



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 600 T2 2005.10.20**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 392 760 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 75/08**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 600.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/04752**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 740 543.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/088220**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.04.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **07.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.10.2005**

(30) Unionspriorität:

846669 30.04.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**Essilor International (Compagnie Generale
d'Optique), Charenton-le-Pont, FR**

(72) Erfinder:

**WANIGATUNGA, Sirisoma, Largo, US; TURSHANI,
Yusef, Yassin, Largo, US; JIANG, Peiqi, Palm
Harbor, US**

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Sonnenberg &
Fortmann, 80331 München**

(54) Bezeichnung: **PHOTOPOLYMERISATION VON EPISULFIDEN UNTER VERWENDUNG VON METALLKOMPLE-
XEN UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG OPHTHALMISCHER LINSEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Hintergrund der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren für das Photopolymerisieren von Episulfiden in der Anwesenheit, als Polymerisationskatalysator, von zumindest einem Metallkomplex, insbesondere einem Ruthenium-Komplex, und die Verwendung solch eines Photopolymerisationsverfahrens für die Herstellung von episulfidbasierenden ophthalmischen Linsen.

[0002] Die Verwendung von Rutheniumcyclopentadienyl-Komplexen für die anionische Photopolymerisation von 2-Cyanoethylacrylat wurde in der US 5,652,280 veröffentlicht.

[0003] Die thermische Photopolymerisation von Episulfiden ist bekannt aus der US 5,807,975, der EP 761 665, der EP 785 194 und der EP 942 027. Diese offenbarten Polymerisationsverfahren bedürfen langer thermischer Polymerisationszyklen.

[0004] Die photoinitierte kationische Polymerisation von Monoepisulfiden ist offenbart im Artikel „Photocationic cross-linking of poly(2,3-epithiopropylmethacrylate) and Photoinitiated cationic polymerization of its model compounds“, M. Tsunooka et al., Journal of Polymer Science: polymer chemistry edition, vol. 22, 2217–2225 (1984). Die in der Polymerisation verwendeten Photoinitiatoren jedoch sind gefärbte Materialien, die nicht geeignet für die Herstellung von optischem Linsenmaterial sind.

[0005] Die internationale Patentanmeldung WO 00/26272 offenbart ein Verfahren für die Herstellung von Thio enthaltenden Harzen, welches das Polymerisieren einer Zusammensetzung umfasst, zumindest eine Diepisulfid-Verbindung und, als Polymerisationskatalysator, ein Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Amoniumsalz von einer Säure mit einem pKa von 0,5 bis 14, umfassend.

[0006] Obwohl dieses letztere Polymerisationsverfahren zu einer schnellen Polymerisation der Zusammensetzung führt, ist das Verfahren schwierig zu steuern bzw. zu kontrollieren aufgrund der stark exothermen Polymerisationsreaktion, welche in einem verkohlten Harz resultieren kann, das ungeeignet für die Herstellung von optischen Artikeln, wie beispielsweise ophthalmischen Linsen, ist.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Folglich ist es ein Gegenstand der Erfindung, ein Photopolymerisationsverfahren von Episulfiden, insbesondere Diepisulfiden, bereitzustellen, welches eine schnelle und sichere Polymerisation erlaubt.

[0008] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist es, ein schnelles und sicheres Verfahren für die Herstellung von episulfidbasierenden optischen Gegenständen, insbesondere ophthalmischen Linsen, bereitzustellen.

[0009] Diese und andere Gegenstände der Erfindung werden erreicht durch Bereitstellung eines Photopolymerisationsverfahrens von Episulfidmonomeren, welches umfasst:

- (a) Mischen zu einem Episulfidmonomer oder einer Mischung von Episulfidmonomeren eine effektive Menge von zumindest einem Photopolymerisationskatalysator, ausgewählt aus (Cyclopentadienyl)ruthenium-Komplexen und (Cyclopentadienyl)osmium-Komplexen, sowie eine effektive Menge von zumindest einem Co-Katalysator, ausgewählt aus Phosphoniumsalzen, Phosphinen und Aminen; und
- (b) Bestrahlen der Mischung von (a) mit einer UV-Strahlung, um die Mischung zu polymerisieren.

[0010] Vorzugsweise wird zu der Mischung von (a) auch eine effektive Menge eines Co-Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe bestehend, aus Phosphor- und Aminverbindungen, gegeben.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrachtet auch ein Verfahren für die Herstellung eines optischen Gegenstands, welches umfasst:

- (a) Füllen eines Formenhohlraums mit einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung, umfassend zumindest ein Episulfidmonomer sowie eine effektive Menge eines Photopolymerisationskatalysators, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Cyclopentadienyl)ruthenium-Komplexen und (Cyclopentadienyl)osmium-Komplexen, sowie eine effektive Menge von zumindest einem Co-Katalysator, ausgewählt von Phosphoniumsalzen, Phosphinen und Aminen; und
- (b) Bestrahlen der polymerisierbaren Zusammensetzung mit einer UV-Strahlung für das Polymerisieren der Zusammensetzung zumindest bis zur Erlangung eines selbsttragenden Gels.

[0012] Vorzugsweise wird die Zusammensetzung einem Vorwärmsschritt vor dem Bestrahlungsschritt (b) ausgesetzt.

[0013] Ferner wird vorzugsweise der in den Gelzustand versetzte Gegenstand nach dem Bestrahlungsschritt (b) einem Nacherwärmungsschritt ausgesetzt, um eine vollständige Polymerisation des Gegenstands zu erreichen.

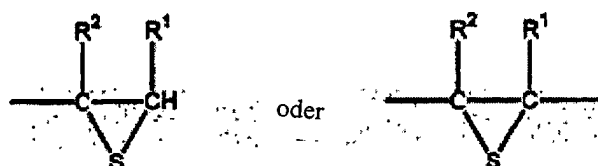
Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0014] **Fig. 1** zeigt Temperatur-Zeit-Diagramme der Polymerisationsreaktionen für verschiedene Zusammensetzungen gemäß der Erfindung.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0015] Die Episulfidverbindungen, die in dem Verfahren der Erfindung verwendet werden können, können Mono- oder Polyepisulfidverbindungen sein, sind jedoch vorzugsweise Diepisulfidverbindungen.

[0016] Die Episulfidverbindungen können definiert werden, als Verbindungen umfassend zumindest eine episulfid-funktionelle Gruppe der Formel:

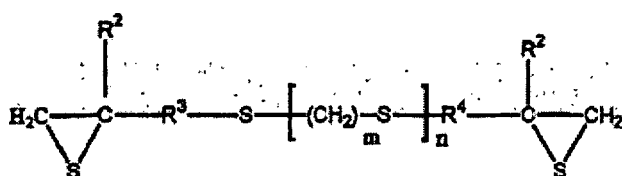


in welchen R¹ und R² unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio oder Arylthio sind.

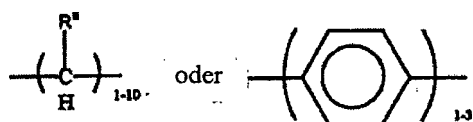
[0017] Die Episulfidverbindungen können andere polymerisierbare, funktionelle Gruppen wie beispielsweise Epoxy, Thiol, Ethylen-Verbindungen, wie beispielsweise ein Vinyl, (Meth)acrylat, Carbonsäure oder -anhydrid, Thiocarbonsäure, Thioalkohol, Thiophenol, Phenol, Amin- oder Amidgruppen enthalten.

[0018] Die bevorzugten Episulfidmonomere sind Diepisulfide.

[0019] Geeignete Diepisulfidmonomere sind Diepisulfide der Formel:



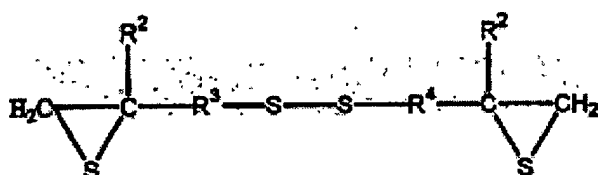
in welcher R² definiert ist wie oben, R³ und R⁴ unabhängig voneinander



repräsentieren, wobei R¹ ein H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio oder Arylthio bezeichnet und n eine Ganzzahl von 0 bis 4 und m eine Ganzzahl von 0 bis 6 ist.

[0020] Die bevorzugten Diepisulfidmonomere sind jene mit zumindest einer intramolekularen Disulfidbindung.

[0021] Eine bevorzugte Klasse von Diepisulfidmonomeren ist zusammengesetzt aus Diepisulfidmonomeren der Formel:

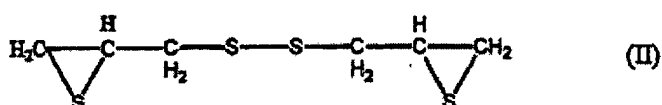
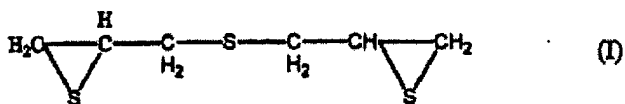


in welcher R^2 , R^3 und R^4 wie oben definiert sind.

[0022] In R^2 , R^3 , R^4 und R^a sind die Alkyl- und Alkoxygruppen vorzugsweise C_1 - C_6 -, mehr bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl- und Alkoxygruppen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy.

[0023] Spezielle Beispiele von Diepisulfidmonomeren sind Bis(2,3-Epithiopropyl)disulfid, Bis(2,3-epithiopropyl)dithio)ethan, bis(6,7-epithio-3,4-dithioheptan)sulfid, 1,4-Dithian-2,5-bis(2,3-epithiopropyl)dithiomethyl), 1,3-Bis(2,3-epithiopropyl)dithiomethyl)benzol, 1,6-Bis(2,3-epithiopropyl)dithio-2-(2,3-epithiopropyl)dithioethylthio)-4-thiahexan und 1,2,3-Bis(2,3-epithiopropyl)dithio)propan.

[0024] Die bevorzugten Diepisulfidmonomere sind Bis-2,3(epithiopropyl)sulfid und Bis-2,3(epithiopropyl)disulfid der Formeln:



[0025] Episulfide wie oben definiert sind offenbart in der EP 761 665 und EP 942 027.

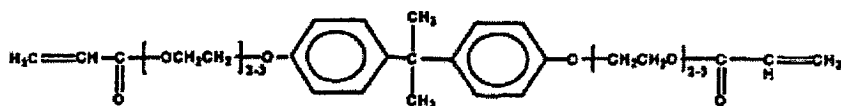
[0026] Obwohl die polymerisierbare Zusammensetzung lediglich ein Episulfid-Monomer oder eine Mischung von verschiedenen Episulfid-Monomeren als polymerisierbare Monomere enthalten kann, kann sie auch andere photopolymerisierbare Monomere, wie beispielsweise Thiol-Monomere und/oder (Meth)acrylat-Monomere beinhalten.

[0027] Sie kann auch kleine Mengen von Epoxy-Monomeren enthalten.

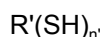
[0028] Die (Meth)acrylat-Monomere für die Verwendung in dem Verfahren der Erfindung können jedes beliebige (Meth)acrylat sein, das klassisch für die Herstellung von organischen Glasgegenständen, wie beispielsweise optischen Gegenständen, und insbesondere ophthalmischen Linsen, eingesetzt wird.

[0029] Typische Beispiele von (Meth)acrylat-Monomeren beinhalten Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldimethacrylat, Tetramethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentacrythritolpropantrimethacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat, 1,6-Hexandiol dimethacrylat, Urethandiacrylat und Epoxydiacrylat.

[0030] Ein bevorzugtes Diacrylatmonomer ist das Diacrylat der Formel:



[0031] Die Thiol-Monomere können repräsentiert werden durch die Formel

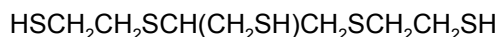


[0032] in welcher n' eine Ganzzahl von 2 bis 6 und vorzugsweise 2 bis 3 ist und R' eine organische Gruppe einer Valenz gleich zu n' ist.

[0033] Brauchbare Polythiole sind offenbart in der EP 394 495 und in der US 4,775,733. Unter den Polythiol-Monomeren können aliphatische Polythiole genannt werden, wie beispielsweise Pentaerythritoltetrakismercaptopropionat, 1-(1'-Mercaptoethylthio)-2,3-dimercaptopropan, 1-(2'-Mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropan, 1-(3'-Mercaptopropylthio)-2,3-dimercaptopropan, 1-(4'-Mercaptoethylthio)-2,3-dimercaptopropan, 1-(5'-Mercaptopentylthio)-2,3-dimercaptopropan, 1-(6'-Mercaptohexylthio)-2,3-dimercaptopropan, 1,2-Bis(4'-mercaptopentylthio)-3-mercaptopropan, 1,2-Bis(5'-mercaptopentylthio)-3-mercaptopropan,

1,2-Bis(6'-mercaptohexylthio)-3-mercaptopropan, 1,2,3-Tris(mercaptomethylthio)propan, 1,2,3-Tris(3'-mercaptopropylthio)propan, 1,2,3-Tris(2'-mercaptoethylthio)propan, 1,2,3-Tris(4'-mercaptobutylthio)propan, 1,2,3-Tris(6'-mercaptohexylthio)propan, 1,2-Ethandithiol, 1,1-Propandithiol, 1,2-Propandithiol, 1,3-Propandithiol, 2,2-Propandithiol, 1,6-Hexanthiol-1,2,3-propantrithiol, 1,2-Bis(2'-mercaptoethylthio)-3-mercaptopropan, 1,2,3-Trimethylolpropantri(thioglycolat), Pentaerythritoltetra(thioglycolat), Pentaerythritoltetra(3-mercaptopropionat), 1,2,3-Trimethylolpropantri(3-mercaptopropionat), Thioglycerol, Dithioglycerol, Trithioglycerol, Di-pentaerythritolhexa(2-mercaptoacetat), und 3,4,5,6-Tetrachloro-1,2-dimercaptobenzol.

[0034] Bevorzugte Polythiole sind:



[0035] Diese zusätzlichen Monomere können im allgemeinen in der Zusammensetzung vorhanden sein bis zu 50 % Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomere in der Zusammensetzung, vorzugsweise bis zu 25 % Gew.-%.

[0036] Es wurde gefunden, dass das Zugabe einer kleinen Menge eines Epoxy-Monomers, vorzugsweise nicht mehr als 10 % Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomere in der Zusammensetzung, im allgemeinen die Gelzeit der Gesamtzusammensetzung verringert und zu einer optischen Linse führt, die eine sehr gute optische Qualität (insbesondere die Abwesenheit von Streifenbildung) aufweist.

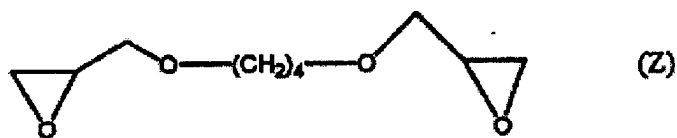
[0037] Das Zugabe einer kleinen Menge von Epoxy-Monomer erlaubt es, kleinere Mengen an Ruthenium-Katalysator in der Zusammensetzung zu verwenden und eine hohe Polymerisationsrate zu bewahren.

[0038] Spezielle Epoxy-Verbindungen, welche verwendet werden können, beinhalten, sind jedoch nicht beschränkt auf Phenolepoxy-Verbindungen, hergestellt durch Kondensation eines Epihalohydrin mit einem Polyphenol-enthaltenden Bisphenol-A-glycidylether; alkoholische Epoxy-Verbindungen, hergestellt durch Kondensation eines Epihalohydrin mit einem Polyalkohol-enthaltenden hydrogenierten Bisphenol-A-glycidylether; Glycidylester-Epoxy-Verbindungen, hergestellt durch Kondensation eines Epihalohydrin mit einem organischen Polysäuren-Derivat-enthaltenden 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat und Diglycidyl-1,2-hexahydrophthalat; Amino-Epoxy-Verbindungen, hergestellt durch Kondensation eines Epihalohydrins mit einem sekundären Amin; und aliphatische Polyepoxy-Verbindungen wie beispielsweise Vinylcyclohexendiepoxyd.

[0039] Andere geeignete Epoxy-Verbindungen sind in der EP 921 417 offenbart, welche hierin durch Referenz eingearbeitet ist.

[0040] Bevorzugte Epoxy-Verbindungen sind jene, welche keine Ungesättigtheit enthalten, sowie jene, welche zwei Epoxygruppen aufweisen. Spezielle geeignete Epoxy-Verbindungen sind Hochbrechungsindex-Epoxy-Verbindungen, abgeleitet insbesondere von Bisphenol-A oder Fluoren.

[0041] Eine weitere bevorzugte Epoxy-Verbindung ist:



[0042] Der Photopolymerisationskatalysator ist ausgewählt aus Ruthenium- und Osmium(cyclopentadienyl)metall-Komplexen.

[0043] Die bevorzugten Katalysatoren sind Bis(cyclopentadienyl)ruthenium-Komplexe.

[0044] Die Metallkomplexe können durch die Formel

M (Y)_y

repräsentiert werden, in welcher R^5 und R^6 , unabhängig voneinander, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe repräsentieren, vorzugsweise eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, Cyclopentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl und Cyclohexyl; eine Alkoxygruppe, vorzugsweise eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy; eine Arylgruppe, wie beispielsweise Phenyl, welches substituiert sein kann mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder Alkoxygruppen; und n eine Ganzzahl von 0 bis 5 ist, M ein Metall ausgewählt, aus Ru und Os ist, Y ist Cl, Br, I oder H, abhängig von dem Metall, und y ist eine Ganzzahl von 0 bis 2.

[0045] Vorzugsweise ist n gleich 0.

[0046] Der bevorzugte Photopolymerisationskatalysator ist



Ru

(III)

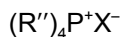


[0047] Die Menge an verwendetem Photopolymerisationskatalysator kann stark variieren, reicht jedoch üblicherweise von 0,1 bis 10 % Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 % Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der polymerisierbaren Monomere in der Zusammensetzung.

[0048] Um die Polymerisationsrate zu verbessern, wird ein Co-Katalysator gemeinsam mit dem oben beschriebenen Photopolymerisationskatalysator verwendet.

[0049] Diese Co-Katalysatoren beinhalten Phosphor-Verbindungen, wie beispielsweise Phosphoniumsalze und Phosphin-Verbindungen, sowie Amin-Verbindungen.

[0050] Die bevorzugten Phosphoniumsalze können repräsentiert werden durch die Formel:



in welcher jedes R'' unabhängig eine Alkylgruppe, typischerweise eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl; eine Alkoxygruppe, typischerweise eine C_1 - C_6 -Alkoxygruppe, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy und Propoxy; oder eine Arylgruppe, wie beispielsweise eine Phenylgruppe ist, welche mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituiert sein kann; und X ein Anion ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus OH^- , Br^- , Cl^- , I^- , SH^- , CN^- , NO_2^- , SO_2^- und $COOH^-$, vorzugsweise Br^- und Cl^- .

[0051] Die am meisten bevorzugten Phosphoniumsalze sind Tetraalkylphosphoniumbromide und -chloride und insbesondere Tetrabutylphosphoniumbromid (TBPB).

[0052] Die bevorzugten Phosphin-Verbindungen können repräsentiert werden durch die Formel:



in welcher R''' unabhängig eine Alkylgruppe, typischerweise eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, wie beispielsweise Me-

thyl, Ethyl, Propyl und Butyl; eine Alkoxygruppe, typischerweise eine C₁-C₆-Alkoxygruppe, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy und Propoxy; oder eine Arylgruppe, wie beispielsweise eine Phenylgruppe ist, welche mit einer oder mehreren Alkyl-, Alkoxy- oder Halogengruppen substituiert sein kann.

[0053] Die am meisten bevorzugten Phosphine sind Triphenylphosphin (TPP), Trimethoxyphenylphosphin (TMPP) und Trichlorphenylphosphin (TCPP).

[0054] Die Amine können primäre, sekundäre oder tertiäre Amine sein.

[0055] Beispiele von Aminen, die als Co-Katalysator im vorliegenden Verfahren brauchbar sind, sind (R'')₄N⁺X⁻, (R'')₃N, (R'')₂NH und R''NH₂, in welchen R'' und X⁻ wie oben definiert sind. Die Menge an Co-Katalysator, die im allgemeinen verwendet wird, reicht von 0,005 bis 1 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomere und des Katalysators in der Zusammensetzung, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 %.

[0056] Die polymerisierbare Zusammensetzung kann andere Additive beinhalten, die typischerweise für die Herstellung von optischen Gegenständen verwendet werden, in den üblichen Mengen enthalten, wie beispielsweise UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Formtrennmittel, Farbstoffe und Pigmente einschließlich photochromer Verbindungen, Anti-Vergilbungsmittel, Anti-Oxidantien, Geruchsstoffe und Desodorants enthalten.

[0057] UV-Stabilisatoren beinhalten jene, die im Stand der Technik gut bekannt sind, und insbesondere jene, die kommerziell unter den Handelsnamen PARSOL HS, UV 5411, UV 9, TINUVIN 400, TINUVIN P und TINUVIN 312 vertrieben werden und die im allgemeinen in Mengen von bis zu 0,4 % Gew.-% des Gesamtgewichts der polymerisierbaren Monomere verwendet werden.

[0058] Formtrennmittel können extern oder intern sein und Mono- und Dialkylphosphate, Silikone, fluorierte Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren und Ammoniumsalze beinhalten. Die bevorzugten Formtrennmittel sind Mono- und Dialkylphosphate und Mischungen davon. Solche Trennmittel sind offenbart in der US 4,662,376, der US 4,675,328 und der EP 271 839.

[0059] Die Formtrennmittel werden typischerweise in Mengen von bis zu 0,1 % des Gesamtgewichts an polymerisierbarem Monomer verwendet.

[0060] Farbstoffe beinhalten klassische Farbstoffe, wie beispielsweise Dispersfarbstoffe, Kationfarbstoffe, basische Farbstoffe, saure Farbstoffe sowie photochrome Verbindungen, wie beispielsweise Spirooxazine und Chromene.

[0061] Antioxidantien beinhalten jene, die im Stand der Technik gut bekannt sind, und können vorzugsweise Phenol-Verbindungen sein, wie beispielsweise IRGANOX® DW245, vertrieben von CIBA.

[0062] Der Bestrahlungsschritt umfasst das Bestrahlen der polymerisierbaren Monomerzusammensetzung mit einem UV-Licht (Wellenlänge von 200 bis 400 nm). Die Wellenlänge wird abhängen vom speziellen Photopolymerisationskatalysator und schließlich dem Co-Katalysator, die in den Verfahren verwendet werden, um eine maximale Lichtabsorption zu erhalten.

[0063] Die Bestrahlung kann in einem einzigen Schuss oder mittels mehrerer separater Schüsse bewirkt werden.

[0064] Die Gesamtbestrahlungsdauer, ob in einem einzigen Schuss oder mittels mehrerer separater Schüsse bewirkt, reicht üblicherweise von einer bis fünf Minuten, vorzugsweise von einer bis zwei Minuten.

[0065] Vorzugsweise wird, vor der Bestrahlung, die Zusammensetzung einem Vorwärmsschritt ausgesetzt, für die Steigerung der Polymerisationszusammensetzungstemperatur auf eine Temperatur von 70°C bis 90°C, typischerweise ca. 80°C.

[0066] Auch wird, nach der Bestrahlung, der Formenaufbau einem Nacherwärmungsschritt bei einer Temperatur von 80°C bis 120°C, vorzugsweise 20 bis 100°C für ein bis zwei Stunden, beispielsweise in einem luftbeheizten Ofen, ausgesetzt, um das Härten der Zusammensetzung zu erreichen.

[0067] Die folgenden Beispiele verdeutlichen die vorliegende Erfindung. In den Beispielen sind, sofern nicht anders angegeben, alle Teile und Prozentzahlen bezogen auf das Gewicht.

Beispiele 1 bis 7 und Vergleichsbeispiele A und B

[0068] Es wurden Zusammensetzungen, die ein Diepisulfidmonomer der Formel (I), Bis(cyclopentadienyl)ruthenium-Katalysator der Formel (III) und schließlich einen Co-Katalysator enthielten, innerhalb einer 2 mm dicken, 6-Basen-Plano-Linsen Zwei-Teil-Formanordnung, hergestellt aus Mineralglas, platziert und verschiedenen Polymerisationsbedingungen unterworfen.

[0069] Die Zusammensetzungen und Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle I unten angegeben. Die Ergebnisse sind auch in Tabelle I angegeben:

Tabelle 1

	Beispiel Nr.								
	A	B	1	2	3	4	5	6	7
Zusammensetzung									
Diepisulfidmonomer (I) (%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Ruthenium-Katalysator (III) (%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Co-Katalysator (%)									
TBPB	-	0,01	-	0,02	0,01	0,01	-	-	-
TPP	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-
TMPP	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
TCPP	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01
Vorwärmen									
°C	150	115	80	80	80	80	80	80	80
UV-Bestrahlung									
Intensität (mW/cm ²)	-	-	225	225	225	175	175	175	175
Anzahl der Schüsse	-	-	2	1	1	1	1	1	1
Dauer der Schüsse (D)	-	-	60/60	60	60	60	60	60	60
Gel	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja (weich)	Ja (hart)	Ja (weich)

Beispiele 8 bis 13

[0070] Verschiedene Zusammensetzungen wurden in einer typischen Zwei-Teil-Formenanordnung, hergestellt aus Mattmineralglas, im Hinblick auf die Herstellung von 2 mm dicken 6-Basen-Plano-Linsen platziert.

[0071] Die Zusammensetzungen, Polymerisationsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben:

Tabelle II

	Beispiele Nr.					
	8	9	10	11	12	13
<u>Zusammensetzung</u>						
Diepilsulfidmonomer (I) (%)	98	98	98	98	98	98
Rutheniumkatalysator (III) (%)	2	2	2	2	2	2
TBPB, Co-Katalysator (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Blauer Farbstoff (ppm)	-	-	0,56	0,56	1,12	2,24
<u>Vorwärmen</u>						
°C	80	80	80	80	80	80
<u>UV-Bestrahlung</u>						
Intensität (mW/cm ²)	100	100	100	100	100	100
Anzahl der Schüsse	1	2	1	2	3	2
Dauer der Schüsse (s)	60	45/30	45	30/30	30/15/15	30/30
Gel	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
<u>Nachwärmen</u>						
°C	90	90	90	90	90	1000
Zeit (Stunden)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
<u>Linseneigenschaften</u>						
% Transmission	-	-	-	-	86,2	85,1
% Trübung	-	-	-	-	2,11	3,19
Barcol	-	-	-	-	83,9	89,4
Gelindex	-	-	-	-	3,92	0,9

Beispiele 14 bis 16

[0072] Die Beispiele 14 bis 16 beschreiben die Polymerisation von Zusammensetzungen mit einer niedrigeren Konzentration des Rutheniumkatalysators als in den vorherigen Beispielen (siehe Tabelle III).

[0073] Der Gewichts-%-Gehalt an Katalysator und Co-Katalysator ist auf dem Gesamtgewicht (100) der in der Zusammensetzung anwesenden Monomere basierend. Für Beispiele 14 bis 16 wird der Rutheniumkatalysator zuerst zu der Monomierzusammensetzung (Diepilsulfid (I) und abhängig vom Beispiel, Epoxymonomer (Z)) zugegeben.

[0074] Dann wird die Mischung bei 50°C während ca. einer Stunde gerührt. TBPB wird danach zugegeben.

[0075] Die Zusammensetzungen werden in eine Form, wie in den Beispielen 1 bis 7 beschrieben, gefüllt.

[0076] Die Polymerisationsbedingungen und -ergebnisse sind in Tabelle III unten angegeben. Es ist aus Tabelle III ersichtlich, in den Beispielen 14 und 15, dass die halbe Zeit an UV-Härten benötigt wird, um ein Gel zu erhalten, als im Beispiel 16 benötigt, wo die Zusammensetzung kein Epoxymonomer enthält.

Tabelle III

Zusammensetzung	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16
Diepysulfidmonomer I	95 %	95 %	100 %
Epoxymonomer Z	5 %	5 %	
Ru-Katalysator III	0,50 %	0,25 %	0,50 %
Ru-Kat. Auflösen	50°C für 1 h	50°C für 1 h	50°C für 1 h
TBPB (Co-Katalysator)	0,10 %	0,10 %	0,10 %
Härtungsbedingungen			
Vorwärmen	27°C	27°C	27°C
UV-Intensität	100 mW/cm ²	100 mW/cm ²	100 mW/cm ²
Zeit der Aussetzung	Gesamt 2,5 Min	Gesamt 2,5 Min	Gesamt 5 Min
Maximaltemperatur während UV	77°C	91°C	92°C
Gelierung	Kurzzeit-Gel	Kurzzeit-Gel	
Nachwärmen °C/Zeit	100/2 h	100/2 h	100/2 h
Linsenleistung			
Streifenbildung*	Nein	Nein	Etwas
Erweichungstemperatur**	>80°C	>80°C	>80°C
Transparent	Ja	Ja	Ja
Brechungsindex	1,7	1,7	1,71
Abbe-Zahl	36	36	36

* visuell überprüft

** Erweichungstemperatur

[0077] Die Transmission wurde mittels eines Haze-Guard-Plus-Instruments gemessen. Das Instrument wurde mittels eines Standards vor der Messung mit den tatsächlichen Proben kalibriert.

[0078] Die Trübung wurde mittels eines Haze-Guard-Instruments gemessen, welches mit einem Standard vor der Messung mit den tatsächlichen Proben kalibriert wurde.

[0079] Barcol wurde gemessen mittels eines Barcol-Instruments, kalibriert mit einem Standard vor der Messung mit den tatsächlichen Proben.

[0080] Der Gelindex wurde spektroskopisch ermittelt, gemäß ASTM-D-1925-63.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Polymerisieren von Episulfidverbindungen, umfassend die Schritte:

- (a) Mischen zu einer Episulfidverbindung oder einer Mischung von Episulfidverbindungen eine effektive Menge von zumindest einem Photopolymerisationskatalysator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Cyclopentadienyl)ruthenium- und -osmium-Komplexen sowie eine effektive Menge von zumindest einem Co-Katalysator ausgewählt aus Phosphoniumsalzen, Phosphinen und Aminen; und
- (b) Bestrahlen der Mischung von (a) mit einer Ultraviolettstrahlung, um die Mischung zu polymerisieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Photopolymerisationskatalysator ausgewählt ist aus Komplexen der Formeln:



M (Y)_y



in welcher R⁵ und R⁶, unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, eine Arylgruppe repräsentieren, n eine Ganzzahl von 0 bis 5 ist, M ein Metall ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ru und Os, Y ein Cl, Br, I oder H ist und y eine Ganzzahl von 0 bis 2 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem M Ru ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Photopolymerisationskatalysator bis(Cyclopentadienyl)ruthenium ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Menge an Photopolymerisationskatalysator von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent reicht, basierend auf dem Gesamtgewicht der in der Mischung anwesenden Episulfidverbindungen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Phosphoniumsalze Salze der Formel



sind, in welcher jedes R'' unabhängig voneinander eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Arylgruppe ist, welche mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder Alkoxygruppen substituiert sein kann; und X ein Anion ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Phosphine die Formel:



haben, in welcher R''' unabhängig voneinander eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Arylgruppe ist, welche mit einer oder mehreren Alkyl-, Alkoxy- oder Halogen-Gruppen substituiert sein kann.

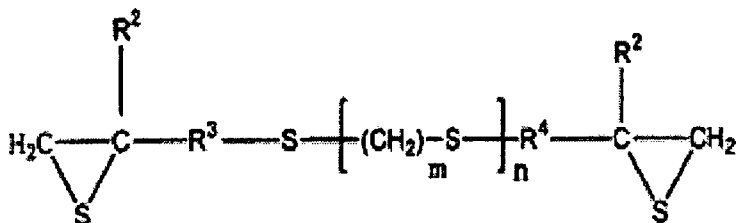
8. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Amine ausgewählt sind aus Aminen der Formel $(R'')_4N^+X^-$, $(R'')_3N$, $(R'')_2NH$ und $R''NH_2$, in welchen R'' eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Alkylgruppe ist, welche mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder Alkoxygruppen substituiert sein kann, und X ein Anion ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Co-Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Triphenylphosphin, Trimethoxyphenylphosphin, Trichlorphenylphosphin und Tetrabutylphosphoniumbromid.

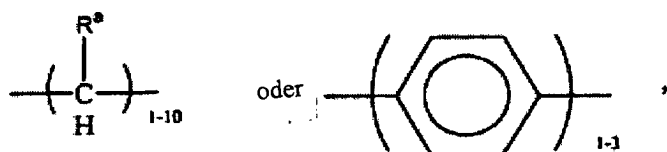
10. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Menge von Co-Katalysator von 0,005 bis 1 Gewichtsprozent reicht, basierend auf dem Gesamtgewicht der Episulfidverbindungen und des Photopolymerisationskatalysators.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Episulfidverbindungen Diepisulfidverbindungen sind.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die Diepisulfidverbindungen von der Formel:



repräsentiert werden, in welcher $\mathbb{R}^2$ wie oben definiert ist, $\mathbb{R}^3$ und $\mathbb{R}^4$ unabhängig voneinander



repräsentieren, wobei R^a ein H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio oder Arylthio bezeichnen und n eine Ganzzahl von 0 bis 4 ist und m eine Ganzzahl von 0 bis 6 ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei welchem die Diepisulfidverbindung bis -2,3-(Epithiopropyl)sulfid oder bis -2,3-(Epithiopropyl)disulfid ist.

14. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend einen Vorheizschritt der Mischung von (a) vor Schritt (b).

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem der Vorheizschritt das Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur, die von 70°C bis 90°C reicht, umfasst.

16. Verfahren für die Herstellung einer optischen Linse, welches folgende Schritte umfasst:

(a) Füllen eines Formenhohlraums einer Form mit einer polymerisierbaren Zusammensetzung umfassend eine Mischung von zumindest einer Episulfidverbindung und eine effektive Menge eines Photopolymerisationskatalysators, ausgewählt aus (Cyclopentadienyl)ruthenium und -osmium-Komplexen und eine effektive Menge von zumindest einem Co-Katalysator, ausgewählt aus Phosphoniumsalzen, Phosphinen und Aminen.

(b) Bestrahlen der Mischung von (a) mit einer Ultraviolettstrahlung zum Polymerisieren der Mischung zumindest bis zur Erlangung eines selbsttragenden Gels;

(c) Optional Nachheizen des selbsttragenden Gels, um das Gel weiter zu polymerisieren;

(d) Erlangung der optischen Linse.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem der Katalysator ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel:



$M(Y)_y$



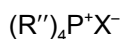
in welcher R^5 und R^6 unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Arylgruppe repräsentieren, welche mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituiert sein kann; n eine Ganzzahl von 0 bis 5 ist, M ein Metall, ausgewählt aus Ru und Os ist, Y ein Cl, Br, I oder H ist und y eine Ganzzahl von 0 bis 2 ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei welchem M Ru ist.

19. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem der Photopolymerisationskatalysator bis(Cyclopentadienyl)ruthenium ist.

20. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem die Menge an Photopolymerisationskatalysator von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent reicht, basierend auf dem Gesamtgewicht der in der Mischung anwesenden Episulfidverbindungen.

21. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem die Phosphoniumsalze Salze der Formel



sind, in welcher R'' unabhängig voneinander eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Arylgruppe ist, welche mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituiert sein kann; und X ein Anion ist.

22. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem die Phosphine die Formel



haben, in welcher jedes R''' unabhängig voneinander eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Arylgruppe ist, welche mit einer oder mehreren Alkyl-, Alkoxy- oder Halogengruppen substituiert sein kann.

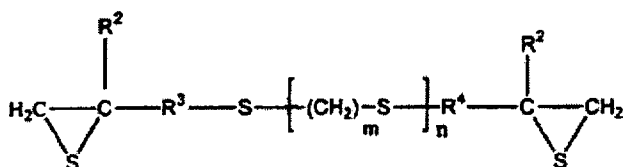
23. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem die Amine ausgewählt sind aus Aminen der Formel $(R'')_4N^+X^-$, $(R'')_3N$, $(R'')_2NH$ und $R''NH_2$ in welchen R'' eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Arylgruppe ist, welche mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder Alkoxygruppen substituiert sein kann, und X ein Anion ist.

24. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem der Co-Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Triphenylphosphin, Trimethoxyphenylphosphin, Trichlorphenylphosphin und Tetrabutylphosphoniumbromid.

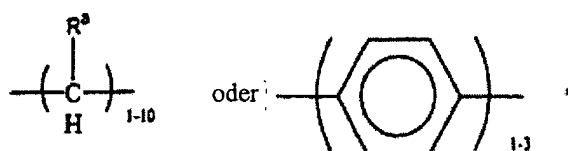
25. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem die Menge an Co-Katalysator von 0,005 bis 1 Gewichtsprozent reicht, basierend auf dem Gesamtgewicht der Episulfidverbindungen und des Photopolymerisationskatalysators.

26. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem die Episulfidverbindungen Diepisulfidverbindungen sind.

27. Verfahren nach Anspruch 26, bei welchem die Diepisulfidverbindungen von der Formel:



repräsentiert werden, in welcher R^2 wie oben definiert ist, R^3 und R^4 unabhängig voneinander folgendes repräsentieren:



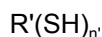
wobei R^a ein H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio oder Arylthio bezeichnen und n eine Ganzzahl von 0 bis 4 ist und m eine Ganzzahl von 0 bis 6 ist.

28. Verfahren nach Anspruch 26, bei welchem die Diepisulfidverbindung bis-2,3-(Epithiopropyl)sulfid oder bis-2,3-(Epithiopropyl)disulfid ist.

29. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem die Mischung von Schritt (a) ferner ein oder mehrere photopolymerisierbare(s) Monomer(e) umfasst, ausgewählt aus Polythiolmonomeren, (Meth)acrylatmonomeren und Epoxymonomeren.

30. Verfahren nach Anspruch 29, bei welchem das Epoxymonomer in einem Verhältnis von 10 % oder weniger anwesend ist, basierend auf dem Gesamtgewicht der Episulfidverbindungen und Monomeren in der Zusammensetzung.

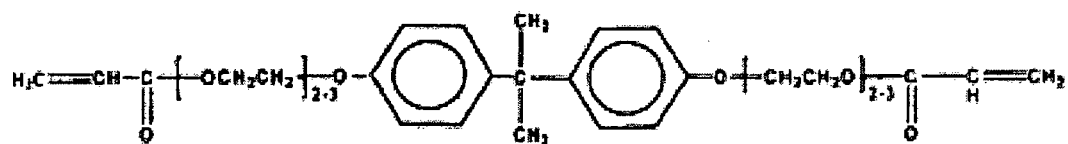
31. Verfahren nach Anspruch 29, bei welchem die Polythiolmonomere von der Formel:



repräsentiert werden, in welcher n' eine Ganzzahl von 0 bis 6 ist und R' eine organische Gruppe einer Valenz gleich zu n' ist.

32. Verfahren nach Anspruch 29, bei welchem die (Meth)acrylatmonomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycoldimethacrylat, Propylenglycol, Dimethacrylat, Tetramethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythritolpropantrimethacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-Diacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Urethandiacrylat und Epoxydiacrylat.

33. Verfahren nach Anspruch 23, bei welchem das (Meth)acrylatmonomer von der Formel:



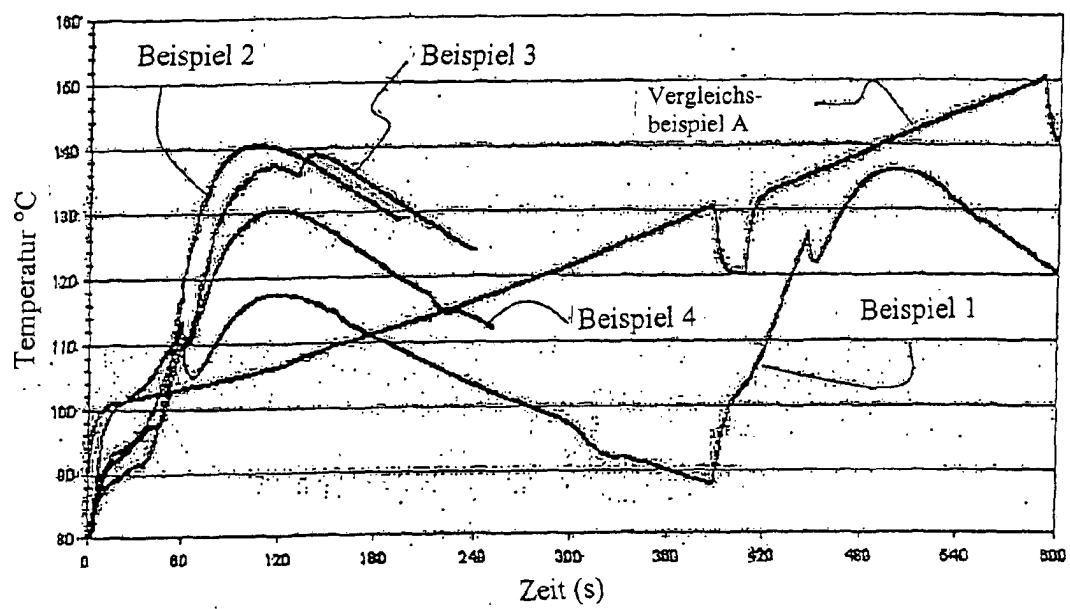
repräsentiert wird.

34. Verfahren nach Anspruch 16, bei welchem der Nachheizschritt das Heizen des Gels über 1 bis 2 Stunden bei einer Temperatur, die von 80°C bis 120°C reicht, umfasst.

35. Verfahren nach Anspruch 16, ferner umfassend, vor dem Schritt (b), einen Vorheizschritt der Mischung von Schritt (a) auf eine Temperatur von 70° C bis 90°C.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



FIGUR 1