



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 07 910 T3** 2007.03.15

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 645 647 B2**  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 07 910.3**  
(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 115 368.6**  
(96) Europäischer Anmeldetag: **29.09.1994**  
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.03.1995**  
(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **14.01.1998**  
(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: **04.10.2006**  
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.03.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G02B 1/04** (2006.01)  
**C08G 18/38** (2006.01)  
**C08G 18/24** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**243077/93**      **29.09.1993**      **JP**

(73) Patentinhaber:  
**HOYA Corp., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:  
**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,**  
**80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, NL**

(72) Erfinder:  
**Kosaka, Masahisa, c/o Hoya Corporation,**  
**Shinjuku-ku, Tokyo, JP; Kageyama, Yukio, c/o**  
**Hoya Corporation, Shinjuku-ku, Tokyo, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Linse**

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**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanlinse.

## Beschreibung des Standes der Technik

**[0002]** In JP-A-63-130614 ist offenbart, daß bei der Herstellung einer Polyurethanlinse durch Reaktion einer Polyisocyanat-Verbindung mit einer Polythiol-Verbindung eine tetrafunktionale Polythiol-Verbindung wie beispielsweise Pentaerythritoltetrakis(mercaptoacetat) oder Pentaerythritoltetrakis(mercaptopropionat) in Kombination mit einer difunktionalen Polythiol-Verbindung mit beispielsweise zwei Thiol-Gruppen zur Erhöhung des Vernetzungsgrades verwendet wird. Es ist ebenso bekannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der einen Polythiol-Verbindung mit einer Polyisocyanat-Verbindung von derjenigen einer anderen abweicht. Als ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanlinse, die frei ist von optischer Spannung, aus diesen zwei oder mehr Polythiol-Verbindungen wird im allgemeinen ein Polymerisationsverfahren angewandt, worin die Polymerisationsbedingungen an die Polythiol-Verbindung mit der höheren Reaktionsgeschwindigkeit mit der Polyisocyanat-Verbindung angepaßt sind, die anfängliche Polymerisationstemperatur wird auf eine niedrige Temperatur eingestellt, und die Polymerisationstemperatur wird während der Polymerisationsreaktion langsam erhöht.

**[0003]** In einem solchen Polymerisationsverfahren tritt jedoch das Problem auf, daß die Polymerisation sehr lange dauert, wodurch die Effizienz der Herstellung schlecht wird. Wenn eine Linse mit einer großen zentralen Dicke und einer großen Randdicke, beispielsweise aus Pentaerythritoltetrakis(mercaptoacetat) (nachfolgend als PETMA bezeichnet), hergestellt wird, das eine große Reaktionsgeschwindigkeit mit der Polyisocyanat-Verbindung aufweist, ist darüber hinaus eine relativ hohe Menge an PETMA vorhanden, und die durch die Reaktion erzeugte Reaktionswärme mit der Polyisocyanat-Verbindung ist ebenso hoch. Dadurch ist es schwierig, das Auftreten von optischen Spannungen und Schlieren durch alleinige Steuerung der Polymerisationswärme zu verhindern. Ferner besteht der Nachteil, daß die Ausbeute an Linsen pro Polymerisationsofen in der Massenproduktion beschränkt ist.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0004]** Die vorliegende Erfindung wurde zur Überwindung der obigen Probleme gemacht. Es ist ein erfindungsgemäßes Ziel, ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanlinse bereitzustellen, das zur Verkürzung der Polymerisationszeit bei der Herstellung einer Polyurethanlinse aus einer Polyisocyanat-Verbindung und Polythiol-Verbindungen dient, und das die Herstellung einer Linse erlaubt, die frei ist von optischer Spannung und Schlieren, und das eine gute Herstellbarkeit bei der Erzeugung einer Kunststofflinse mit einer großen zentralen Dicke und einer großen Randdicke aufweist, die in optischen Instrumenten oder Vorrichtungen verwendet werden kann.

**[0005]** Das obige Ziel und die obigen Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanlinse erzielt, das die folgenden Schritt (a) und (b) umfaßt,  
Schritt (a): Bereitstellung einer Polyisocyanat-Verbindung und zweier oder mehrerer Polythiol-Verbindungen, die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Polyisocyanat-Verbindung besitzen, und Zugabe einer Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I),



worin  $R_1$  Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl ist, X ein Fluoratom, ein Chloratom oder ein Bromatom, c ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, zu der obigen Polyisocyanat-Verbindung, und

Schritt (b): anschließend an den obigen Schritt (a) Vermischen der Polyisocyanat-Verbindung und der zwei oder mehr Polythiol-Verbindungen mit der Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I), wodurch diese miteinander reagieren, und anschließendes Erhalten einer Polyurethanlinse. Die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältliche Linse kann in optischen Instrumenten oder Vorrichtungen verwendet werden.

## Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0006]** Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend detailliert beschrieben.

**[0007]** Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die Schritt (a) und (b).

**[0008]** In Schritt (a) ist es erforderlich, die Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I) zu der Polyisocyanat-Verbindung zuzugeben. Der Grund hierfür ist folgender. Eine Polyurethanlinse mit großer zentraler Dicke und großer Randdicke entwickelt optische Spannungen, wenn die Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I) zu der Mischung der Polyisocyanat-Verbindung mit den Polythiol-Verbindungen zugegeben wird, während das obige Problem überwunden werden kann, wenn die Alkylzinnhalogenid-Verbindung zu der Polyisocyanat-Verbindung zugegeben wird, bevor die Polyisocyanat-Verbindung mit den Polythiol-Verbindungen vermischt wird. Ferner besitzt eine Alkylzinnhalogenid-Verbindung eine schlechte Löslichkeit in einer Polythiol-Verbindung, während die Alkylzinnhalogenid-Verbindung leicht in einer Polyisocyanat-Verbindung löslich ist.

**[0009]** Die in Schritt (a) verwendete Polyisocyanat-Verbindung ist nicht sonderlich beschränkt. Sie kann in geeigneter Weise aus Polyisocyanat-Verbindungen ausgewählt werden, die in JP-A-60-199016, JP-A-57-136601, JP-A-63-46213 und JP-A-1-302202 offenbart sind.

**[0010]** Spezifische Beispiele für die Polyisocyanat-Verbindung schließen Polyisocyanat-Verbindungen wie beispielsweise Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat, Bis(isocyanatomethyl)bicycloheptan, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Lysinestertriisocyanat, Tris(isocyanatomethyl)cyclohexan, Mesityltriisocyanat, Bicycloheptantriisocyanat und Hexamethyltriisocyanat; Allophanat-modifizierte Produkte, Biuret-modifizierte Produkte und Isocyanurat-modifizierte Produkte davon, und Addukte davon mit Polyolen oder Polythiolen ein. Diese Polyisocyanat-Verbindungen können alleine oder in Kombination miteinander verwendet werden. Es können andere bekannte Isocyanat-Verbindungen verwendet werden, wobei die Isocyanat-Verbindung als Hauptkomponente notwendigerweise di- oder höherfunktional sein muß. In eine bekannte aliphatische Isocyanat-Verbindung mit einem aromatischen Ring im Molekül können Halogenatome wie beispielsweise Cl oder Br eingeführt sein. Als Polyisocyanat-Verbindung sind Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Bis(isocyanatomethyl)bicycloheptan, Xylylendiisocyanat und Mesityltriisocyanat besonders bevorzugt.

**[0011]** Beispiele für die Kombination der zwei oder mehr Polythiol-Verbindungen, die erfindungsgemäß verwendet werden, sind die folgenden.

(i) Eine Kombination aus einer Polythiol-Verbindung ( $S_1$ ), die in JP-A-60-199016 offenbart ist, und von der bekannt ist, daß sie eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Polyisocyanat-Verbindung aufweist, mit einer Polythiol-Verbindung ( $S_2$ ), die in JP-A-63-46213 offenbart ist, und von der bekannt ist, daß sie eine relativ moderate Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Polyisocyanat-Verbindung aufweist.

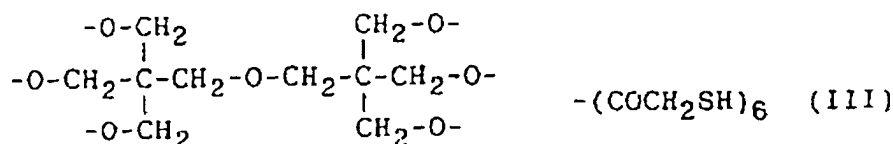
**[0012]** Die obige Polythiol-Verbindung ( $S_1$ ) schließt Ethylenglykoldithioglykolat, Trimethylolpropantris(thioglykolat) und Pentaerythritoltetrakis(thioglykolat) ein.

**[0013]** Die obige Polythiol-Verbindung ( $S_2$ ) schließt Pentaerythritoltetrakis(mercaptopropionat, Trimethylolpropantris(mercaptopropionat), Trimethylolethantris(mercaptopropionat), Dichlorneopentylglykolbis(mercaptopropionat) und Dibromneopentylglykolbis(mercaptopropionat) ein

(ii) Eine Kombination der Polythiol-Verbindung ( $S_3$ ) der allgemeinen Formel (II),



worin  $R_1$  Methyl oder Ethyl ist,  $a$  ist eine ganze Zahl von 0 oder 1,  $b$  ist eine ganze Zahl von 3 oder 4 und  $a + b = 4$ , oder der Formel (III),



mit einer Polythiol-Verbindung ( $S_4$ ) die in JP-A-3-236386 offenbart ist, und eine relativ moderate Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Polyisocyanat-Verbindung aufweist.

**[0014]** Die Verbindung ( $S_3$ ), die die allgemeine Formel (II) aufweist, schließt Trimethylolpropantris(mercaptoacetat), Trimethylolethantris(mercaptoacetat) und Pentaerythritoltetrakis(mercaptoacetat) ein.

**[0015]** Die Verbindung ( $S_3$ ) mit der allgemeinen Formel (III) ist Dipentaerythritolhexakis(mercaptoacetat).

**[0016]** Die Verbindung (S<sub>4</sub>) schließt Dimercaptomethyldithian ein.

**[0017]** Das Mengenverhältnis der zwei oder mehr Polythiol-Verbindungen, die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Polyisocyanat-Verbindung aufweisen, ist nicht besonders beschränkt. Die Polythiol-Verbindungen der obigen allgemeinen Formel (II) oder (III), die eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Polyisocyanat-Verbindung aufweisen, können in einer Menge von mindestens 20 Mol-% auf Basis der Gesamtmenge der Polythiol-Verbindungen zugegeben werden.

**[0018]** Ob die zwei oder mehr Polythiol-Verbindungen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten mit einer Polyisocyanat-Verbindung aufweisen oder nicht, kann beispielsweise nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden.

(i) m-Xylylendiisocyanat wird als Standard-Polyisocyanat-Verbindung ausgewählt. Eine Polythiol-Verbindung wird mit m-Xylylendiisocyanat in solchen Mengen vermischt, daß das -NCO-Gruppen/-SH-Gruppen-Mischungsverhältnis 1,0 beträgt. Die Viskosität der Mischung bei 20°C wird direkt nach Herstellung der Mischung sowie 2 h nach der Herstellung der Mischung gemessen und die Veränderung der Viskosität wird bestimmt.

(ii) Verschiedene Polythiol-Verbindungen werden hinsichtlich der Viskositätsveränderung in der gleichen Weise wie in (i) untersucht.

(iii) Zwei beliebige Polythiol-Verbindungen werden ausgewählt und hinsichtlich der Viskositätsveränderung miteinander verglichen. Wenn der Unterschied zwischen der Viskositätsveränderung mindestens 100 cps beträgt, so werden die beiden Polythiol-Verbindungen als Verbindungen angesehen, die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten mit einer Polyisocyanat-Verbindung aufweisen.

**[0019]** Die hiesigen Erfinder haben folgendes herausgefunden. In Schritt (a) kann die Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I) bei deren Zugabe zu der Polyisocyanat-Verbindung leicht in der Polyisocyanat-Verbindung aufgelöst werden, und eine Kunststofflinse mit einer großen zentralen Dicke und einer großen Randdicke ist bemerkenswert frei von optischen Spannungen und Schlieren, selbst wenn die Menge an Monomeren zur Herstellung einer solchen Kunststofflinse groß ist. Darüber hinaus ist keine genaue Temperatur erforderlich, und die Polymerisationszeit kann verringert werden. Als Ergebnis wird der bemerkenswerte Effekt hervorgerufen, daß hunderte bis tausende Linsen in einem einzigen Polymerisationsofen hergestellt werden können.

**[0020]** Beispiele für die Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I) schließen Monomethylzinntrichlorid, Dimethylzindichlorid, Trimethylzinnchlorid, Dibutylzindichlorid, Tributylzinnchlorid, Tributylzinnfluorid und Dimethylzindibromid ein. Obwohl die Menge an Alkylzinnhalogenid-Verbindung in Abhängigkeit von der Art der Monomere und den Polymerisationstemperaturen variiert, ist sie 10 bis 10 000 ppm auf Basis der Monomermischung, vorzugsweise 50 bis 8 000 ppm. Wenn die Menge an Alkylzinnhalogenid-Verbindung außerhalb des Bereiches von 10 bis 10 000 ppm liegt, so ist es schwierig, die Polymerisationsgeschwindigkeit einzustellen, und die erzeugten Linsen weisen in vielen Fällen optische Spannungen und Schlieren auf und sind für die optische Verwendung nicht geeignet. Es ist bevorzugt, die Alkylzinnhalogenid-Verbindung bei einer relativ niedrigen Temperatur zuzugeben, beispielsweise bei 0°C bis Raumtemperatur.

**[0021]** Erfindungsgemäß werden die oben beschriebenen Effekte durch Zugabe der Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I) hervorgerufen, und die erfindungsgemäßen Effekte können nicht durch Ersetzen der Alkylzinnhalogenid-Verbindung durch eine herkömmliche halogenfreie Zinn-Verbindung erreicht werden, wie beispielsweise Dibutylzindilaurat, das gleichermaßen als Katalysator im Bereich der Herstellung von Polyurethanlinsen verwendet wird.

**[0022]** Ein Teil der Alkylzinnhalogenid-Verbindung kann zu derjenigen Polythiol-Verbindung der zwei oder mehr Polythiol-Verbindungen zugegeben werden, die eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit mit der Polyisocyanat-Verbindung aufweist.

**[0023]** Damit hinsichtlich des Brechungsindex und der Herstellbarkeit einer Linse die bevorzugten Eigenschaften erzielt werden können, ist das Mischungsverhältnis der Polyisocyanat-Verbindung zu den Polythiol-Verbindungen so eingestellt, daß das (-NCO-Gruppen)/(-SH-Gruppe)-Molverhältnis vorzugsweise 0,9 bis 1,2 beträgt, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,10.

**[0024]** Darüber hinaus können bei Bedarf Zusatzstoffe wie beispielsweise ein W-Lichtabsorber und ein Antioxidationsmittel zur Verbesserung der Witterungsbeständigkeit der Linse verwendet werden.

**[0025]** Schritt (b) der vorliegenden Erfindung wird nachfolgend erläutert.

**[0026]** Schritt (b) ist ein Schritt, worin nach Schritt (a) die Polyisocyanat-Verbindung oder die zwei oder mehr Polythiol-Verbindungen mit der Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I) vermischt werden, und die Mischung reagiert unter Erhalt einer Polyurethanlinse.

**[0027]** Die Polymerisation im obigen Schritt (b) wird vorzugsweise so durchgeführt, daß die Mischung entgast und anschließend in eine Form gegossen wird, die aus Formteilen aus Glas oder Metall und einer Dichtung aus einem Harz gebildet wird. Zur Verbesserung der Trennung zwischen der Form und dem Harz der gebildeten Linse kann die Form mit einem Formablösemittel behandelt sein, oder es kann ein Formablösemittel zu den Monomeren zugegeben werden. Obwohl die Polymerisationszeit in Abhängigkeit von der Art der verwendeten Monomere variiert, liegt sie im allgemeinen im Bereich von 3 bis 96 h, und die Polymerisationstemperatur ist 0 bis 130°C.

**[0028]** Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Beispiele weiter erläutert.

#### Beispiel 1

##### Schritt (a)

**[0029]** 0,01 Gew.-Teile Dimethylzindichlorid (nachfolgend als "DMTDCI" bezeichnet) wurden mit 94 Gew.-Teilen Xylylendiisocyanat (nachfolgend als "XDI" bezeichnet) vermischt, und die Mischung wurde bei einer Temperatur von 15°C gerührt.

##### Schritt (b)

**[0030]** 54 Teile Pentaerythritoltetrakis(mercaptoacetat) (nachfolgend als "PETMA" bezeichnet), 53 Gew.-Teile Dimercaptomethylidithian (nachfolgend als "DMMD" bezeichnet) und 0,10 Gew.-Teile einer Mischung aus Dibutoxyethylsäurephosphat mit Butoxyethylsäurephosphat wurden der obigen Mischung zugegeben und vollständig damit vermischt. Zusätzlich wurde separat eine Mischung aus PETMA mit XDI auf (-NCO-Gruppen/-SH-Gruppen = 1,0) als ein Modell hergestellt, und deren Viskosität wurde direkt nach der Herstellung der Mischung und zwei Stunden nach der Herstellung gemessen, die zu 45 cps bzw. 450 cps bestimmt wurde, und die Veränderung der Viskosität ( $\Delta V_1$ ) betrug 415 cps. Ferner wurde eine Mischung aus DMMD mit XDI (-NCO-Gruppen/-SH-Gruppen = 1,0) separat hergestellt und deren Viskosität direkt nach der Herstellung der Mischung und 2 h nach der Herstellung zu 12 cps bzw. 13 cps bestimmt, und die Viskositätsveränderung ( $\Delta V_2$ ) betrug 1 cps. Der Unterschied zwischen ( $\Delta V_1$ ) und ( $\Delta V_2$ ) betrug 414 cps und es wurde festgestellt, daß PETMA und DMMD verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten mit XDI aufweisen. Dann wurde die oben erhaltene Mischung unter einem Druck von 5 mmHg entgast, in eine aus Glasformteilen und Polyurethandichtungen gebildete Form gegossen, für einige Zeit stehengelassen, innerhalb von 12 h auf 120°C erwärmt und für 3 h bei 120°C gehalten, und die resultierenden Linsen wurden aus der Form genommen. Die Form wurde aus einem oberen Formteil aus Glas mit einer Krümmung von 600 mm und einem unteren Formteil aus Glas mit einer Krümmung von 120 mm gebildet, so daß die Linse eine zentrale Dicke von 5 mm und einen Durchmesser von 75 mm aufwies. In diesem Beispiel wurden durch die Polymerisation in einem einzigen Polymerisationsofen 200 Linsen hergestellt. Die so hergestellten Linsen wurden untersucht, und die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

**[0031]** Wie in den Tabellen 1 und 2 gezeigt wird, waren alle in diesem Beispiel erhaltenen Linsen frei von Eintrübungen sowie frei von Schlieren und optischen Spannungen.

**[0032]** Die Auswertungsstandards und Verfahren waren wie folgt.

**[0033]** Brechungsindex · Abbe-Zahl: Gemessen mit einem Abbe-Refraktometer 2T von ATAGO CORP. bei 20°C.

**[0034]** Transparenz: Die Linsen wurden optisch unter einer Fluoreszenzlampe an einem dunklen Ort beobachtet, und diejenigen, die frei von Linsentrübung und Ausfällungen einer durchsichtigen Substanz waren, wurden mit (A) gekennzeichnet und diejenigen, die eine deutliche Ausfällung aufwiesen, wurden mit (X) gekennzeichnet.

**[0035]** Wärmebeständigkeit: Gemessen mit einer TMA-Vorrichtung von Rigakusha. Nach einem TMA-Verfah-

ren (Eindringungsverfahren) unter Verwendung einer Drucknadel mit einem Durchmesser von 0,5 mm wurde bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 10°C/min unter einer Last von 10 g eine Aufzeichnung hergestellt, und die Linsen wurden auf der Grundlage der resultierenden Aufzeichnungsspitzentemperaturen ausgewertet.

**[0036]** Witterungsbeständigkeit: Die Linsen wurden in einen Witterungsmesser plaziert, der mit einer Sonnenschein-Kohlenstoffbogenlampe ausgerüstet war, und für 200 h darin aufbewahrt. Anschließend wurden die Farbtönungen vor dem Test und nach dem Test miteinander verglichen. Als Auswertungsstandard wurden diejenigen, die nahezu keinen Veränderungen unterworfen wurden, mit (A) klassifiziert, diejenigen, die leicht gelblich wurden, wurden mit (B) gekennzeichnet, und diejenigen, die gelblich wurden, wurden mit (X) gekennzeichnet. Die Klassifizierung einer Linse mit (B) bedeutet, daß die Linse leicht gelblich wurde, ohne daß dadurch Probleme in der praktischen Anwendung auftreten.

**[0037]** Optische Spannung: Die Linsen wurden visuell mit einem Spannungsbeobachtungsgerät untersucht. Diejenigen, die frei von Spannung waren, wurden mit (A) gekennzeichnet, und diejenigen, die Spannungen aufwiesen, wurden mit (X) gekennzeichnet.

**[0038]** Schlieren: Die Linsen wurden visuell nach dem Schlierenverfahren beobachtet. Diejenigen, die nahezu frei von Schlieren waren, wurden mit (A) gekennzeichnet, und diejenigen, die Schlieren aufwiesen, wurden mit (X) gekennzeichnet.

#### Beispiele 2 bis 11

**[0039]** Es wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 Polyurethanlinsen hergestellt, mit dem Unterschied, daß die Zusammensetzung aus Polyisocyanat-Verbindung und Polythiol-Verbindungen wie in den Tabellen 1 und 2 angegeben verändert wurde. Die Tabellen 1 und 2 zeigen ferner den Unterschied ( $|\Delta V_1 - \Delta V_2|$ ) zwischen den Viskositätsveränderungen  $\Delta V_1$  und  $\Delta V_2$  der beiden Polythiol-Verbindungen. Wie in den Tabellen 1 und 2 gezeigt, waren alle Polyurethanlinsen frei von Eintrübung, Schlieren und optischer Spannung.

#### Vergleichsbeispiele 1 bis 4

**[0040]** In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurden Polyurethanlinsen hergestellt, mit dem Unterschied, daß die Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I) durch Dibutylzinn-dilaurat, wie in Tabelle 3 angegeben, ersetzt wurde. Wie in Tabelle 3 gezeigt, wiesen die so erhaltenen Polyurethanlinsen in hohem Maße optische Spannung und Schlieren auf.

#### Vergleichsbeispiel 5

**[0041]** In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurden Kunststofflinsen hergestellt, mit dem Unterschied, daß DMTDCI zugegeben wurde, nachdem XDI, PETMA und DMMD gleichförmig miteinander vermischt wurden. Wie in Tabelle 3 gezeigt, wiesen die meisten der so erhaltenen Polyurethanlinsen optische Spannung und Schlieren auf.

Tabelle 1

Beispiel	Monomere	Viskositäts- unterschied $ \Delta v_1 - \Delta v_2 $ (cps)	Mischungs- verhältnis (Gew.-Teile)	Katalysator/ Menge (ppm)
1	XDI PETMA · DMMD	414	94 54 · 53	DBTDCI/ 1 200
2	H <sub>6</sub> XDI PETMA · DMMD	414	97 54 · 53	DMTDCI/ 1 000
3	IPDI PETMA · DMMD	414	111 54 · 53	DMTDCI/ 1 500
4	XDI DPETMA · DMMD	449	94 116 · 53	DBTDCI/ 200
5	H <sub>6</sub> XDI DPETMA · DMMD	449	97 116 · 53	DMTDCI/ 1 000

XDI: Xylylendiisocyanat

DMMD: Dimercaptomethylthian

IPDI: Isophorondiisocyanat

H<sub>6</sub>XDI: Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan

DBTDCI: Dibutylzinndichlorid

DMTDCI: Dimethylzinndichlorid

PETMA: Pentaerythritoltetrakis(mercaptoacetat)

DPETMA: Dipentaerythritoltetrakis(mercaptoacetat)

PETMP: Pentaerythritoltetrakis(mercaptopropionat)

DMMP: 2,3-Dimercaptoethylthio-1-mercaptoopropan

DBTL: Dibutylzinndilaurat

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	Trans- parenz	Brechungs- index/Abbe- Zahl	Wärmebe- ständig- keit	Witterungs- beständig- keit	Schlie- ren	Span- nung
1	A	1,64/34	110	B	A	A
2	A	1,60/42	118	A	A	A
3	A	1,60/42	141	A	A	A
4	A	1,63/34	112	B	A	A
5	A	1,60/42	121	A	A	A

Tabelle 2

Beispiel	Monomere	Viskositäts- unterschied $ \Delta V_1 - \Delta V_2 $ (cps)	Mischungs- verhältnis (Gew.-Teile)	Katalysator/ Menge (ppm)
6	IPDI DPETMA · DMMD	449	111 116 · 53	DMTDC1/ 1 500
7	XDI PETMA · PETMP	411	94 54 · 51	DBTDC1/ 100
8	H <sub>6</sub> XDI PETMA · PETMP	411	97 54 · 61	DMTDC1/ 1 000
9	XDI PETMA · DMMTP	412	94 54 · 43	DBTDC1/ 200
10	H <sub>6</sub> XDI PETMA · DMMTP	412	97 54 · 43	DMTDC1/ 1 500
11	H <sub>6</sub> XDI DPETMA · DMMTP	447	97 116 · 43	DMTDC1/ 1 500

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel	Trans- parenz	Brechungs- index/Abbe- Zahl	Wärmebe- ständig- keit	Witterungs- beständig- keit	Schlie- ren	Span- nung
6	A	1,60/43	144	A	A	A
7	A	1,60/35	100	B	A	A
8	A	1,56/45	103	A	A	A
9	A	1,64/34	100	B	A	A
10	A	1,60/42	103	A	A	A
11	A	1,60/42	105	A	A	A



Tabelle 3

Vergleichs- beispiel	Monomere	Zusammensetzungs- verhältnis (Gew.-Teile)	Katalysator/Menge (ppm)
1	XDI PETMA · DMMD	94 54 · 53	DBTL/ 200
2	XDI PETMA · PETMP	94 54 · 61	DBTL/ 500
3	IPDI DPETMA · DMMD	111 116 · 53	DBTL/ 5 000
4	H <sub>6</sub> XDI PETMA · DMMTP	97 54 · 43	DBTL/ 5 000
5*	XDI PETMA · DMMD	94 54 · 43	DBTDCI/ 200

\* Vergleichsbeispiel 5 unterscheidet sich von den Beispielen 1 bis 11 dahingehend, daß DBTDCI zugegeben wurde, nachdem XDI, PETMA und DMMD miteinander vermischt wurden.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

CEx.	Trans- parenz	Brechungs- index/Abbe- Zahl	Wärmebe- ständig- keit	Witterungs- beständig- keit	Schlie- ren	Span- nung
1	A	1,64/34	110	B	X	X
2	A	1,63/34	112	B	X	X
3	A	1,60/42	144	A	X	X
4	A	1,60/42	103	A	X	X
5*	A	1,64/34	110	B	X	X

CEx. = Vergleichsbeispiel

**[0042]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanlinse können Polyurethanlinsen massenproduziert werden, die in bemerkenswerter Weise frei von optischen Spannungen sind, selbst wenn die Polyurethanlinsen eine große zentrale Dicke und eine große Randdicke aufweisen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanlinse, umfassend die folgenden Schritte (a), (b) und (c);  
Schritt (a): Zugabe einer Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R<sub>1</sub> Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl ist, X ist ein Fluoratom, ein Chloratom oder ein Bromatom und c ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, zu einer Polyisocyanat-Verbindung.

Schritt (b) Mischen zweier oder mehrerer Polythiol-Verbindungen, die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten mit besagter Polyisocyanat-Verbindung aufweisen, mit der Mischung aus der Alkylzinnhalogenid-Ver-

bindung und dem Polyisocyanat aus Schritt (a), und

Schritt (c): Eingießen der in Schritt (b) erhaltenen Mischung in eine Linsenform und Erhitzen der Linsenform.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin mehr als eine Isocyanat-Verbindung verwendet wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Polyisocyanat-Verbindung(en) ausgewählt werden aus (i) Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat, Bis(isocyanatomethyl)bicycloheptan, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Lysinestertriisocyanat, Tris(isocyanatomethyl)cyclohexan, Mesityltriisocyanat, Bicycloheptantriisocyanat und Hexamethyltriisocyanat;

(ii) einer Allophanat-modifizierten, einer Biuretmodifizierten und einer Isocyanurat-modifizierten Polyisocyanat-Verbindung (i), und

(iii) einem Addukt der Verbindung (i) oder (ii) mit einem Polyol oder einem Polythiol.

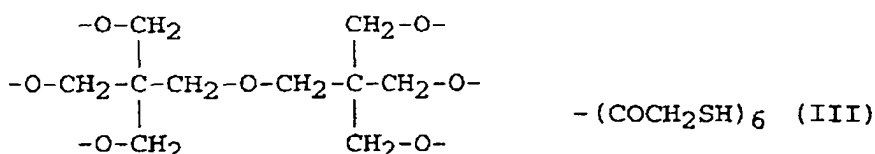
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die zwei oder mehr Polythiol-Verbindungen eine Polythiol-Verbindung ( $S_1$ ) darstellen, ausgewählt aus Ethylenglykoldithioglykolat, Trimethylolpropantris(thioglykolat) und Pentaerythritoltetrakis(thioglykolat) und die andere Polythiol-Verbindung(en) ist/sind Polythiol-Verbindungen(en) ( $S_2$ ) mit einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit mit der Polyisocyanat-Verbindung als die Polythiol-Verbindung ( $S_1$ ).

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, worin die Polythiol-Verbindung(en) ( $S_2$ ) ausgewählt werden aus Pentaerythritoltetrakis(mercaptopropionat), Trimethylolpropantris(mercaptopropionat), Trimethylolethantris(mercaptopropionat), Dichlorneopentylglykolbis(mercaptopropionat) und Dibromneopentylglykolbis(mercaptopropionat).

6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, worin eine der zwei oder mehr Polythiol-Verbindungen eine Polythiol-Verbindung ( $S_3$ ) der folgenden allgemeinen Formel (II) oder der folgenden Formel (III) darstellt:



worin  $R_1$  Methyl oder Ethyl ist, a ist eine ganze Zahl von 0 oder 1, b ist eine ganze Zahl von 3 oder 4 und  $a + b = 4$ ,



und die andere Polythiol-Verbindung(en) ist oder sind Polythiol-Verbindung(en) ( $S_4$ ), die eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit mit der Polyisocyanat-Verbindung aufweisen als die Polythiol-Verbindung ( $S_3$ ) der allgemeinen Formel (II) oder (III).

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, worin die Polythiol-Verbindung ( $S_3$ ) der allgemeinen Formel (II) ausgewählt ist aus Trimethylolpropantris(mercaptoacetat), Trimethylolethantris(mercaptoacetat) und Pentaerythritoltetrakis(mercaptoacetat).

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, worin die Polythiol-Verbindung ( $S_3$ ) der allgemeinen Formel (III) Dipentaerythritolhexakis(mercaptoacetat) ist.

9. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Polythiol-Verbindung ( $S_4$ ) Dimercaptomethyldithian ist.

10. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Alkylzinnhalogenid-Verbindung der allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist aus Monomethylzintrichlorid, Dimethylzinndichlorid, Trimethylzinchlorid, Dibutylzinndichlorid, Tributylzinchlorid, Tributylzinfluorid und Dimethylzinndibromid.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, worin die Alkylzinnhalogenid-Verbindung zu der Monomerenmischung in einer Menge von 10 bis 10 000 ppm auf Basis der Monomerenmischung zugegeben wird.

12. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin ein Teil der Alkylzinnhalogenid-Verbindung zu der Polythiol-Verbindung zugegeben wird, die eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit mit der Polyisocyanat-Verbindung aufweist.

13. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Polyisocyanat-Verbindung und die Polythiol-Verbindungen in einem (-NCO-Gruppen)/(-SH-Gruppen)-Molverhältnis von 0,9 bis 1,2 verwendet werden.

14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die in Schritt (a) erhaltene Mischung vor der Durchführung des Schrittes (b) entgast wird.

15. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Polymerisationsreaktion für 3 bis 96 h bei einer Temperatur von bis 130°C durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen