere soll der Formkörper inhärent kratzfest, mechanisch sehr fest und spannungsfrei sein, wobei die letztgenannte Eigenschaft die Herstellung von groß dimensionierten Formkörpern ermöglicht. Weiter soll der Brechwert des Formkörpers nach Belieben ein-

stellbar (z.B. hoch) sein und selbstverständlich soll er eine ausgezeichnete Transparenz aufweisen.

5 Erfindungsgemäß wird die obige Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines für optische Zwecke geeigneten Formkörpers, welches umfaßt die gemeinsame radikalische Polymerisation eines Vorkondensats (A), das abgeleitet ist von mindestens einem hydrolytisch kondensierbaren Silan (a) mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Gruppierung X und eines Monomeren (B) mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren Gruppierungen Y, wobei das Zahlenverhältnis Gruppierungen X : Gruppierungen Y nicht größer als 5:1 ist.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung findet die obige radikalische Polymerisation des Vorkondensats (A) und des Monomeren (B) in Anwesenheit von nanoskaligen Teilchen (C) einer Metallverbindung, insbesondere eines Metalloxids, statt.

15 Im folgenden werden zunächst die Ausgangsmaterialien (A), (B) und (C) näher beschrieben.

20 Das Vorkondensat (A) ist von mindestens einem hydrolytisch kondensierbaren Silan (a) mit mindestens (und vorzugsweise) einer radikalisch polymerisierbaren Gruppierung X abgeleitet. Vorzugsweise weist das Silan (a) die allgemeine Formel (I) auf:



25 worin X für $CH_2=CR^3-COO$ oder $CH_2=CH$ steht, R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt, R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen (z.B. O, S, NH) enthält, die benachbarte Kohlenstoffatome voneinander trennen, und die Reste R^2 ,
30 gleich oder verschieden voneinander, aus Alkoxy-, Aryloxy-,
35

Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen sowie Halogenatomen (insbesondere F, Cl und/oder Br) ausgewählt sind.

Vorzugsweise sind die Gruppen R^2 identisch und ausgewählt aus Halogenatomen, C_{1-4} -Alkoxygruppen (z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), C_{6-10} -Aryloxygruppen (z.B. Phenoxy), C_{1-4} -Acyloxygruppen (z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und C_{2-10} -Alkylcarbonylgruppen (z.B. Acetyl).

Die genannten Reste R^2 können gegebenenfalls Substituenten tragen, z.B. Halogen- und Alkoxygruppen, obwohl dies nicht bevorzugt ist.

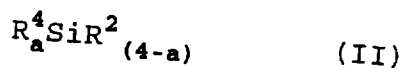
Besonders bevorzugte Reste R^2 sind C_{1-4} -Alkoxygruppen und insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beim Rest R^1 handelt es sich vorzugsweise um eine Alkylengruppe, insbesondere um eine solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen und Hexylen. Wenn X für $CH_2=CH$ steht, steht R^1 vorzugsweise für Methylen und kann in diesem Fall auch eine bloße Bindung bedeuten.

Vorzugsweise stellt X $CH_2=CR^3-COO$ dar, wobei R^3 bevorzugt CH_3 bedeutet.

Dementsprechend sind besonders bevorzugte Silane (a) (Meth)acryloyloxyalkyltrialkoxysilane wie z.B. 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan.

Obwohl das Vorkondensat (A) zu 100% aus dem Silan (a) hergestellt werden kann, ist es auch möglich, bis zu 95 und insbesondere bis zu 90 Mol-% des bzw. der Silan(e) (a) durch andere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums zu ersetzen. Bei den letztgenannten Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um Silane (b) ohne Gruppierung X, die die allgemeine Formel (II) aufweisen:



worin

a 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, ist,
 R^2 wie oben für Formel (I) definiert ist, und

die Reste R^4 , gleich oder verschieden voneinander, für Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, und insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen, die eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen (z.B. O, S, NH) enthalten können, die sich jeweils zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen befinden. Gegebenenfalls können die Reste R^4 auch einen oder mehrere Substituenten tragen, insbesondere solche, die aus der Gruppe Halogen (insbesondere F, Cl und/oder Br), (C_{1-4}) -Alkoxy, $OCOR^5$, $COOR^5$, COR^5 , $N(R^5)_2$ (R^5 = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl), NO_2 , Epoxy und Hydroxy ausgewählt sind.

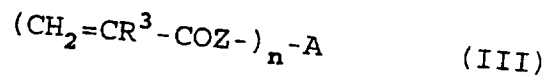
Bevorzugte Kohlenwasserstoffreste R^4 sind (vorzugsweise unsubstituierte) Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylreste, insbesondere C_{1-4} -Alkyl (z.B. Methyl und Ethyl) und Phenyl.

Wenn ein Silan (b) eingesetzt wird, ist das Molverhältnis Silan(e) (a) : Silan(e) (b) vorzugsweise größer als 1:5, insbesondere größer als 1:3 und besonders bevorzugt größer als 1:1.

Neben hydrolysierbaren Verbindungen des Siliciums kann das Vorkondensat (A) auch von hydrolysierbaren Verbindungen von Silicium verschiedenen Elementen (wie beispielsweise Titan und Zirkonium) abgeleitet sein, wobei derartige Verbindungen vorzugsweise nicht mehr als 10 und insbesondere nicht mehr als 5 Mol-% aller zur Herstellung des Vorkondensats (A) eingesetzten hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen (auf monomerer Basis) ausmachen. Besonders bevorzugt ist das Vorkondensat (A) ausschließlich von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen (z.B. den Silanen (a) und (b)) abgeleitet.

Die Herstellung des Vorkondensats (A) aus den hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen erfolgt auf dem Fachmann bekannte Art und Weise, vorzugsweise in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators wie HCl, HNO₃ oder NH₃. Im übrigen wird die Herstellung des Vorkondensats (A) in den unten angegebenen Ausführungsbeispielen weiter veranschaulicht. In jedem Fall wird es bevorzugt, daß es sich bei dem Vorkondensat um eine nicht zu viskose Flüssigkeit handelt, die sich homogen mit dem Monomeren (B) mischen läßt und/oder sich (teilweise) darin löst.

Beim Monomer (B) handelt es sich vorzugsweise um eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin

n = 2, 3 oder 4, vorzugsweise 2 oder 3 und insbesondere 2;
Z = O oder NH, vorzugsweise O;

R³ = H, CH₃;

A = ein n-wertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30, insbesondere 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen aufweisen kann, die sich jeweils zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen befinden (Beispiele für derartige Heteroatomgruppierungen sind O, S, NH, NR (R = Kohlenwasserstoffrest), vorzugsweise O).

Weiter kann der Kohlenwasserstoffrest A einen oder mehrere Substituenten tragen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Halogen (insbesondere F, Cl und/oder Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy), Hydroxy, gegebenenfalls substituiertem Amino, NO₂, OCOR⁵, COOR⁵, COR⁵ (R⁵ = C₁₋₆-Alkyl oder Phenyl). Vorzugsweise ist der Rest A jedoch unsubstituiert oder mit Halogen und/oder Hydroxy substituiert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist A von einem aliphatischen Diol, einem Alkylenglykol, einem Polyalkylenglykol oder einem gegebenenfalls alkoxylierten (z.B. ethoxylierten) Bisphenol (z.B. Bisphenol A) abgeleitet. In diesem Zusammenhang sind bevorzugte Alkylenglykole Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, insbesondere Ethylenglykol.

Neben den obigen Gruppierungen Y sind weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppierungen Y Vinyl- und Allylgruppen. Selbstverständlich müssen die Gruppierungen Y nicht identisch sein. So ist z.B. Allyl(meth)acrylat eine erfindungsgemäß geeignete Verbindung. Andere Beispiele für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bevorzugte Monomere (B) sind Divinylbenzol und Diallylphthalat.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird es, wenn die Gruppierungen X im Vorkondensat (A) und die Gruppierungen Y im Monomer (B) identische Gruppierungen sind.

Das obige Zahlenverhältnis Gruppierungen X : Gruppierungen Y ist im allgemeinen nicht größer als 3:1, vorzugsweise nicht größer als 2:1 und insbesondere nicht größer als 1:1, wobei ein Verhältnis von nicht größer als 1:2 besonders bevorzugt ist.

Bevorzugt ist das obige Verhältnis aber auch nicht kleiner als 1:20 und insbesondere nicht kleiner als 1:10.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem bzw. den Monomer(en) (B) um eine flüssige Verbindung, die sich homogen mit dem Vorkondensat (A) mischen läßt und/oder dieses (teilweise) löst.

Neben dem bzw. den Monomeren (B) mit mindestens (und vorzugsweise) zwei Gruppierungen Y können auch ein oder mehrere Monomere mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppierung Y bei der radikalischen Polymerisation anwesend sein, obwohl dies

nicht bevorzugt ist. Beispiele für derartige Monomere sind z.B. von einwertigen Alkoholen abgeleitete (Meth)acrylsäure-ester, Styrol, Vinylacetat usw. Werden derartige Monomere eingesetzt, wird ihre Menge vorzugsweise so gewählt, daß nicht mehr als 10, insbesondere nicht mehr als 5 und besonders bevorzugt nicht mehr als 2% der anwesenden Gruppierungen Y aus diesen Monomeren stammen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung findet die gemeinsame radikalische Polymerisation von Vorkondensat (A) und Monomer (B) in Gegenwart von nanoskaligen Teilchen (C) einer Metallverbindung statt. Wenn nanoskalige Teilchen anwesend sein sollen, liegen diese in der Regel in einer Menge von nicht mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge (A) + (B) + (C), vor.

Unter "nanoskaligen Teilchen" werden Teilchen mit einer durchschnittlichen Größe von nicht mehr als 100 nm, insbesondere nicht mehr als 50 nm und besonders bevorzugt nicht mehr als 20 nm verstanden. Hinsichtlich der Untergrenze gibt es keine besonderen Beschränkungen, wenngleich diese Untergrenze aus praktischen Gründen in der Regel bei 0,5 nm, insbesondere 1 nm und häufiger 2 nm liegt.

Bei den nanoskaligen Teilchen kann es sich beispielsweise handeln um Oxide wie ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, MoO₃ oder WO₃; Chalkogenide, z.B. Sulfide wie CdS, ZnS, PbS oder Ag₂S; Selenide wie GaSe, CdSe oder ZnSe; und Telluride wie ZnTe oder CdTe; Halogenide wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ oder PbI₂; Carbide wie CdC₂ oder SiC; Arsenide wie AlAs, GaAs oder GeAs; Antimonide wie InSb; Nitride wie BN, AlN, Si₃N₄ oder Ti₃N₄; Phosphide wie GaP, InP, Zn₃P₂ oder Cd₃P₂; Phosphate; Silicate; Zirkonate; Aluminate; Stannate; und entsprechende

Mischoxide, z.B. solche mit Perowskitstruktur (wie BaTiO_3 oder PbTiO_3).

Die Herstellung dieser nanoskaligen Teilchen kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, Kolloidtechniken, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Nukleations- und Wachstumsprozesse, MOCVD-Verfahren und Emulsionsverfahren. Diese Verfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben, ebenso wie die gegebenenfalls vorgenommene Oberflächenmodifizierung dieser nanoskaligen Teilchen (z.B. zum Zwecke der Kompatibilisierung mit den Komponenten (A) und (B) und/oder der Anpassung an das gewählte Polymerisationsverfahren).

Die Herstellung der nanoskaligen Teilchen kann auch in situ in Anwesenheit des Vorkondensats (A) und/oder des Monomeren (B) erfolgen, beispielsweise unter Verwendung von Sol-Gel-Prozessen.

Erfindungsgemäß bevorzugte nanoskalige Teilchen sind solche von TiO_2 und/oder ZrO_2 und/oder Ta_2O_5 . Insbesondere bei der Verwendung von TiO_2 -Nanoteilchen werden diese vor ihrem Einsatz vorzugsweise einer (in den Beispielen noch näher erläuterten) Oberflächenmodifizierung unterzogen, um die Matrix vor einer eventuellen photokatalytischen Wirkung des TiO_2 (und damit vor einer Gelbfärbung) zu schützen.

Die Mitverwendung nanoskaliger Teilchen führt in vorteilhafter Weise zu einer Erhöhung der Brechzahl. Relativ hohe Brechwerte können auch durch Verwendung von Monomeren (B) mit hoher Molarrefraktion (z.B. Bis-GMA) erzielt werden. Auch eine Kombination der soeben genannten Maßnahmen ist möglich (siehe Beispiel 16 unten). Im letztgenannten Fall entspricht der sich ergebende Brechwert des Formkörpers der Addition der beiden Einzelmaßnahmen zur Steigerung des Matrix-Brechwerts.

Die radikalische Polymerisation des Vorkondensats (A) und des Monomeren (B) kann auf jede dem Fachmann geläufige Art und Weise erfolgen, z.B. thermisch, photochemisch (z.B. mit Hilfe von UV-Licht) und/oder durch Elektronenstrahlen.

Erfindungsgemäß wird es bevorzugt, daß die radikalische Polymerisation eine thermisch initiierte Polymerisation umfaßt. In diesem Fall wird der Polymerisationsmischung vorzugsweise ein thermischer Initiator (Thermostarter) zugesetzt. Geeignete thermische Initiatoren sind u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Der Polymerisationsinitiator wird gewöhnlich in einer Menge von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf (A) + (B), eingesetzt.

Die Polymerisationstemperatur hängt in erster Linie von der Zersetzungstemperatur des thermischen Initiators ab, ist jedoch vorzugsweise nicht höher als 135°C und insbesondere nicht höher als 110°C.

Wird eine photochemische Polymerisation, z.B. mit Hilfe von UV-Strahlen, beabsichtigt, so muß vor der Polymerisation ein Photoinitiator zugesetzt werden. Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen Starter verwendet werden. Beispiele hierfür sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Ben-

zoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberon. Der Photoinitiator wird in denselben Mengen wie oben für den Polymerisationsinitiator angegeben eingesetzt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die radikalische Polymerisation entweder thermisch oder photochemisch initiiert oder es wird eine Kombination aus photochemischer Härtung mit nachgeschalteter thermischer Härtung eingesetzt. Die letztgenannte Variante ist besonders bevorzugt.

Die photochemische Härtung bzw. Vorhärtung wird vorzugsweise unter weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt. Des weiteren ist es bevorzugt, die photochemische Härtung in mindestens zwei Stufen durchzuführen, wobei zwischen aufeinanderfolgenden Stufen die Polymerisationswärme durch Kühlung (z.B. auf 0 bis 5°C) abgeführt wird.

Die Kombination aus photochemischer Härtung und thermischer Nachhärtung hat z.B. den Vorteil, daß man die Masse nach der (relativ schnell verlaufenden) photochemischen Härtung zu einem formstabilen, aber noch relativ weichen Formkörper aus der Form entnehmen und außerhalb der Form thermisch nachhärten kann, wodurch die Nutzungszeiten der (mitunter sehr teuren) Gießformen deutlich verkürzt werden können. Typische Härtungszeiten für die photochemische Vorhärtung liegen z.B. bei etwa 2 Stunden, während für die thermische Nachhärtung üblicherweise zwischen 5 und 20 Stunden benötigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann z.B. so durchgeführt werden, daß man das Vorkondensat (A), das Monomer (B) und gegebenenfalls die nanoskaligen Teilchen (C) sowie Photoinitiator und/oder thermischen Polymerisationsinitiator homogen mischt, die resultierende Mischung in eine Form einbringt und die radikalische Polymerisation durch Bestrahlung und/oder Erwärmung bewirkt. Spätestens unmittelbar vor der Polymerisation

müssen eventuell vorhandene flüchtige Komponenten soweit wie möglich entfernt werden. Bei derartigen flüchtigen Komponenten handelt es sich z.B. um Wasser und flüchtige Hydrolyseprodukte aus der Herstellung des Vorkondensats (A) und/oder der nanoskaligen Teilchen (C) sowie gegebenenfalls zwecks Vereinfachung des Mischens zugegebene flüchtige organische Lösungsmittel.

Wird ein gefärbter Formkörper gewünscht, ist es selbstverständlich möglich, der obigen Mischung spätestens vor der Polymerisation einen geeigneten Farbstoff zuzusetzen.

Nach beendeter Polymerisation (Härtung) wird der Formkörper aus der Form entnommen (falls nicht bereits nach der photochemischen Vorpolymerisation geschehen) und gegebenenfalls durch geeignete Be- und/oder Verarbeitungsverfahren in den gewünschten endgültigen Formkörper, z.B. ein Brillenglas oder eine Kameralinse, umgewandelt.

Da das erfindungsgemäße Verfahren zu Formkörpern führt, die u.a. relativ spannungsfrei sind, eignet sich dieses Verfahren insbesondere auch zur Herstellung von Formkörpern mit relativ großen Abmessungen, z.B. solchen mit einem Volumen von mindestens 1 cm^3 , vorzugsweise mindestens 5 cm^3 und insbesondere mindestens 10 cm^3 .

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. Insbesondere sind die dadurch zugänglichen Formkörper hoch transparent, homogen, spannungsfrei (und dadurch auch für größere Bauteile geeignet), inhärent kratz- und abriebfest und mechanisch sehr fest. Weiter weisen sie insbesondere bei Verwendung von nanoskaligen Teilchen (z.B. aus TiO_2) eine variable (z.B. sehr hohe) Brechzahl auf, ohne daß dadurch die Transparenz beeinträchtigt wird, und sind schneller und einfacher herstellbar als für optische Zwecke einsetzbare Formkörper des Standes der Technik. Das erfindungsgemäße Verfahren

führt bei geeigneter Verfahrensführung in weniger als einem Tag zum gewünschten Formkörper mit den obigen vorteilhaften Eigenschaften.

5 Aufgrund ihrer eigenen hohen Kratz- und Abriebfestigkeit benötigen die erfindungsgemäß erhältlichen Formkörper im Gegensatz zur herkömmlichen transparenten Kunststoffen keine zusätzliche Kratzfestbeschichtung, um im Dauergebrauch ohne signifikante Qualitätseinbuße einsetzbar zu sein; durch den Wegfall eines
10 kompletten Verfahrensschrittes entfallen beträchtliche Investitions- und Arbeitskosten; zudem entfällt ein produktionsimmanenter Risikofaktor der Ausschußherstellung.

Weiter sind im erfindungsgemäßen Verfahren handelsübliche
15 Ausgangsverbindungen (Silane (a), (b), Monomere (B)) einsetzbar, die in der Regel keiner weiteren Reinigung vor ihrem Einsatz bedürfen. Den einzigen Verfahrensschritt vor der eigentlichen Polymerisation stellt die Hydrolyse/Kondensation bzw. Cokondensation des Silans/der Silane dar. Da die Vorkondensate (A) mindestens 14 Tage lagerfähig sind, ohne Eigen-
20 schafts- oder Strukturveränderungen zu erleiden, entsteht dadurch kein entscheidendes Ablaufproblem im Verfahren. Somit werden hohe Produktionskosten vermieden, ohne die Qualität des Produkts zu beeinträchtigen.

25 Die erfindungsgemäß notwendigen Produktionszeiten erlauben in hohem Maße eine industrielle Nutzung des Verfahrens. Durch das (erfindungsgemäß bevorzugte) frühzeitige Entformen (nach der Photopolymerisation) werden die Umlaufzeiten der mitunter
30 sehr teuren Gießwerkzeuge gering gehalten und ein mehrfacher Einsatz derselben pro Tag ist möglich.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Ausgangsmaterialien und die daraus entstehenden Polymerisate sind außerdem
35 toxikologisch und ökologisch unbedenklich. Da alle eingesetzten Monomere und deren Mischungen bis zum Zeitpunkt der Polymerisation vorzugsweise flüssig sind, ist eine einfache Vor-

gehensweise möglich (für gasförmige bzw. feste (unlösliche) Produkte wäre ein wesentlich größerer Aufwand notwendig).

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden durch Beispiele, die lediglich der Veranschaulichung dienen, weiter erläutert.

In diesen Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- MPTS = Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan
PTES = Phenyltriethoxysilan
DMDES = Dimethyldiethoxysilan
TEGDMA = Tetraethylenglykoldimethacrylat
PEGDMA = Polyethylenglykol(400)dimethacrylat
DDDMA = 1,12-Dodecandiol dimethacrylat
Bis-GMA = 2,2-Bis[4-(3'-methacryloyloxy-2'-hydroxy)propoxy-phenyl]propan
AIBN = Azobisisobutyronitril

20

HERSTELLUNGSBEISPIEL 1

465,61 g MPTS (= 1,875 Mol) werden in einem 1000 ml-Rundkolben mit 50,62 g 0,1-molarer Salzsäure versetzt. Der Kolben ist mit einem Rückflußkühler versehen. Das Gemisch wird 24 Stunden lang bei einer Temperatur von $40 \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten (nach ca. 15 Minuten wird das inhomogene Gemisch durch das entstandene Methanol einphasig). Anschließend werden innerhalb von 2,5 Stunden die flüchtigen Bestandteile im Rahmen einer Vakuumdestillation bei maximal 40°C entfernt. Das viskose MPTS-Kondensat wird zurückgewogen und das Gewicht mit der anfänglich eingesetzten Molmenge verglichen. Für die weiteren Berechnungen wird das sich ergebende Molgewicht pro kondensierter MPTS-Einheit herangezogen: Rückwaage = 349,23 g, entsprechend einem Molekulargewicht (Äquivalentgewicht) von 186,28.

35

HERSTELLUNGSBEISPIEL 2

49,84 g MPTS (0,201 Mol) werden mit 68,96 g PTES (0,287 Mol) gemäß Herstellungsbeispiel 1 mit 13,25 g 0,1-molarer Salzsäure

vermischt und 24 Stunden auf $40 \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie in Herstellungsbeispiel 1. Ausbeute: 81,16 g Produkt.

5

HERSTELLUNGSBEISPIEL 3

10

376,60 g MPTS (1,51 Mol) werden mit 56,18 g DMDES (0,38 Mol) gemäß Herstellungsbeispiel 1 mit 48,02 g 0,1-molarer Salzsäure vermischt und 24 Stunden auf $40 \pm 2^\circ\text{C}$ gehalten. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie in Herstellungsbeispiel 1. Ausbeute: 317,98 g Produkt.

BEISPIEL 1

15

20

25

30

35

19,02 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1 und 33,01 g TEGDMA werden mit 0,0521 g Irgacure[®] 184 und 0,0251 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt. Das Gemisch wird auf 0°C heruntergekühlt und anschließend nochmals intensiv mit einem Ultra-Turrax[®]-Rührer homogenisiert. In einem Rotationsverdampfer wird der anwesende Sauerstoff weitgehend abgezogen (Restdruck: 10 mbar) und darauf wird das Vakuum durch reinen Stickstoff bis zum Erreichen von Atmosphärendruck ersetzt (wodurch störende Gasbläschen entfernt werden). Das Gemisch wird sodann vorsichtig in die vorbereiteten Formen (Teflonschalen unterschiedlicher Geometrie: Stab oder Topf mit einem Volumen von 10 cm^3) gegeben und einer Photopolymerisation in einer Beltron[®]-Belichtungsanlage unterzogen (Leistungsaufnahme der Lampe: 2500 Watt; Bandgeschwindigkeit: 4 m/Min.). Anschließend werden die Proben 15 Minuten lang in einem Gefrierschrank aufbewahrt. Das soeben geschilderte Verfahren wird noch zweimal mit gleicher Lampenleistung, Bandgeschwindigkeit und Zwischenkühlung wiederholt. Die erhaltenen Polymerisate sind kompakt und farblos, jedoch noch relativ weich. Sie werden in diesem Zustand vorsichtig aus den Gießformen entnommen. Anschließend wird eine thermische Nachpolymerisation mit dem folgenden Temperaturprogramm durchgeführt: Start bei 60°C , 2-stündiges Aufheizen auf 95°C , 14-stündiges

Halten bei 95°C und anschließendes 5-stündiges Abkühlen auf 20°C.

Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind unten in der Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 2

17,59 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1 und 91,49 g TEGDMA werden mit 0,1091 g Irgacure[®]184 und 0,1062 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Gießformen: siehe Beispiel 1.

Aushärtung: 6 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: 24 Stunden bei 90°C.

Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind unten in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 3

3,33 g des Vorkondensats von Herstellungsbeispiel 2 werden mit 6,61 g TEGDMA und 0,0082 g Irgacure[®]184 und 0,0040 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Gießform: Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$)

Aushärtung: 5 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/Min. (Durchgänge 1-3) bzw. 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 2-stündiges Aufheizen auf 95°C, 14-stündiges Halten bei 95°C und 4-stündiges Abkühlen auf 20°C.

- 5 Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind unten in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 4

- 10 (a) 31,30 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 82,63 g TEGDMA und 137,63 g PEGDMA werden mit 0,2513 g Irgacure[®] 184 und 0,2610 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

15 Gießformen: wie in Beispiel 1 und zusätzlich ein großer Topf ($V = 100 \text{ cm}^3$).

Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/Min. (Durchgänge 1-3) bzw. 1 m/Min.

Thermische Aushärtung: 24 Stunden bei 90°C.

25 Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind in Tabelle 1 angegeben.

- 30 (b) 30,18 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 26,77 g TEGDMA und 43,79 g PEGDMA werden mit 0,1500 g Irgacure[®] 184 und 0,0784 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Gießformen: ein Stab, ein großer Topf ($V = 100 \text{ cm}^3$).

35 Aushärtung: 6 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben.

Thermische Aushärtung: 12 Stunden bei 90°C.

Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind in Tabelle 1 angegeben.

- (c) 7,22 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 12,57 g TEGDMA und 2,20 g PEGDMA werden mit 0,0220 g Irgacure[®] 184 und 0,0127 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Gießform: kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$).

Aushärtung: 3 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 2-stündiges Aufheizen auf 95°C, 14-stündiges Halten bei 95°C und 5-stündiges Abkühlen auf 20°C.

Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 5

- (a) 8,46 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 7,45 g TEGDMA und 7,61 g DDDMA werden mit 0,0237 g Irgacure[®] 184 und 0,0119 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$).

Aushärtung: 3 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 2-stündiges Aufheizen auf 95°C, 54-stündiges Halten bei 95°C und 5-stündiges Abkühlen auf 20°C.

Die Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind in Tabelle 1 angegeben.

- 5 (b) 8,12 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 40,00 g TEGDMA und 2,20 g DDDMA werden mit 0,0250 g Irgacure[®] 184 und 0,0240 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

10 Gießformen: ein Stab, ein großer Topf ($V = 100 \text{ cm}^3$) sowie zwei Glassubstrate, die durch einen Dichtungsring abgedichtet und voneinander getrennt sind ($V = 10 \text{ cm}^3$).

15 Aushärtung: 6 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben.

Thermische Aushärtung: 14 Stunden bei 90°C .

20 Die Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind in Tabelle 1 angegeben.

- 25 (c) 22,53 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 79,31 g TEGDMA und 40,57 g DDDMA werden mit 0,1420 g Irgacure[®] 184 und 0,0689 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

30 Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$) sowie zwei Glassubstrate, die durch einen Dichtungsring abgedichtet und voneinander getrennt sind ($V = 40 \text{ cm}^3$).

35 Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben und zwei Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 45°C, 3-stündiges Aufheizen auf 95°C, 14-stündiges Halten bei 95°C und 4-stündiges Abkühlen auf 25°C.

- 5 Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 6

- 10 8,45 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1 und 15,21 g DDDMA werden mit 0,0118 g Irgacure[®]184 und 0,0073 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

- 15 Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$).
Aushärtung: 3 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben.

- Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 2-stündiges Aufheizen auf 95°C, 54-stündiges Halten bei 95°C und 5-stündiges Abkühlen auf 20°C.
- 20

Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart.

25

BEISPIEL 7

- (a) 3,62 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 6,38 g TEGDMA und 13,19 g Bis-GMA werden mit 0,0075 g Irgacure[®]184 und 0,0091 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.
- 30

Gießform: kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$).

- Aushärtung: 5 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/Min. (Durchgänge 1-3) bzw. mit einer Bandgeschwindigkeit von 1 m/Min.
- 35

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 2-stündiges Aufheizen auf 95°C, 12-stündiges Halten bei 95°C und 5-stündiges Abkühlen auf 20°C.

5 Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, leicht gelb und hart. Einige Eigenschaften derselben sind in Tabelle 1 angegeben.

10 (b) 22,53 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 79,29 g TEGDMA und 13,50 g Bis-GMA werden mit 0,1158 g Irgacure[®] 184 und 0,0689 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

15 Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$) sowie zwei Glassubstrate, die durch einen Dichtungsring abgedichtet und voneinander getrennt sind ($V = 40 \text{ cm}^3$).

20 Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben und ein Durchgang an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 5-stündiges Aufheizen auf 95°C, 54-stündiges Halten bei 95°C und 4-stündiges Abkühlen auf 20°C.

25 Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind in Tabelle 1 angegeben.

30 (c) 25,19 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 87,27 g TEGDMA und 67,48 g Bis-GMA werden mit 0,1801 g Irgacure[®] 184 und 0,0760 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$) sowie zwei Glassubstrate, die durch einen Dichtungsring abgedichtet und voneinander getrennt sind ($V = 40 \text{ cm}^3$).

Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben und zwei Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 5-stündiges Aufheizen auf 95°C, 14-stündiges Halten bei 95°C und 4-stündiges Abkühlen auf 25°C.

Die erhaltenen Polymerisate sind transparent, farblos und hart. Einige Eigenschaften derselben sind in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 8

22,79 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 87,23 g TEGDMA, 24,86 g Bis-GMA und 16,23 g DDDMA werden mit 0,1510 g Irgacure[®]184 und 0,0690 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$) sowie zwei Glassubstrate, die durch einen Dichtungsring abgedichtet und voneinander getrennt sind ($V = 40 \text{ cm}^3$).

Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben und zwei Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 5-stündiges Aufheizen auf 95°C, 14-stündiges Halten bei 95°C und 4-stündiges Abkühlen auf 25°C.

Einige Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate sind in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 9

45,58 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1, 190,30 g
TEGDMA, 26,42 g PEGDMA und 32,46 g DDDMA werden mit 0,2945 g
Irgacure[®]184 und 0,1382 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht
miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 wei-
terbehandelt.

Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$) sowie zwei
Glassubstrate, die durch einen Dichtungsring abgedichtet und
voneinander getrennt sind ($V = 40 \text{ cm}^3$).

Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie
in Beispiel 1 beschrieben und zwei Durchgänge an der Beltron[®]-
Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit
einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 5-stündiges Aufheizen
auf 95°C, 4-stündiges Halten bei 120°C und 4-stündiges Abküh-
len auf 25°C.

Einige Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate sind in Ta-
belle 1 angegeben.

BEISPIEL 10

17,99 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 3 und 102,25 g
TEGDMA werden mit 0,1200 g Irgacure[®]184 und 0,0326 g AIBN
unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und an-
schließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$) sowie zwei
Glassubstrate, die durch einen Dichtungsring abgedichtet und
voneinander getrennt sind ($V = 40 \text{ cm}^3$).

Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie
in Beispiel 1 beschrieben sowie zwei Durchgänge an der Bel-
tron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch
mit einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 5-stündiges Aufheizen auf 95°C, 14-stündiges Halten bei 95°C und 4-stündiges Abkühlen auf 25°C.

- 5 Einige Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate sind in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 11

- 10 23,28 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 3, 111,67 g TEGDMA und 17,60 g DDDMA werden mit 0,1523 g Irgacure[®]184 und 0,0747 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

- 15 Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$) sowie zwei Glassubstrate, die durch einen Dichtungsring abgedichtet und voneinander getrennt sind ($V = 40 \text{ cm}^3$).

- 20 Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben sowie zwei Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 5-stündiges Aufheizen auf 95°C, 14-stündiges Halten bei 95°C und anschließendes 4-stündiges Abkühlen auf 25°C.

- 25 Einige Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate sind in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 12

- 30 23,28 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 3 und 111,67 g TEGDMA und 28,62 g PEGDMA werden mit 0,1633 g Irgacure[®]184 und 0,0748 g AIBN unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

- 35 Gießformen: ein Stab, ein kleiner Topf ($V = 10 \text{ cm}^3$) sowie zwei Glassubstrate, die durch einen Dichtungsring abgedichtet und voneinander getrennt sind ($V = 40 \text{ cm}^3$).

Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben und zwei Durchgänge an der Beltron[®]-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 60°C, 5-stündiges Aufheizen auf 95°C, 14-stündiges Halten bei 95°C und 4-stündiges Abkühlen auf 25°C.

Einige Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate sind in Tabelle 1 angegeben.

Alle Proben aus den Beispielen 1 bis 12 können mittels handelsüblicher Mittel bearbeitet werden (Sägen, Fräsen, Schleifen, Polieren usw.) und sind durch wasserlösliche Diffusionsfarbstoffe anfärbbar.

In der folgenden Tabelle 1 werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

HU: Vickers-Härte (N/mm²); eR: elastische Rückfederung (%); a_n: Schlagzähigkeit (kJ/m²); n_E: Brechzahl bei 546,1 nm; V_E: Abbé-Zahl; G: Gelbwert; α: thermischer Ausdehnungskoeffizient (10⁻⁶/K; gemessen zwischen -50°C und +50°C)

TABELLE 1

TABELLE 1

Beispiel Nr.

	1	2	3	4			5			6	7			8	9	10	11	12
				a	b	c	a	b	c		a	b	c					
HU	110	118	76					89	90			107	122	97			99	
eR	78	66	66	74		77		58	73			69	63	67			67	
$\bar{a}_n$			17,9	17	6,0			6,8	6,7			10	5	40	5,5	7,3	5,9	10
n_E	1,5058	1,5083	1,5182	1,5029				1,5077	1,5064			1,5435	1,5157	1,5320	1,5182		1,5082	
v_E	55,6	55,8	49,0	54,3				55,3	55,7			44,2	51,5	45,2	49,8		55,3	
G	-0,2			0,8		-0,9			-1,6				-0,5	1,2	-0,6			
α	85					99							76				92	

BEISPIEL 13

5,59 g Vorkondensat aus Herstellungsbeispiel 1 und 9,91 g TEGDMA werden mit 0,0152 g Irgacure® 184 unter Ausschluß von UV-Licht miteinander verrührt und anschließend wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Gießformen: Teflontopf ($V = 10 \text{ cm}^3$).

Aushärtung: 4 Durchgänge an der Beltron®-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben und ein Durchgang an der Beltron®-Belichtungsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/Min.

Thermische Aushärtung: Start bei 45°C, 5-stündiges Aufheizen auf 95°C, 14-stündiges Halten bei 95°C und 4-stündiges Abkühlen auf 25°C.

Die erhaltenen Polymerisate zeigen eine Vickers-Härte von 73 N/mm² und eine elastische Rückfederung von 49%.

BEISPIEL 14

Beispiel 13 wird wiederholt, jedoch werden zusätzlich 0,0071 g AIBN zugemischt.

Vickers-Härte: 90 N/mm², elastische Rückfederung: 50%.

BEISPIEL 15

Im folgenden wird die Verwendung von nanoskaligen Teilchen (c) veranschaulicht.

Vorschrift (a):

In allen Versuchen wurde 10 g MPTS (destilliert und sauer 1,5-stöchiometrisch mit 0,1-n HCl vorhydrolysiert) und 17,19 g TEGDMA (mit 2% NaOH entinhibriert und getrocknet) zusammen 15 Minuten bis zur Homogenität gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 0,07 g (0,25 Gew.-%) Thermostarter (AIBN) und TiO₂-Sol, worauf 15 Minuten bis zur Homogenität gerührt wurde.

Wurde Sol zugegeben, muß das Lösungsmittel von der Polymerisation entfernt werden.

Das eingesetzte Titanoxid-Sol wurde entsprechend der Synthese von Titanoxid im Sol-Prozeß nach Yoldas unter Wasserüberschuß mit anorganischer Säure als Stabilisator hergestellt. Hydrolyseverhältnis zwischen 1,5 und 4,6; Teilchengrößen zwischen 3,5 und 20 nm.

Vorschrift (b): (Sol tio66, Teilchengröße 12 nm)

40 g Isopropanol und 0,75 g HCl (rauchend) und 0,74 g H₂O (bi-dist.) wurden 10 Minuten zusammen gerührt. Danach wurden 2,5 g Titanisopropanolat unter Rühren zugetropft. Alle verwendeten Sole wurden nach diesem Schema synthetisiert.

Aushärten der Komposite:

Zur Vermeidung von Rissen bei der Polymerisation wurde bei allen Kompositen folgendes Temperaturprogramm eingehalten:

Vorschrift (c):

12 Stunden Erwärmen von 51 auf 55°C (Temperaturrampe). 4 Stunden Erwärmen von 55 auf 90°C (Temperaturrampe). 12 Stunden Halten bei konstanter Temperatur (90°C).

Versuche

V1: (Matrix ohne Titanoxid)

Nur Matrix (Vorschrift (a)) nach Vorschrift (c) ausgehärtet
 $n_d = 1,507$; Abbe-Zahl = 55.

V2: (Matrix mit Titanoxid-Nanoteilchen)

Matrix nach Vorschrift (a); Titanoxid-Sol (3,6 Gew.-% TiO₂, bezogen auf Gesamtmatrixmenge (flüssig)) nach Vorschrift (b) zugegeben. Aushärtung nach Vorschrift (c).
Der erhaltene Komposit zeigt eine merkliche Gelbfärbung (Gelbwert nach DIN 6167:45).

V3: (Matrix mit Aluminiumoxid-Nanoteilchen, ohne Titanoxid)
Zur Matrix nach Vorschrift (a) werden 2 Gew.-% Al-sec.-Butylat, bezogen auf die flüssige Matrix, gegeben und es wird nach Vorschrift (c) ausgehärtet.

5 Komposit ist farblos, transparent und sehr homogen:
 $n_e = 1,51$; Abbe-Zahl = 55,15.

V4: (Matrix mit mit Aluminiumoxid beschichteten Titanoxid-Nanoteilchen)

10 Sol-Synthese nach Vorschrift (b); danach Zugabe von Al-sec.-Butylat im Mol-Verhältnis Al-Precursor/Ti-Precursor 1:2 zum Sol und 2 h Rühren. Zugabe von Matrix nach Vorschrift (a) und weiterem Al-sec.-Butylat wie in V3. Aushärtung nach Vorschrift (c).

15 Deutlich reduzierte Gelbfärbung (Gelbwert nach DIN 6167: 19).

Effektivere Beschichtung:

Vorschrift (d):

20 MPTS wurde zum Sol zugegeben und danach wurde 2 Stunden gerührt. Dann wurde das Sol unter Rückfluß 1 h bei 100°C erwärmt.

V5: (Matrix mit Titanoxid-Nanoteilchen mit verbesserter Beschichtung)

25 Matrix nach Vorschrift (a); Zugabe von modifiziertem Sol (10 Gew.-% Titanoxid, bezogen auf flüssige Matrix) nach den Vorschriften (b) und (d); Aushärtung nach Vorschrift (c) unter Zugabe von zusätzlichen 2 Gew.-% Al-sec.-Butylat (auf reine Matrix bezogen) als Polymerisationshilfe und unter Stickstoff.
30 Vernachlässigbare Gelbfärbung des Komposits (Gelbwert nach DIN 6167:5).

V6: (Matrix mit Titanoxid-Nanoteilchen, die mit Si-Oxid und Al-Oxid beschichtet sind)

35 Matrix nach Vorschrift (a). Sol nach (b) wurde gemäß Vorschrift (d) modifiziert. Dann wurde dem Sol das Lösungsmittel

entzogen und das resultierende Pulver wurde in Isopropanol gelöst und Al-sec.-Butylat wurde im Molverhältnis Al/Ti = 1/12 zugegeben. Rühren für 2 Stunden und Entzug des Lösungsmittels. Erneutes Lösen in Isopropanol und Einbringen in die Matrix (10 Gew.-% TiO_2 bezogen auf die Matrix). Zugabe von 2 Gew.-% Al-sec.-Butylat (auf die flüssige Matrix bezogen). 2 Stunden Rühren und Aushärtung nach Vorschrift (c). Mit dem Auge war bei Schichtdicken von 5 mm keine Gelbfärbung erkennbar. Gelbwert nach DIN 6167:3. Brechzahl und Abbe-Zahl wie V7 (siehe unten).

V7: (Versuch V6 mit photochem. Vorpolymerisation)

Wie V6, jedoch wurde dem flüssigen Edukt zusätzlich 0,1 Gew.-% Photostarter (Irgacure® 184) zugegeben (bezogen auf die Matrix) und nach 15 Minuten Rühren wurde zuerst photochemisch vorpolymerisiert und danach thermisch ausgehärtet (nach Vorschrift (c)).
 $n_e = 1,530$; Abbe-Zahl = 45.

BEISPIEL 16

Formkörper mit hochbrechender Matrix und nanoskaligem oberflächenmodifiziertem Titanoxid

1. Synthese von oberflächenmodifiziertem TiO_2

1.a.

40 g Isopropanol (p.A.) vorlegen; 0,75 g HCl rauchend und 0,74 g bidest. Wasser zugeben und 15 Minuten bis Homogenität rühren. 2,5 g Titanisopropanolat unter Rühren zutropfen; nach 45 Minuten ist die Teilchenbildungsphase abgeschlossen.

1.b.

2,5 g MPTS in 100 g Isopropanol (p.A.) lösen und 10 Minuten bis Homogenität rühren. Das Titanoxid-Sol bei 22°C rühren.

1.c.

Das MPTS/Isopropanol-Gemisch (1.b) wird innerhalb von 6 Stunden dem Titanoxid-Sol (1.a) zugetropft. Nachdem etwa ein Fünftel der Mischung aus (b) zugetropft ist, wird die Badtemperatur des Sols auf 100°C erhöht.

1.d.

Nach 6 Stunden befindet sich oberflächenmodifiziertes Titanoxid mit einer mittleren Teilchengröße von 12 nm in diesem Sol.

2. Synthese eines hochbrechenden Formkörpers

112 g des in 1.d beschriebenen Sols werden vorgelegt. Nach Zugabe von 1 g bidestilliertem Wasser wird das Sol 1 h bei 100°C gerührt; danach wird das Lösungsmittel entzogen. Das entstehende Pulver wird wieder in 50 g Isopropanol (p.A.) gelöst und es werden 25,77 g TEGDMA, 6,16 g Bis-GMA und 0,65 g sauer vorhydrolysiertes (1,5-stöchiometrisch) MPTS zuge-
tropft. Der Ansatz wird bis zur Homogenität bei 20°C gerührt. Das Lösungsmittel wird entzogen und nach Zugabe von 0,1382 g AIBN wird erneut bis zur Homogenität gerührt. Das flüssige Edukt wird in eine Form (V = 10 ml) gegeben und unter Stickstoffatmosphäre mittels eines Temperaturprogramms thermisch gehärtet (nach Vorschrift (c) von Beispiel 15).
Eigenschaften: transparenter Formkörper mit $n_e = 1,5354$ und Abbe-Zahl = 43,8.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines für optische Zwecke geeigneten Formkörpers, umfassend die gemeinsame radikalische Polymerisation eines Vorkondensats (A), das abgeleitet ist von mindestens einem hydrolytisch kondensierbaren Silan (a) mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Gruppierung X, und eines Monomeren (B) mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren Gruppierungen Y, wobei das Zahlenverhältnis Gruppierungen X : Gruppierungen Y nicht größer als 5:1 ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem die radikalische Polymerisation in der Anwesenheit von nanoskaligen Teilchen (C) einer Metallverbindung, insbesondere eines Metalloxids, in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf (A) + (B) + (C), durchgeführt wird.
3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, in welchem die radikalische Polymerisation eine thermische Polymerisation, vorzugsweise in Anwesenheit eines thermischen Polymerisationsinitiators, einschließt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, in welchem vor der thermischen Polymerisation eine Photopolymerisation, vorzugsweise mit UV-Strahlung, durchgeführt wird.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem das Silan (a) die allgemeine Formel (I) aufweist:

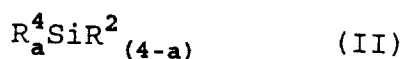


worin X für $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{-COO}$ ($\text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3$) oder $\text{CH}_2=\text{CH}$ steht, R^1 ein gegebenenfalls Heteroatome enthaltender zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und die Reste R^2 , gleich oder verschieden vonein-

ander, aus Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy und Alkylcarbonyl und Halogen ausgewählt sind und insbesondere Alkoxy bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, in welchem das Silan (a) ein (Meth)acryloyloxyalkyltrialkoxysilan, insbesondere 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, einschließt.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, in welchem das Vorkondensat von bis zu 95 Mol-%, bezogen auf die monomeren Komponenten, mindestens eines hydrolytisch kondensierbaren Silans (b) ohne Gruppierung X abgeleitet ist, vorzugsweise eines Silans der Formel (II)



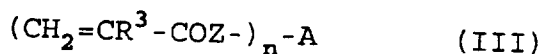
worin

a = 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2;

R² wie in Anspruch 5 definiert ist; und

die Reste R⁴, gleich oder verschieden voneinander, für Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, OCOR⁵, COOR⁵, COR⁵, N(R⁵)₂ (R⁵ = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl), NO₂, Epoxy und Hydroxy substituiert sind.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, in welchem das Monomer (B) aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (III) ausgewählt ist



worin

n = 2, 3 oder 4, vorzugsweise 2 oder 3;

Z = O oder NH, vorzugsweise O;

$R^3 = H, CH_3;$

A = ein n-wertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, der ein oder mehrere Heteroatome zwischen jeweils zwei benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten kann und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten aufweist, die aus Halogen, Alkoxy, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertem Amino, NO_2 , $OCOR^5$, $COOR^5$, COR^5 ($R^5 = C_{1-6}$ -Alkyl oder Phenyl) ausgewählt sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, in welchem in Formel (III) $n = 2$, $Z = O$ und A ein von einem aliphatischen Diol, Alkylenglykol, Polyalkylenglykol oder gegebenenfalls alkoxylierten Bisphenol abgeleiteter Rest ist.
10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, in welchem das Monomer (B) ein Monomer mit mindestens einer Vinyl- oder Allylgruppe Y einschließt, insbesondere Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol und/oder Diallylphthalat.
11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, in welchem das Zahlenverhältnis Gruppierungen X : Gruppierungen Y nicht größer als 2:1 und insbesondere nicht größer als 1:1 ist.
12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, in welchem das Zahlenverhältnis Gruppierungen X : Gruppierungen Y nicht kleiner als 1:20 und insbesondere nicht kleiner als 1:10 ist.
13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 12, in welchem die nanoskaligen Teilchen solche von TiO_2 und/oder ZrO_2 sind.

14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, in welchem der hergestellte Formkörper ein Volumen von mindestens 1 cm^3 aufweist.

5 15. Formkörper, erhältlich gemäß einem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14.

10 16. Verwendung des Formkörpers nach Anspruch 15 als optische Komponente, gegebenenfalls nach vorheriger Be- und/oder Verarbeitung.

17. Verwendung nach Anspruch 16, bei der die optische Komponente eine Linse ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F283/12 G02B1/04 C08L51/08

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 6 C08F C08G G02B C08L

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	EP 0 402 466 A (KURARAY CO) 19 December 1990 (19.12.90)	1,3, 5-12, 14-17
Y	see page 4, line 5-page 9. line 13; page 10, line 30- page 11, line 27; page 12, line 2-page 14, line 36; page 16, line 12-36; abstract see page 34, line 27-32 ---	2,4,13
X	US 4 455 205 A (OLSON DANIEL R ET AL) 19 June 1984 (19.06.84)	1,5-8
Y	Abstract see column 1, line 29 - column 4, line 60 --- -/--	4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 1997

Date of mailing of the international search report

01/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04020

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 111 241 A (POLYMER TECHNOLOGY CORP) 29 June 1983 cited in the application see page 10, line 26-39; Abstract; see page 2, line 20 - page 3, line 23 ---	1,3,5-8, 10,14-17
X	GB 2 129 005 A (POLYMER TECHNOLOGY CORP) 10 May 1984 see page 6, line 46-49; page 1, line 35-page 2, line 38; Abstract; see page 4, line 18-50 ---	1,3,5-8, 10,14-17
Y	GB 2 167 341 A (ZEISS STIFTUNG;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 29 May 1986 see page 1, line 35-page 3, line 30; page4, line 21-51; see abstract -----	2,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0402466 A	19-12-90	WO 9006328 A	14-06-90
		DE 3853725 D	08-06-95
		DE 3853725 T	19-10-95
		US 5135981 A	04-08-92
US 4455205 A	19-06-84	CA 1200340 A	04-02-86
		JP 1055307 B	24-11-89
		JP 1582216 C	11-10-90
		JP 58001756 A	07-01-83
		US 4491508 A	01-01-85
GB 2111241 A	29-06-83	US 4424328 A	03-01-84
		AU 558854 B	12-02-87
		AU 9077782 A	09-06-83
		CA 1196449 A	05-11-85
		DE 3244877 A	16-06-83
		FR 2517834 A	10-06-83
		GB 2152522 A, B	07-08-85
		JP 1552627 C	04-04-90
		JP 58113911 A	07-07-83
		JP 62061929 B	24-12-87
		US 4604479 A	05-08-86
		US 4826936 A	02-05-89
GB 2129005 A	10-05-84	AU 564035 B	30-07-87
		AU 1743583 A	05-04-84
		CA 1226696 A	08-09-87
		DE 3329722 A	05-04-84
		FR 2533933 A	06-04-84
		JP 59061816 A	09-04-84
		JP 63007367 B	16-02-88
		US 4625007 A	25-11-86
GB 2167341 A	29-05-86	DE 3440652 A	07-05-86
		BE 903590 A	03-03-86
		FR 2572679 A	09-05-86
		JP 61228919 A	13-10-86
		NL 8503046 A	02-06-86
		US 4715999 A	29-12-87

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F283/12 G02B1/04 C08L51/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C08G G02B C08L

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 402 466 A (KURARAY CO) 19. Dezember 1990	1, 3, 5-12, 14-17
Y	siehe Seite 4, Zeile 5-Seite 9, Zeile 13 ; Seite 10, Zeile 30- Seite 11, Zeile 27 ; Seite 12, Zeile 2-Seite 14, Zeile 36 ; Seite 16, Zeile 12-36 ; Zusammenfassung siehe Seite 34, Zeile 27-32	2, 4, 13
X	US 4 455 205 A (OLSON DANIEL R ET AL) 19. Juni 1984	1, 5-8
Y	Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 29 - Spalte 4, Zeile 60	4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. November 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/12/1997

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 111 241 A (POLYMER TECHNOLOGY CORP) 29.Juni 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 10, Zeile 26-39 ; Zusammenfassung ; siehe Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 23 ----	1,3,5-8, 10,14-17
X	GB 2 129 005 A (POLYMER TECHNOLOGY CORP) 10.Mai 1984 siehe Seite 6, Zeile 46-49 ; Seite 1, Zeile 35-Seite 2, Zeile 38 ; Zusammenfassung ; siehe Seite 4, Zeile 18-50 ----	1,3,5-8, 10,14-17
Y	GB 2 167 341 A (ZEISS STIFTUNG;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 29.Mai 1986 siehe Seite 1, Zeile 35-Seite 3, Zeile 30 ; Seite 4, Zeile 21-51 ; siehe Zusammenfassung -----	2,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0402466 A	19-12-90	WO 9006328 A	14-06-90
		DE 3853725 D	08-06-95
		DE 3853725 T	19-10-95
		US 5135981 A	04-08-92
US 4455205 A	19-06-84	CA 1200340 A	04-02-86
		JP 1055307 B	24-11-89
		JP 1582216 C	11-10-90
		JP 58001756 A	07-01-83
		US 4491508 A	01-01-85
GB 2111241 A	29-06-83	US 4424328 A	03-01-84
		AU 558854 B	12-02-87
		AU 9077782 A	09-06-83
		CA 1196449 A	05-11-85
		DE 3244877 A	16-06-83
		FR 2517834 A	10-06-83
		GB 2152522 A, B	07-08-85
		JP 1552627 C	04-04-90
		JP 58113911 A	07-07-83
		JP 62061929 B	24-12-87
		US 4604479 A	05-08-86
		US 4826936 A	02-05-89
GB 2129005 A	10-05-84	AU 564035 B	30-07-87
		AU 1743583 A	05-04-84
		CA 1226696 A	08-09-87
		DE 3329722 A	05-04-84
		FR 2533933 A	06-04-84
		JP 59061816 A	09-04-84
		JP 63007367 B	16-02-88
		US 4625007 A	25-11-86
GB 2167341 A	29-05-86	DE 3440652 A	07-05-86
		BE 903590 A	03-03-86
		FR 2572679 A	09-05-86
		JP 61228919 A	13-10-86
		NL 8503046 A	02-06-86
		US 4715999 A	29-12-87